



UNIVERSIDAD DE MURCIA

Departamento de Química Inorgánica

*ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES
ÓPTICAS Y MAGNÉTICAS DE COMPLEJOS
PENTACOORDINADOS DE NÍQUEL (II)*

TESIS DOCTORAL

**CON MENCIÓN DE
DOCTORADO EUROPEO**

Rocío García Bueno

2012

*ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES
ÓPTICAS Y MAGNÉTICAS DE COMPLEJOS
PENTACOORDINADOS DE NÍQUEL (II)*

Memoria presentada en la Facultad
de Química de la Universidad de
Murcia para optar al Grado de
Doctora en Química por la licenciada

Rocío García Bueno

Tras las conclusiones de esta Memoria, se incluye un sumario en inglés, en cumplimiento de los requerimientos para solicitar la mención de Doctor Europeo.

Dicho sumario es un resumen de la versión en castellano, donde se detallan los objetivos, los métodos empleados y los resultados de forma análoga a como se hace en la versión en castellano.



UNIVERSIDAD DE
MURCIA

D. José Ruiz López, Catedrático y Director del
Departamento de Química Inorgánica de la
Facultad de Química de la Universidad de Murcia.

INFORMA:

Que la Tesis Doctoral titulada *“Estudio de las propiedades ópticas y magnéticas de complejos pentacoordinados de níquel (II)”* ha sido realizada por la Licenciada en Química Dña. Rocío García Bueno bajo la inmediata dirección y supervisión de los catedráticos María Dolores Santana Lario y Gabriel García Sánchez, y que el Departamento de Química Inorgánica ha dado su conformidad para que sea presentada ante la Comisión de Doctorado.

En Murcia, a 12 de Diciembre de 2011



José Ruiz López



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 la Tesis Doctoral titulada “*Estudio de las propiedades ópticas y magnéticas de complejos pentacoordinados de níquel (II)*” realizada por la Licenciada en Química Dña. Rocío García Bueno, bajo nuestra inmediata dirección y supervisión, y que presenta para la obtención del grado de Doctora por la Universidad de Murcia.

En Murcia, a 12 de Diciembre de 2011

María Dolores Santana Lario



Gabriel García Sánchez

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que han estado a mi lado y me han ayudado de una u otra forma durante la realización de esta Tesis Doctoral, en especial:

*A mis directores, la Dra. Dña. **María Dolores Santana Lario** y el Dr. D. **Gabriel García Sánchez**, por su atenta dirección y su incondicional apoyo y dedicación, por hacerme mantener siempre la ilusión y contagiarme todo su optimismo.*

A los Dres. D. Gregorio Sánchez, D. Joaquín García, D. Venancio Rodríguez, Dña. Consuelo Vicente, Dña. Natalia Cutillas, D. José Ruiz, Dña. Concepción de Haro, D. Gregorio López y D. Antonio Donaire, por sus útiles consejos e inestimable ayuda tanto dentro como fuera del laboratorio.

A los Drs. D. José Pérez y D. Luis García, por haber dedicado parte de su tiempo a enseñarme algunas lecciones de cristalografía y por su ayuda en la resolución de las estructuras cristalinas que aparecen en la presente memoria. Al Dr. D. Luis Lezama, por los estudios de magnetismo realizados. Y a todos los profesores que han contribuido a mi formación académica y personal.

Al Dr. D. Antonio Laguna y a todos los compañeros del Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, por haberme acogido durante mi estancia en Zaragoza y por todos los buenos e inolvidables momentos que pasamos juntos.

Al Dr. D. Stephane Jobic del Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes, por haberme acogido tan amablemente durante mi estancia en Nantes.

A mis compañeros de Departamento, en especial a mis compañeros de laboratorio, Luisa, María Luisa, María José y Darío, por todos los buenos y malos momentos que hemos pasado juntos, tanto dentro como fuera de la facultad, y por su contribución en el trabajo incluido en esta memoria.

Al personal del S.A.I., en especial a Diego, por su amabilidad y su disposición a la hora de ayudar a los demás, siempre con una sonrisa.

A todos mis amigos, tanto los de la facultad como los de fuera, y en especial a quienes fueron mis compañeras de piso durante tantos años, Verónica y M^a Carmen, por todo lo que hemos vivido juntas durante todo este tiempo.

A mis padres y a toda mi familia, porque sin ellos no hubiese llegado hasta aquí. Muchísimas gracias por vuestro apoyo y por confiar siempre en mí.

A mis padres

ÍNDICE

Capítulo I. Introducción

I.1. El Níquel	1
I.2. Espectros electrónicos y propiedades espectromagnéticas de los complejos de níquel(II)	6
I.3. Productos de partida: hidroxocomplejos de níquel(II)	11
I.4. ¿Qué es la luminiscencia?	14
I.4.1. Breve historia de la fluorescencia y la fosforescencia	15
I.4.2. Fluorescencia y otros procesos de desactivación de moléculas excitadas	16
I.4.3. Tipos de transiciones electrónicas en moléculas poliatómicas.	18
I.4.4. Reglas de selección	19
I.4.5. Principio de Franck-Condon	20
I.4.6. Transiciones radiativas y no radiativas entre estados electrónicos	22
I.4.7. Poblaciones relativas de moléculas en los niveles de energía vibracional de acuerdo con la Ley de Boltzmann	23
I.4.7.1. <i>Conversión interna</i>	24
I.4.7.2. <i>Fluorescencia</i>	25
I.4.7.3. <i>Cruce entre sistemas y procesos posteriores</i>	26
I.4.7.3.1. <i>Cruce entre sistemas</i>	26
I.4.7.3.2. <i>Fosforescencia versus desactivación no radiativa</i>	27
I.4.7.3.3. <i>Transiciones triplete-triplete</i>	27
I.4.8. Tiempos de vida y rendimientos cuánticos	28
I.4.8.1. <i>Tiempo de vida del estado excitado</i>	28
I.4.8.2. <i>Rendimientos cuánticos</i>	30
I.4.8.3. <i>Efecto de la temperatura</i>	31
I.4.9. Espectros de emisión y excitación	31
I.4.9.1. <i>Intensidad de fluorescencia en estado estacionario</i>	31

I.4.9.2. Espectros de emisión	33
I.4.9.3. Espectros de excitación	34
I.4.9.4. Desplazamiento de Stokes	34
I.4.10. Efectos de la estructura molecular	35
I.5. Magnetismo en compuestos polinucleares	37
I.6. Objetivos de la Tesis Doctoral	39
I.7. Bibliografía	40
<i>Capítulo II. Quinolinas. Cálculos DFT y estudio de sus propiedades ópticas.</i>	
II.1. Introducción	45
II.2. Preparación y caracterización de los nuevos hidroxiquinolinato complejos	46
II.2.1. Método de síntesis	46
II.2.2. Caracterización de los nuevos complejos	47
<i>Análisis elemental y espectrometría de masas ESI</i>	48
<i>Espectroscopia infrarroja</i>	49
<i>Resonancia magnética nuclear</i>	52
<i>Cristalografía de rayos X</i>	58
<i>Espectroscopia de absorción</i>	62
<i>Cálculos DFT y TD-DFT</i>	64
<i>Espectros de emisión y excitación</i>	70
II.3. Bibliografía	72

Capítulo III. Imidato complejos. Estudio de sus propiedades ópticas. Influencia del modo de coordinación.

III.1. Introducción	77
III.2. Preparación y caracterización de los nuevos imidato complejos	78
III.2.1. Método de síntesis	78
III.2.2. Caracterización de los nuevos complejos	80
<i>Análisis elemental y espectrometría de masas ESI</i>	80
<i>Espectroscopia infrarroja</i>	82
<i>Resonancia magnética nuclear</i>	84
<i>Cristalografía de rayos X</i>	89
<i>Espectroscopia de absorción y reflectancia difusa</i>	95
<i>Espectros de emisión</i>	97
III.3. Bibliografía	102

Capítulo IV. Benzazolato complejos. Sensores ópticos para la determinación de iones metálicos.

IV.1. Introducción	107
IV.2. Preparación y caracterización de los nuevos 2-(2'-hidroxifenil)-benzazolato complejos	110
IV.2.1. Método de síntesis	110
IV.2.2. Caracterización de los nuevos complejos	111
<i>Análisis elemental y espectrometría de masas ESI</i>	111
<i>Espectroscopia infrarroja</i>	113
<i>Resonancia magnética nuclear</i>	114
<i>Cristalografía de rayos X</i>	120
<i>Espectroscopia de absorción y reflectancia difusa</i>	125
<i>Espectros de emisión</i>	126
<i>Estudio de los espectros de emisión en presencia de cationes M^+ y M^{2+}</i>	130
IV.3. Bibliografía	141

Capítulo V. Mono- y dicarboxilato complejos. Estudio de sus propiedades ópticas y magnéticas.

V.1. Monocarboxilato complejos de níquel(II)	147
V.1.1. Introducción	147
V.2. Preparación y caracterización de los nuevos carboxilato complejos	148
V.2.1. Método de síntesis	148
V.2.2. Caracterización de los monocarboxilato complejos	149
<i>Análisis elemental y espectrometría de masas ESI</i>	149
<i>Espectroscopia infrarroja</i>	151
<i>Resonancia magnética nuclear</i>	152
<i>Cristalografía de rayos X</i>	155
<i>Espectroscopia de absorción</i>	160
V.3. Dicarboxilato complejos de níquel(II)	161
V.3.1. Introducción	161
V.4. Preparación y caracterización de los nuevos dicarboxilato complejos	163
V.4.1. Método de síntesis	163
V.4.2. Caracterización de los monocarboxilato complejos	165
<i>Análisis elemental y espectrometría de masas ESI</i>	165
<i>Espectroscopia infrarroja</i>	168
<i>Resonancia magnética nuclear</i>	170
<i>Cristalografía de rayos X</i>	174
<i>Espectroscopia de absorción</i>	187
<i>Espectros de emisión</i>	188
<i>Estudio de los espectros de emisión en presencia de cationes M^+ y M^{2+}</i>	189
<i>Propiedades magnéticas</i>	195
V.5. Bibliografía	204

Capítulo VI. Experimental

VI.1. Técnicas experimentales de caracterización	211
<i>VI.1.1. Análisis elemental</i>	211
<i>VI.1.2. Espectrometría de masas (ESI)</i>	211
<i>VI.1.3. Espectroscopia infrarroja</i>	211
<i>VI.1.4. Espectroscopia visible-ultravioleta</i>	211
<i>VI.1.5. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear</i>	212
<i>VI.1.6. Luminiscencia</i>	212
<i>VI.1.7. Difracción de rayos-X de monocristal</i>	212
<i>VI.1.8. Cálculos DFT y TD-DFT</i>	213
<i>VI.1.9. Magnetismo</i>	213
<i>VI.1.10. Desecado de disolventes</i>	213
VI.2. Procedimientos de síntesis	214
VI.2.1. Preparación de los compuestos de partida	214
<i>A. Preparación de $[\text{Ni}(\text{PF}_6)_2]$</i>	214
<i>B1. Preparación de $[\text{Ni}(\text{dadpa})_2][\text{PF}_6]_2$</i>	214
<i>B2. Preparación de $[\text{Ni}(\text{Me-dadpa})_2][\text{PF}_6]_2$</i>	214
<i>C1. Preparación de $[(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)\text{Ni}(\mu\text{-OH})_2\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)][\text{PF}_6]_2$ (1)</i>	214
<i>C2. Preparación de $[(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)\text{Ni}(\mu\text{-OH})_2\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)][\text{PF}_6]_2$ (2)</i>	215
VI.2.2. Preparación de los nuevos complejos	215
<i>A. Preparación de los 8-hidroxiquinolinato-complejos de níquel(II) pentacoordinado del tipo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(8\text{-HQ})](\text{PF}_6)$</i>	215
<i>B. Preparación de los 8-hidroxiquinolinato-complejos de níquel(II) pentacoordinado del tipo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(8\text{-HQ})](\text{PF}_6)$</i>	216
<i>C. Preparación de los imidato-complejos de níquel(II) pentacoordinado del tipo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(\text{Im})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)$</i>	217
<i>D. Preparación de los imidato-complejos de níquel(II) pentacoordinado del tipo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(\text{Im})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)$</i>	217
<i>E. Preparación de los imidato-complejos de níquel(II) pentacoordinado del tipo $[\text{Ni}(\text{L})(\text{Im})](\text{PF}_6)$</i>	218

<i>F. Preparación de los imidato-complejos de níquel(II) pentacoordinado del tipo $[(L)Ni(Im)Ni(L)](PF_6)_2$</i>	219
<i>G. Preparación de los benzazolato-complejos de níquel(II) pentacoordinado del tipo $[(Me_3-mcN_3)Ni(pbY)](PF_6)$</i>	219
<i>H. Preparación de los benzazolato-complejos de níquel(II) pentacoordinado del tipo $[(Me_4-mcN_3)Ni(pbY)](PF_6)$</i>	220
<i>I. Preparación de los monocarboxilato-complejos de níquel(II) pentacoordinado del tipo $[(L)Ni(OOC-R)](PF_6)$</i>	221
<i>J. Preparación de los dicarboxilato-complejos dinucleares de níquel(II) pentacoordinado del tipo $[(Me_3-mcN_3)Ni(OOC-R-COO)Ni(Me_3-mcN_3)](PF_6)_2$</i>	222
<i>K. Preparación de los dicarboxilato-complejos dinucleares de níquel(II) pentacoordinado del tipo $[(Me_4-mcN_3)Ni(OOC-R-COO)Ni(Me_4-mcN_3)](PF_6)_2$</i>	223
VI.4. Bibliografía	224
 Capítulo VII. Conclusiones	
VII.1. Conclusiones	229
 Summary. Study of optical and magnetic properties of pentacoordinated nickel(II) complexes	233
 Anexo A. Espectros de masas ESI	297
Anexo B. Espectros de IR	323
Anexo C. Espectros de RMN	359
Anexo D. Datos cristalográficos	393

Abreviaturas

8-HQ	8-hidroxiquinolina
CH₃CN	Acetonitrilo
COSY	“COrrrelation SpectroscopY”
CT	“Charge Transfer”
Dadpa	3,3'-diaminodipropilamina
DFT	“Density Functional Theory”
DRUV	“Diffuse Reflectance UltraViolet”
EPR	“Electron Paramagnetic Resonance”
ESI	“ <i>ElectroSpray</i> Ionization”
Et₂O	Dietil éter
EtOH	Etanol
IR	Infrarrojo
HOMO	“Highest Occupied Molecular Orbitals”
Hpbm	2-(2'-hidroxifenil)-1H-bencimidazol
Hpbt	2-(2'-hidroxifenil)benzotiazol
Hpbx	2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol
IL	“Intra-Ligand”
ILCT	“Intra-Ligand Charge Transfer”
Im	Imida
LC	“Ligand Centered”
LUMO	“Lowest Unoccupied Molecular Orbitals”
MSA	“Modelo de Solapamiento Angular”
MC	“Metal Centered”

Me-dadpa	3,3'-diamino-N-metil-dipropilamina
Me₃-mcN₃	2,4,4-trimetil-1,5,9-triazaciclododec-1-eno
Me₄-mcN₃	2,4,4,9-tetrametil-1,5,9-triazaciclododec-1-eno
MLCT	“Metal Ligand Charge Transfer”
MOF	“Metal Organic Framework”
OM	Orbitales Moleculares
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
R.T.	Temperatura ambiente
TD-DFT	“Time Dependent-Density Functional Theory”
UV	Ultravioleta

CAPÍTULO I

Introducción

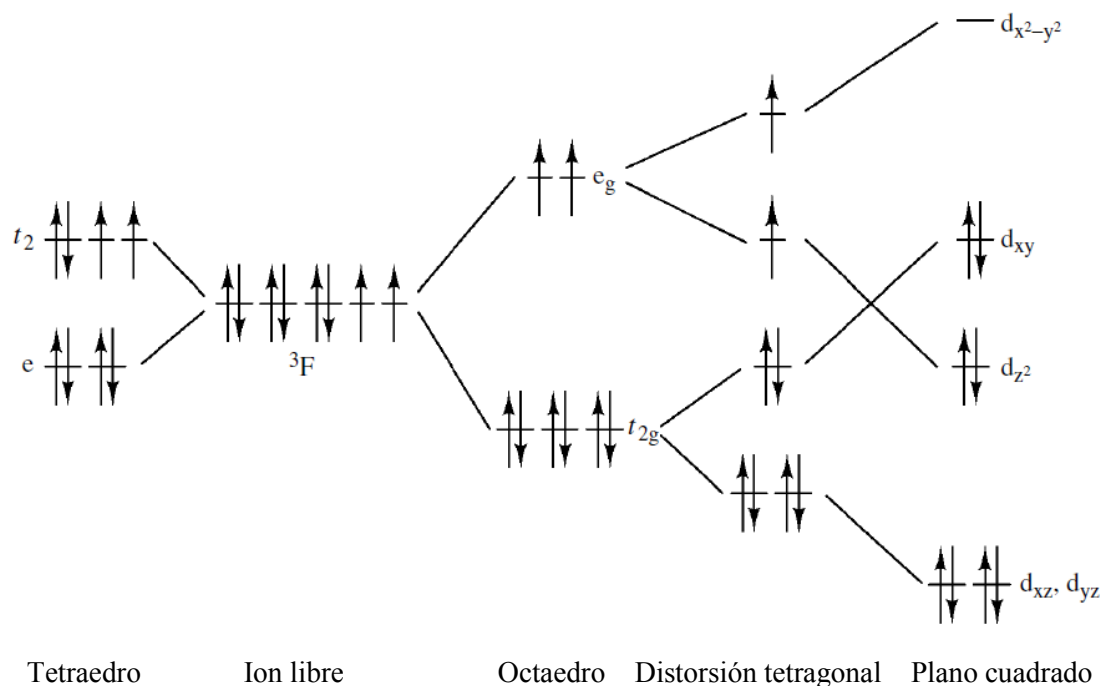
En este capítulo de introducción nos centraremos en comentar las características más relevantes del níquel, metal que forma parte de todos los complejos que estudiaremos a lo largo de la presente memoria, así como de los hidroxocomplejos de níquel(II) precursores de todos los nuevos complejos mono- y dinucleares sintetizados. Tras la caracterización de los mismos, hemos realizado estudios de sus propiedades luminiscentes y magnéticas, por lo que efectuaremos, asimismo, una breve introducción de estas técnicas, centrándonos en los conceptos básicos que permitan comprender los estudios desarrollados.

Comenzaremos con un resumen de las propiedades del níquel y de los distintos tipos de complejos que forma.

I.1. El Níquel

La configuración electrónica del níquel es $[\text{Ar}]3d^84s^2$ y, 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 y tiene radios iónicos de entre 0.65 y 0.80 Å. Otros estados de oxidación solo son estables cuando se encuentra formando compuestos de coordinación. El Ni(0) y el Ni(I) se hallan en complejos que contienen carbonilos y cianuros. Los estados de oxidación más altos, Ni(III) y Ni(IV), que generalmente son muy raros e inestables, se encuentran en los complejos que contienen ligandos N,O-dadores.

Los índices de coordinación más comunes en los complejos de Ni(II) son cuatro, cinco y, en particular, seis; los cuales dependen de los ligandos presentes en dichos complejos. El esquema 1.1. muestra la separación de los orbitales d para las geometrías tetraédrica, plano-cuadrada, tetragonal, y octaédrica de Ni(II).

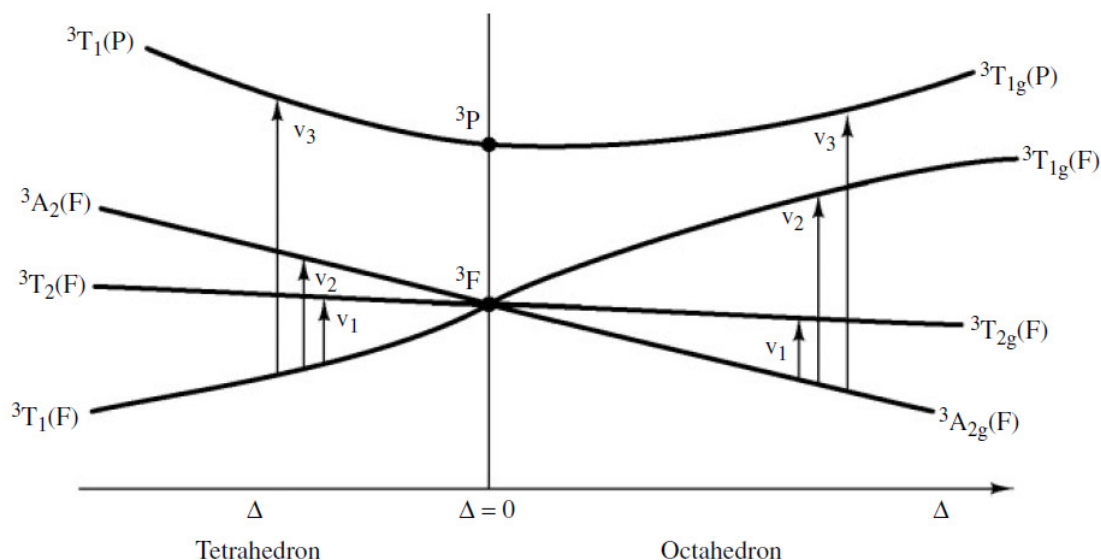


Esquema 1.1. Separación de orbitales para las distintas geometrías de Ni(II).

El índice de coordinación cuatro para Ni(II) es relativamente común. Las dos geometrías extremas que pueden presentar los complejos son la geometría tetraédrica y la plano-cuadrada. Los ligandos π dadores, tales como los haluros, tienden a estabilizar la geometría tetraédrica, por ejemplo, $[\text{NiCl}_4]^{2-}$; mientras que los ligandos π aceptores, como CN- y PR_3 , favorecen la geometría plano-cuadrada, por ejemplo, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Los complejos tetraédricos son, por lo general, bastante coloreados (azul o verde) y presentan tres transiciones d-d: $3T_1(F) \rightarrow 3T_2(F)$ (ν_1), $3T_1(F) \rightarrow 3A_2(F)$ (ν_2) y $3T_1(F) \rightarrow 3T_1(P)$ (ν_3), aunque el espectro observado suele ser complicado debido a los efectos del acoplamiento spin-órbita. El esquema 1.5. muestra una versión simplificada del diagrama de Orgel para los complejos de Ni(II) tetraédricos y octaédricos. El parámetro de desdoblamiento del campo de ligandos, $10Dq$, para los complejos $[\text{NiX}_4]^{2-}$ varía de 4090 a 3790 y a 3.820 cm^{-1} para $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, respectivamente. El Ni(II) tetraédrico tiene dos electrones desapareados, y sus complejos muestran experimentalmente un comportamiento magnético que depende de la temperatura, con μ_{eff} en el rango de 3.2 a 4.2 MB, de acuerdo con un estado

fundamental T para la configuración $e_g^4 t_{2g}^4$. Los valores observados de μ_{eff} para estos complejos están relacionados con el grado de distorsión con respecto a la coordinación tetraédrica pura.



Esquema 1.2. Diagrama de Orgel para complejos de Ni(II) tetraédricos y octaédricos.

Los complejos de Ni(II) plano-cuadrados son, normalmente, amarillos, rojos, o marrones, y son diamagnéticos, ya que no tienen electrones desapareados. La coordinación plana para Ni(II) es común y está relacionada con la estabilización de esta geometría para iones metálicos d^8 . Los ejemplos típicos de complejos de Ni(II) plano-cuadrados son: $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{dmgH})_2]$, $[\text{Ni}(\text{Me-Salen})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{t-Bu}_2\text{acac})_2]$.

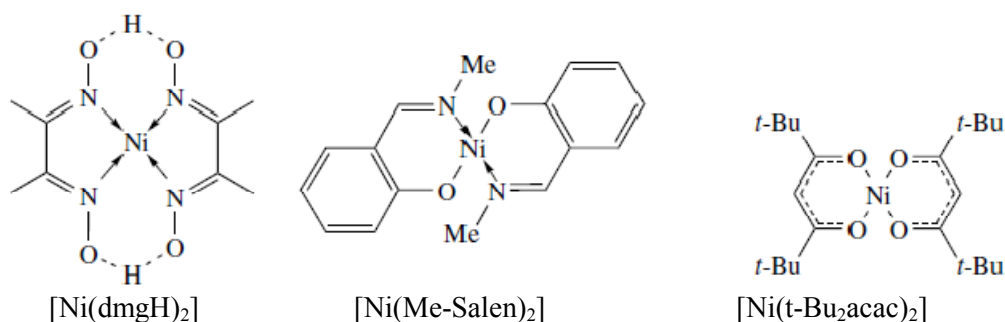
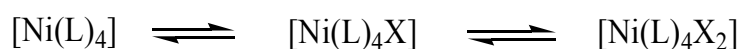


Figura 1.1. Representación gráfica de los complejos $[\text{Ni}(\text{dmgH})_2]$, $[\text{Ni}(\text{Me-Salen})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{t-Bu}_2\text{acac})_2]$.

Una característica interesante en la química del Ni(II) tetracoordinado es la interconversión de las geometrías plano-cuadrada (diamagnética) y tetraédrica (paramagnética).¹ Así, los complejos del tipo $[\text{NiX}_2(\text{PR}_3)_2]$ pueden variar de una estereoquímica a otra al modificar X (halógenos) y los ligandos PR_3 . Por ejemplo, $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ es tetraédrico, mientras que $[\text{NiBr}_2(\text{PEt}_3)_2]$ es plano-cuadrado.

Estos cambios de geometría tetraédrica a plano-cuadrada se ven influidos por el volumen estérico de los ligandos. La coordinación tetraédrica está favorecida, en general, por ligandos muy voluminosos.

Otra característica común de los complejos de Ni(II) plano-cuadrados es su capacidad para coordinar ligandos adicionales en disolución para crear equilibrios entre complejos tetra-, penta- y hexacoordinados (ecuación 1.1). Así, los complejos diamagnéticos plano-cuadrados pueden transformarse, en disolventes coordinantes o en presencia de ligandos adicionales, en complejos octaédricos de Ni(II) paramagnético. Estas transformaciones se pueden seguir por espectroscopía electrónica.



Ecuación 1.1.

Los complejos pentacoordinados de Ni(II) pueden presentar dos tipos de geometrías: pirámide de base cuadrada y bipirámide trigonal. Curiosamente, $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ se ha cristalizado y caracterizado con ambas geometrías, lo que es coherente con la Pseudorrotación de Berry, la cual explica cómo se pueden interconvertir las geometrías pirámide de base cuadrada y bipirámide trigonal en complejos pentacoordinados de metales de transición.² Estos complejos pueden ser paramagnéticos (alto spin, $\mu_{\text{eff}} = 3.2\text{-}3.5 \text{ MB}$), por ejemplo, $[\text{NiBr}(\text{tren})]^+$, o diamagnéticos (bajo spin), por ejemplo, $[\text{NiBr}(\text{NP}_3)]^+$.

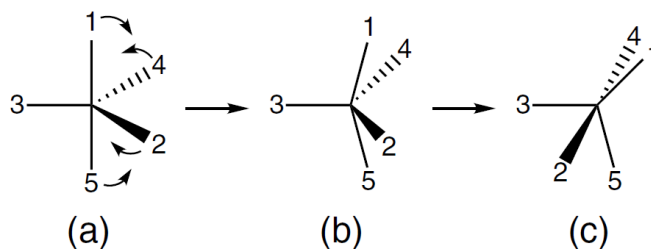


Figura 1.2. Proceso de pseudorrotación de Berry.

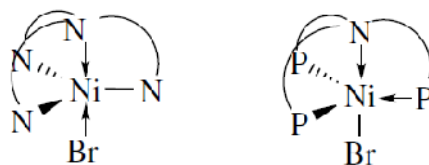


Figura 1.3. Complejos de Ni(II) $[\text{NiBr}(\text{tren})]^+$ y $[\text{NiBr}(\text{NP}_3)]^+$.

La coordinación octaédrica es la geometría más común para Ni(II) y se observa en una serie de complejos con una amplia gama de ligandos mono-y polidentados, por ejemplo, $[\text{Ni}(\text{L})_6]^{2+}$ ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, py , NH_3), $[\text{Ni}(\text{LL})_3]^{2+}$ ($\text{LL} = \text{en}$, bipy , phen), y $[\text{Ni}(\text{terpy})_2]^{2+}$. Es de esperar que estos complejos de Ni(II) en un campo octaédrico muestren tres transiciones d-d, ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$ (ν_1 , $10Dq$), ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ (ν_2), y ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ (ν_3) (véase el esquema 1.5.). El valor de $10Dq$ varía en función de la naturaleza de los ligandos dadores. La susceptibilidad magnética del Ni(II) octaédrico está en el rango $\mu_{\text{eff}} = 2.9$ a 3.3 MB.

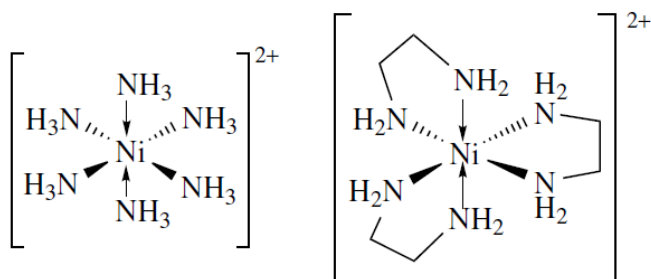


Figura 1.4. Complejos de Ni(II) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ y $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$.

1.2. Espectros electrónicos y propiedades espectromagnéticas de los complejos de níquel(II)

La gran variedad de entornos de coordinación y geometrías que presenta el níquel(II) en sus complejos hace que sea uno de los iones más estudiados de los metales de transición. La estructura electrónica de los complejos de níquel(II) se ha investigado utilizando técnicas de espectroscopia óptica (absorción UV-Visible) y magnética (susceptibilidad magnética, EPR, RMN).^{3,4}

La descripción de los niveles de energía electrónicos y su dependencia con la estructura y la geometría es imprescindible para entender las propiedades espectroscópicas y magnéticas de los complejos de níquel(II). La teoría del campo de ligandos (modelo de solapamiento angular (MSA))⁵ ha sido aplicada con éxito en los últimos años para describir las propiedades electrónicas y magnéticas de cromóforos de baja simetría.⁶

En el modelo de solapamiento angular, los efectos antienlazantes del ligando en las energías de los orbitales d del metal están parametrizados utilizando los parámetros e'_λ ($\lambda = \sigma, \pi, \delta$), los cuales están relacionados con las interacciones σ, π y δ metal-ligando. Normalmente se utilizan como parámetros $e_\sigma = e'_\sigma - e'_\delta$ y $e_\pi = e'_\pi - e'_\delta$. La correlación entre los parámetros MSA y los parámetros de la teoría de campo cristalino es la siguiente: $10Dq = \gamma(3e_\sigma - 4e_\pi)$, siendo $\gamma = 1$ para los complejos octaédricos y $\gamma = -4/9$ para los complejos tetraédricos.

Níquel(II) es un ion $3d^8$. Los términos de Russell-Saunders para esta configuración son 3F , 3P , 1G , 1D y 1S , cuyas energías relativas vienen expresadas en la tabla 1.1. en términos de los parámetros de Racah B y C .⁷ El estado fundamental del ion en estado gaseoso es 3F ; $B = 1084 \text{ cm}^{-1}$ y $C = 4831 \text{ cm}^{-1}$. Para los complejos de níquel(II) se conocen tanto el estado fundamental triplete (alto spin) como el singlete (bajo spin). El hecho de que presenten uno u otro estado depende del valor relativo de la repulsión interelectrónica y de la energía de estabilización del campo cristalino, la cual depende a su vez de la covalencia de los enlaces metal-ligando, de la naturaleza de los ligandos y de la estereoquímica del complejo. Cuando la repulsión interelectrónica P es

mayor que la energía de estabilización del campo cristalino A , se favorece el estado de bajo spin, mientras que si $A > P$, se estabiliza la configuración de alto spin. En situaciones intermedias, cuando $A = P$, el estado fundamental depende de condiciones externas como presión o temperatura, que lleven a un equilibrio del spin.

Los complejos hexacoordinados son generalmente de alto-spin, a menos que uno o más ligandos se encuentren a un gran distancia del metal. Los complejos pentacoordinados pueden ser de alto o bajo spin, mientras que los tetracoordinados son de alto spin en entornos tetraédricos o pseudotetraédricos y de bajo spin en la geometría planocuadrada. En la figura 1.5. se puede ver, de forma cualitativa, la energía de los niveles electrónicos en varias geometrías de coordinación.

El estado fundamental de los complejos con geometría de bipirámide trigonal y tetraédrica es orbitalmente degenerado, $^3E'$ y 3T_1 respectivamente, mientras que en el resto de estereoquímicas el estado fundamental no presenta estados degenerados. En cualquier caso, todos los complejos de bajo spin poseen un estado fundamental no degenerado.

Tabla 1.1. Energías de los términos de la configuración d^8 en función de los parámetros de Racah.

Término	Energía
3F	0
3P	15B
1G	12B + 2C
1D	5B + 2C
1S	22B + 7C

Los niveles de energía de los complejos pentacoordinados NiA_5 se muestran en la figura 1.6. Los complejos con geometría de pirámide de base cuadrada poseen un nivel fundamental con estados no degenerados, 3B_1 en la simetría C_{4v} . El siguiente estado excitado está en el nivel 3E . Los niveles 4P no se ven muy afectados por las variaciones de e_σ y e_π (figuras 1.6.a y 1.6.b). El parámetro e_σ influye de forma importante en la energía del nivel fundamental 3B_1 y de los niveles 1D , que se van aproximando al estado fundamental al aumentar e_σ . Las interacciones π producen

pequeñas variaciones en los niveles de energía. En la figura 1.7. se muestra la energía de los niveles de los complejos NiB_4A .

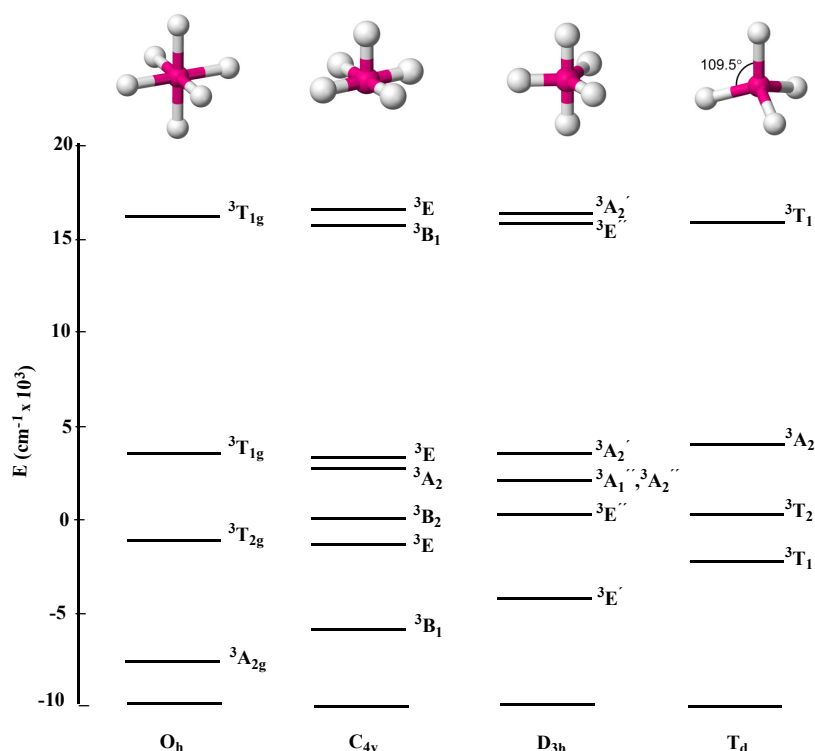


Figura 1.5. Energía de los niveles electrónicos del estado triplete en varias geometrías.

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

En las figuras 1.6.c y 1.6.d se muestra el efecto de las variaciones de los parámetros e_π/e_σ y e_σ para los complejos NiA_5 con geometría de bipirámide trigonal (D_{3h}). El estado fundamental es el estado ${}^3E'$ degenerado. Análogamente a los compuestos con geometría piramidal cuadrada, los niveles de energía son más sensibles a los efectos σ que a los π y la separación del estado 3P es menor que la del estado 3F . El nivel ${}^1A_1'$ se estabiliza mucho al aumentar e_σ .

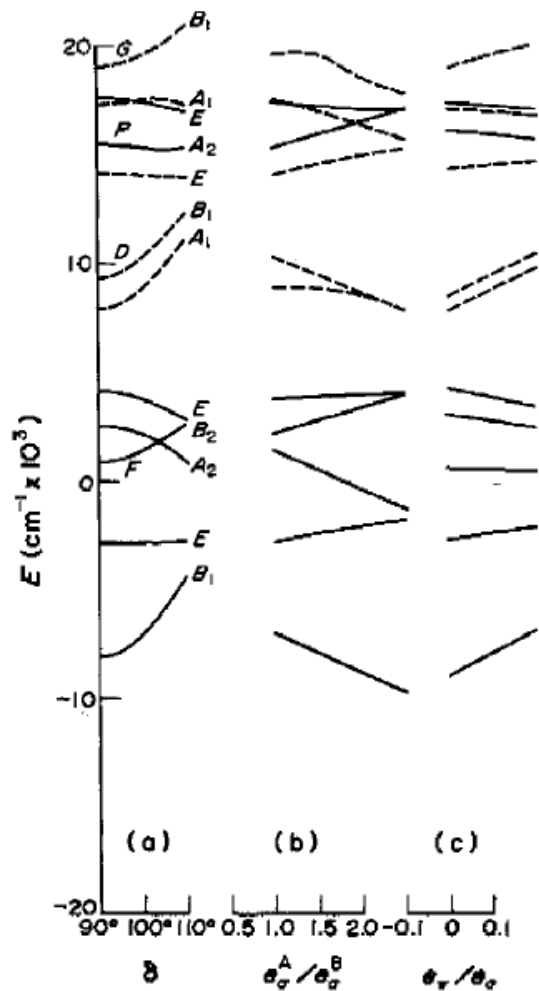


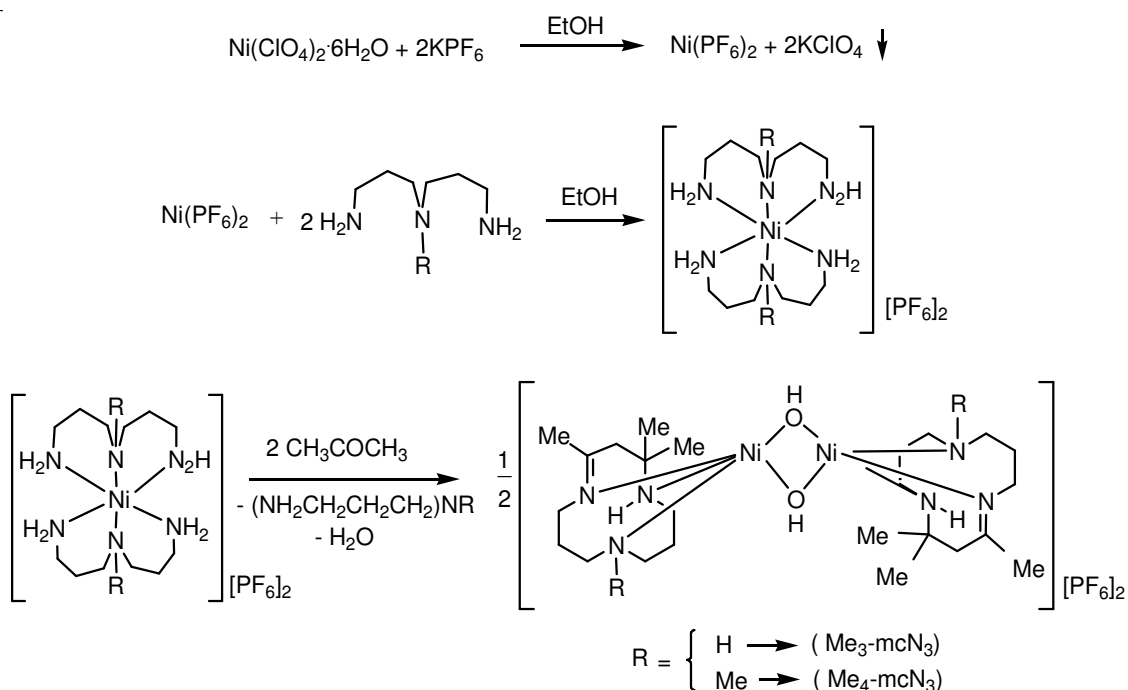
Figura 1.7. Diagrama de niveles de energía para los complejos NiB_4A (C_{4v}). Las líneas continuas se refieren a estados triplete y las discontinuas a estados singlete. **(a)** Efecto de la variación de δ , el ángulo A-Ni-B ($e_\sigma^{\text{A}} = 1500 \text{ cm}^{-1}$; $e_\sigma^{\text{B}} = 3000 \text{ cm}^{-1}$; $e_\pi^{\text{A}} = e_\pi^{\text{B}} = 0 \text{ cm}^{-1}$); **(b)** efecto de la variación de $e_\sigma^{\text{A}}/e_\sigma^{\text{B}}$ ($e_\sigma^{\text{B}} = 3000 \text{ cm}^{-1}$; $e_\pi^{\text{A}} = e_\pi^{\text{B}} = 0 \text{ cm}^{-1}$; $\delta = 100^\circ$); **(c)** efecto de la variación de e_π/e_σ ($e_\sigma^{\text{A}} = e_\sigma^{\text{B}} = 3000 \text{ cm}^{-1}$; $\delta = 100^\circ$).

Los espectros electrónicos de los complejos con geometría de bipirámide trigonal de alto spin se caracterizan por presentar cuatro bandas. La primera aparece en la región IR cercano, entre 5000 y 8000 cm^{-1} (${}^3\text{E}' \rightarrow {}^3\text{E}''$, $\epsilon_{\text{M}} \approx 10\text{-}30$), la segunda se encuentra en el rango 8000-14000 cm^{-1} (${}^3\text{E}' \rightarrow {}^3\text{A}_1'' + {}^3\text{A}_2''$, $\epsilon_{\text{M}} \approx 10\text{-}20$), la tercera banda aparece entre 17000-22000 cm^{-1} (${}^3\text{E}' \rightarrow {}^3\text{A}_2''$, $\epsilon_{\text{M}} \approx 20\text{-}30$) y la cuarta, que es la banda más intensa ($\epsilon_{\text{M}} \approx 50\text{-}200$), con un hombro en la zona de baja frecuencia. Esta banda corresponde a las transiciones desde el nivel ${}^3\text{F}$ a los múltiples niveles ${}^3\text{P}$ (${}^3\text{E}''$ y ${}^3\text{A}_2'$).⁹

I.3. Productos de partida: hidroxocomplejos de níquel(II)

Cuando nos planteamos la preparación de complejos de níquel(II) pentacoordinado, decidimos utilizar como especies de partida los hidroxocomplejos de níquel(II) pentacoordinado que contienen los ligandos macrocíclicos con tres nitrógenos dadores: 2,4,4-trimetil-1,5,9-triazaciclododec-1-eno ($\text{Me}_3\text{-mcN}_3$) y su 9-metil derivado ($\text{Me}_4\text{-mcN}_3$). Estos ligandos fueron descritos por Curtis¹⁰ y Escuer¹¹, respectivamente, utilizando un procedimiento similar que se resume en el esquema 1.3.

Estos hidroxocomplejos han sido utilizados en nuestro grupo de investigación como precursores en la síntesis de nuevos complejos pentacoordinados de níquel(II) en diferentes entornos de coordinación. Concretamente, se han utilizado en reacciones ácido-base en las que el protón ácido de diferentes ligandos orgánicos es abstraído por el hidroxocomplejo, formando el anión correspondiente que, finalmente, atrapa al fragmento $[\text{Ni}(\text{N}_3\text{-macrociclo})]^{2+}$ ($\text{N}_3\text{-macrociclo} = \text{Me}_3\text{-mcN}_3, \text{Me}_4\text{-mcN}_3$) y permite la formación de nuevos complejos de níquel(II), además de la consecuente formación de agua.



Esquema 1.3. Reacciones para la preparación de los hidroxocomplejos de partida.

A continuación, presentamos la estructura cristalina del catión dipositivo $[(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)\text{Ni}(\mu\text{-OH})]_2^{2+}$ (**1**) cristalizado empleando como anión. Los datos del proceso de medida, resolución y refinamiento se recogen en el *ANEXO D*.

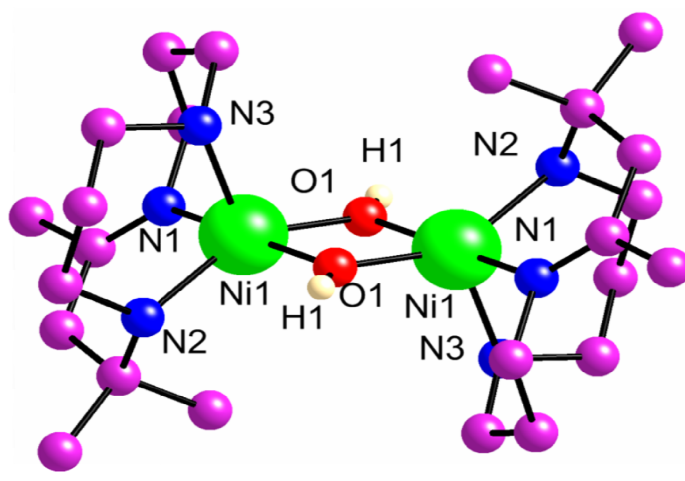
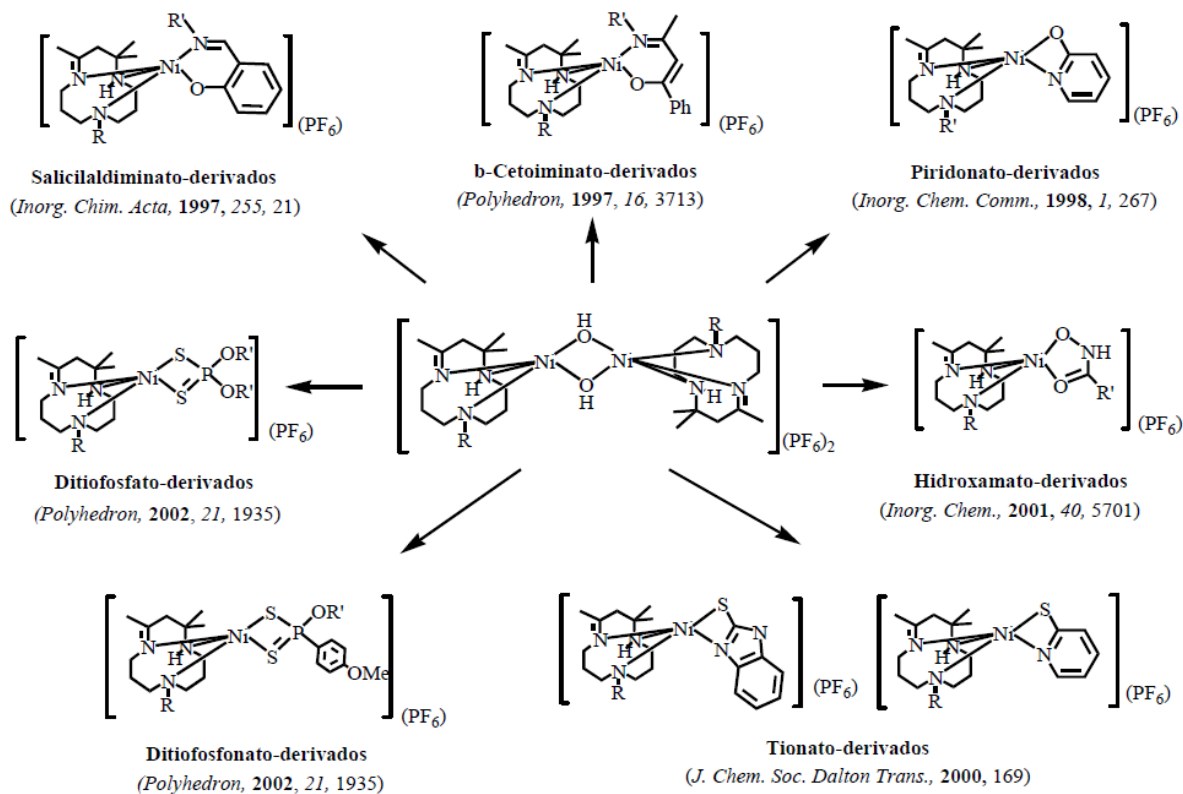


Figura 1.8. Representación del catión del hidroxocomplejo **1** (elipsoides al 50 % de probabilidad) cristalizado en acetona/éter. Los hidrógenos de los carbonos de los macrociclos se omiten por claridad.

De esta forma, previamente se han preparado complejos que contienen ligandos bidentados quelato N,O-dadores (salicilaldiminas¹², β -cetoiminas¹³ y piridonatos¹⁴), O,O-dadores (hidroxamatos¹⁵), N,S-dadores (tionas heterocíclicas¹⁶) y S,S-dadores (ditiofosfatos y ditiofosfonatos¹⁷). Además, se han caracterizado, entre otras técnicas, mediante resonancia magnética nuclear de protón mono- y bidimensional que, utilizada con especies paramagnéticas como son las ya mencionadas de níquel(II), es todavía poco frecuente.

En el siguiente esquema se muestra un resumen de la reactividad de estos hidroxocomplejos que ya ha sido estudiada por nuestro grupo de investigación:



Esquema 1.4. Reactividad de los hidroxocomplejos de níquel(II) pentacoordinado ensayada anteriormente por nuestro grupo de investigación.

Por último, y antes de plantear los objetivos propuestos para el desarrollo de esta Tesis Doctoral, realizaremos un resumen sobre las bases teóricas de la luminiscencia y del magnetismo.

I.4. ¿Qué es la luminiscencia?

La *luminiscencia* es una emisión de luz ultravioleta, visible o infrarroja procedente de especies electrónicamente excitadas. Los distintos tipos de luminiscencia se clasifican de acuerdo con el modo de excitación (ver Tabla 1.2)

Los compuestos luminiscentes pueden ser de distinta naturaleza:

- compuestos orgánicos: hidrocarburos aromáticos (naftaleno, antraceno, fenantreno, pireno, perileno, etc.), fluoresceína, rodaminas, oxacinas, polienos, aminoácidos (triptófano, tirosina, fenilalanina), etc.
- compuestos inorgánicos: ion uranilo (UO^{2+}), iones lantánidos (Eu^{3+} , Tb^{3+}), cristales (ZnS , CdS , ZnSe , CdSe , GaS , GaP , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}^{3+}$ (rubí)), etc.
- compuestos organometálicos: complejos de rutenio (ej. $\text{Ru}(\text{biPy})_3$), complejos con iones lantánidos, complejos con agentes quelatantes fluorogénicos (ej. 8-hidroxiquinolina, también conocida como oxina), etc.

Tabla 1.2. Tipos de luminiscencia.

Fenómeno	Modo de excitación
Fotoluminiscencia (fluorescencia, fosforescencia, fluorescencia retardada)	Absorción de luz (fotones)
Radioluminiscencia	Radiación ionizante (rayos X, α , β , γ)
Catodoluminiscencia	Rayos catódicos (haz de electrones)
Electroluminiscencia	Campo eléctrico
Quimioluminiscencia	Procesos químicos (ej. oxidación)
Bioluminiscencia	Procesos bioquímicos
Sonoluminiscencia	Ultrasonidos

La *fluorescencia* y la *fosforescencia* son casos particulares de luminiscencia (Tabla 1.2.). El modo de excitación es la absorción de un fotón, que lleva a las especies absorbentes a un estado electrónico excitado. La emisión de fotones que produce la desexcitación se denomina fotoluminiscencia (fluorescencia, fosforescencia o fluorescencia retardada), que es uno de los posibles efectos físicos que se observan

como resultado de la interacción de la luz con la materia, como se muestra en la figura 1.9.

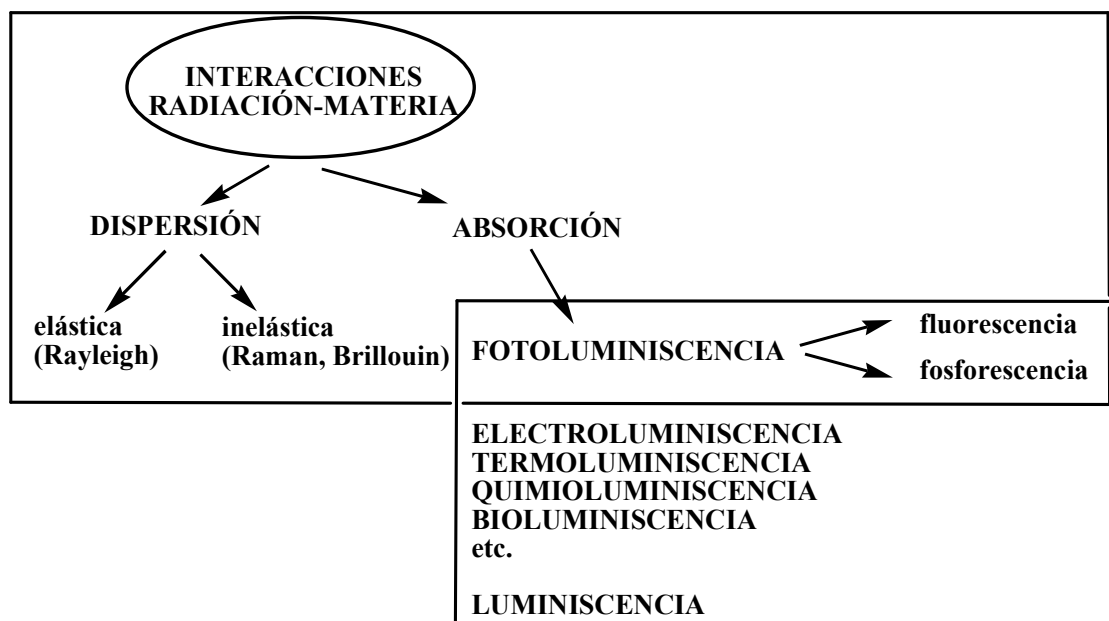


Figura 1.9. Posición de la fluorescencia y la fosforescencia en el marco de las interacciones radiación-materia.

I.4.1. Breve historia de la fluorescencia y la fosforescencia

En este apartado vamos a hacer un resumen de las principales etapas en la historia de la fluorescencia y la fosforescencia (tabla 1.3.).

Tabla 1.3. Primeras etapas en el desarrollo de la fluorescencia y la fosforescencia^{18,19}

Año	Científico	Observación o logro
1565	N. Monardes	Una infusión de <i>Lignum Nephriticum</i> emite luz (se observa por primera vez la fluorescencia)
1602	V. Cascariolo	La “piedra Boloñesa” emite luz (se observa por primera vez la fosforescencia)
1842	E. Becquerel	CaS emite luz bajo excitación en UV. Primera comprobación de que la luz emitida es de mayor longitud de onda que la luz incidente.
1853	G. G. Stokes	Introducción del término fluorescencia
1867	F. Goppelsröder	Primer análisis fluorométrico
1871	A. Von Baeyer	Síntesis de la fluoresceína
1888	E. Wiedemann	Introducción del término luminiscencia

En el siglo XIX, la distinción entre fluorescencia y fosforescencia se hacía sobre una base experimental: la fluorescencia se consideraba como una emisión de luz que desaparece al finalizar la excitación, mientras que en fosforescencia la luz emitida persiste después de finalizar la excitación. Actualmente, sabemos que en ambos casos la emisión dura más que la excitación, y no se puede hacer una distinción basándose sólo en la duración de la emisión porque hay sustancias fluorescentes con tiempos de vida largos (ej. sales de uranio) y sustancias fosforescentes con tiempos de vida cortos (ej. sulfuro de zinc).

Francis Perrin²⁰, proporcionó la primera distinción teórica entre la fluorescencia y la fosforescencia: ‘si las moléculas pasan, entre la absorción y la emisión, a través de un estado intermedio estable o inestable y por lo tanto ya no son capaces de alcanzar el estado de emisión sin recibir del medio una cierta cantidad de energía, hay fosforescencia’. Trabajos posteriores aclararon la distinción entre fluorescencia, fluorescencia retardada y fosforescencia.²¹

I.4.2. Fluorescencia y otros procesos de desactivación de moléculas excitadas

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 1.10: conversión interna (vuelve al estado fundamental sin emisión de fluorescencia), cruce entre sistemas (posiblemente 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: 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, tiempo durante el cual estas permanecen en el estado excitado.

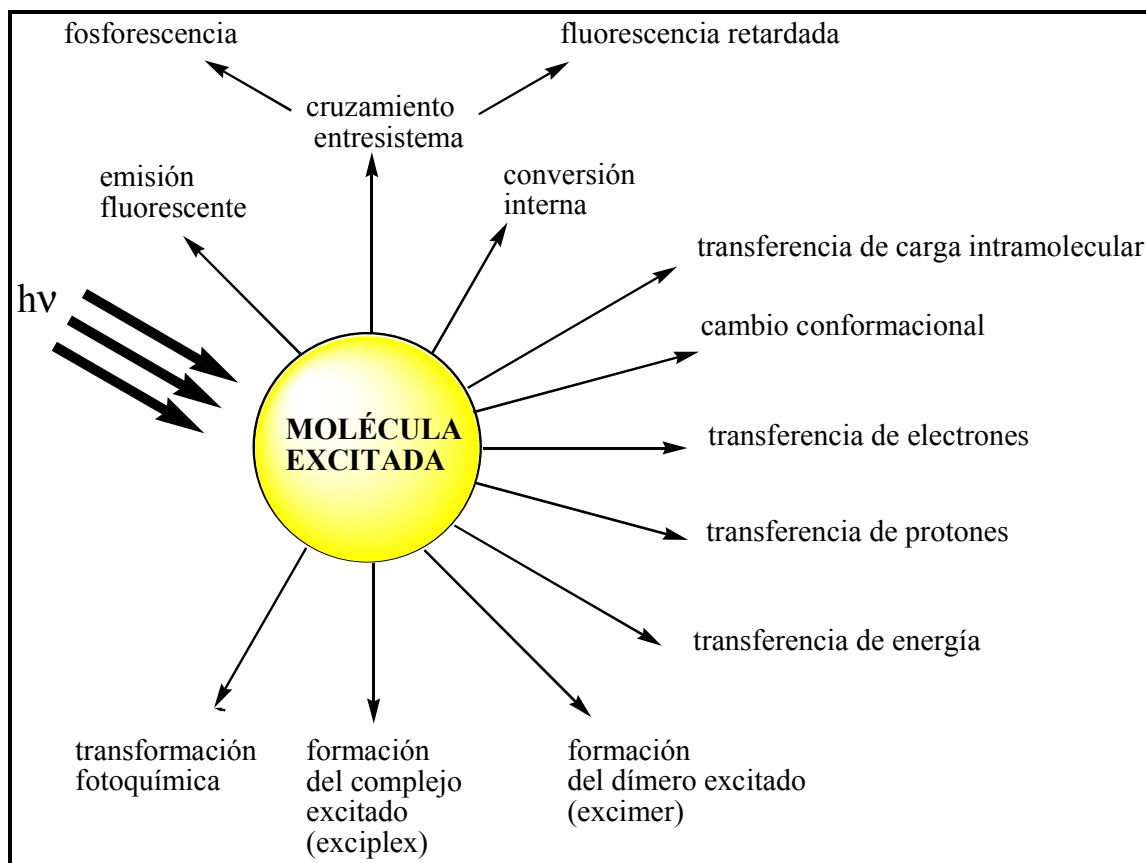


Figura. 1.10. Posibles vías de desexcitación de las moléculas excitadas.

El éxito de la utilización de la fluorescencia como herramienta para estudiar la estructura y la dinámica de la materia y los sistemas vivos se debe a la alta sensibilidad de las técnicas fluorométricas, la especificidad de las características fluorescentes debido al entorno de la molécula emisora, y la habilidad de ésta última para proporcionar información espacial y temporal. Los parámetros físicos y químicos que pueden influir en las características fluorescentes de la molécula son muchos y variados: 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.

Debido a la fuerte influencia del medio circundante en la emisión, las moléculas fluorescentes se utilizan normalmente como sondas para investigar sistemas fisicoquímicos, bioquímicos y biológicos.

I.4.3. Tipos de transiciones electrónicas en moléculas poliatómicas.

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:

$$n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$$

En la figura 1.3. se muestra como ejemplo la molécula de formaldehído, con todas las posibles transiciones. En espectroscopia de absorción y fluorescencia se consideran dos tipos de orbitales: el Highest Occupied Molecular Orbitals (HOMO) y el Lowest Unoccupied Molecular Orbitals (LUMO). Ambos se refieren al estado fundamental de la molécula. Por ejemplo, en el formaldehído, el HOMO es el orbital n y el LUMO es el orbital π^* (ver figura 1.11.)

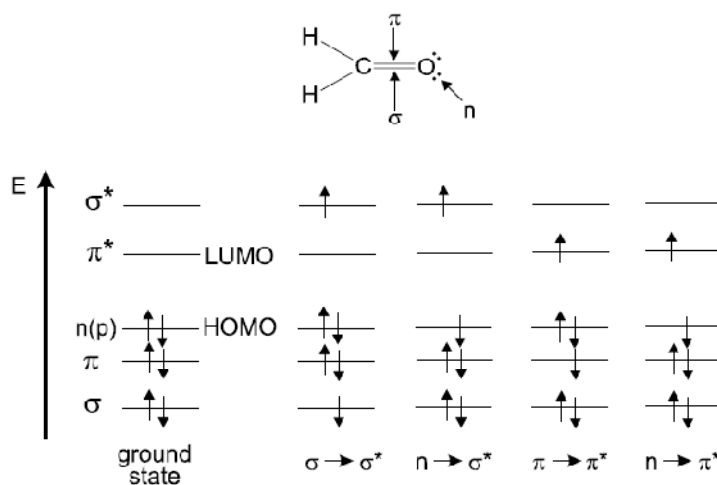


Figura. 1.11. Niveles de energía de los orbitales moleculares en el formaldehído y posibles transiciones electrónicas.

Cuando uno de los electrones con spines opuestos (pertenecientes a un orbital molecular de la molécula en el estado fundamental) promociona a un orbital molecular de mayor energía, su spin no cambia, por tanto el número cuántico de spin total ($S = \sum s_i$, con $s_i = +\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$) permanece igual a cero. Como la multiplicidad de los estados fundamental y excitado ($M = 2S + 1$) es igual a 1, ambos se denominan *estado singlete* (se representa el estado fundamental con S_0 y los estados excitados con S_1 , S_2 , etc.) (figura 1.12.). La transición correspondiente se denomina transición singlete-singlete.

Una molécula en un estado excitado singlete puede sufrir una conversión a un estado en el que el electrón que ha promocionado haya cambiado su spin, y entonces habría dos electrones con spines paralelos, por lo que el número cuántico de spin total sería 1 y la multiplicidad 3. Este estado se denomina triplete, ya que corresponde a tres estados con la misma energía. De acuerdo con la regla de Hund, el estado triplete tiene una energía menor que la del estado singlete de la misma configuración.

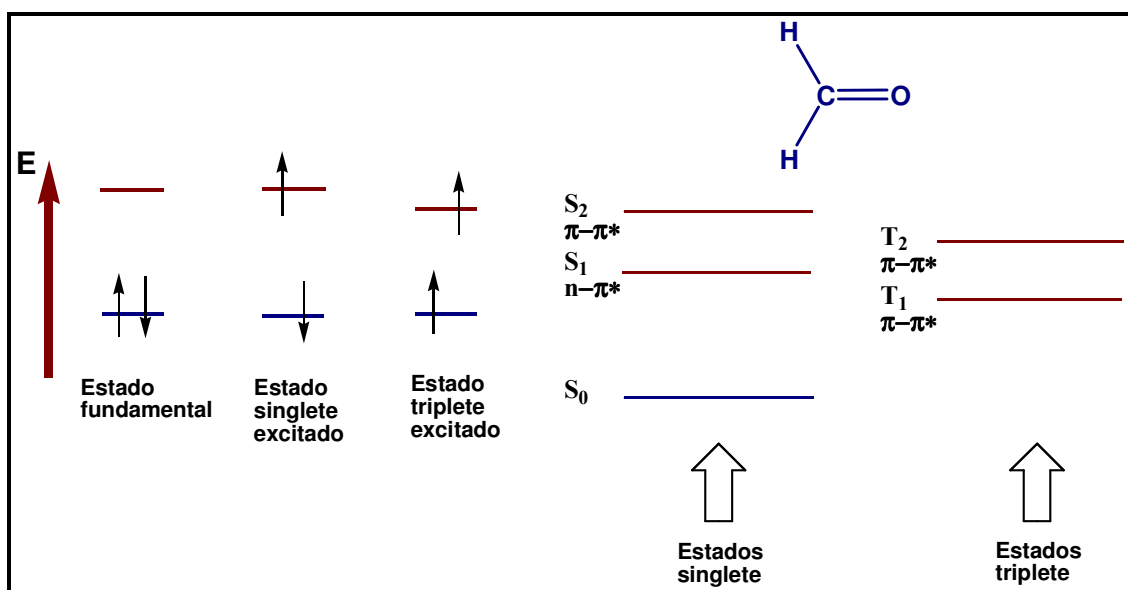


Figura. 1.12. Diferencia entre los estados singlete y triplete, utilizando el formaldehído como ejemplo.

I.4.4. Reglas de selección

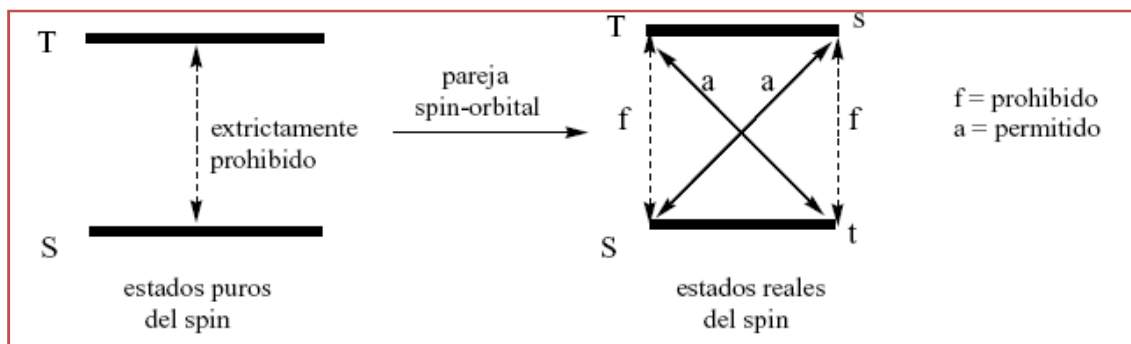
Las dos reglas de selección principales para las transiciones de absorción son:

1. Transiciones prohibidas por spin: las transiciones entre estados de diferente multiplicidad están prohibidas. Es decir, las transiciones singlete-singlete y triplete-triplete están permitidas, mientras que las transiciones singlete-triplete o triplete-singlete son transiciones prohibidas. Sin embargo, siempre hay una débil interacción entre las funciones de onda de distinta multiplicidad vía acoplamiento spin-órbita. Como resultado de este acoplamiento, una función de onda de un estado singlete (o triplete) contiene siempre una pequeña fracción de

la función de onda del estado triplete (o singlete) $\Psi = \alpha^1\Psi + \beta^3\Psi$. A pesar de que la intensidad de estas transiciones es baja y presentan coeficientes de absorción molar muy pequeños, pueden ser observadas, (ver esquema 1.5.).

El cruce entre sistemas, por ejemplo, desde el primer estado singlete excitado S_1 al primer estado triplete excitado T_1 , es posible gracias al acoplamiento spin-órbita. La eficiencia de este acoplamiento varía con la cuarta potencia del número atómico, lo cual explica que el cruce entre sistemas se vea favorecido por la presencia de un átomo pesado.

2. Transiciones prohibidas por simetría: una transición puede ser prohibida por razones de simetría. Estas transiciones pueden ser, sin embargo, observadas en aquellos casos en los que las vibraciones moleculares causen alguna desviación con respecto a la simetría perfecta (acoplamiento vibrónico). Los coeficientes de absorción molar de estas transiciones son muy pequeños y las correspondientes bandas de absorción muestran bandas vibrónicas bien definidas.



Esquema 1.5. Transiciones prohibidas y permitidas por spin.

I.4.5. Principio de Franck-Condon

De acuerdo con la aproximación de Born-Oppenheimer, los movimientos de los electrones son mucho más rápidos que los de los núcleos. La promoción de un electrón a un orbital molecular antienlazante dura unos 10^{-15} s y es muy rápido comparado con el tiempo característico de las vibraciones moleculares (10^{-10} – 10^{-12} s). Esta observación es la base del principio de Franck-Condon: una transición electrónica es más probable que

ocurra sin cambios en las posiciones de los núcleos en la entidad molecular. El estado resultante se denomina estado Franck-Condon, y la transición se denomina transición vertical, como se ilustra en el diagrama de energía de la figura 1.13., en el cual la curva de energía potencial se representa por una función de Morse.

A temperatura ambiente, la mayoría de las moléculas están en el nivel vibracional más bajo del estado fundamental (de acuerdo con la distribución de Boltzmann). Además de la transición electrónica ‘pura’, denominada transición 0-0, hay varias transiciones vibracionales cuyas intensidades dependen de la posición relativa y de la forma de las curvas de energía potencial (figura 1.13.).²²

La anchura de una banda en el espectro de absorción de un cromóforo es el resultado de dos efectos: ensanchamiento homogéneo y ensanchamiento heterogéneo. El primero se debe a la existencia de un conjunto continuo de subniveles vibracionales en cada estado electrónico. El segundo efecto se debe a las fluctuaciones de la estructura de la capa de solvatación que rodea al cromóforo. Estos efectos también existen en las bandas de emisión de los espectros de fluorescencia.^{23,24}

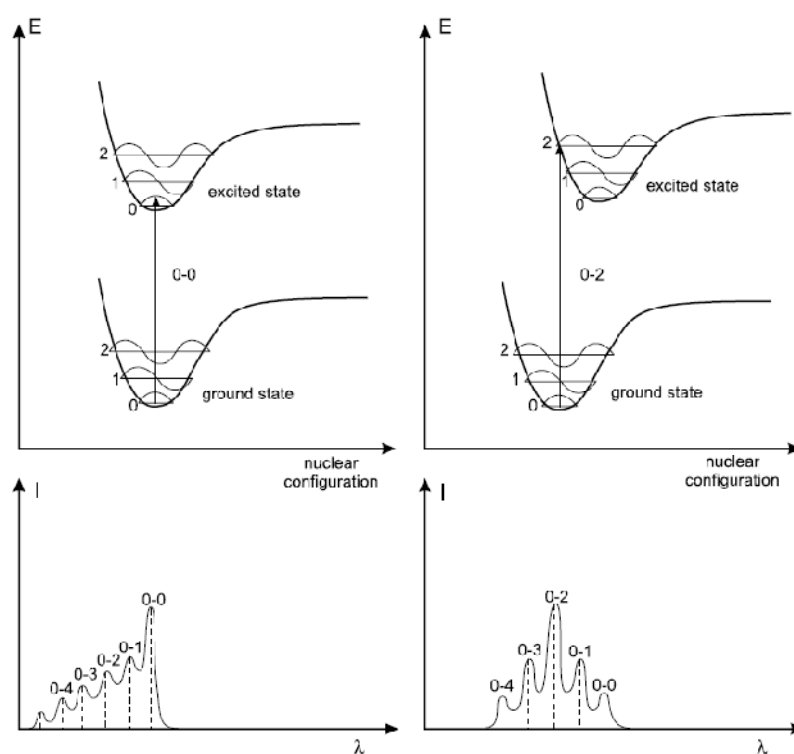
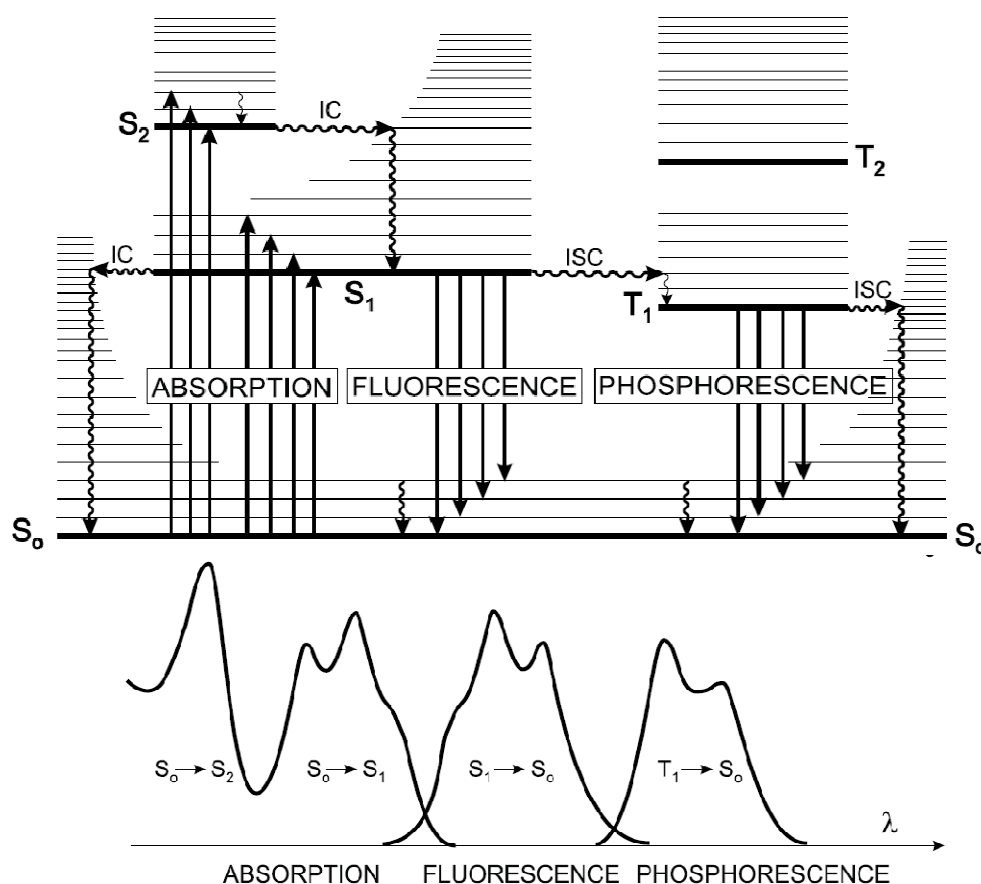


Figura. 1.13. Arriba: diagramas de energía potencial con transiciones verticales (Principio de Franck-Condon). Abajo: forma de las bandas de absorción.

I.4.6. Transiciones radiativas y no radiativas entre estados electrónicos

El diagrama de Perrin-Jablonski (figura 1.14.) es muy útil para visualizar los posibles procesos: absorción de un fotón, conversión interna, fluorescencia, cruce entre sistemas, fosforescencia, fluorescencia retardada y transiciones triplete-triplete. Los estados electrónicos singlete se denotan S_0 (estado electrónico fundamental), S_1 , S_2 , ... y los estados triplete, T_1 , T_2 , ... Los niveles vibracionales están asociados con cada estado electrónico.



TIEMPOS CARACTERÍSTICOS

Absorción	10^{-15} s
Relajación vibracional	10^{-12} - 10^{-10} s
Tiempo de vida del estado excitado S_1	10^{-10} - 10^{-7} s Fluorescencia
Cruzamiento entresistema	10^{-10} - 10^{-8} s
Conversión interna	10^{-11} - 10^{-9} s
Tiempo de vida del estado excitado T_1	10^{-6} - 1 s Fosforescencia

Figura 1.14. Diagrama de Perrin-Jablonski e ilustración de las posiciones relativas de los espectros de absorción, fluorescencia y fosforescencia.

Las flechas verticales corresponden a la absorción que comienza en el nivel de energía vibracional más bajo de S_0 , ya que la mayoría de las moléculas están en este nivel a temperatura ambiente, según la ley de Boltzmann (ver a continuación). La absorción de un fotón puede llevar a la molécula a uno de los niveles vibracionales de S_1 , S_2 , etc. Ahora examinaremos los posibles procesos de desexcitación.²⁵

I.4.7. Poblaciones relativas de moléculas en los niveles de energía vibracional de acuerdo con la Ley de Boltzmann

Para algunos hidrocarburos aromáticos como el naftaleno, antraceno y perileno, los espectros de absorción y fluorescencia exhiben bandas vibracionales. La diferencia de energía entre los niveles vibracionales y los factores de Franck-Condon que determinan las intensidades relativas de las bandas de vibración son similares en S_0 y S_1 , por lo que el espectro de emisión a menudo es simétrico con respecto al de absorción, como puede verse en la figura 1.15.

La relación entre el número de moléculas N_1 y N_0 en los niveles vibracionales 1 y 0, con energías E_1 y E_0 , respectivamente, viene dada por la ley de Boltzmann:

$$N_1/N_0 = \exp [-(E_1 - E_0) / kT]$$

donde k es la constante de Boltzmann ($k = 1.3807 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) y T es la temperatura absoluta.

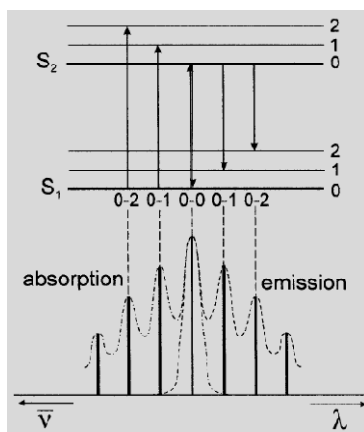


Figura 1.15. Ilustración de las bandas vibracionales en los espectros de absorción y fluorescencia de hidrocarburos aromáticos.

Sin embargo, hay que señalar que muchas moléculas fluorescentes exhiben bandas de absorción y emisión anchas y no estructuradas, lo que significa que cada estado electrónico está formado por un continuo de niveles vibracionales. Si la diferencia de energía entre los niveles vibracionales 0 y 1 de S_0 (y S_1) es, por ejemplo, unos 500 cm^{-1} , la relación N_1/N_0 será aproximadamente 0.09. Por tanto, la excitación puede ocurrir desde un nivel vibracional excitado del estado S_0 . Esto explicaría por qué el espectro de absorción se puede solapar parcialmente con el espectro de fluorescencia.

Finalmente, en todos los casos, el *gap* de energía entre S_0 y S_1 es sin duda mucho mayor que entre los niveles vibracionales, por lo que la probabilidad de encontrar una molécula en S_1 a temperatura ambiente como resultado de la energía térmica que ésta posee es aproximadamente cero. ($E_{S_1} - E_{S_0} \approx 4 \cdot 10^{-19}\text{ J}$, comparado con $kT \approx 4 \cdot 10^{-21}\text{ J}$.)

1.4.7.1. Conversión interna

La conversión interna es una transición no radiativa entre dos estados electrónicos de la misma multiplicidad de spin. En disolución, este proceso va acompañado de una relajación vibracional hasta el nivel vibracional más bajo del estado electrónico final. El exceso de energía vibracional puede ser, en efecto, transferido al disolvente mediante colisiones de la molécula excitada con las moléculas de disolvente.

Cuando una molécula es excitada a un nivel de energía superior al nivel vibracional más bajo del primer estado electrónico, la relajación vibracional (y la conversión interna si el estado excitado singlete es mayor que S_1) lleva a la molécula excitada al nivel vibracional 0 del estado singlete S_1 , con una escala de tiempo de $10^{-13} - 10^{-11}\text{ s}$.

Desde S_1 , es posible la conversión interna a S_0 , pero es menos eficiente que la conversión desde S_2 a S_1 , debido a la mayor diferencia de energía entre S_1 y S_0 . Por tanto, el proceso de conversión interna desde S_1 a S_0 puede competir con la emisión de fotones (fluorescencia) y el cruce entre sistemas al estado triplete, desde el cual se puede producir también la emisión de fotones (fosforescencia).

1.4.7.2. Fluorescencia

Se denomina fluorescencia a la emisión de fotones que acompaña al proceso de relajación de una molécula excitada que pasa del estado excitado S_1 al estado fundamental S_0 . La transición 0-0 normalmente es igual para la absorción y la fluorescencia. Sin embargo, el espectro de fluorescencia se localiza a longitudes de onda más altas (menor energía) que el espectro de absorción, debido a la pérdida de energía que se produce en el estado excitado por relajación vibracional. (figura 1.15.).

De acuerdo con la regla de Stokes, la longitud de onda de una emisión fluorescente debe ser siempre mayor que la de la absorción. Sin embargo, en muchos casos el espectro de absorción se solapa parcialmente con el de fluorescencia. Este hecho se puede explicar sobre la base de la ley de Boltzmann: a temperatura ambiente, una pequeña fracción de moléculas se encuentra en un nivel vibracional superior al nivel 0, tanto en el estado fundamental como en el estado excitado. A baja temperatura, esta desviación de la ley de Stokes desaparece.

En general, las diferencias entre los niveles vibracionales son similares en los estados fundamental y excitado, por lo que el espectro de fluorescencia muchas veces es la imagen especular del espectro de absorción. La diferencia (expresada en número de ondas) entre el máximo de la primera banda de absorción y el máximo de fluorescencia se denomina desplazamiento de Stokes.

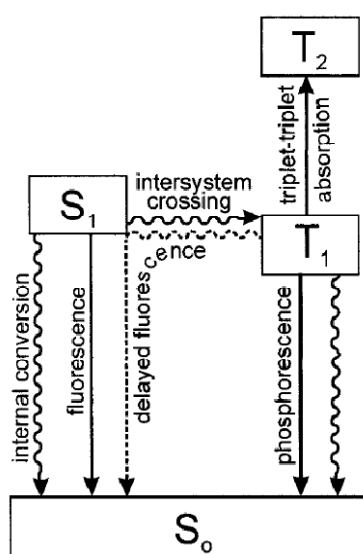
Hay que señalar que la emisión de un fotón es tan rápida como la absorción ($\approx 10^{-15}$ s). Sin embargo, las moléculas excitadas permanecen en el estado S_1 un cierto tiempo (desde unos picosegundos hasta un centenar de nanosegundos, dependiendo del tipo de molécula y del medio) antes de emitir un fotón o llevar a cabo otro proceso de desactivación (conversión interna, cruce entre sistemas). Por lo tanto, después de la excitación de una población de moléculas con un pulso de luz muy corto, la intensidad de fluorescencia decrece exponencialmente en un tiempo característico, relacionado con el tiempo de vida media de las moléculas en el estado excitado S_1 .

1.4.7.3. Cruce entre sistemas y procesos posteriores

Otro de los procesos de desactivación desde S_1 es el cruce entre sistemas hacia el estado triplete T_1 , seguido por otros procesos, de acuerdo con el esquema 1.6.

1.4.7.3.1. Cruce entre sistemas

El cruce entre sistemas es una transición no radiativa entre dos niveles vibracionales isoenergéticos pertenecientes a estados electrónicos de distinta multiplicidad. Por ejemplo, una molécula excitada en el nivel vibracional 0 del estado S_1 se puede mover al nivel vibracional isoenergético del estado triplete T_n ; a continuación, por relajación vibracional esta molécula pasará al nivel vibracional más bajo de T_1 . El cruce entre sistemas es suficientemente rápido (10^{-7} – 10^{-9} s) como para competir con otras vías de desactivación desde S_1 (fluorescencia y conversión interna $S_1 \rightarrow S_0$)



Esquema 1.6.

El cruce entre estados de diferente multiplicidad está, en principio, prohibido, pero el acoplamiento spin-órbita puede ser lo suficientemente grande como para hacerlo posible. La probabilidad de que haya cruce entre sistemas depende de los estados singlete y triplete implicados. Si la transición $S_0 \rightarrow S_1$ es del tipo $n \rightarrow \pi^*$, por ejemplo,

el cruce entre sistemas es, normalmente, eficiente. La presencia de átomos pesados aumenta el acoplamiento spin-órbita, favoreciendo el cruce entre sistemas.

1.4.7.3.2. Fosforescencia versus desactivación no radiativa

En disolución a temperatura ambiente, predomina la desactivación no radiativa desde el estado triplete T_1 , frente a la desactivación radiativa llamada fosforescencia. En efecto, la transición $T_1 \rightarrow S_0$ está prohibida (pero se puede observar gracias al acoplamiento spin-órbita), y la constante de velocidad es muy pequeña. Durante este proceso tan lento, las numerosas colisiones con moléculas del disolvente favorecen el cruce entre sistemas y la relajación vibracional en S_0 .

Por el contrario, a bajas temperaturas y/o en un medio rígido, se puede observar la fosforescencia. El tiempo de vida del estado triplete puede, bajo estas condiciones, ser lo suficientemente largo como para observar la fosforescencia en una escala de tiempo de segundos o incluso minutos.

El espectro de fosforescencia se localiza a longitudes de onda mayores que el de fluorescencia (figura 1.14.) ya que la energía del nivel vibracional más bajo del estado triplete T_1 es menor que la del estado singlete S_1 .

1.4.7.3.3. Transiciones triplete-triplete

Una vez que la molécula excitada alcanza el estado triplete T_1 , puede absorber otro fotón de longitud de onda distinta, ya que las transiciones triplete-triplete están permitidas por el spin. Estas transiciones se pueden observar siempre que la población de moléculas en el estado triplete sea suficientemente grande, lo que se puede conseguir radiando la muestra con un pulso de luz intenso.

I.4.8. Tiempos de vida y rendimientos cuánticos

I.4.8.1. Tiempo de vida del estado excitado

Las constantes de velocidad de los distintos procesos se denotarán de la siguiente forma (ver esquema 1.7.):

k_r^S : constante de velocidad del proceso de desactivación radiativa $S_1 \rightarrow S_0$ con emisión de fluorescencia.

k_{ic}^S : constante de velocidad del proceso de conversión interna $S_1 \rightarrow S_0$.

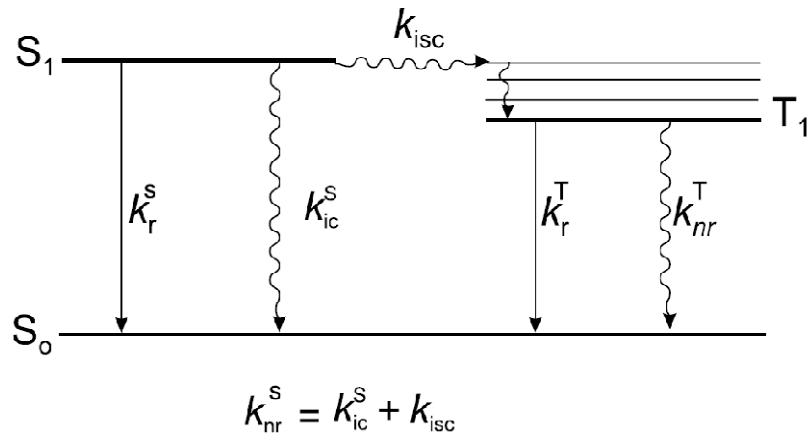
k_{isc}^S : constante de velocidad del proceso de cruce entre sistemas.

Es conveniente introducir también la constante de velocidad de los procesos no radiativos k_{nr}^S , que será la suma de k_{ic}^S y k_{isc}^S : $k_{nr}^S = k_{ic}^S + k_{isc}^S$

Las constantes de velocidad que caracterizan la desactivación del estado triplete T_1 son:

k_r^T : constante de velocidad del proceso de desactivación radiativa $T_1 \rightarrow S_0$ con emisión de fosforescencia.

k_{nr}^T : constante de velocidad del proceso de desactivación no radiativa (cruce entre sistemas) $T_1 \rightarrow S_0$.



Esquema 1.7. Constantes de velocidad de los diferentes procesos radiativos y no radiativos.

Si consideramos una disolución diluida de una especie fluorescente, A , cuya concentración es $[A]$ (en mol L^{-1}). Un pequeño pulso de luz a tiempo 0 promociona un cierto número de moléculas A al estado excitado S_1 por absorción de fotones. Estas moléculas excitadas volverán al estado fundamental S_0 , bien mediante un proceso radiativo o no radiativo, o mediante cruce entre sistemas. La velocidad de desaparición de las moléculas excitadas viene expresada por la siguiente ecuación diferencial:

$$-\frac{d [^1A^*]}{dt} = (K_r^S + K_{nr}^S)[^1A^*]$$

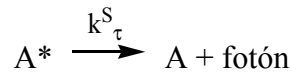
Integrando esta ecuación se obtiene la evolución de la concentración de las moléculas excitadas $[^1A^*]$ con el tiempo, siendo $[^1A^*]_0$ la concentración de moléculas excitadas a tiempo 0, como resultado de la excitación.

$$[^1A^*] = [^1A^*]_0 \exp(-t/\tau_S)$$

donde τ_S , el tiempo de vida del estado excitado S_1 , viene dado por la expresión

$$\tau_S = \frac{1}{(k_r^S + k_{nr}^S)}$$

La intensidad de fluorescencia se define como la cantidad de fotones (en moles) emitida por unidad de tiempo (s) y por unidad de volumen de la disolución (L), de acuerdo con:



La intensidad de fluorescencia i_F a tiempo t después de la excitación de la muestra con un pulso de luz muy corto es proporcional a la concentración de moléculas excitadas en ese instante $[^1A^*]$; el factor de proporcionalidad es la constante de velocidad de la desactivación radiativa, k_r^S :

$$i_F(t) = k_r^S [^1A^*] = k_r^S [^1A^*]_0 \exp(-t/\tau_S)$$

i_F decrece de forma exponencial.

El tiempo de vida de una población homogénea de fluoróforos suele ser independiente de la longitud de onda de excitación en el espectro de emisión, aunque hay algunas excepciones. De hecho, los procesos de conversión interna y relajación vibracional son muy rápidos en disolución y las emisiones proceden del nivel vibracional más bajo del estado S_1 . El tiempo de vida en fluorescencia τ_s es una de las características más importantes de las moléculas fluorescentes, ya que determina los límites de la ventana espectral donde se observará el fenómeno.

Cuando una fracción de moléculas alcanza el estado triplete excitado como resultado de la excitación, la concentración de moléculas en el estado triplete disminuirá exponencialmente, siendo el tiempo de vida de este estado:²⁶

$$\tau_T = \frac{1}{(k_r^T + k_{nr}^T)}$$

1.4.8.2. Rendimientos cuánticos

El rendimiento cuántico en fluorescencia Φ_F es la fracción de moléculas excitadas que vuelven al estado fundamental S_0 mediante la emisión fluorescente:

$$\Phi_F = \frac{k_r^S}{(k_r^S + k_{nr}^S)} = k_r^S \tau_S$$

En otras palabras, es la relación entre el número de fotones emitidos y el número de fotones absorbidos por la muestra. De acuerdo con la ecuación (3.4.), la relación entre la intensidad de fluorescencia $i_F(t)$ y el número de fotones absorbidos viene dada por:

$$\frac{i_F(t)}{[^1A^*]_0} = k_r^S \exp\left(-\frac{t}{\tau_S}\right)$$

e integrando esta expresión entre el intervalo de tiempo de la desactivación fluorescente (matemáticamente de 0 a infinito) se obtiene Φ_F :

$$\frac{1}{[^1A^*]_0} \int_0^\infty i_F(t) dt = k_r^S \tau_S = \Phi_F$$

Los rendimientos cuánticos del cruce entre sistemas (Φ_{isc}) y la fosforescencia (Φ_p) vienen dados por:

$$\Phi_{isc} = \frac{k_{isc}}{(k_r^S + k_{nr}^S)} = k_{isc} \tau_S \qquad \Phi_P = \frac{k_r^T}{(k_r^T + k_{nr}^T)} \Phi_{isc}$$

El rendimiento cuántico de fluorescencia también se puede escribir en función del tiempo de vida del estado singlete excitado:

$$\Phi_F = \frac{\tau_S}{\tau_r}$$

1.4.8.3. Efecto de la temperatura

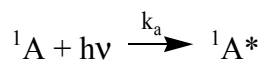
Normalmente, un aumento de la temperatura implica una disminución en el rendimiento cuántico de fluorescencia y en el tiempo de vida, ya que los procesos no radiativos relacionados con la agitación térmica (colisiones con moléculas de disolvente, vibraciones y rotaciones intramoleculares, etc.) son más eficaces a altas temperaturas. Como se ha mencionado anteriormente, la fosforescencia sólo se observa bajo ciertas condiciones, ya que el estado triplete se desactiva fácilmente por colisiones con moléculas de disolvente (u oxígeno e impurezas) debido a que su tiempo de vida es largo. Estos efectos pueden reducirse o incluso desaparecer cuando las moléculas están en un disolvente congelado, o en una matriz rígida (polímero) a temperatura ambiente.²⁷

1.4.9. Espectros de emisión y excitación

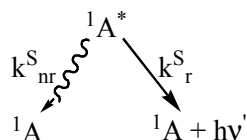
1.4.9.1. Intensidad de fluorescencia en estado estacionario

Los espectros de emisión y excitación los hemos registrado en un espectrofluorímetro Jobin Yvon Fluorolog 3-22. La fuente de luz es una lámpara que emite un flujo constante de fotones de distinta longitud de onda. Llamaremos N_0 a la cantidad constante de fotones que inciden en la muestra durante un tiempo dado, por unidad de volumen, donde la concentración de fluoróforo es $[A]$ (N_0 y $[A]$ en mol L⁻¹).

αN_0 representa la cantidad de fotones absorbidos por unidad de volumen implicados en el proceso de excitación



La constante de velocidad de pseudo-primer orden para este proceso es muy grande ($k_a \approx 10^{15} \text{ s}^{-1}$), mientras que la etapa de desactivación tiene constantes de velocidad mucho más pequeñas (k_r^S y $k_{nr}^S \approx 10^7\text{-}10^{10} \text{ s}^{-1}$), de acuerdo con



Bajo una radiación continua, la concentración $[{}^1A^*]$ permanece constante, lo que significa que ${}^1A^*$ está en estado estacionario. Las medidas realizadas en estas condiciones se denominan medidas en estado estacionario.

La velocidad de cambio de $[{}^1A^*]$ es igual a cero:

$$-\frac{d[{}^1A^*]}{dt} = 0 = k_a \alpha N_0 - (k_r^S + k_{nr}^S)[{}^1A^*]$$

$k_a \alpha N_0$ representa la cantidad de fotones absorbidos por unidad de volumen y por unidad de tiempo. Se puede escribir como αI_0 , donde I_0 representa la intensidad de luz incidente (en moles de fotones por litro y por segundo).

La concentración constante $[{}^1A^*]$ viene dada por

$$[{}^1A^*] = \frac{\alpha I_0}{(k_r^S + k_{nr}^S)}$$

La intensidad de fluorescencia en estado estacionario viene dada entonces por

$$i_F = k_r^S [{}^1A^*] = \alpha I_0 \frac{k_r^S}{(k_r^S + k_{nr}^S)} = \alpha I_0 \Phi_F$$

Esta expresión muestra que la intensidad de fluorescencia por fotón absorbido $i_F/\alpha I_0$ es el rendimiento cuántico de fluorescencia.

1.4.9.2. Espectros de emisión

La variación de la intensidad de la emisión fluorescente en función de la longitud de onda de emisión, para una longitud de onda de excitación fija representa el espectro de emisión. Hasta aquí nos hemos centrado en los fotones emitidos, cualquiera que fuera su energía. A partir de ahora centraremos nuestra atención en la distribución de energía de estos fotones. Para ello, es conveniente expresar la intensidad de fluorescencia por fotón absorbido como una función de la longitud de onda de dichos fotones, llamada $F_\lambda(\lambda_F)$ (en m^{-1} o nm^{-1}), la cual satisface la relación:

$$\int_0^\infty F_\lambda(\lambda_F) d\lambda_F = \Phi_F$$

$F_\lambda(\lambda_F)$ representa el espectro de fluorescencia o de emisión: refleja la distribución de probabilidades de las diferentes transiciones del nivel vibracional más bajo de S_1 a los distintos niveles vibracionales de S_0 . El espectro de emisión es característico de cada compuesto.

En la práctica, la intensidad de fluorescencia $I_F(\lambda_F)$ medida a la longitud de onda λ_F es proporcional a $F_\lambda(\lambda_F)$ y al número de fotones absorbidos a la longitud de onda de excitación λ_E . Es conveniente reemplazar este número de fotones por la intensidad absorbida $I_A(\lambda_E)$, definida como la diferencia entre la intensidad de la luz incidente $I_0(\lambda_E)$ y la intensidad de la luz transmitida $I_T(\lambda_E)$:

$$I_A(\lambda_E) = I_0(\lambda_E) - I_T(\lambda_E)$$

La intensidad de fluorescencia puede escribirse entonces como:

$$I_F(\lambda_E, \lambda_F) = k F_\lambda(\lambda_F) I_A(\lambda_E)$$

El factor de proporcionalidad k depende de varios parámetros, como son el ángulo con que el instrumento registra la fluorescencia, la cual se emite en todas direcciones, y la anchura de banda de los monocromadores (rendijas de entrada y salida).

Cuando la fluorometría se utiliza para evaluar cuantitativamente la concentración de una especie, hay que tener en cuenta que la intensidad de fluorescencia es proporcional a la concentración sólo en disoluciones diluidas. Esta técnica es más de 1000 veces más sensible que la espectrofotometría.

El espectro de fluorescencia de un compuesto se puede utilizar en algunos casos para la identificación de especies, especialmente cuando el espectro exhibe bandas vibrónicas.²⁸

1.4.9.3. Espectros de excitación

La variación de la intensidad de fluorescencia en función de la longitud de onda λ_E para una longitud de onda de observación fija λ_F representa el espectro de excitación. Cuando sólo 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 (agregados, complejos, etc.), los espectros de excitación y absorción no son superponibles.

1.4.9.4. Desplazamiento de Stokes

El desplazamiento de Stokes es la diferencia entre el máximo de la primera banda de absorción y el máximo del espectro de fluorescencia (expresado en número de ondas), $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f$ (figura 1.16.).

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.

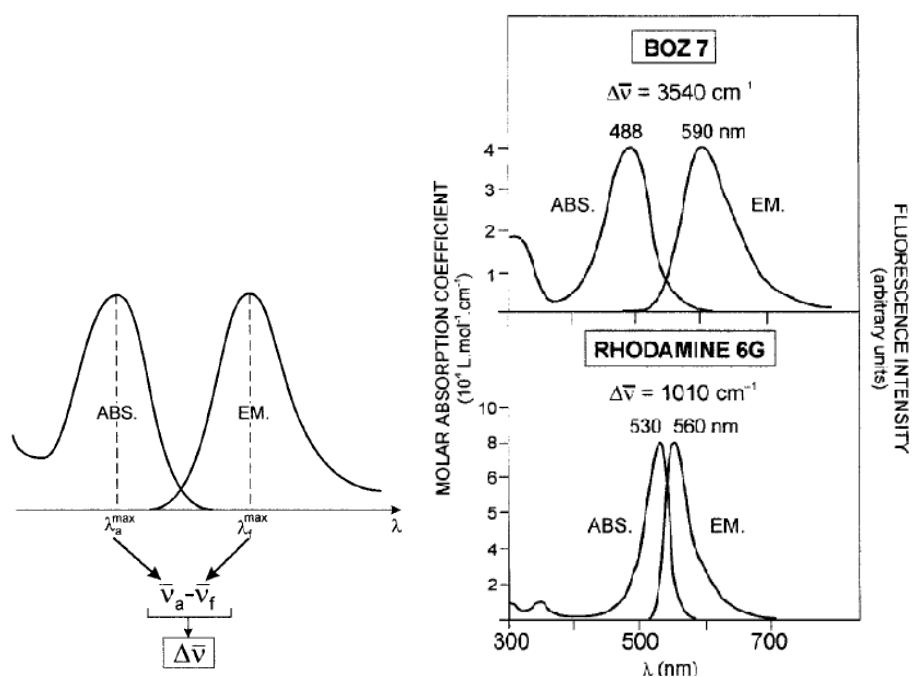


Figura 1.16. Definición del desplazamiento de Stokes. Ejemplos: derivado de la benzoxazinona (BOZ 7) y rodamina 6G.

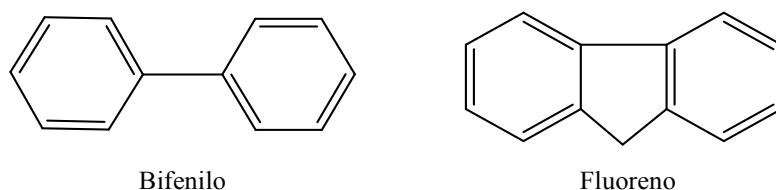
I.4.10. Efectos de la estructura molecular

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 $n \rightarrow \pi^*$. Así, suelen presentar fluorescencia muchos hidrocarburos aromáticos, particularmente si tienen gran rigidez y estructuras multicíclicas.

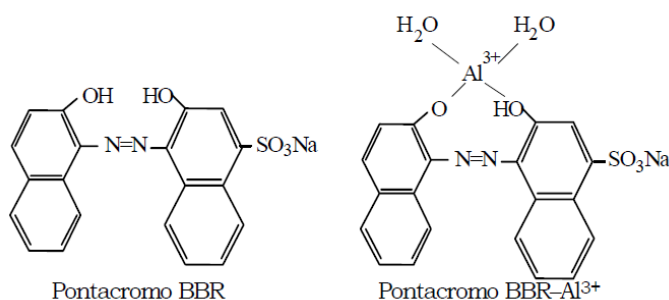
Las características de la emisión fluorescente (longitud de onda de máxima emisión y su intensidad) de una molécula orgánica aromática suele estar muy influida por los sustituyentes en el anillo bencénico. Así, por ejemplo, cuando los sustituyentes son halógenos, se observa una disminución de la fluorescencia al aumentar el peso atómico del halógeno, lo cual parece debido al llamado *efecto del átomo pesado*. Este efecto aumenta la probabilidad de que se produzca el cruzamiento entre sistemas, con el consiguiente aumento de la fosforescencia. Por otra parte, la presencia de un ácido carboxílico en un anillo

aromático hace que tengan lugar transiciones $\rightarrow\pi^*$ con menos energía que $\pi\rightarrow\pi^*$, lo cual, generalmente, inhibe la fluorescencia.

Un factor estructural importante es la rigidez. Experimentalmente se observa que la fluorescencia está particularmente favorecida en moléculas que poseen estructuras rígidas. Así, la intensidad de la fluorescencia del fluoreno es unas cinco veces mayor que la del bifenilo. La diferencia parece ser debida a la rigidez que proporciona el grupo metileno del fluoreno. 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.



El aumento de fluorescencia de ciertos agentes orgánicos cuando forman quelatos con iones metálicos parece debido, también, a que se produce un incremento en la rigidez del sistema. Así, por ejemplo, el colorante pontacromo BBR no es fluorescente, pero sí lo es su quelato con Al^{3+} . La formación del quelato aumenta considerablemente la rigidez molecular, al impedir que la molécula gire alrededor del grupo azo.



Otros factores de tipo estructural que influyen sobre el comportamiento luminiscente son:

* La presencia de grupos dadores de electrones, como $-\text{NH}_2$ y $-\text{OH}$ favorecen la fluorescencia, puesto que aumentan la probabilidad de transición entre el estado singlete de menor energía vibracional y el estado fundamental.

- * La introducción de un átomo de número atómico elevado en un sistema de electrones π suele aumentar la fosforescencia, en detrimento de la fluorescencia.
- * Los grupos aceptores de electrones, como: $-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{N}=\text{N}-$ y X disminuyen o, en ocasiones, inhiben la fluorescencia.

1.5. Magnetismo en compuestos polinucleares

El estudio del comportamiento magnético de compuestos polinucleares de metales de transición es, sin duda, el campo relacionado con el magnetismo molecular que ha experimentado un desarrollo más 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, finalmente, se han conseguido moléculas discretas de alto spin ($S > 10$) y fuerte anisotropía magnética que presentan fenómenos magnéticos intermedios entre los propios de la química molecular y la química del estado sólido.

Casi todos los estudios realizados hasta la fecha se han llevado a cabo con compuestos polinucleares de iones de la primera serie de transición que no presentan acoplamiento espín órbita. En los demás casos, el tratamiento matemático-cuántico es muy complicado y, en muchos casos, no está todavía resuelto.

Desde un punto de vista cualitativo, veamos el fundamento del magnetismo con el ejemplo más sencillo posible: el acoplamiento magnético entre dos electrones situados en dos centros metálicos que interaccionan entre sí para formar dos O.M.

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 singulete de espín ($S_T = 0$); si se colocan en los dos orbitales el estado final es un triplete de espín ($S_T = 1$). Cuando el estado fundamental es el singulete el fenómeno que se produce se llama antiferromagnetismo, mientras que si el estado fundamental es el triplete el fenómeno producido se llama ferromagnetismo.

Designamos como $|J|$ (en cm^{-1}) el valor absoluto del parámetro que mide la diferencia energética entre el singulete y el triplete.

Si la diferencia de energía (Δ) entre los dos O.M. es apreciable, los electrones tienen tendencia a aparearse, haciendo que el singulete sea el término fundamental. A 0 K solo estará poblado el término singulete, pero al aumentar la temperatura la agitación térmica kT permite que algunos electrones vayan a parar al orbital superior, con lo que hay que hablar de triplete como estado excitado. A mayor diferencia de energía entre los O.M. correspondientes, mayor será la diferencia energética entre el singulete fundamental y el triplete excitado: J tendrá un valor grande. Cuando dos iones metálicos se unen directamente mediante enlace metal-metal la diferencia energética entre los dos O.M. será muy grande debido al solapamiento de estos, por lo que el estado triplete no estará poblado a ninguna temperatura. En este caso hay que hablar de diamagnetismo.

Por tanto, en esta memoria se estudiarán las interacciones magnéticas creadas cuando entre dos centros paramagnéticos de Ni(II) hay un ligando puente diamagnético que reduce eficazmente el solapamiento entre los orbitales de los iones metálicos, pero permite un cierto solapamiento indirecto (vía un mecanismo en el que intervienen los orbitales frontera de los ligandos). Este tipo de mecanismo se conoce como mecanismo de superintercambio.

Si, por el contrario, los dos orbitales moleculares que ubican los dos electrones son degenerados, los dos electrones tenderán a colocarse uno en cada orbital, siguiendo la regla de máxima multiplicidad de Hund. Por consiguiente, el término energético triplete quedará estabilizado respecto al singulete y el comportamiento será ferromagnético. Así como en el caso anterior (antiferromagnetismo) es fácil relacionar la magnitud del acoplamiento antiferromagnético con el mayor o menor solapamiento entre los orbitales del metal a través de los ligandos, no es fácil visualizar de forma intuitiva cuál será la energía de separación entre el triplete fundamental y el singulete excitado.²⁹

I.6. Objetivos de la Tesis Doctoral

Al iniciar el presente trabajo de Tesis Doctoral nos propusimos como objetivo desarrollar la química luminiscente del níquel a partir de la síntesis de complejos de Ni(II), así como estudiar las propiedades magnéticas de los complejos dinucleares de Ni(II) sintetizados. Para ello, realizamos una búsqueda bibliográfica de los complejos de níquel(II) con propiedades luminiscentes, la cual fue bastante infructuosa, lo que nos permitió concluir que este campo de la química del níquel había sido muy poco explorado.

En primer lugar, nos planteamos como objetivo estudiar la reactividad del Ni(II) frente a diferentes ligandos del tipo: 8-hidroxiquinolinas, imidas, benzazoles y ácidos mono- y dicarboxílicos con grupos aromáticos que nos permitieran obtener complejos de Ni(II) con propiedades luminiscentes y magnéticas. En este estudio previo, se emplearían como precursores de los nuevos complejos los hidroxocomplejos de níquel(II) pentacoordinado que han sido ampliamente estudiados en nuestro grupo de investigación desde 1997. Los nuevos complejos preparados serían caracterizados mediante técnicas espectroscópicas (RMN, IR, UV-Vis), análisis elemental de C, N, H y S, espectrometría de masas ESI, y en los casos en los que sea posible mediante difracción de rayos X de monocristal.

El siguiente objetivo sería estudiar las propiedades luminiscentes de todos aquellos complejos que presentasen dicha característica. En el desarrollo de este estudio las medidas se llevarían a cabo en distintas condiciones de temperatura (RT y 77 K), en diferentes estados de agregación (sólido o en disolución) según las propiedades de cada complejo, y en ausencia o en presencia de otros cationes metálicos para comprobar la influencia de estos en la intensidad de la emisión luminiscente.

Por último, nos planteamos como objetivo el estudio de las propiedades magnéticas de todos los complejos dinucleares de Ni(II) de los que podamos obtener datos cristalográficos mediante difracción de rayos X.

I.7. Bibliografía

- ¹ R. H. Holm and M. J. O. Connor, *Prog. Inorg. Chem.*, **1971**, 14, 241.
- ² R. S. Berry, *J. Chem. Phys.*, **1960**, 32, 933.
- ³ L. Johansson, *Coord. Chem. Rev.*, **1968**, 3, 293-318 (82). S. Mizukami and K. Nagato, *Coord. Chem. Rev.*, **1968**, 3, 267-278 (56).
- ⁴ (a) B. Jezowska-Trzebiatowska, *Coord. Chem. Rev.*, **1968**, 3, 255-266 (44). (b) J. L. Burmeister, *Coord. Chem. Rev.*, **1968**, 3, 225-245(110). (c) F. Basolo, *Coord. Chem. Rev.*, **1968**, 3, 213-223 (54).
- ⁵ A. W. Adamson, *Coord. Chem. Rev.*, **1968**, 3, 169-188 (47).
- ⁶ C. Furlani, *Coord. Chem. Rev.*, **1968**, 3, 141-167 (58).
- ⁷ S. Kirschner, N. Ahmad and K. Magnell, *Coord. Chem. Rev.*, **1968**, 3, 201-206 (11).
- ⁸ R. E. Hester, *Coord. Chem. Rev.* **1967**, 2, 319-347 (204).
- ⁹ D. Clifford, *React. Polym.*, **1983**, 1, 77.
- ¹⁰ J. W. L. Martin, J. H. Johnston y N. F. Curtis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1978**, 68.
- ¹¹ A. Escuer, R. Vicente y J. Ribas, *Polyhedron*, **1992**, 1, 453.
- ¹² M. D. Santana, A. Rufete, G. Sánchez, G. García, G. López, J. Casabó, E. Molins y C. Miravittles, *Inorg. Chim. Acta.*, **1997**, 21, 255.
- ¹³ M. D. Santana, A. Rufete, G. García, G. López, J. Casabó, A. Cabrero, E. Molins y C. Miravittles, *Polyhedron*, **1997**, 16, 3713.
- ¹⁴ M. D. Santana, G. García, A. Rufete, G. Sánchez, M. C. Ramírez de Arellano y G. López, *Inorg. Chem. Commun.*, **1998**, 1, 267.
- ¹⁵ M. D. Santana, G. García, J. Pérez, E. Molins y G. López, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 5701.
- ¹⁶ M. D. Santana, G. García, A. Rufete, G. Sánchez, M. C. Ramírez de Arellano y G. López, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 619.
- ¹⁷ M. D. Santana, G. García, M. C. Navarro, A. A. Lozano, J. Pérez, J. García y G. López, *Polyhedron*, **2002**, 21, 1935.
- ¹⁸ E. N. Harvey, *History of Luminescence*, **1957**, The American Philosophical Society, Philadelphia.
- ¹⁹ T. C. O'Haver, *J. Chem. Educ.*, **1978**, 55, 423-428.
- ²⁰ F. Perrin, Doctoral thesis, Paris; *Annales de Physique*, **1929**, 12, 2252 –2254.

-
- ²¹ B. Nickel, *Pioneers in Photochemistry. From the Perrin Diagram to the Jablonski Diagram*, EPA Newsletter, **1996**, 58, 9–38.
- ²² G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. III Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, **1966**, Van Nostrand Reinhold Company, New York.
- ²³ H. H. Jaffé and M. Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, **1962**, John Wiley & Sons, New York.
- ²⁴ N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, **1978**, Benjamin/Cummings, Menlo Park, CA.
- ²⁵ S. G., Ed., *Molecular Luminescence Spectroscopy*, Part 2, John Wiley and Sons, New York. pp. 283–400.
- ²⁶ C. A. Parker, *Photoluminescence of Solutions*, **1968**, Elsevier, Amsterdam.
- ²⁷ E. L. Wehry and G. Mamantov, *Low- Temperature Fluorometric Techniques and Their Application to Analytical Chemistry*, **1981**, in: Wehry E. L. (Ed.), *Modern Fluorescence Spectroscopy*, 4, Plenum Press, New York, pp. 193–250.
- ²⁸ G. G. Guilbault, *Practical Fluorescence*, **1990**, Marcel Dekker, New York.
- ²⁹ J. Ribas, *Química de Coordinación*, **2000**, Ed. Omega, Ed. Universitat de Barcelona, pp. 467–499

CAPÍTULO II

*Quínolínato complejos. Cálculos
DFT y estudio de sus propiedades
ópticas.*

II.1. Introducción

Desde el descubrimiento de los dispositivos orgánicos emisores de luz (OLEDs) por C. W. Tang¹ y J.H. Burroughes², se ha hecho un gran esfuerzo para desarrollar materiales con una alta eficiencia electroluminiscente (EL). La capacidad de modular las propiedades fotofísicas da lugar a una gran variedad de aplicaciones, como células solares sensibles al color,³ fotorreceptores en moléculas biológicas⁴ y agentes en terapia fotodinámica.⁵

Tanto el desarrollo de materiales y métodos para la detección de cationes de metales de transición en sistemas acuosos, como las investigaciones científicas sobre la participación de los metales en los procesos biológicos están recibiendo una atención considerable debido a las crecientes preocupaciones ambientales. Los sensores basados en cambios en las propiedades fluorescentes inducidos por el metal parecen ser particularmente interesantes, ya que ofrecen la posibilidad de una alta sensibilidad a concentraciones bajas de analito.⁶

La 8-hidroxiquinolina (8-hq) y sus derivados son ligandos que se han utilizado en numerosas ocasiones para sintetizar complejos metálicos luminiscentes.^{1,7} Son muy interesantes debido a que es posible modificar el gap de energía introduciendo sustituyentes dadores o retiradores de electrones en la molécula.^{1,8} El color que presenta cada complejo metálico depende de los sustituyentes⁸ de la 8-hq y de la electronegatividad del metal.¹

El 8-hidroxiquinolinolato de aluminio ($\text{Al}(\text{hq})_3$) es un complejo metálico “estrella” que se utiliza muy a menudo como material emisor, material de transporte de electrones o material de almacenamiento para los dispositivos electroluminiscentes, desde que fue empleado por primera vez por Tang.^{1,9} Todas estas aplicaciones se deben a su fácil sublimación y su buena estabilidad, movilidad y eficacia de la emisión.

Hasta el momento, no se había estudiado en profundidad la síntesis y caracterización de determinados complejos de metales de transición. Por varias razones, estos complejos presentan una mayor probabilidad de no ser luminiscentes debido a que

el proceso de cruce entre sistemas del estado singlete excitado al estado triplete está muy favorecido.¹

En los últimos años se está prestando mayor atención a los compuestos luminiscentes de metales menos convencionales como son los complejos con iones metálicos d^6 , d^8 o d^{10} .¹⁰ En este contexto, mientras que metales como Pt(II) y Pd(II) han atraído bastante la atención de los investigadores, los compuestos de Ni(II) no han sido ampliamente estudiados. No existe en la bibliografía ningún compuesto luminiscente de níquel con ligandos quinolinato o derivados.

En este capítulo se presentan los nuevos complejos heterolépticos pentacoordinados de níquel(II) con 8-hidroxiquinolinas sustituidas y ligandos macrocíclicos como ligandos auxiliares: $[\text{Ni}(\text{mcN}_3)(\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3\text{-8-hq})](\text{PF}_6)$ (mcN_3 = 2,4,4-trimetil-1,5,9-triazaciclododec-1-eno ($\text{Me}_3\text{-mcN}_3$) y su 9-metil derivado ($\text{Me}_4\text{-mcN}_3$)). Se discutirán sus estructuras y sus propiedades luminiscentes a temperatura ambiente con objeto de determinar la influencia de los sustituyentes en las propiedades ópticas y su posible utilización para modificar de forma controlada el color en los complejos de níquel(II). La estructura rígida de estos complejos,¹¹ la cual viene determinada por los ligandos macrocíclicos, facilita el estudio de los mismos. Sin embargo, en la bibliografía no existe ninguna referencia que apoye la relación entre la naturaleza electrónica del sustituyente y las propiedades luminiscentes de los quinolinatos de níquel.

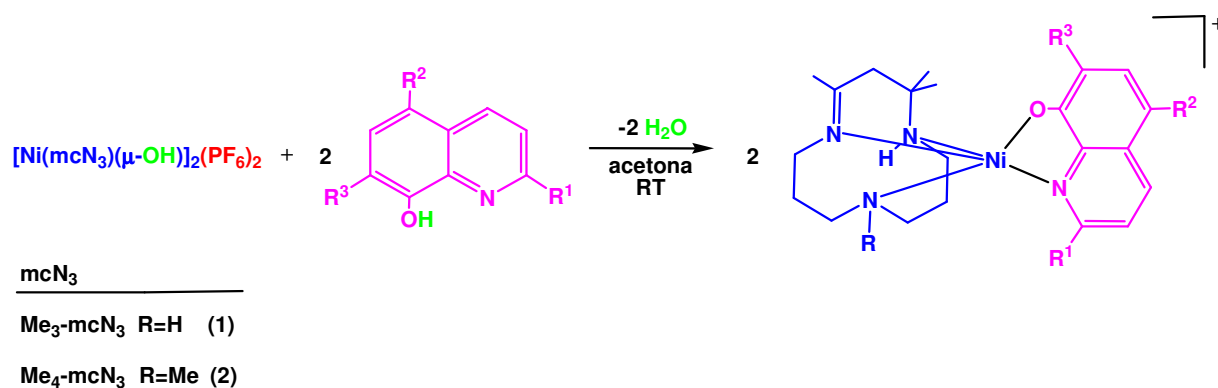
También se han realizado cálculos teóricos DFT con el objetivo de explorar el efecto del ligando quinolinato en las propiedades fotofísicas de los complejos.

II.2. Preparación y caracterización de los hidroxiquinolinato complejos

II.2.1. Método de síntesis

Los complejos $[\text{Ni}(\text{mcN}_3)(\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3\text{-8-hq})](\text{PF}_6)$ (**3-16**) se han sintetizado mediante reacciones ácido-base entre $[\text{Ni}(\text{mcN}_3)(\mu\text{-OH})_2](\text{PF}_6)_2$ ¹² y la correspondiente 8-hidroxiquinolina en acetona, a temperatura ambiente. Se produce la desprotonación del grupo hidroxilo y se generan los correspondientes aniones hidroxiquinolinato, que

dan lugar a los nuevos complejos mononucleares **3-16**, además de la formación de agua, tal y como se muestra en el esquema 2.1.



Complejo				
R = H	R = Me	R ¹	R ²	R ³
3	10	H	H	H
4	11	H	Cl	Cl
5	12	H	Br	Br
6	13	H	I	I
7	14	CN	H	H
8	15	H	NO ₂	H
9	16	H	Me	Me

Esquema 2.1. Reactividad general de los hidroxocomplejos de níquel frente a hidroxiquinolinas y relación de ligandos empleados en la preparación de los nuevos complejos de níquel(II) pentacoordinado (**3-16**) con ligandos hidroxiquinolinato.

Las reacciones son rápidas y se observa un cambio de color que permite seguir la evolución de la reacción con facilidad. La numeración de los complejos preparados se recoge en el esquema 2.1. y los detalles de la síntesis pueden consultarse en el *Capítulo Experimental*, páginas 215-216.

II.2.2. Caracterización de los nuevos complejos

Los nuevos complejos de níquel pentacoordinado conteniendo aniones hidroxiquinolinato **3-16** se han caracterizado por las técnicas usuales y los resultados se presentan a continuación.

Análisis elemental y espectrometría de masas ESI

En la tabla 2.1. se recogen los resultados del análisis elemental de C, H y N y espectrometría de masas ESI de los nuevos hidroxiquinolinato complejos. Los datos analíticos experimentales presentan buena concordancia con los valores calculados a pesar del elevado porcentaje de flúor en las muestras.

Tabla 2.1. Datos analíticos y señales de masas ESI de los hidroxiquinolinato complejos

Complejo	Análisis (%) ^a			ESI ^b
	C	H	N	{M – (PF ₆)} ⁺
3	45,2 (45,1)	5,7 (5,6)	10,3 (10,0)	413,3 (100)
4	40,6 (40,2)	4,6 (4,6)	8,7 (8,9)	481,3 (100)
5	35,2 (35,2)	4,0 (4,2)	7,6 (7,8)	570,9 (100)
6	31,4 (31,1)	3,4 (3,6)	6,7 (6,9)	664,9 (100)
7	44,9 (45,2)	4,9 (5,1)	11,7 (11,9)	438,3 (100)
8	41,4 (41,7)	4,8 (5,0)	11,5 (11,6)	458,2 (100)
9	46,9 (47,0)	5,8 (6,0)	9,4 (9,5)	441,3 (100)
10	46,0 (46,1)	6,0 (5,8)	10,2 (9,8)	427,3 (100)
11	41,5 (41,2)	5,1 (4,9)	9,0 (8,7)	495,4 (100)
12	36,5 (36,3)	4,4 (4,3)	7,5 (7,6)	584,9 (100)
13	32,2 (32,0)	3,9 (3,8)	6,7 (6,7)	678,9 (100)
14	46,0 (46,2)	5,1 (5,3)	11,8 (11,7)	452,2 (100)
15	42,1 (42,7)	4,9 (5,2)	11,5 (11,3)	472,1 (100)
16	47,5 (47,9)	5,9 (6,2)	9,6 (9,3)	455,3 (100)

^aLos valores calculados se muestran entre paréntesis.

^bAbundancia relativa (%) entre paréntesis.

En todos los espectros de masas se observa con una abundancia relativa del 100 % el pico correspondiente al fragmento del catión molecular resultante de la pérdida del anión hexafluorofosfato (figura 2.1.). Todos los complejos son sólidos estables al aire, la mayoría son de color verde oscuro, excepto los cianoderivados (**7** y **14**) que son rojos y los nitro- y dimetilderivados (**8**, **9**, **15**, **16**) que son de color naranja.

A continuación se muestran dos ejemplos de espectros de masas ESI con la identificación del pico correspondiente al ion molecular. El resto de espectros se recogen en el *ANEXO A* de la presente memoria.

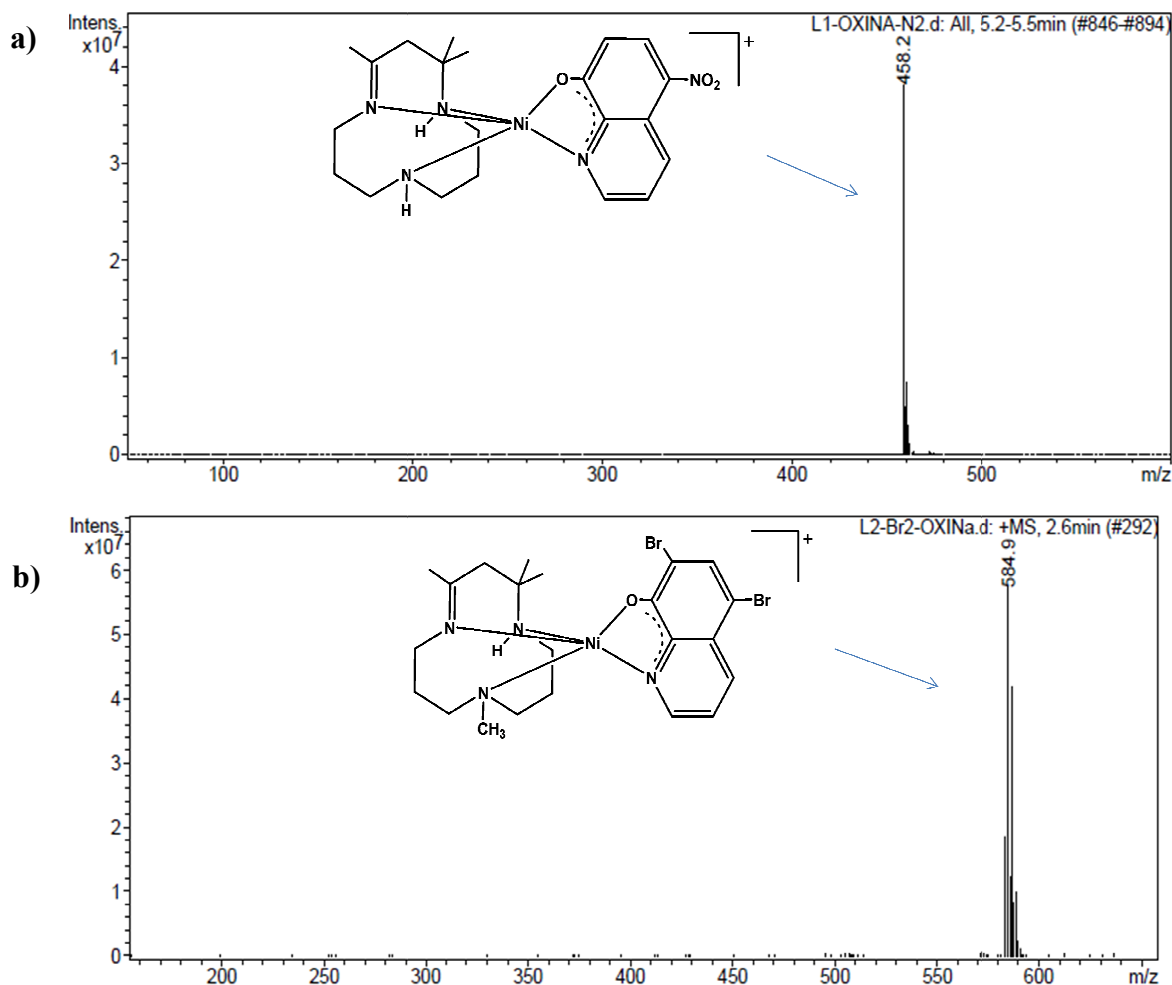


Figura 2.1. Ejemplos de espectros de masas ESI de dos de los hidroxiquinolinato complejos: **a)** Espectro del compuesto **8** donde se observa el pico correspondiente al fragmento catiónico formado por el ligando 8-hidroxiquinolinato unido al $[(Me_3-mcN_3)Ni]^{2+}$ a $m/z = 454,2$; **b)** Espectro del compuesto **12** donde destaca la señal del fragmento catiónico formado por el ligando 5,7-dibromo-8-hidroxiquinolinato unido al $[(Me_4-mcN_3)Ni]^{2+}$.

Espectroscopia infrarroja

En los espectros de infrarrojo se observan las bandas correspondientes a los macrociclos (Me_3-mcN_3) y (Me_4-mcN_3) , las características de los ligandos hidroxiquinolinato y, también, las del anión no-coordinante $[PF_6]^-$ (banda ancha a aproximadamente 840 cm^{-1} y otra aguda a 558 cm^{-1}). 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 (**1** y **2**) a $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$. Igualmente, en todos los espectros de los nuevos complejos se observan las bandas características del macrociclo entre 1655 y 1667 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ de dicho ligando, así como las vibraciones de tensión $\nu(\text{N-H})$ que aparecen en el rango 3309 - 3173 cm^{-1} ; en el caso de $(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)$ aparecen dos bandas en esa región mientras que en el caso de $(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)$ se observa una sola.¹⁷

En los espectros de IR de los nuevos complejos se observan, asimismo, las bandas características de los distintos ligandos derivados de la 8-hidroxiquinolina. Así, en todos ellos podemos observar la existencia de dos bandas agudas (solo una en el caso de **6**, **12** y **13**) en el rango 1508 - 1376 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{C-N})$ del ligando quinolinato, así como las vibraciones de tensión $\nu(\text{C-O})$ de dicho ligando que aparecen en el rango 1113 - 1080 cm^{-1} , y las vibraciones de tensión del anillo aromático del quinolinato que se observan entre 1597 y 1539 cm^{-1} .

A continuación se presenta el espectro infrarrojo del complejo **8** de níquel(II) pentacoordinado con el ligando 8-hidroxi- 5-nitroquinolinato.

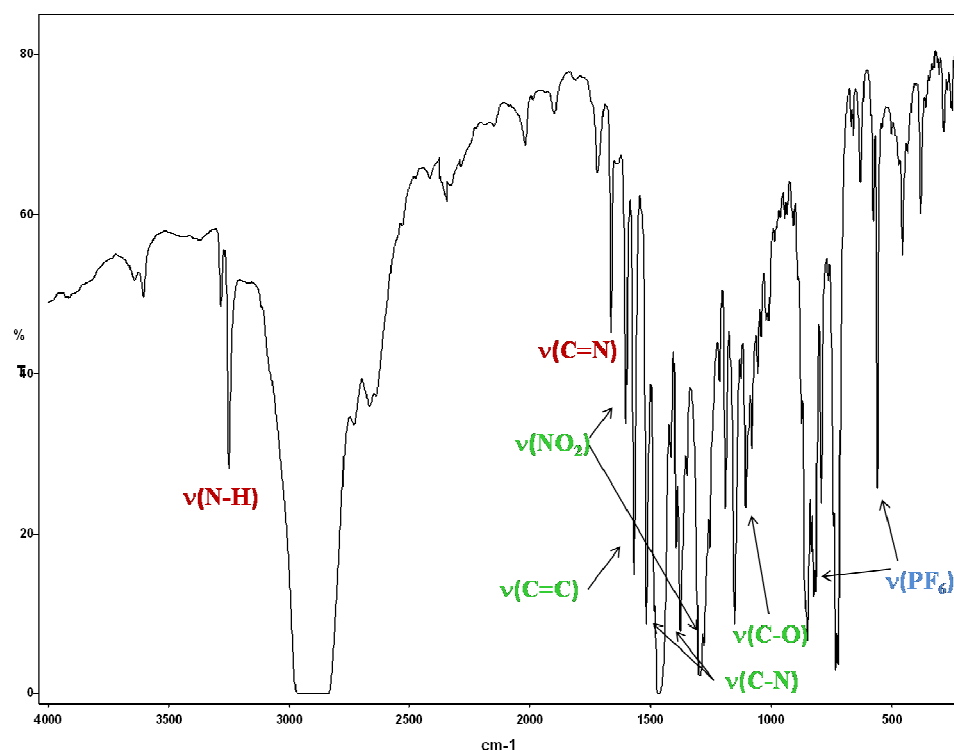


Figura 2.2. Espectro infrarrojo del complejo **8**.

Además, en los cloroderivado complejos (**4** y **11**) se observa una banda entre 670 y 675 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{C-Cl})$, mientras que en los bromoderivados (**5** y **12**) las vibraciones de tensión $\nu(\text{C-Br})$ dan lugar a dos bandas muy intensas en el rango 691-667 cm^{-1} ; y en los iododerivados (**6** y **13**) se observa la banda correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{C-I})$ a 666 cm^{-1} . También hay que destacar, en el caso de los cianoderivados (**7** y **14**), la presencia de una banda aguda a 2231 cm^{-1} debida a la vibración de tensión $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, y en el caso de los nitroderivados (**8** y **15**) dos bandas que se observan a ~ 1600 y 1280 cm^{-1} que se asignan a las vibraciones de tensión $\nu(\text{NO}_2)$ asimétrica y simétrica, respectivamente.

Las señales más destacadas de los espectros de infrarrojo de los hidroxiquinolinato complejos se recogen en la siguiente tabla y los espectros de todas las especies pueden consultarse en el *ANEXO B* de la presente memoria.

Tabla 2.2. Datos de IR^a (cm^{-1}) de los hidroxiquinolinato complejos.

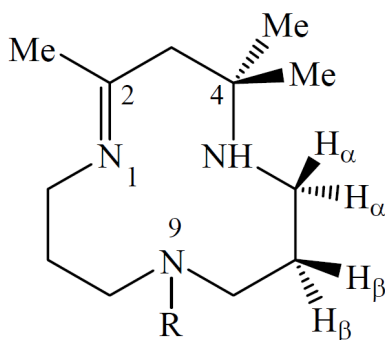
Complejo	Macrociclos		Ligandos hidroxiquinolinato				Otras señales destacadas
	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C-O})$		
3	3292, 3257	1665	1575	1497, 1377	1112		
4	3274, 3205	1667	1564	1491, 1378	1080	670	
5	3277, 3213	1663	1557	1483, 1376	1103	689, 667	
6	3280, 3201	1666	1542	1376	1081	666	
7	3309, 3256	1659	1589	1494, 1377	1107	2231	
8	3283, 3251	1665	1569	1483, 1377	1105	1602, 1279(s)	
9	3295, 3173	1663	1572	1504, 1376	1092		
10	3280	1666	1574	1495, 1377	1111		
11	3279	1656	1556	1488, 1378	1112	675	
12	3279	1655	1553	1377	1110	691, 670	
13	3276	1656	1539	1377	1113	667	
14	3309	1659	1597	1497, 1368	1107	2231	
15	3277	1659	1567	1508, 1377	1103	1599, 1281	
16	3280	1655	1567	1481, 1377	1097		

^aDispersión en Nujol.

Resonancia magnética nuclear

La espectroscopia de ^1H RMN es una herramienta muy útil para la caracterización de complejos de níquel(II) pentacoordinados.¹⁷ Los datos de ^1H RMN, a temperatura ambiente, para los nuevos compuestos, en disolución de acetona- d_6 , se presentan en la tabla 2.3. y los espectros de todos los compuestos pueden consultarse en el *ANEXO C*.

En el siguiente esquema se indica la nomenclatura utilizada para diferenciar los distintos tipos de protones en los ligandos macrocíclicos. Las señales de protón presentan desplazamientos que oscilan entre 377 ppm (campo bajo) y -41 ppm (campo alto).



Esquema 2.2. Nomenclatura de los ligandos macrocíclicos.

Las resonancias debidas a los protones de los ligandos macrocíclicos se han podido asignar asumiendo que los protones α -metilénicos se desplazan a campo bajo, mientras que los protones β -metilénicos lo hacen a campo alto, ambos respecto de sus posiciones diamagnéticas, debido probablemente a un mecanismo de polarización de spin.^{13,14}

Además, las señales que más se desplazan, tanto a campo bajo como a campo alto, se atribuyen a los protones ecuatoriales $\text{H}_{\alpha\text{ec}}$ y $\text{H}_{\beta\text{ec}}$, respectivamente, ya que el desplazamiento químico isotrópico tiene una dependencia angular; este tipo de comportamiento ha sido observado en otros complejos conteniendo aminas cíclicas y triaminas.¹⁵

De los espectros de ^1H RMN se puede deducir que los desplazamientos isotrópicos para los protones del macrociclo ($\text{Me}_3\text{-mcN}_3$) aparecen a mayores valores que los del macrociclo ($\text{Me}_4\text{-mcN}_3$).

Para los hidrógenos α -metilénicos se observan ocho señales que aparecen entre 377 ppm y 30 ppm; en algunos de los espectros se observa solapamiento de señales. En la siguiente figura se muestra el espectro de ^1H RMN del complejo **3** en acetona- d_6 .

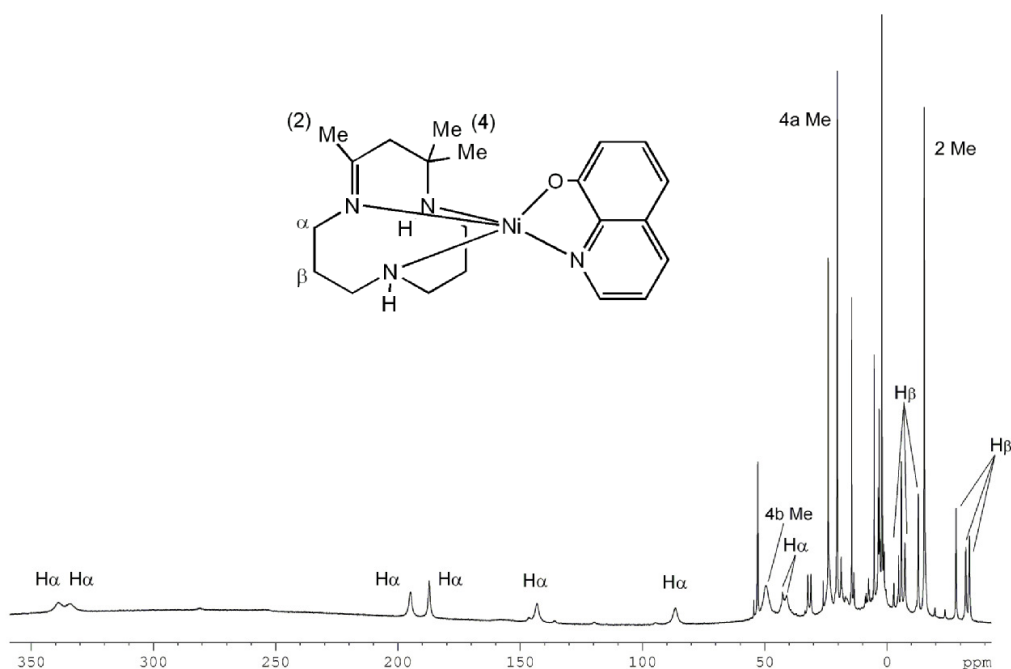


Figura 2.3. Espectro de ^1H RMN de **3** (en acetona- d_6 a temperatura ambiente).

Para los hidrógenos β -metilénicos se observan seis señales con desplazamientos entre -6.9 y -33 ppm, apreciándose, en algunos espectros, solapamiento de señales. En la siguiente figura se muestra la zona- β del espectro del complejo **4**.

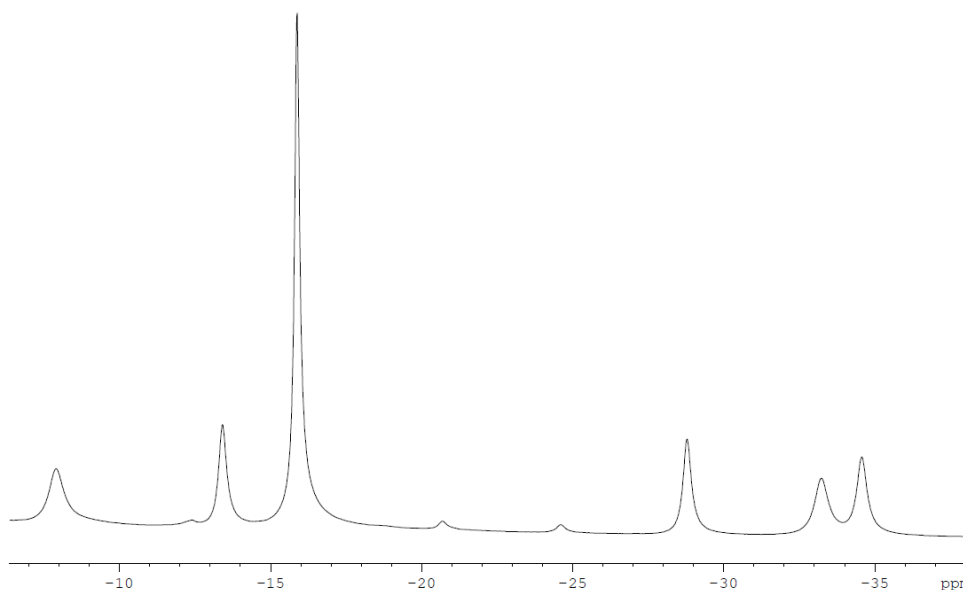


Figura 2.4. La zona- β del espectro del complejo **4** en acetona- d_6 , donde destaca la señal correspondiente al 2-Me a -15.9 ppm. El resto de señales corresponden a los H_β del macrociclo.

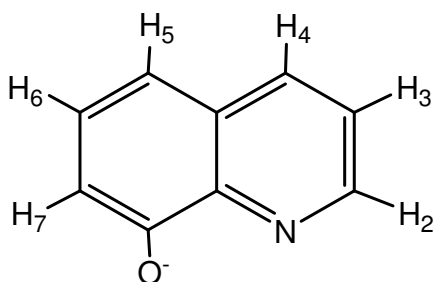
La asignación de las señales que corresponden a los hidrógenos de los metilos se ha hecho en función de su intensidad relativa. De esta forma observamos:

- La señal correspondiente al 4-Me(a) aparece a desplazamientos entre 64 y 47 ppm, para los complejos con $[Me_3-mcN_3]$ y entre 64 y 20 ppm para complejos con $[Me_4-mcN_3]$.
- La del 4-Me(b) entre 23 y 20 ppm para complejos con $[Me_3-mcN_3]$ y entre 24 y 18 ppm para complejos con $[Me_4-mcN_3]$.
- La del 2-Me aparece a campo alto a desplazamientos entre -15 y -19 ppm para complejos con $[Me_3-mcN_3]$ y entre -15 y -20 ppm para complejos con $[Me_4-mcN_3]$. Para el macrociclo $[Me_4-mcN_3]$, además, se observa una señal a desplazamientos entre 126 y 96 ppm, que corresponde a los hidrógenos del 9-Me.

Tabla 2.3. Señales de ^1H RMN características de los macrociclos en los hidroxiquinolinato complejos.

Complejo	H α	H β	4-Me(a)	4-Me(b)	2-Me	9-Me
3	344.8, 340.6, 198.2, 190.3, 145.5, 87.9, 41.4, 31.6	-7.5 (2), -13.1, -28.8, -33.0, -34.5	50.1	20.7	-15.8	-
4	354.4, 345.1, 210.7, 195.1, 138.1, 89.4, 40.6, 31.9	-7.9(2), 13.4, -28.8, -33.2, -34.6	57.3	21.3	-15.9	-
5	376.3, 349.4, 207.6, 191.8, 135.3, 87.9, 40.8, 31.6	-7.9(2), -13.2, -28.3, -32.5, -33.9	57.4	21.2	-15.6	-
6	353.2, 351.8, 207.3, 191.8, 134.4, 87.7, 40.4, 31.7	-8.2(2), -13.3, -28.2, -32.3, -33.8	58.8	21.4	-15.6	-
7	344.9, 340.3, 228.7, 181.4, 115.5, 87.1, 31.7	-8.9, -13.4, -14.4, -26.7, -34.8, -37.8	63.4	22.9	-18.8	-
8	360.9, 306.5, 217.0, 200.1, 139.4, 89.5, 45.6, 32.1	-7.9(2), -13.6, -29.1, -32.6, -34.3	62.6	21.8	-15.4	-
9	333.3 (2), 189.1, 182.7, 144.0, 86.7, 40.7, 30.9	-7.6(2), -12.7, -27.9, -32.1, -33.6	47.6	20.3	-15.4	-
10	276.4, 200.7, 185.6, 145.9, 118.7, 80.7, 40.7, 31.9	-6.8, -12.3(2), -28.1, -31.7, -35.9	54.2	21.2	-15.7	99.9
11	286.9, 206.9, 198.7, 138.3, 125.0, 82.1, 41.4, 32.3	-7.0, -12.6(2), -28.0, -32.5, -36.3	59.7	21.8	-16.2	106.5
12	383.1, 283.7, 204.4, 196.3, 135.2, 81.1, 41.0, 31.9	-7.1, -12.5(2), -27.6, -31.8, -35.7	59.4	21.6	-15.9	105.9
13	288.8, 285.9, 206.5, 197.5, 134.7, 81.3, 40.9, 32.1	-7.3, -12.6(2), -27.7, -32.1, -35.9	60.4	21.9	-16	106.8
14	301.1, 283.9, 222.6, 193.1, 139.5, 81.8, 67.8, 32.5	-8.4, -13.0(2), -26.3, -34.9, -40.5	41.3	23.9	-19.7	125.4
15	293.7, 288.5, 208.2, 200.2, 143.9, 80.7, 44.1, 31.9	-6.9, -12.6(2), -27.8, -31.6, -35.5	63.9	22.1	-15.5	107.2
16	270.3, 264.3, 194.0, 178.4, 114.8, 80.0, 38.9, 31.3	-6.9, -11.9(2), -27.3, -30.9, -34.9	20.6	18.4	-15.4	96.6

En el siguiente esquema se indica la nomenclatura utilizada para diferenciar los distintos tipos de protones en los ligandos hidroxiquinolinato. Las señales de los protones H₂-H₇ presentan desplazamientos que oscilan entre 55 y -7 ppm.



Esquema 2.3. Nomenclatura de los ligandos quinolinato.

La asignación de las señales correspondientes a los protones de los ligandos quinolinato (H_2 , H_5 y H_7) se ha realizado sin dificultad (figura 2.5.) mediante la comparación de distintos espectros donde los diferentes H se han sustituido por otros grupos funcionales: en el complejo **7** se ha sustituido H_2 por 2-CN, en el complejos **8** H_5 ha sido sustituido por 5- NO_2 , y en los complejos **4**, **5**, **6** y **9** los protones H_5 y H_7 se han sustituido por cloro, bromo, iodo y -Me, respectivamente.

Tabla 2.4. Señales de ^1H RMN de los ligandos en los hidroxiquinolinato complejos.

Complejo	H_2	H_3	H_4	H_5	H_6	H_7
3	5.2	53.6	24.42	14.5	1.2	-6.2
4	4.6	50.5	22.6	-	-4.3	-
5	4.3	52.1	21.9	-	-4.0	-
6	3.8	50.5	21.7	-	-3.9	-
7	-	50.7	25.4	10.3	-0.6	-4.3
8	6.3	51.4	18.4	-	-2.0	-4.1
9	4.4	54.4	27.1	-	-4.7	-
10	6.3	50.7	24.9	17.6	-1.3	-5.8
11	5.8	47.5	23.2	-	-5.3	-
12	5.4	46.9	22.4	-	-5.1	-
13	4.9	47.7	22.3	-	-2.5	-
14	-	48.7	25.7	12.9	-2.0	-3.5
15	7.7	48.2	19.3	-	-0.8	-5.2
16	5.2	51.4	28.1	-	-5.4	-

Como se observa en la tabla 2.4., las resonancias de los protones de los ligandos quinolinato aparecen en todos los casos desplazadas a campo bajo respecto de las posiciones diamagnéticas del ligando libre. Este hecho está de acuerdo con un mecanismo de deslocalización de densidad de spin vía σ que, además, es consistente con el estado fundamental de Ni(II) que dispone de dos electrones desapareados en orbitales de simetría σ ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}).¹⁶

Para asignar el resto de señales de los quinolinatos hemos realizado experimentos de RMN bidimensionales. Se ha registrado un espectro $\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$ COSY de **3** a 20°C, en el que se observan señales cruzadas entre las resonancias a 53.6 y 5.2 ppm (figura 2.6.). Estas señales se pueden asignar a los protones H₃ y H₂, respectivamente. El espectro COSY de **3** también muestra señales cruzadas entre las resonancias a 24.4 y 14.5 ppm, que se asignan a los protones H₄ y H₅, respectivamente.

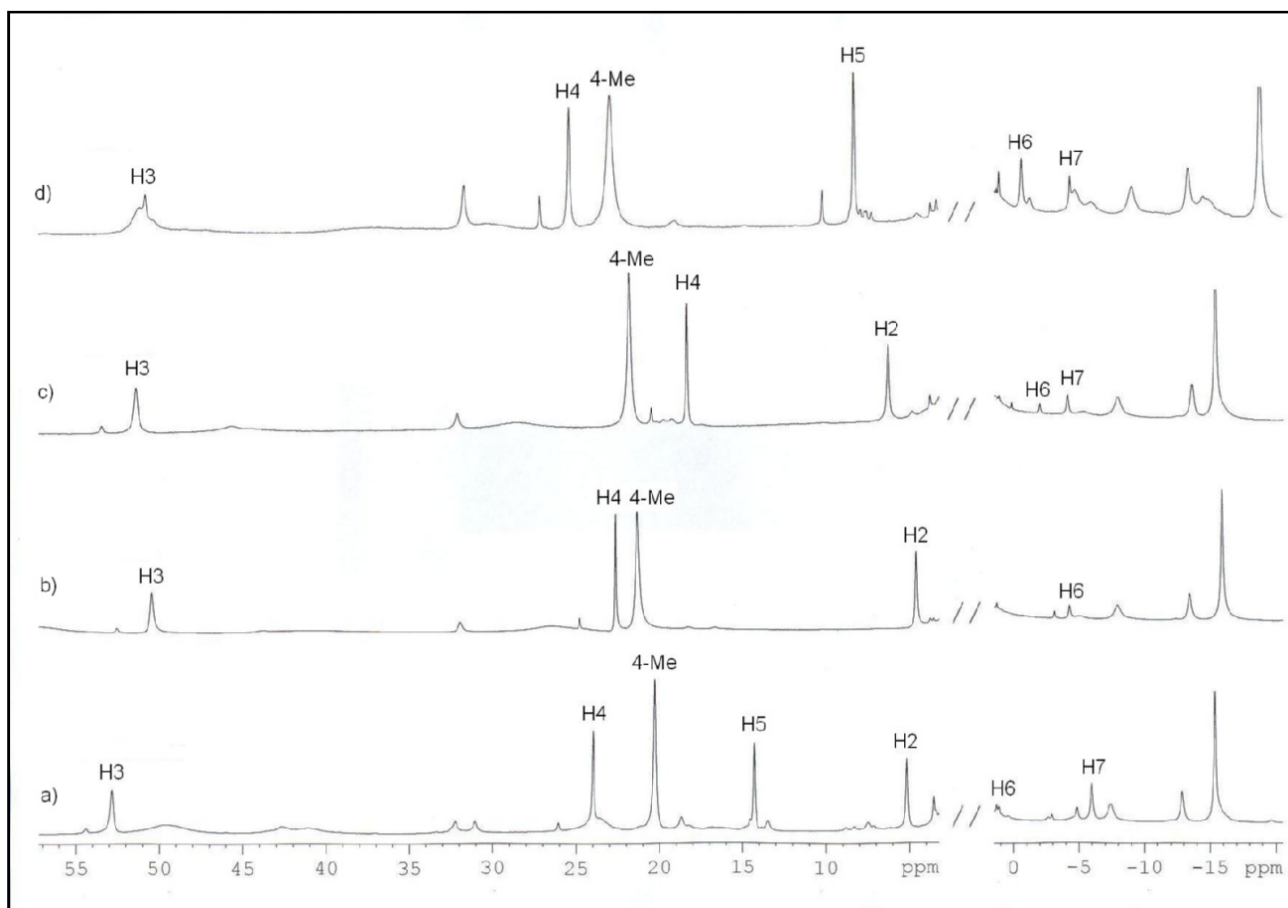


Figura 2.5. Espectros de ^1H NMR (en acetona- d_6 a temperatura ambiente) de **3** (a), **4** (b), **8** (c) y **7** (d). Se muestra sólo la región relevante para las asignaciones de las señales de los ligandos quinolinato.

Además, podemos ver señales cruzadas entre las resonancias a 14.5, 1.2 y -6.2 ppm; estas señales se asignan a los protones H₅, H₆ y H₇, respectivamente. Todas estas asignaciones están de acuerdo con los espectros $\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$ COSY de los complejos **8** y **12**. La alternancia de los desplazamientos de los protones fenilo es característica cuando el desplazamiento de contacto π es el dominante, por lo tanto los electrones desapareados pueden polarizar la densidad de espín neta en los orbitales d_{π} .¹⁷

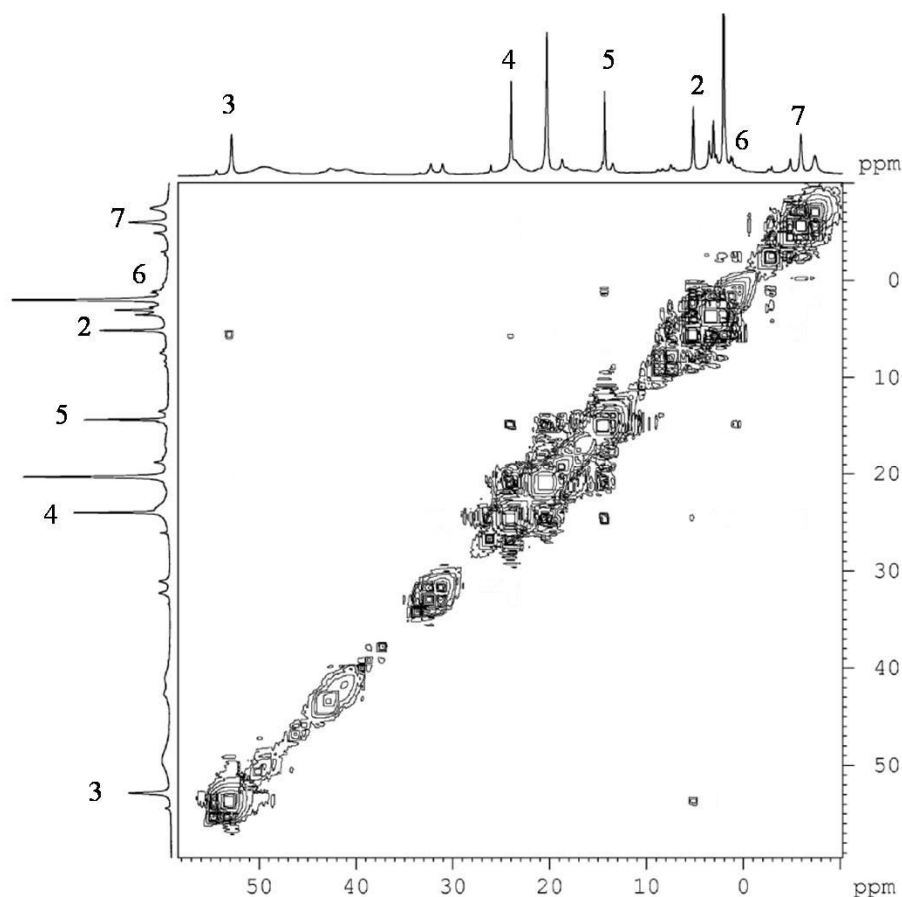


Figura 2.6. Espectro $\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$ COSY del complejo **3** a 200 MHz a 21 °C en disolución de acetona- d_6 , registrado con un tiempo de espera de 500 ms. Se muestra sólo la región relevante para las asignaciones de las señales de los ligandos quinolinolato.

Cristalografía de rayos X

Para confirmar las identidades estructurales de los complejos de níquel(II) con ligandos quinolinato descritos, intentamos obtener monocristales de dichos complejos mediante difusión de éter en disoluciones saturadas en acetona. Aunque todos los complejos podrían ser cristalizados por este método, sólo se obtuvieron monocristales

adecuados para difracción de rayos X de **7**, **10** y **13**. En las figuras 2.7.-2.9. se muestran las estructuras de estos complejos, y en la tabla 2.5. aparecen las longitudes de enlace y los ángulos de las tres estructuras. Los datos acerca del proceso de medida, resolución y refinamiento se recogen en el *ANEXO D*.

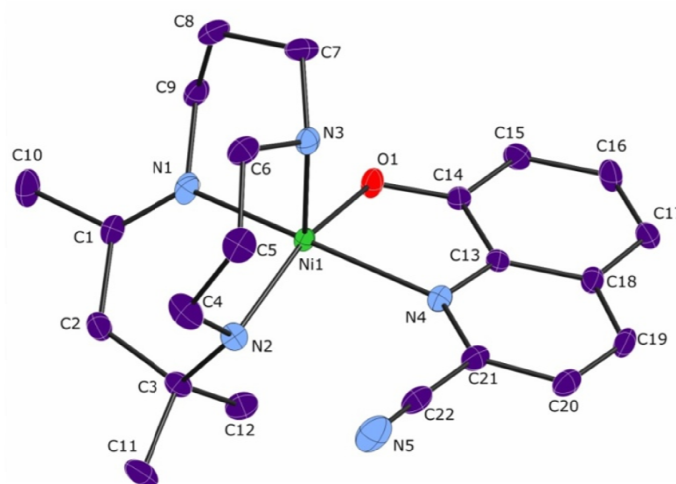


Figura 2.7. Representación del catión del complejo **7** (elipsoides al 50 % de probabilidad) cristalizado en acetona/éter. Los hidrógenos de los carbonos del macrociclo y de la 2-CN-8-hidroxiquinolina se omiten por claridad.

En todos los complejos, el átomo de níquel presenta un entorno de coordinación con geometría de pirámide de base cuadrada moderadamente distorsionada; los valores del parámetro de Addison¹⁸ τ para estos complejos son 0.155, 0.240 y 0.025 para **7**, **10** y **13**, respectivamente. El plano basal está formado por los átomos O1 y N4 del grupo quinolinato y los átomos de nitrógeno N1 y N2 del macrociclo-N₃, mientras que la posición apical está ocupada por el átomo N3 del macrociclo-N₃. El átomo de Ni se encuentra a 0.279(1) (**7**), 0.354(2) (**10**) y 0.330(4) (**13**) Å sobre el plano basal que forman los átomos de los ligandos. Los ligandos macrocíclicos actúan como ligandos tridentados coordinados de forma facial. Los valores de las longitudes de enlace Ni-N están dentro del intervalo 2.026-2.092 Å, y son comparables con los de otros complejos pentacoordinados de níquel(II) que contienen los macrociclos-N₃.¹¹

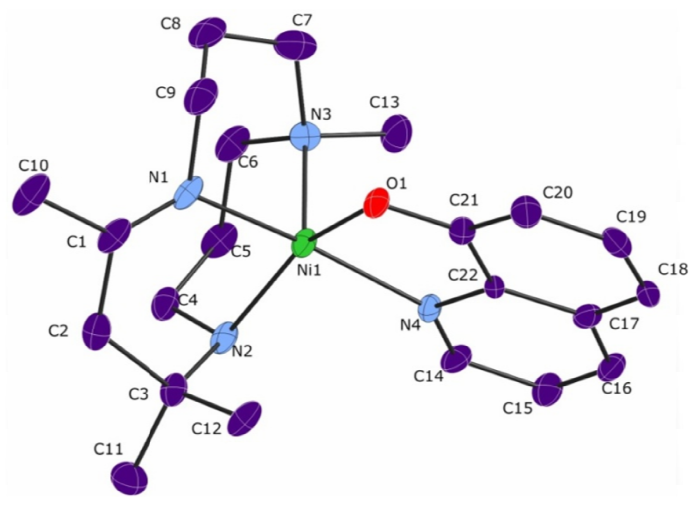


Figura 2.8. Representación del catión del complejo **10** (elipsoides al 50 % de probabilidad) cristalizado en acetona/éter. Los hidrógenos de los carbonos del macrociclo y de la 8-hidroxiquinolina se omiten por claridad.

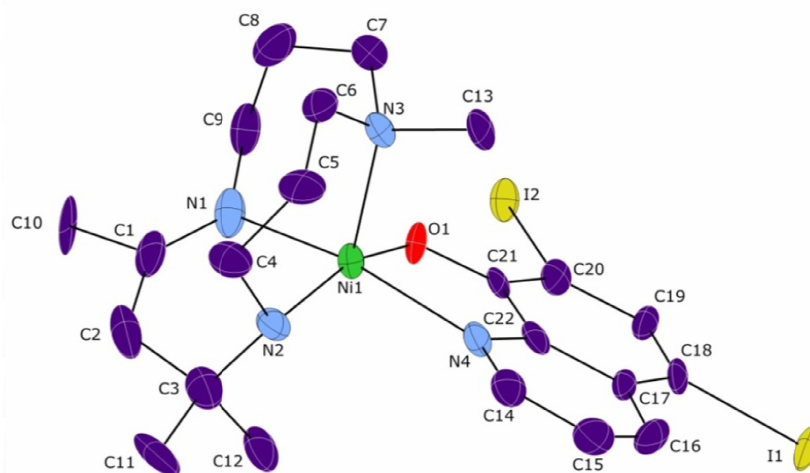


Figura 2.9. Representación del catión del complejo **13** (elipsoides al 50 % de probabilidad) cristalizado en acetona/éter. Los hidrógenos de los carbonos del macrociclo y de la 5,7-I₂-8-hidroxiquinolina se omiten por claridad

Tabla 2.5. Longitudes de enlace [Å] y ángulos [°] para los complejos **7**, **10** y **13**

	7	10	13
Ni(1)-O(1)	1.963(2)	1.976(3)	1.996(7)
Ni(1)-N(3)	2.026(2)	2.086(4)	2.092(8)
Ni(1)-N(2)	2.035(2)	2.059(4)	2.045(8)
Ni(1)-N(1)	2.050(2)	2.046(4)	2.051(8)
Ni(1)-N(4)	2.215(2)	2.106(4)	2.133(7)
O(1)-Ni(1)-N(3)	101.40(9)	107.80(15)	99.1(3)
O(1)-Ni(1)-N(2)	157.93(8)	151.79(15)	159.4(3)
N(3)-Ni(1)-N(2)	100.66(9)	100.40(16)	101.4(3)
O(1)-Ni(1)-N(1)	90.07(8)	88.92(14)	88.1(3)
N(3)-Ni(1)-N(1)	90.64(9)	91.94(16)	92.8(3)
N(2)-Ni(1)-N(1)	90.36(9)	89.42(16)	90.4(3)
O(1)-Ni(1)-N(4)	79.82(8)	81.41(13)	79.5(3)
N(3)-Ni(1)-N(4)	98.87(8)	100.35(15)	103.4(3)
N(2)-Ni(1)-N(4)	96.11(9)	94.46(15)	96.2(3)
N(1)-Ni(1)-N(4)	167.27(8)	166.20(15)	160.9(3)

El anillo de seis miembros del que forman parte N1 y N3 muestra una conformación de *silla* (C, *chair*) para $\sigma = 10$.¹⁹ Esta es la conformación más frecuente en los complejos que contienen estos macrociclos.²⁰ En todos los casos, el anillo que incluye a los átomos N2 y N3 presenta una conformación distorsionada, que se aproxima bastante a la conformación de *sobre* (E, *envelope*), con una desviación de los ángulos de torsión con respecto a esta de 14°, 17° y 16° para **7**, **10** y **13**, respectivamente (tabla 2.6.).

Las distancias de enlace Ni-O_q son similares unas a otras (entre 1.963(2) y 1.996(7) Å), y son comparables con las de otros complejos de níquel-quinolinato con geometría octaédrica caracterizados cristalográficamente.²¹ El ángulo de mordedura del anión quinolinato tiene un valor de 81.41(13), 79.82(8) y 79.50(3) para **10**, **7** y **13**,

respectivamente. Los ángulos diedros entre el plano basal y el plano del anión quinolinato son 7.44(18) (**7**), 13.28(30) (**10**), 11.98(56)° (**13**).

Tabla 2.6. Distorsión con respecto a la conformación ideal de los anillos de seis miembros de los complejos **7**, **10** y **13**.

	7		10		13	
Anillos de seis miembros	Conformación	Deformación	Conf.	Def.	Conf.	Def.
Ni1 N1 C9 C8 C7 N3	1.0000 C	4°	1.0000 C	8°	1.0000 C	7°
Ni1 N2 C4 C5 C6 N3	0.9478 E	14°	0.9617 E	17°	0.9375 E	16°
	0.0522 HC		0.0383 HC		0.0625 HC	
Ni1 N1 C1 C2 C3 N2	0.8337 HC	8°	0.7348 HC	9°	0.8827 HC	11°
	0.1653 E		0.2650 E		0.1173 E	
	0.0010 SB		0.0002 SB			

Espectroscopia de absorción

Para la determinación de las propiedades fotofísicas de estos compuestos, se han registrado los espectros de absorción UV-Vis y de luminiscencia en disoluciones diluidas de acetona o cloroformo a temperatura ambiente. Las bandas de los espectros de absorción de todos los complejos estudiados se encuentran en la tabla 2.7.

En estos espectros es característica la presencia de dos bandas muy intensas en la región UV-Vis cercano y una banda entre 642-570 nm (en las disoluciones de acetona $\sim 10^{-3}$ M) con menor coeficiente de extinción ($130\text{-}30\text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Esta última se puede asignar a la transición centrada en el metal MC permitida por spin, basándonos en sus valores de λ_{max} y de absorptividad molar, los cuales están de acuerdo con un entorno pentacoordinado alrededor del níquel(II).^{17,21} En la región de mayor energía, entre 270 y 420 nm, aparecen picos de absorción significativamente más intensos, con coeficientes de extinción entre 1000 y $24500\text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Tabla 2.7. Datos de absorción electrónica de los complejos $[\text{Ni}(\text{mcN}_3)(\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3\text{-8-hq})](\text{PF}_6)$ (**3-16**), en CHCl_3 a temperatura ambiente.

Complejo	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$ ($\epsilon / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
3	246 (19244), 263 (18304), 340 (1875), 400 (1552), 580 ^a (63)
4	274 (20157), 348 (1707), 425 (1913), 579 ^a (83)
5	272 (26509), 350 (3612), 427 (3898), 570 ^a (89)
6	282 (19545), 355 (2257), 434 (2473), 570 ^a (107)
7	258 (20987), 288 (19355), 361 (1342), 492 (1067), 634 ^a (46)
8	262 (25591), 436 (6411), 578 ^a (53)
9	274 (23659), 349 (2073), 455 (2083), 601 ^a (131)
10	246 (15508), 266 (22118), 341 (976), 414 (1504), 587 ^a (90)
11	273 (24490), 350 (2544), 425 (2830), 592 ^a (88)
12	272 (28294), 351 (3427), 427 (3861), 593 ^a (91)
13	281 (22262), 354 (1770), 432 (1896), 590 ^a (119)
14	260 (19403), 286 (10866), 368 (1386), 492 (804), 642 ^a (37)
15	268 (24423), 348 (7923), 437 (22837), 590 ^a (59)
16	260 (4355), 455 (1432), 606 ^a (44)

^aObservada en las disoluciones de acetona $\sim 10^{-3}$ M.

En general, los espectros de absorción de los complejos con ligandos quinolinato se caracterizan por dos absorciones intraligando IL, de acuerdo con la notación de Vogler.²² La banda que aparece a menor longitud de onda se asigna a la transición $\pi-\pi^*$ del sistema aromático del ligando quinolinato. La que aparece a mayor longitud de onda se atribuye a una transición intraligando IL asociada con una transferencia de carga CT desde los pares de electrones solitarios del fenolato (dador) a los orbitales π^* de la piridina (aceptor). La energía de esta transferencia de carga intraligando ILCT depende del metal, de su estado de oxidación, de los ligandos presentes en la molécula y de la polaridad del disolvente. Para los complejos $[\text{Ni}(\text{mcN}_3)(\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3\text{-8-hq})](\text{PF}_6)$ (**3-16**), es razonable asignar las absorciones a menor longitud de onda, entre 340-360 nm, a la transición $\pi-\pi^*$ y la absorción a mayor longitud de onda, entre 400-460 nm, a la transición ILCT.

De acuerdo con la asignación ILCT, las bandas de menor intensidad sufren solvatochromismo negativo, desplazamiento a mayor longitud de onda al disminuir la polaridad del disolvente. Estas bandas cubren una parte considerable del espectro, por lo que es difícil identificar absorciones de otro origen en esta región. En concreto, las absorciones MC y CT podrían estar ocultas bajo las bandas IL de los quinolinatos.²³

Los cianoderivados (**7**, **14**) y nitroderivados (**8**, **15**) muestran, en general, las mismas características espectroscópicas; los correspondientes grupos funcionales dan lugar a bandas de absorción adicionales. Mientras que en **7** y **14** se puede observar un desplazamiento de la absorción hacia mayores longitudes de onda, **8** y **15** muestran bandas de absorción más intensas a 436 y 437 nm, respectivamente.

Cálculos DFT y TD-DFT

En vista de los resultados obtenidos con la cristalografía de rayos X y la espectroscopia de absorción, se realizaron cálculos de DFT y Time Dependent DFT en fase gas en un medio de acetona de un sistema modelo de la parte catiónica del complejo $[(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)\text{Ni}(\text{N},\text{O-8-hq})][\text{PF}_6]$ **10**. Con estos cálculos hemos estudiado las propiedades fotofísicas de los complejos de níquel(II) pentacoordinado que contienen como ligandos la 8-hidroxiquinolina (o derivados) y un macrociclo.

Primero se optimizó el sistema modelo $[(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)\text{Ni}(\text{N},\text{O-8-hq})]^+$ a nivel de la teoría RI-DFT. (figura 2.10.).

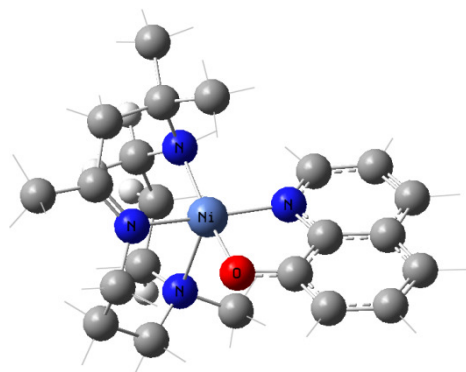


Figura 2.10. Sistema modelo $[(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)\text{Ni}(\text{N},\text{O-8-hq})]^+$ optimizado a nivel de la teoría RI-DFT.

Las distancias y ángulos optimizados vienen recogidos en la tabla 2.8., junto con los datos experimentales de difracción de rayos X para su comparación. Los resultados muestran una buena concordancia entre los parámetros estructurales teóricos y experimentales utilizando este nivel de la teoría. Las distancias de enlace Ni-O y Ni-N calculadas en fase gas son, en general, ligeramente más cortas que las experimentales, con excepción de la quinta posición de coordinación Ni-N que es ligeramente más larga que la experimental. Por tanto, hemos utilizado este sistema modelo optimizado para los siguientes cálculos de DFT y TD-DFT en disolución.

Tabla 2.8. Parámetros teóricos y experimentales seleccionados para el complejo [(Me₄-mcN₃)Ni(N,O-8-hq)]⁺ **10**. (Distancias en Å y ángulos en grados).

Parámetro	Estructura difracción rayos X	Estructura optimizada RIDFT
Ni-O	1.963	1.982
Ni-N	2.050-2.215	1.933-2.490
O-Ni-N	101.4, 157.9, 90.1, 79.8	93.7, 167.6, 88.3, 84.9
N-Ni-N	100.7, 90.6, 90.4, 98.9, 96.1, 167.3	98.6, 90.0, 90.4, 99.9, 94.2, 168.3

Los niveles de energía y los orbitales moleculares para el modelo [(Me₄-mcN₃)Ni(N,O-8-hq)]⁺ se han calculado a nivel DFT-B3LYP en acetona. La energía y composición de algunos de los orbitales HOMO (HOMO-11 a HOMO) y LUMO (LUMO+3 a LUMO) se muestran en la figura 2.11., donde se observa el carácter de los orbitales que están implicados en las transiciones singlete de menor energía, calculado mediante TD-DFT.

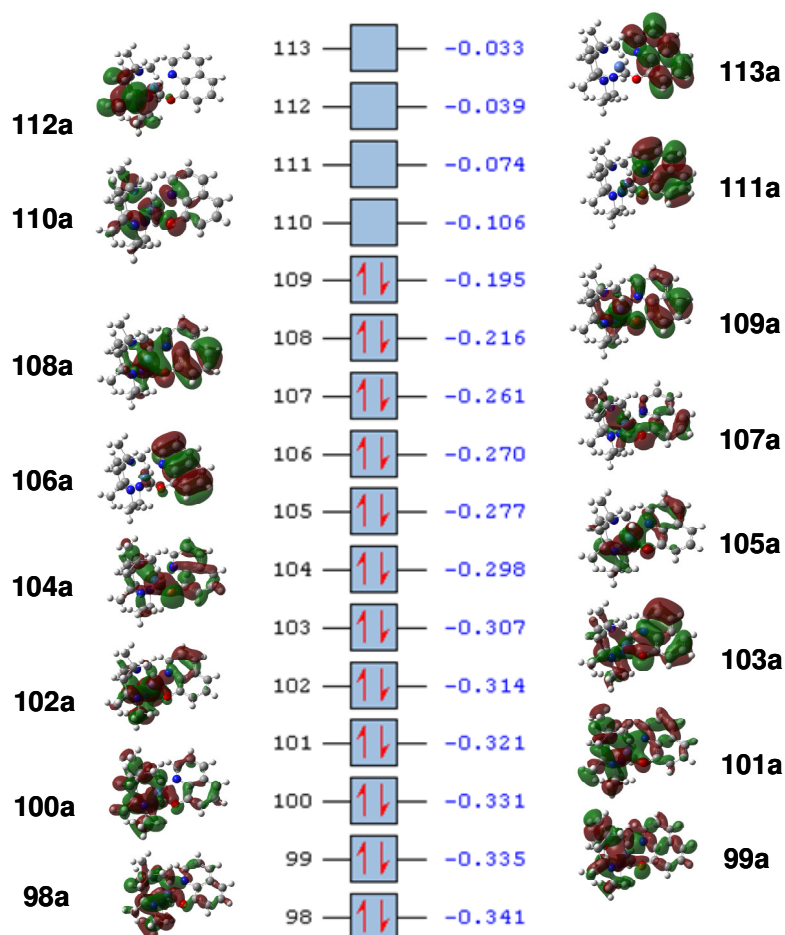


Diagrama de Orbitales Moleculares calculados mediante DFT y TD-DFT para el complejo **10** en acetona (PCM).

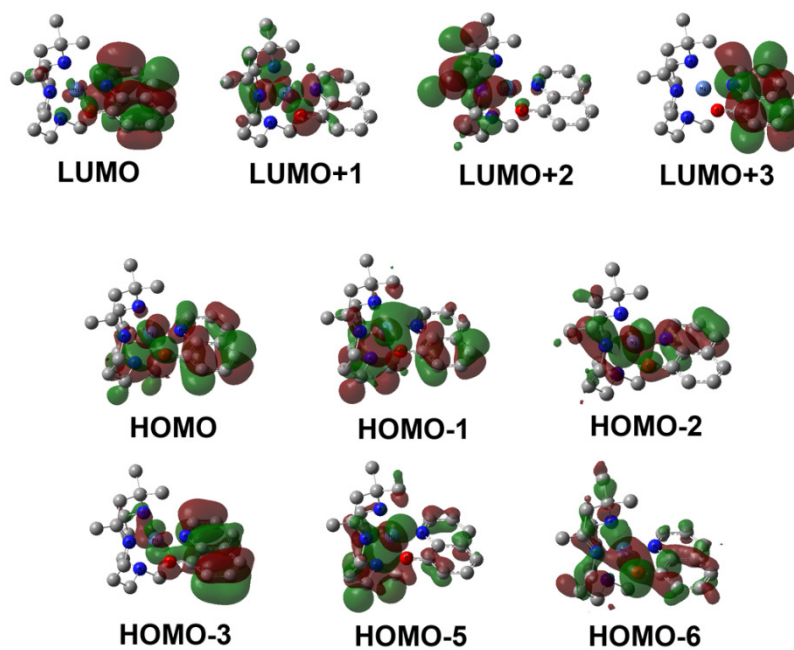


Figura 2.11. Orbitales HOMO y LUMO más importantes para el modelo $[(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)\text{Ni}(\text{N},\text{O}-8\text{-hq})]^+$.

En un primer análisis cualitativo, la forma de los orbitales frontera es bastante diferente. Por lo tanto, mientras que los orbitales LUMO y LUMO+3 están localizados en los ligandos quinolinolato, LUMO+1 es un orbital centrado en el metal y LUMO+2 se encuentra situado en el ligando macrocíclico mcN₃. En el caso de los orbitales ocupados, el orbital HOMO está localizado en el ligando quinolinolato con una pequeña contribución del centro metálico. Los orbitales de HOMO-1 a HOMO-11 se encuentran en los ligandos, en los metales, o pueden ser incluso orbitales mixtos. Los primeros singletes excitados se obtuvieron al nivel TD-DFT, en la tabla 2.9 se recogen las excitaciones teóricas más importantes junto con las contribuciones de orbital y la fuerza de su oscilador.

Tabla 2.9. Excitaciones singlete más importantes del complejo [(Me₄-mcN₃)Ni(*N,O*-8-hq)]⁺ **10** calculadas con TD-DFT.

Excitación	$\lambda_{\text{exp}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{calc}}/\text{nm}$ (osc. str.)	Contribuciones
A	587 (90)	569 (0.0016)	HOMO-2 → LUMO+1
B	414 (1504)	468 (0.0736)	HOMO → LUMO
		422 (0.0105)	HOMO-1 → LUMO
C	341 (976)	324 (0.0291)	HOMO → LUMO+3
			HOMO-3 → LUMO
D	266 (22118)	262 (0.1783)	HOMO-5 → LUMO
	246 (15508)	249 (0.2325)	HOMO-3 → LUMO
		246 (0.1381)	HOMO-2 → LUMO+2
			HOMO-6 → LUMO+1

En la figura 2.12. se muestran los espectros de absorción (experimental y teórico) para su comparación.

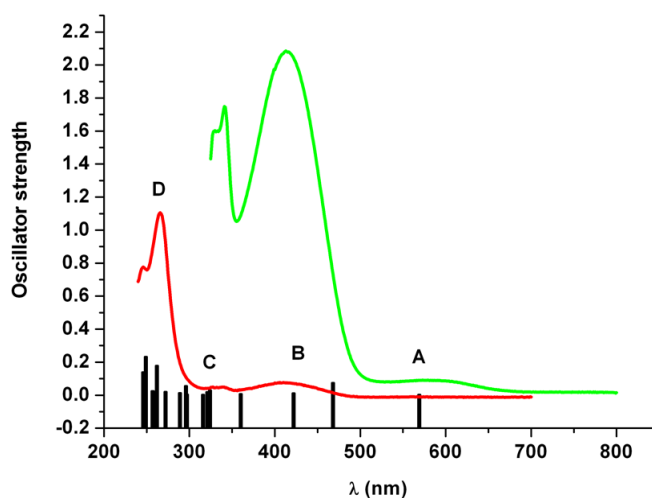


Figura 2.12. Espectros de absorción teórico (barras negras) y experimentales del complejo **10** en CHCl₃ 5x10⁻⁴ M (línea roja) y en acetona 10⁻³ M (línea verde).

Como puede observarse, la predicción de TD-DFT para el espectro de absorción coincide con los resultados experimentales y se puede dividir en cuatro zonas energéticas diferentes (A-D). A partir de los cálculos teóricos se puede proponer una asignación similar a la que se ha hecho en el apartado de *Espectroscopia de Absorción*.

La Zona A corresponde a las absorciones de baja energía y experimentalmente proponemos que corresponde a una transición centrada en el metal MC permitida por el espín, basándonos en la longitud de onda de absorción y en las absorptividades molares. Este hecho está de acuerdo con la absorción teórica a 569 nm del oscilador de menor fuerza (experimental 587 nm). Esta absorción de baja energía implica una transición entre el orbital ocupado HOMO-2 y el orbital vacío LUMO+1, ambos tienen una alta contribución del metal, de acuerdo con las propuestas experimentales.

Al ir hacia mayores energías encontramos un segundo tipo de excitación (Zona B) atribuido a transiciones IL asociadas con una transferencia de carga del grupo fenolato (dador) a los orbitales π^* de la piridina (aceptor) (ILCT). En el caso del complejo **10** la absorción experimental se observa a 414 nm y los cálculos de TD-DFT predicen dos transiciones a 469 y 422 nm, que están de acuerdo con esta asignación. Las excitaciones teóricas a 469 y 422 nm parten de los orbitales HOMO y HOMO-1, respectivamente, y llegan al orbital LUMO. Ambos orbitales HOMO y HOMO-1 están localizados principalmente en el anillo fenolato del ligando quinolinato con contribución del metal, mientras que el orbital LUMO se encuentra en el ligando quinolinato pero con una elevada contribución del anillo de piridina, lo cual está de acuerdo con una transición ILCT.

A mayor energía nos encontramos un tercer tipo de excitación que corresponde a transiciones $\pi-\pi^*$ del sistema aromático del ligando quinolinato. Esta absorción aparece experimentalmente a 341 nm para el complejo **10** y a partir de los cálculos de TD-DFT se identifica una transición teórica del oscilador de fuerza media a 324 nm (Zona C). Los orbitales asociados con esta excitación teórica son los orbitales ocupados HOMO y HOMO-3 y los orbitales vacíos LUMO y LUMO+3. Todos ellos están centrados principalmente en el ligando quinolinato, con una pequeña contribución del metal en HOMO y HOMO-3. Esta asignación también apoya los hechos experimentales.

Las bandas de mayor energía y mayores absorptividades se encuentran experimentalmente a 266 y 246 nm. Se pueden relacionar con las excitaciones teóricas del oscilador de mayor fuerza a 262, 249 y 246 nm. Los orbitales de los que parten estas transiciones son HOMO-2, HOMO-3, HOMO-5 y HOMO-6, y los orbitales a los que llegan son LUMO, LUMO+1 y LUMO+2. Todos los orbitales implicados presentan un carácter mixto que implica tanto al centro metálico como a los ligandos. Esta situación podría dar lugar a transiciones de transferencia de carga entre ellos, como se propuso experimentalmente.

Finalmente, las transiciones teóricas que se observan a 468 y 422 nm podrían ser las responsables del comportamiento luminiscente del complejo **10**, tal y como se ha propuesto experimentalmente. Por tanto, una transferencia de carga intraligando (ILCT) de los orbitales HOMO y HOMO-1 al orbital LUMO podría ser el origen de la emisión observada para el complejo **10**. Es importante mencionar que la luminiscencia en complejos de metales de transición depende de la accesibilidad del estado excitado centrado en el metal a través de la población de los orbitales d vacíos, ya que este hecho abre canales eficientes para la desactivación no radiativa.

Sin embargo, en este caso, la absorción d-d de baja energía es casi residual en las disoluciones de cloroformo y la energía de la emisión luminiscente del complejo **10** (530 nm) está próxima a la de la transición d-d (587 nm). Como se ha mencionado anteriormente, esta emisión a baja energía se puede relacionar con una transición ILCT en el ligando quinolinolato cuyo rendimiento cuántico estaría afectado por la presencia de un estado excitado d-d centrado en el metal pero, quizá, no lo suficiente como para estar completamente desactivado. Esta tendencia se ha observado también en las transiciones $\pi-\pi^*$ e ILCT en los complejos de níquel(II) con hidroxibenzotriazoles.¹⁹

Espectros de emisión y excitación

Como se puede observar en la figura 2.13. y en la tabla 2.10., se han obtenido emisiones a diferentes longitudes de onda con estos compuestos luminiscentes.

Normalmente, la luminiscencia de los complejos con ligandos quinolinato se origina a partir del estado ILCT del quinolinato.^{24,25} En disolución, los complejos **3-7** y **10-14** emiten a temperatura ambiente en el rango 520-548 nm y presentan bandas no estructuradas, con espectros de excitación similares a sus correspondientes espectros de absorción. Los valores de los rendimientos cuánticos van de 0.11 a 1.63 %. Excitando las muestras en un rango de longitudes de onda $\lambda_{\text{max}} = 394\text{-}470$ nm, se observan espectros de emisión desplazados al rojo sobre 520-548 nm, con valores del desplazamiento de Stokes dentro del rango $\Delta_{\text{St}} = 38\text{-}126$ nm.

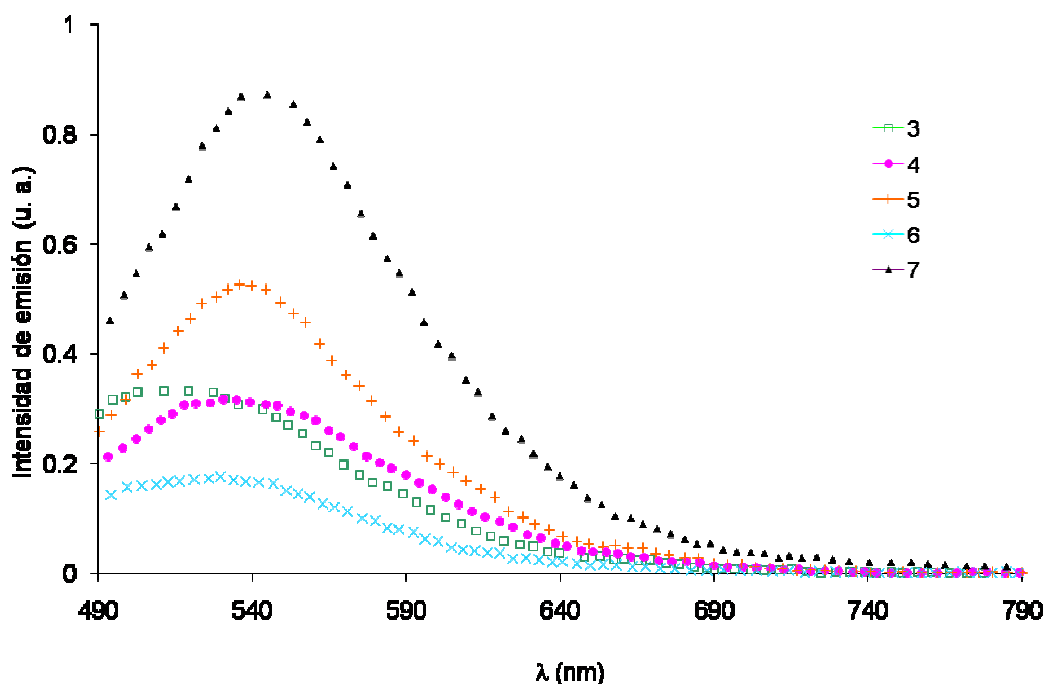


Figura 2.13. Espectros de emisión (CHCl_3 , 295 K) de los compuestos **3-7** en unidades arbitrarias.

Es importante mencionar que los complejos **7** y **14** (2-ciano derivados) muestran los valores más bajos en el desplazamiento de Stokes y los rendimientos cuánticos más elevados. Los espectros de emisión de **3-7** (figura 2.13.) son muy similares, en todos los casos la emisión podría ser debida a los estados localizados en el ligando quinolinato

que están perturbados por el metal. Las energías de emisión son virtualmente independientes del ligando macrocíclico-N₃, pero dependen del ligando quinolinato.

A partir de los datos obtenidos podemos concluir que los sustituyentes 5,7-dihaluos producen una pequeña variación de las longitudes de onda de emisión y los rendimientos cuánticos comparado con los derivados no sustituidos **3** y **10**. Sin embargo, en el caso de los 2-ciano derivados **7** y **14**, tanto la intensidad luminiscente como el rendimiento cuántico aumentan con respecto a **3** y **10**, mientras que los derivados con sustituyentes 5,7-dimetil y 5-nitro no son luminiscentes en disolución a temperatura ambiente.

Tabla 2.10. Propiedades luminiscentes de los complejos [Ni(mcN₃)(R¹,R²,R³-8-hq)](PF₆) (**3-16**)^a.

Complejo	$\lambda_{\text{max}}(\text{exc})/\text{nm}$	$\lambda_{\text{max}}(\text{em})/\text{nm}$	$\Phi(\%)$	$\Delta_{\text{st}}/\text{nm}$
3	394	520	0.22	120
4	418	535	0.24	110
5	418	536	0.45	109
6	425	530	0.12	96
7	440	545	1.63	53
8	430	--	--	--
9	440	--	--	--
10	413	530	0.18	126
11	421	548	0.21	123
12	420	536	0.36	109
13	426	530	0.11	98
14	470	530	1.29	38
15	430	--	--	--
16	448	--	--	--

^a A temperatura ambiente en disoluciones de CHCl₃ desaireadas. Rendimientos cuánticos determinados con respecto a [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ en H₂O, $\Phi = 2.8\%$.

Por lo tanto, los efectos observados en estos complejos en función de los sustituyentes directamente unidos al ligando quinolinato pueden ser debidos a los efectos inductivos y a la resonancia. Las características espectrales específicas de un complejo dado dependen del tipo de sustitución del quinolinato, la cual modifica el ángulo diedro formado entre el plano basal de la pirámide de base cuadrada y el plano del ligando quinolinato y, por tanto, afecta al grado de deslocalización π del orbital aceptor. El hecho de que el complejo **7** tenga un ángulo diedro pequeño favorece la obtención de un rendimiento cuántico tan alto, el mayor de esta serie de compuestos.

II.3. Bibliografía

- ¹ C.W. Tang, S.A. Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, *51*, 913.
- ² J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns, A.B. Homes, *Nature*, **1990**, *347*, 539.
- ³ E.A.M. Geary, L.J. Yellowlees, L.A. Jack, I.D.H. Oswald, S. Parsons, N. Hirata, J.R. Durrant, N. Robertson, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 242.
- ⁴ a) D.R. McMillin, J.J. Moore, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *229*, 113; b) P.K.M. Siu, D.L. Ma, C.M. Che, *Chem. Commun.* **2005**, 1025.
- ⁵ G.D. Cuny, K.D. Landgrebe, T.P. Smith, M.J. Fehr, J.W. Petrich, S. Carpenter, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **1999**, *9*, 237.
- ⁶ M.A. Palacios, Z. Wang, V.A. Montes, G.V. Zyryanov, B.J. Hausch, K. Jursíková, P. Anzenbacher Jr., *Chem. Commun.*, **2007**, 3708.
- ⁷ (a) C.H. Chen, J.M. Shi, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *171*, 161; (b) V.A. Montes, G. Li, R. Pohl, J. Shinar, P. Anzenbacher, *Adv. Mater.*, **2004**, *16*, 2001; (c) S. Kappaun, S. Rentenberger, A. Pogantsch, E. Zojer, K. Mereiter, G. Trimmel, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 3539; (d) M. Ghedini, I. Aiello, M. La Deda, A. Grisolia, *Chem. Commun.*, **2003**, 2198; (e) N.M. Shavaleev, H. Adams, J. Best, R. Edge, S. Navaratnam, J.A. Weinstein, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 9410.
- ⁸ V.A. Montes, R. Pohl, J. Shinar, P. Anzenbacher, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 4523.
- ⁹ C. Yi, C.J. Yang, J. Liu, M. Xu, J.H. Wang, Q.Y. Cao, X.C. Ga, *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, *360*, 3493
- ¹⁰ (a) Y.W. Shi, M.M. Shi, J.C. Huang, H.Z. Chen, M. Wang, X.D. Liu, *Chem. Commun.*, **2006**, 1941. (b) J.T. Warren, W. Chen, D.H. Johnston, C. Turro, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 6187. (c) Y.M. Cheng, Y.S. Yeh, M.L. Ho, P.T. Chou, P.S. Chen, Y. Chi, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 4594. (d) S. Kappaun, S. Sax, S. Eder, K.C. Moller, K. Waich, F. Niedermair, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 1209. (e) D. Donges, J.K. Nagle, H. Yersin, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 3040. (f) M. Shirakawa, N. Fujita, T. Tani, K. Kaneko, S. Shinkai, *Chem. Commun.*, **2005**, 4149. (g) L.S. Sapochak, F.E. Benincasa, R.S. Schofield, J.L. Baker, K.K.C. Riccio, D. Fogarty, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 6119.
- ¹¹ (a) M.D. Santana, G. Garcia, J. Perez, E. Molins, G. Lopez, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 5701; (b) M.D. Santana, G. Garcia, C.M. Navarro, A.A. Lozano, J. Perez, L. Garcia, *Polyhedron*, **2002**, *21*, 1935; (c) M.D. Santana, G. Garcia, A.A. Lozano, G. Lopez, J. Tudela, J. Perez, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 1738; (d) M. D. Santana, A. A. Lozano, G. Garcia, G. Lopez and J. Perez, *Dalton Trans.*, **2005**, 104; (e) J. Ruiz, M.D. Santana, A. Lozano, C. Vicente, G. Garcia, G. Lopez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 3049; (f) A.A. Lozano, M. Saez, J. Perez, L. Garcia, L. Lezama, T. Rojo, G. Lopez, G. Garcia, M.D. Santana, *Dalton Trans.*, **2006**, 3906.
- ¹² (a) J.W.L. Martin, J.H. Johnston, N.F. Curtis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1978**, 68; (b) A. Escuer, R. Vicente, J. Ribas, *Polyhedron*, **1992**, *11*, 453.
- ¹³ J.E. Sarneski, C.N. Reilley, *Inorg. Chem.*, **1974**, *13*, 977.

- ¹⁴ A. Deimarck, *Inorg. Chim. Acta*, **1989**, 166, 151.
- ¹⁵ H.G. Jang, M.P. Hendrich, L. Que Jr., *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 911.
- ¹⁶ M.D. Santana, G. Garcia, J. Perez, E. Molins, G. Lopez, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 5701.
- ¹⁷ I. Bertini, C. Luchinat, G. Parigi, *Solution NMR of Paramagnetic Molecules-Applications to Metallobiomolecules and Models*, Elsevier Science B.V., The Netherlands, **2001**, pp. 29.
- ¹⁸ A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J.V. Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349.
- ¹⁹ M. Kessler, J. Pérez, M.C. Bueso, L. García, E. Pérez, J.L. Serrano, R. Carrascosa, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **2007**, 63, 869.
- ²⁰ J. Pérez, L. García, A.G. Orpen, M.D. Santana, P. Saez, G. García, *New J. Chem.*, **2002**, 26, 726.
- ²¹ H. Zhong, X.R. Zeng, Y.Q. Liu, Q.Y. Luo, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct.*, **2006**, 63, 187.
- ²² H. Kunkely, A. Vogler, *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, 376, 226.
- ²³ Z.Q. Zhang, R.D. Huang, L.J. Dong, Y.Q. Xu, L.Q. Yu, Z.W. Jiao, C.W. Hu, *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 362, 3056.
- ²⁴ H. Kunkely, A. Vogler, *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 362, 196.
- ²⁵ A. Strasser, A. Vogler, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 2345.

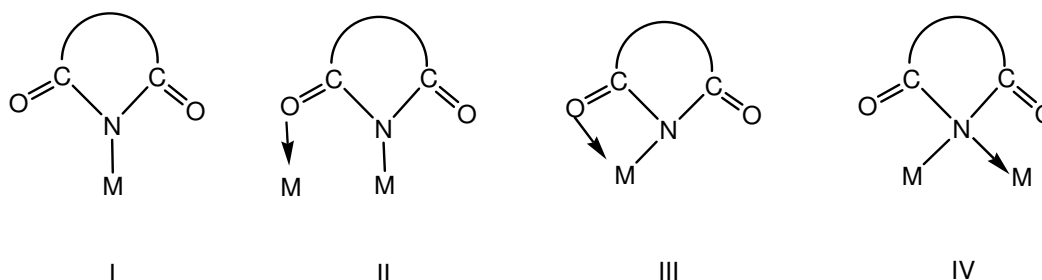
CAPÍTULO III

*Imidato complejos. Estudio de sus
propiedades ópticas. Influencia del
modo de coordinación*

III.1. Introducción

Las imidas son ligandos orgánicos muy importantes debido a sus múltiples aplicaciones en síntesis orgánica para la producción de plásticos, fungicidas, pigmentos y medicamentos.¹ Además, los complejos que forman con metales de transición tienen mucho interés en diversos campos de la química: catálisis, luminiscencia, química médica y magnetismo.²

Los ligandos imidato, como la succinimida, la ftalimida, la maleimida o derivados desprotonados, imparten unas determinadas propiedades a los centros metálicos^{2,3} en función del modo de coordinación que presenten: monodentado (N-coordinado) (esquema 3.1., I) o bidentado (N,O o N,N) (esquema 3.1., II-IV).



Esquema 3.1. Posibles modos de coordinación de los ligandos imidato con los centros metálicos.

La hemilabilidad asociada a la coordinación del átomo de oxígeno puede ofrecer una estabilización adicional en los intermedios catalíticos.⁴ Las reacciones de acoplamiento cruzado de Stille y Suzuki-Miyaura son buenos ejemplos de las aplicaciones catalíticas de complejos de Pd(II) neutros y aniónicos con ligandos imidato.^{5,6} Zargarian y colaboradores han estudiado la estabilidad/labilidad de los enlaces Ni-N en función de distintos sustituyentes en complejos de níquel con ligandos imidato N-dadores unidos por un ligando indenilo.^{3b}

De forma similar, Fischer y colaboradores⁷ han preparado complejos $\text{Cp}^{\text{N}}\text{NiL}$ (L: maleimidato y ftalimidato) que exhiben una disposición espacial plana entorno al átomo de nitrógeno, la cual permite una deslocalización eficiente del par de electrones solitarios de dicho átomo. Recientemente, se ha publicado la preparación de un complejo de Ni(II) octaédrico con ftalimida que contiene, además, unidades de etilendiamina.¹ En cualquier caso, la bibliografía relativa a la síntesis, aislamiento y

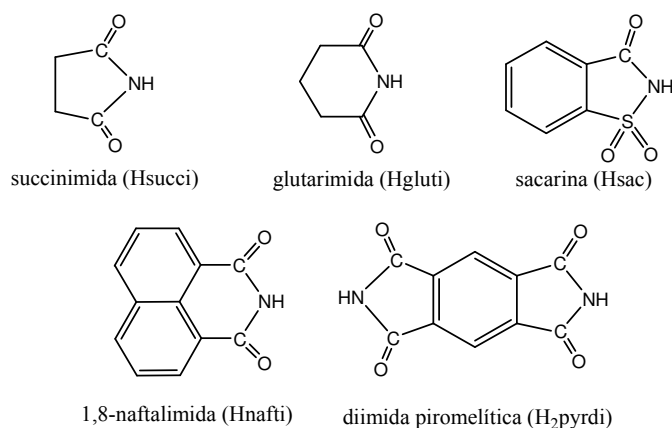
estructura de imidato complejos de níquel es muy limitada para poder entender las relaciones entre la identidad de los ligandos y la reactividad de los complejos.

En este capítulo, se describe la síntesis de imidato complejos de níquel(II) que contienen ligandos macrocíclicos como ligandos auxiliares. Así como la determinación estructural de estas especies tanto en estado sólido como en disolución. Además, nos centraremos en el estudio del efecto de los sustituyentes del imidato y su modo de coordinación en los espectros de absorción electrónica y de emisión luminiscente de los complejos (N_3 -macrociclo)(imidato)níquel(II). Estas especies exhiben luminiscencia en la región azul procedente de un estado excitado mixto: transferencia de carga metal ligando (MLCT) y centrado en el ligando (LC), y estas propiedades pueden ser en muchos casos útiles para realizar predicciones estructurales en estado sólido de complejos cuya estructura cristalina no ha podido ser determinada.

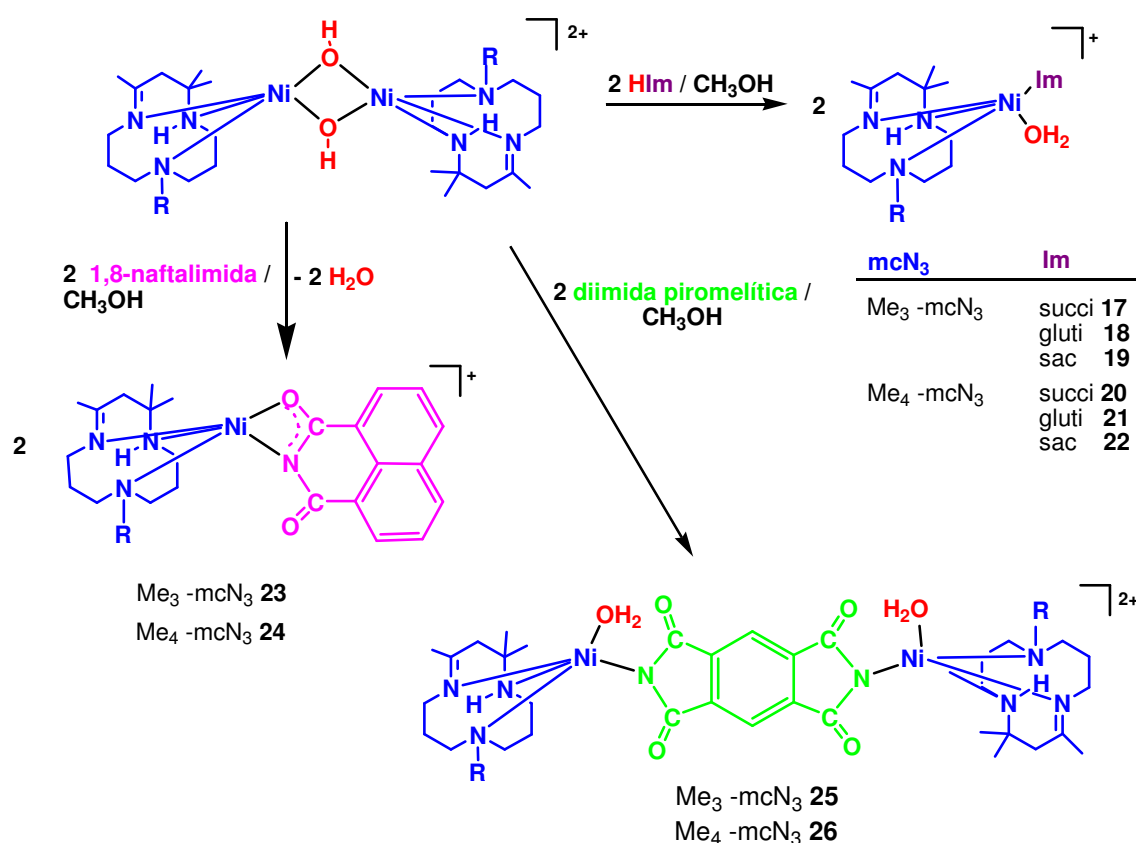
III.2. Preparación y caracterización de los nuevos imidato complejos

III.2.1. Método de síntesis

Los nuevos imidato complejos de níquel(II) (**17-26**) se han sintetizado mediante reacciones ácido-base entre $[Ni(mcN_3)(\mu-OH)]_2(PF_6)_2$ ⁸ y la correspondiente imida (esquema 3.2.): succinimida, glutarimida, sacarina, 1,8-naftalimida y diimida piromelítica. La reacción tiene lugar en una disolución en metanol a reflujo, con la concomitante formación de agua, tal y como se muestra en el esquema 3.3. La desprotonación del grupo -NH de la imida generan los correspondientes aniones imidato, que dan lugar a los nuevos complejos mononucleares (**17-24**) y dinucleares (**25** y **26**).



Esquema 3.2. Imidas empleadas en la preparación de los nuevos complejos.



Complejo		Imida (Im)
R = H	R = Me	
17	20	succinimida
18	21	glutarimida
19	22	sacarina
23	24	1,8-naftalimida
25	26	diimida piromelítica

Esquema 3.3. Reactividad general de los hidroxocomplejos de níquel frente a imidas y relación de ligandos empleados en la preparación de los nuevos complejos de níquel(II) pentacoordinado (17-26) con ligandos imidato.

Este método sintético ya se ha utilizado en otras ocasiones para la preparación de algunos complejos pentacoordinados de níquel(II)⁹. Las disoluciones azul-verdosas obtenidas se mantienen bajo reflujo durante dos horas para que transcurra la reacción. La numeración de los complejos preparados se recoge en el esquema 3.3. y los detalles de la síntesis pueden consultarse en el *Capítulo Experimental*, páginas 217-219.

III.2.2. Caracterización de los nuevos complejos

Los nuevos complejos de níquel(II) pentacoordinado conteniendo aniones imidato **17-26** se han caracterizado por las técnicas usuales y los resultados se presentan a continuación.

Análisis elemental y espectrometría de masas ESI

En la tabla 3.1. se recogen los resultados del análisis elemental de C, H y N y espectrometría de masas ESI de los nuevos imidato complejos. Los datos analíticos experimentales presentan buena concordancia con los valores calculados a pesar del elevado porcentaje de flúor en las muestras.

Tabla 3.1. Datos analíticos y señales de masas ESI de los imidato complejos

Complejo	Análisis (%) ^a				LC-MS ^b	
	C	H	N	S	{M – (PF ₆)} ⁺	{M – 2(PF ₆)} ²⁺
17	35,7 (36,2)	5,6 (5,9)	10,3 (10,6)	-	367,1 (100)	-
18	37,7 (37,5)	6,2 (6,1)	10,4 (10,3)	-	381,0 (100)	-
19	36,3 (37,1)	4,8 (5,1)	8,6 (9,1)	5,8 (5,4)	450,9 (100)	-
20	36,9 (37,5)	5,9 (6,1)	10,4 (10,3)	-	381,0 (100)	-
21	38,2 (38,7)	6,2 (6,3)	9,9 (10,0)	-	395,0 (100)	-
22	37,3 (38,2)	5,1 (5,3)	8,6 (8,9)	5,8 (5,3)	464,9 (57)	-
23	45,5 (45,7)	5,3 (5,4)	9,2 (8,9)	-	465,1 (100)	-
24	46,8 (46,6)	5,1 (5,6)	8,7 (8,7)	-	479,1 (100)	-
25	37,4 (37,8)	5,2 (5,2)	10,1 (10,4)	-	896,8 (32)	750,9 (86)
26	38,8 (39,0)	5,3 (5,5)	10,0 (10,1)	-	926,8 (52)	779,0 (94)

^aLos valores calculados se muestran entre paréntesis.

^bAbundancia relativa (%) entre paréntesis.

En los espectros de masas de los imidato complejos **17-24** se observa, con una abundancia relativa del 100 %, el pico correspondiente al fragmento del catión molecular resultante de la pérdida de un anión hexafluorofosfato (figura 3.1.), excepto

en el complejo **22**, donde la abundancia relativa es del 57 %. Además, en todos los casos se observa otro pico con menor abundancia relativa que corresponde al fragmento formado por el macrociclo correspondiente unido al níquel [$m/z = 269$, para los complejos con el macrociclo $\text{Me}_3\text{-mcN}_3$ (**17-19**, **23** y **25**), y $m/z = 283$, para los complejos con $\text{Me}_4\text{-mcN}_3$ (**20-22**, **24** y **26**)].

En los espectros de los complejos **25** y **26** (complejos dinucleares) se observan dos picos, uno de mayor abundancia relativa que corresponde al fragmento del catión molecular dipositivo resultante de la pérdida de dos aniones hexafluorofosfato, y otro de menor abundancia relativa, correspondiente al fragmento del catión molecular resultante de la pérdida de un anión hexafluorofosfato (figura 3.1.).

Todos los complejos son estables al aire tanto en estado sólido como en disolución, y presentan una gama de colores que varían desde el verde turquesa al azul intenso.

A continuación se muestran dos ejemplos de espectros de masas ESI con la identificación del pico correspondiente al ion molecular. El resto de espectros se recogen en el *ANEXO A* de la presente memoria.

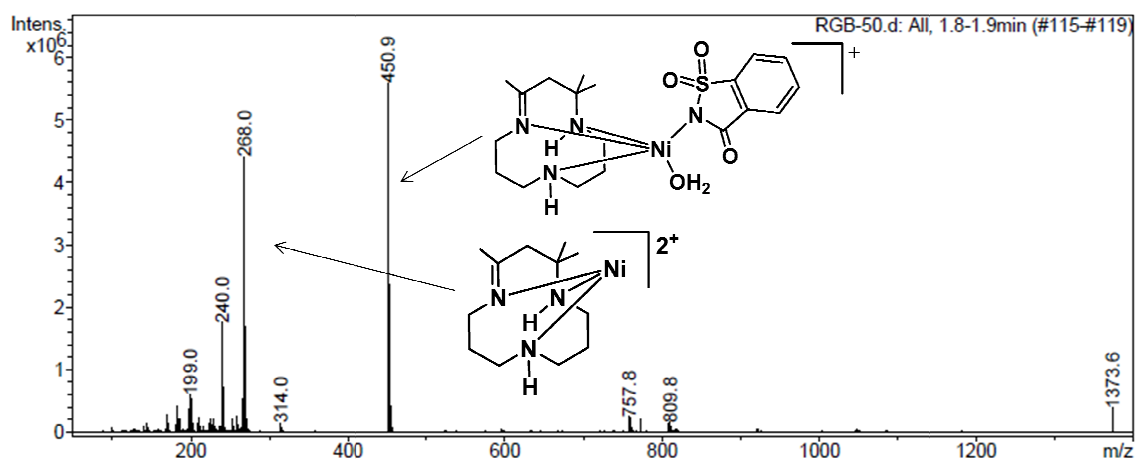


Figura 3.1.a. Espectro del compuesto **19** donde se observa el pico correspondiente al fragmento catiónico formado por el ligando sacarinato unido al $[(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)\text{Ni}]^{2+}$ a $m/z = 450.9$.

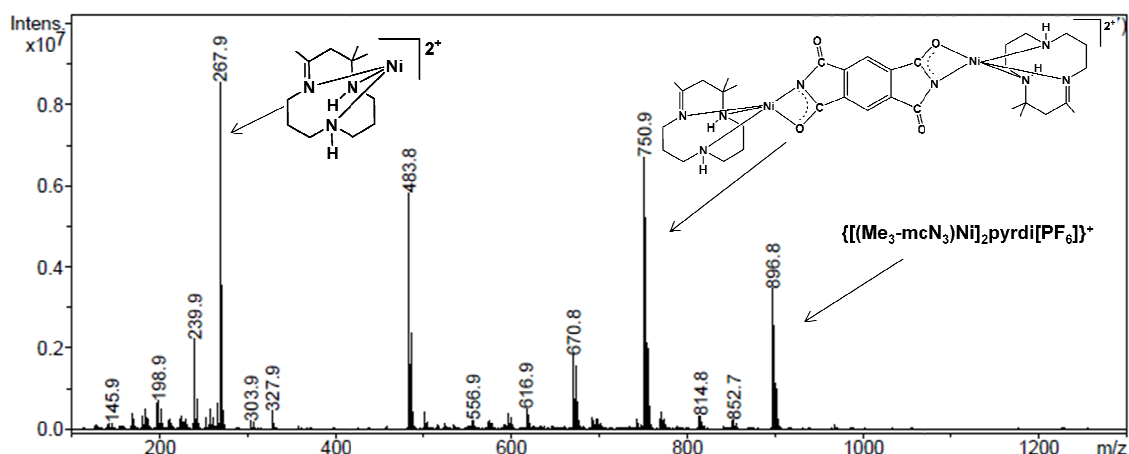


Figura 3.1.b. Espectro del compuesto **25** donde destacan dos señales: el fragmento monocatiónico, formado por el ligando diimidato piromelítico haciendo de puente entre dos unidades de $[(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)\text{Ni}]^{2+}$ con un anión hexafluorofosfato a $m/z = 896.8$; y el fragmento dicatiónico, en el que el complejo ha perdido los dos aniones $[\text{PF}_6]^-$, a $m/z = 750.9$.

Espectroscopia infrarroja

Las características de los espectros infrarrojos de los imidato complejos son similares a las de los hidroxiquinolinolato complejos descritos en el capítulo anterior. En todos ellos se observan las señales correspondientes a los macrociclos ($\text{Me}_3\text{-mcN}_3$) y ($\text{Me}_4\text{-mcN}_3$), así como las correspondientes al anión hexafluorofosfato (ver apartado II.2.2., página 49).

Los espectros de IR también muestran la presencia de los ligandos imidato, ya que se observan en ellos bandas en la región $1725\text{-}1540\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a la vibración de tensión del grupo carbonilo $\nu(\text{C=O})$.^{1,3b,7} La banda ancha que aparece a $\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ se asigna a la vibración de tensión $\nu(\text{OH})$ de la molécula de agua presente en los complejos **17-22**, **25** y **26**. Los compuestos **23** y **24** no muestran bandas O-H. Los espectros de IR de los sacarinato complejos **19** y **22** presentan bandas intensas a 1280 y 1299 cm^{-1} debido a las vibraciones de tensión asimétricas $\nu_{\text{asim}}(\text{SO}_2)$, mientras que las vibraciones simétricas $\nu_{\text{sim}}(\text{SO}_2)$ generan bandas muy intensas a 1151 y 1156 cm^{-1} , en los complejos **19** y **22**, respectivamente.¹⁰ Además, la frecuencia de vibración del grupo carbonilo del ligando sacarinato O-coordinado en el complejo **22** se desplaza hacia

menores frecuencias unos 40 cm^{-1} , comparada con la del complejo **19**, donde el ligando sacarinato está coordinado por el átomo de nitrógeno, lo que indica la coordinación del grupo carbonilo del sacarinato en **22**.¹¹ Las señales más significativas de los espectros de infrarrojo de los imidato complejos se recogen en la siguiente tabla y los espectros de todas las especies pueden consultarse en el *ANEXO B* de la presente memoria.

Tabla 3.2. Datos de IR^a (cm^{-1}) de los imidato complejos.

Macrociclos		Ligandos imidato			
Complejo	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C-N})$	Otras señales destacadas
17	3287, 3160	1661	1714, 1583,	839	3604
18	3287, 3256	1662	1634, 1553	839	3603
19	3288, 3152	1651	1667, 1583	837	3603, 1280, 1151, 1111, 956
20	3352	1660	1718, 1689, 1575	842	3604
21	3208	1659	1721, 1543	839	3602
22	3254	1655	1611, 1572	842	3603, 1299, 1156, 1122, 950
23	3301, 3181	1655	1632, 1584, 1547	841	
24	3184	1660	1635, 1586, 1556	843	
25	3353, 3262	1631	1720, 1631	842	3604
26	3344	1616	1719, 1616	843	3604

^aDispersión en Nújol.

Se han publicado complejos con diferentes modos de coordinación del ligando sacarinato con piridina¹² o 2-piridilmetanol¹² como ligandos auxiliares. En los complejos **17-22**, **25** y **26**, donde los espectros de infrarrojo confirman la presencia de una molécula de agua coordinada al átomo de níquel, los ligandos imidato deben actuar como ligandos monodentados. Estos modos de coordinación se han comprobado experimentalmente para los complejos **19** y **22**, de los cuales se han obtenido monocristales adecuados para la determinación estructural por rayos-X.

A continuación se presenta, a modo de ejemplo, el espectro infrarrojo del complejo **22** de níquel(II) pentacoordinado con el ligando sacarinato.

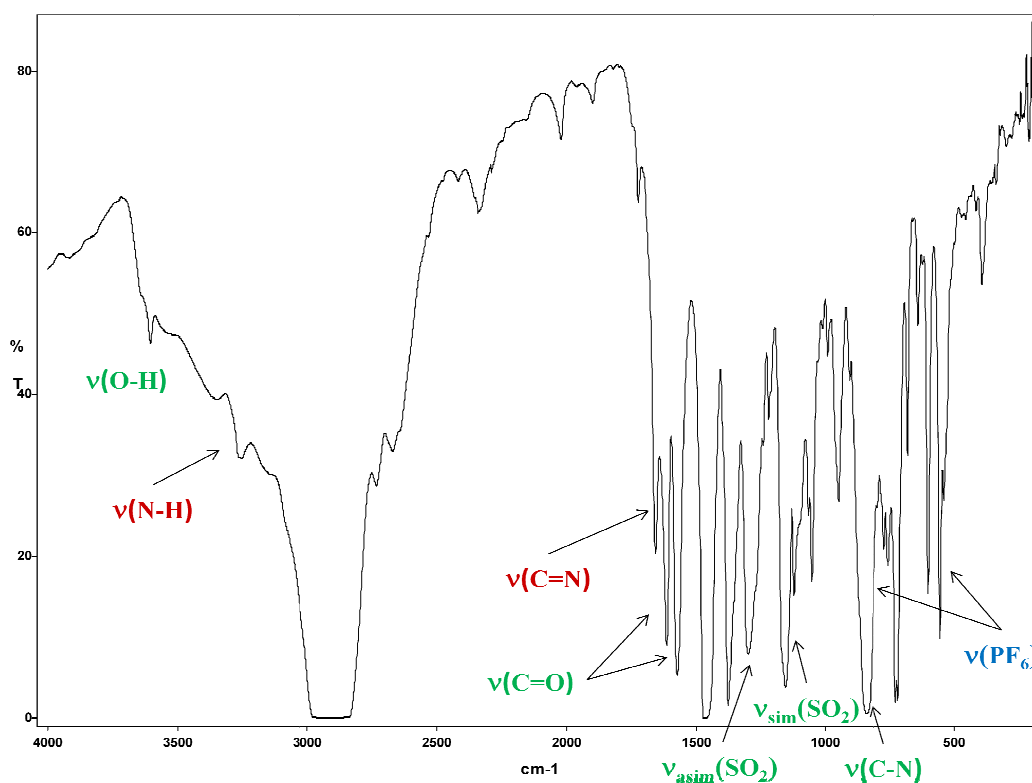


Figura 3.2. Espectro infrarrojo del complejo **22**.

Resonancia magnética nuclear

Los datos de RMN ^1H , a temperatura ambiente, para los nuevos compuestos, en disolución de acetona- d_6 o acetonitrilo- d_3 , se presentan en las tablas 3.3. y 3.4. y los espectros de todos los compuestos pueden consultarse en el *ANEXO C*. Empleando la nomenclatura utilizada para diferenciar los distintos tipos de protones en los ligandos macrocíclicos descrita en el esquema 2.2., las señales de protón presentan desplazamientos que oscilan entre 335 ppm (campo bajo) y -39 ppm (campo alto).

Las ocho señales debidas a los protones α -metilénicos aparecen desplazadas a campo bajo, mientras que las seis señales de los protones β -metilénicos se desplazan a campo alto, en ambos casos con respecto a sus posiciones diamagnéticas. Esto es debido a un mecanismo de polarización de spin,¹³ tal y como se comentó en el capítulo anterior.

Los espectros de RMN ^1H de los complejos presentan señales anchas relativamente bien resueltas. Como se puede ver en las figuras 3.3. y 3.4. para **19** y **24** en acetonitrilo- d_3 y acetona- d_6 , respectivamente, los espectros de RMN ^1H muestran el patrón de las resonancias observado, previamente, para ligandos mcN_3 que ha sido asignado en base a estudios anteriores de complejos N_3 -macrociclo.¹⁴

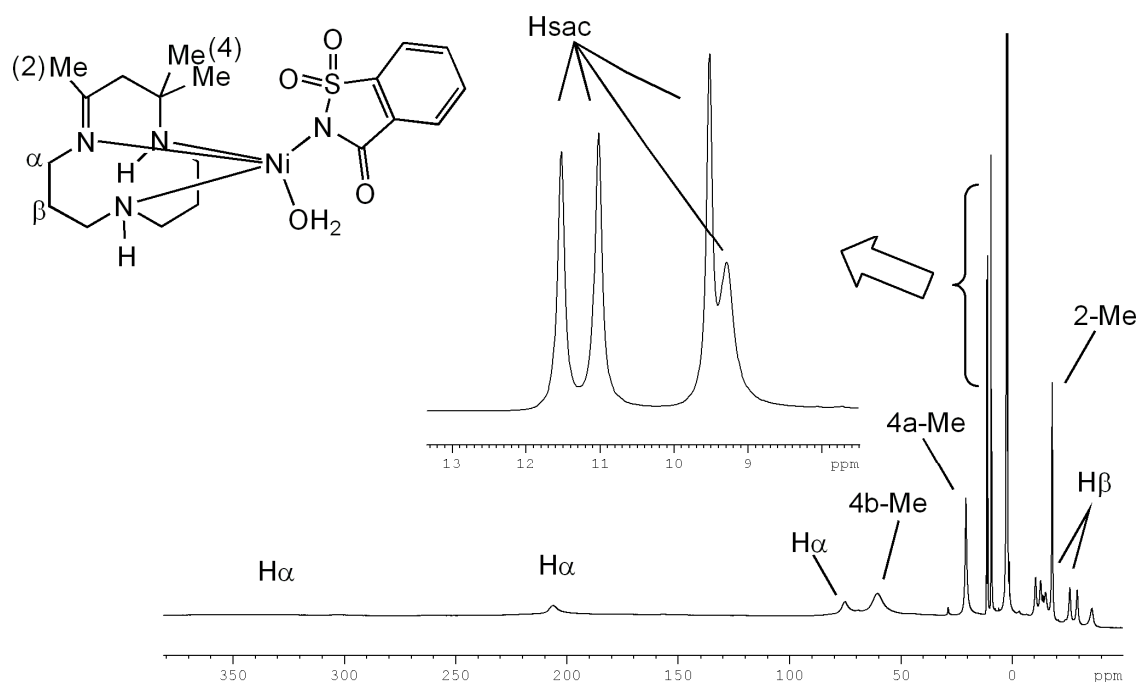


Figura 3.3. Espectro de RMN ^1H de **19**, en acetonitrilo- d_3 a temperatura ambiente.

La asignación de las señales que corresponden a los hidrógenos de los metilos se ha hecho en función de su intensidad relativa. De esta forma, observamos que:

- La señal correspondiente al 4-Me(a) aparece a desplazamientos entre 61 y 52 ppm, para los complejos con $[\text{Me}_3\text{-mcN}_3]$ y entre 69 y 55 ppm para complejos con $[\text{Me}_4\text{-mcN}_3]$.
- La del 4-Me(b) entre 22.5 y 19 ppm para complejos con $[\text{Me}_3\text{-mcN}_3]$ y entre 24.5 y 19 ppm para complejos con $[\text{Me}_4\text{-mcN}_3]$.
- La del 2-Me aparece a campo alto a desplazamientos entre -5.5 y -18 ppm para complejos con $[\text{Me}_3\text{-mcN}_3]$ y entre -8 y -18.5 ppm para complejos con $[\text{Me}_4\text{-mcN}_3]$. Para el macrociclo $[\text{Me}_4\text{-mcN}_3]$, además, se observa una señal a desplazamientos entre 140 y 119 ppm, que corresponde a los hidrógenos del 9-Me.

Todas las señales características de los macrociclos en los nuevos imidato complejos de níquel(II) aparecen recogidas en la tabla 3.3.

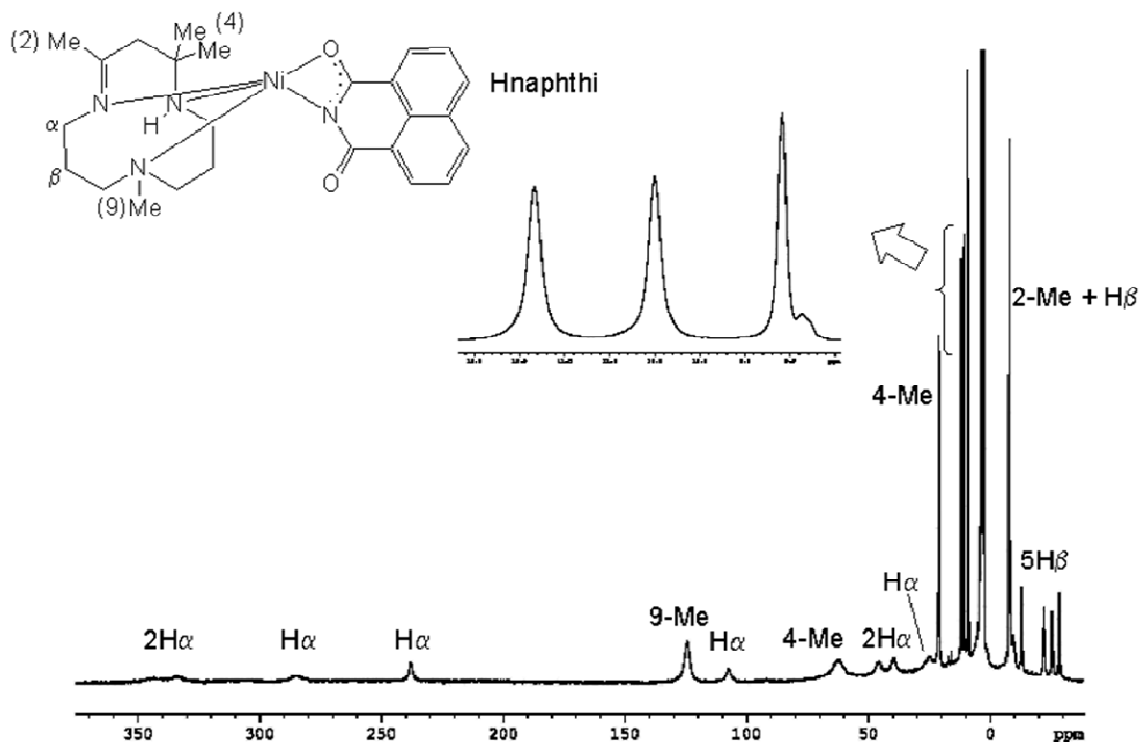


Figura 3.4. Espectro de RMN ^1H de **24**, en acetona- d_6 a temperatura ambiente.

La asignación de las señales correspondientes a los sustituyentes de los ligandos imidato de los nuevos complejos **17-26** se ha realizado en base a la intensidad relativa de las señales y asumiendo que estas resonancias deben estar menos desplazadas de sus posiciones diamagnéticas, ya que los sustituyentes están más alejados del centro paramagnético.

Como se observa en la tabla 3.4., las resonancias de los protones de los ligandos imidato aparecen en todos los casos desplazadas a campo bajo respecto de las posiciones diamagnéticas del ligando libre. Este hecho está de acuerdo con un mecanismo de deslocalización de densidad de spin vía σ que, además, es consistente con el estado fundamental de Ni(II) que dispone de dos electrones desapareados en orbitales de simetría σ ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}).⁹

Tabla 3.3. Señales de ^1H RMN características de los macrociclos en los imidato complejos.

Complejo	H_α	H_β	4-Me(a)	4-Me(b)	2-Me	9-Me
17	276.1, 269.0, 248.6, 190.9, 81.1, 36.0, 31.2, 27.0	-9.3(2), -15.0, -20.7, -27.0, -30.9	52.3	20.0	-13.4	-
18	141.7, 137.4, 75.6, 58.1, 26.3(2), 25.4, 23.3	-6.9, -10.1, -16.3, -21.9, -23.4, -27.6	-	19.8	-11.8	-
19	303.2, 262.5, 206.4, 157.2, 122.4, 75.3(2), 28.8	-10.5, -12.7, -14.9, -25.9, -29.2, -35.6	60.5	20.8	-17.9	-
20	305.2, 282.9(2), 229.6, 84.0, 73.7, 51.8, 41.3	-7.9, -10.1, -12.6, -27.1, -31.8, -34.9	68.7	23.2	-16.4	125.6
21	333.2, 331.1, 300.3, 277.5, 229.6, 105.8, 44.4, 39.6	-8.5, -10.1, -13.7, -22.6, -26.1, -28.9	59.6	24.3	-8.5	119.4
22	308.5, 268.4, 229.5, 200.6, 85.5(2), 36.2, 29.5	-9.6, -11.5, -13.1, -25.6, -31.6, -36.9	62.3	20.5	-18.5	139.3
23	350.1, 323.6, 240.4(2), 114.0, 49.3, 41.9, 34.2	-10.3, -11.7, -13.5, -17.6, -21.9, -28.9	59.1	19.4	-5.8	-
24	342.0, 332.9, 284.1, 237.2, 106.7, 45.1, 39.0, 24.4	-8.3, -9.8, -13.5, -22.6, -26.1, -28.9	61.8	20.6	-8.3	123.8
25	308.5, 267.7, 213.4, 193.1, 77.6, 46.1, 36.1, 28.3	-9.0, -12.9(2), -22.3, -26.6, -32.5	58.0	22.3	-14.7	-
26	260.6, 225.1, 203.2, 85.4, 81.6, 73.7, 32.7, 28.9	-7.0, -10.6, -13.1, -26.1, -29.0, -38.6(2)	55.8	19.6	-16.9	130.8

Tabla 3.4. Señales de ^1H RMN de los ligandos en los imidato complejos.

Complejo	H de los ligandos imidato
17	17.7 (-CH ₂ -, 4H), 4.3 (H ₂ O)
18	17.6 (-CH ₂ -, 4H), 2.9 (H ₂ O), -5.6 (-CH ₂ -, 2H)
19	11.5 (H-sac), 11.0 (H-sac), 9.5 (H-sac), 9.3 (H-sac), 2.5 (H ₂ O)
20	11.6 (-CH ₂ -, 4H), 4.4 (H ₂ O)
21	19.9 (-CH ₂ -, 4H), 2.3 (H ₂ O), -8.5 (-CH ₂ -, 2H)
22	10.3 (H-sac), 9.4 (H-sac, 2H), 8.5 (H-sac), 5.8 (H ₂ O)
23	11.1 (Ph, 2H), 10.1 (Ph, 2H), 8.6 (Ph, 2H)
24	11.5 (Ph, 2H), 10.1 (Ph, 2H), 8.7 (Ph, 2H)
25	12.7 (Ph, H), 10.8 (Ph, H), 6.8 (H ₂ O)
26	11.1 (Ph, H), 9.0 (Ph, H), 6.6 (H ₂ O)

En los espectros de **19** y **22** se observan cuatro resonancias correspondientes a los protones del grupo fenilo (figura 3.3.), mientras que en los espectros de los complejos **23** y **24** se pueden ver tres resonancias debidas a los seis protones equivalentes del ligando naftalimidato (figura 3.4.), y en los espectros de **25** y **26** aparecen dos resonancias que corresponden a los protones del ligando diimidato. En la figura 3.5. se muestra el espectro de RMN ^1H de **21**, donde se observan las resonancias de los protones metilénicos del glutarimidato.

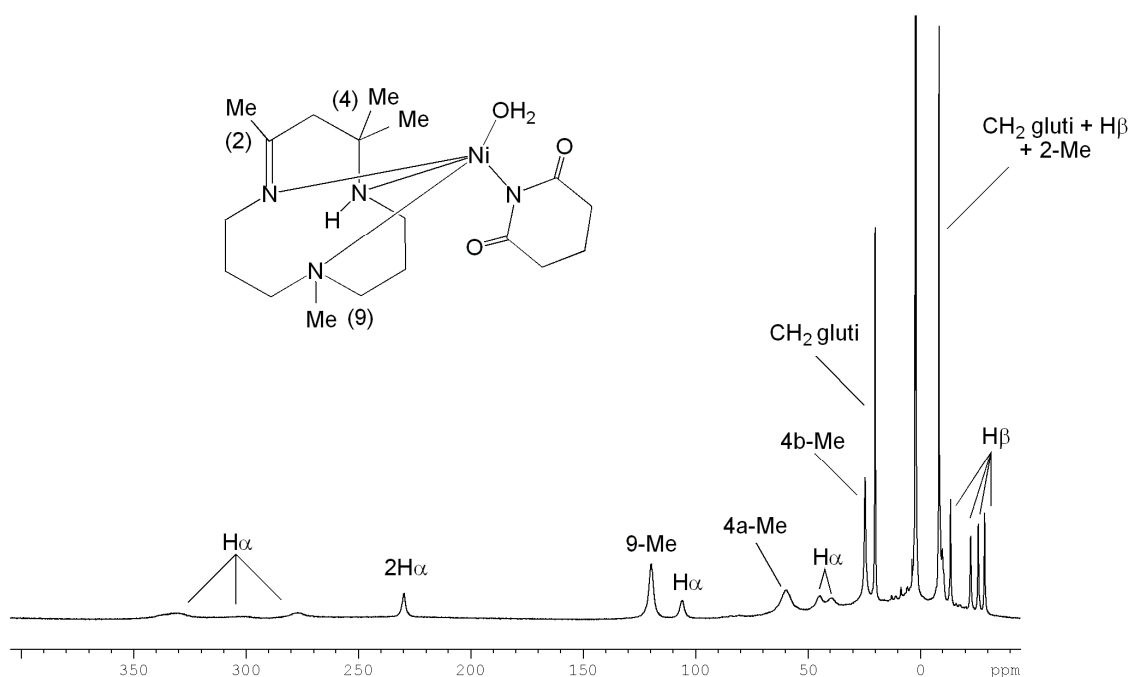


Figura 3.5. Espectro de RMN ^1H de **21**, en acetona- d_6 a temperatura ambiente.

Se han registrado también los espectros de RMN ^1H a diferentes temperaturas para el complejo **24**. En este estudio se observa que los protones de los grupos fenilo del ligando naftalimidato no son equivalentes a bajas temperaturas (temperatura de coalescencia 253 K, $\Delta\nu = 215$ Hz, $\Delta G^\ddagger = 11.6$ kcal mol $^{-1}$) (figura 3.6.). Esto implica la existencia de una rotación impedida del ligando naftalimidato alrededor del eje Ni-N. Además, un reflejo de este fenómeno se observa en la estructura en estado sólido de **24**, donde el resto naftalimidato actúa como ligando quelato, coordinado al átomo de níquel por los átomos de N y O.

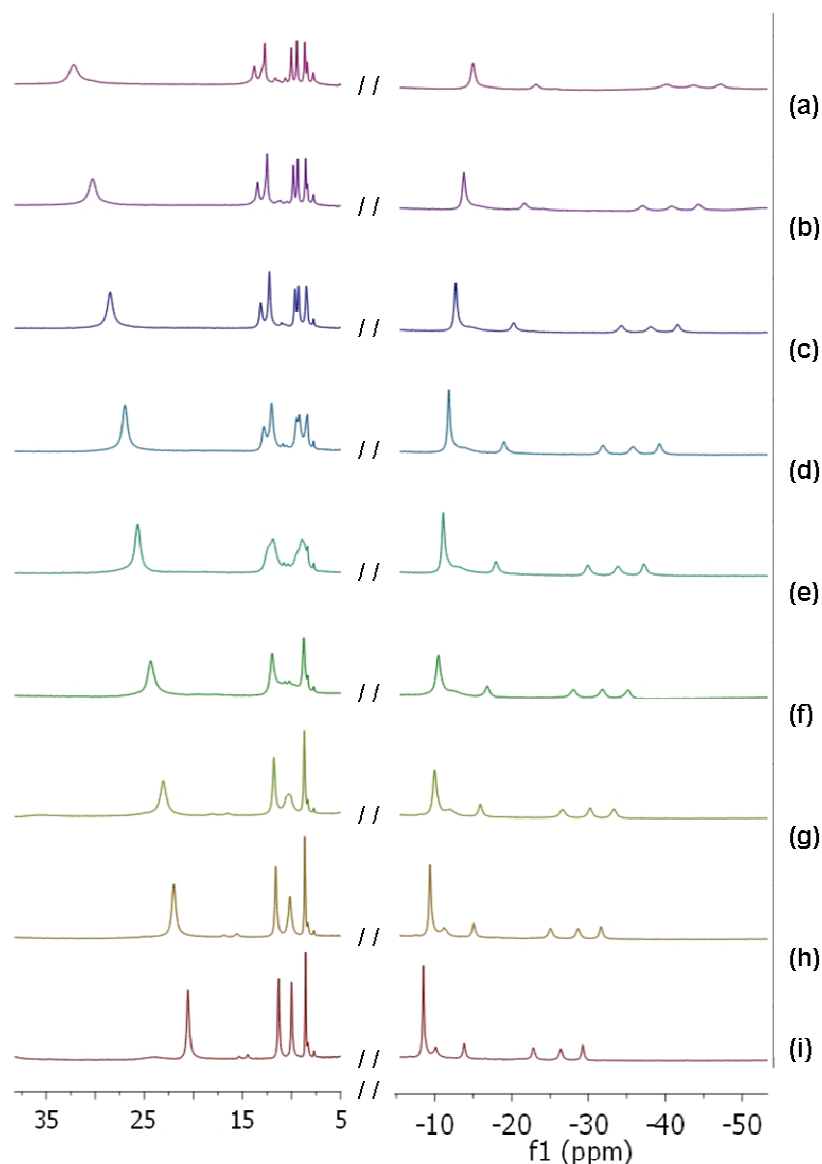


Figura 3.6. Espectros de RMN ^1H de **24** a diferentes temperaturas: (a) 213 K, (b) 223, (c) 233, (d) 243, (e) 253, (f) 263, (g) 273, (h) 283, (i) 298. Solo se muestra la región relevante para la asignación de las resonancias del naftalimidato.

Cristalografía de rayos-X

Para confirmar las identidades estructurales de los complejos de níquel(II) con los ligandos imidato, intentamos obtener monocristales de dichos complejos mediante difusión de éter en disoluciones saturadas en acetona o acetonitrilo. Aunque todos los complejos podrían ser cristalizados por este método, sólo se obtuvieron monocristales adecuados para difracción de rayos X de **19**, **22** y **24**. En la tabla 3.5. aparecen las

longitudes de enlace y los ángulos de las tres estructuras. Los datos acerca del proceso de medida, resolución y refinamiento se recogen en el *ANEXO D*.

El átomo de níquel en estas tres estructuras presenta una geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada. Los valores del parámetro de Addison¹⁵ τ son 0.41 para el complejo **19** y 0.05 para los complejos **22** y **24**. El entorno de coordinación del níquel en **19** está formado por un ligando macrocíclico, un sacarinato y una molécula de agua (figura 3.7.). Las distancias de enlace Ni-Nsac y Ni-Ow (Tabla 1) son más cortas que las distancias publicadas para complejos de níquel(II) octaédricos.^{11,16} En este complejo también se han encontrado puentes de hidrógeno, los cuales se pueden ver en la figura 3.8.

Tabla 3.5. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados para **19**, **22** y **24**.

	19	22	24
O(1)-Ni(1)	2.038(3)	2.046(2)	2.267(4)
Ni(1)-N(2)	2.030(3)	2.040(3)	2.031(5)
Ni(1)-N(3)	2.035(3)	2.056(3)	2.038(5)
Ni(1)-N(1)	2.059(3)	2.050(3)	1.981(5)
Ni(1)-N(4)	2.126(3)		1.993(5)
Ni(1)-O(2)		2.045(2)	
N(2)-Ni(1)-N(3)	101.83(13)	101.67(11)	103.18(19)
N(2)-Ni(1)-O(1)	148.69(13)	86.82(10)	155.76(17)
N(3)-Ni(1)-O(1)	109.47(13)	102.85(10)	94.88(17)
N(2)-Ni(1)-N(1)	90.75(13)	90.39(11)	93.67(19)
N(3)-Ni(1)-N(1)	91.15(14)	92.64(11)	95.70(2)
O(1)-Ni(1)-N(1)	89.35(13)	164.51(10)	100.58(17)
N(2)-Ni(1)-N(4)	95.16(13)		97.23(19)
N(3)-Ni(1)-N(4)	90.82(13)		106.09(19)
O(1)-Ni(1)-N(4)	83.90(13)		61.83(17)
N(1)-Ni(1)-N(4)	173.25(13)		152.6(2)
N(2)-Ni(1)-O(2)		161.45(10)	
O(2)-Ni(1)-O(1)		88.42(9)	
O(2)-Ni(1)-N(1)		89.42(10)	
O(2)-Ni(1)-N(3)		96.87(10)	

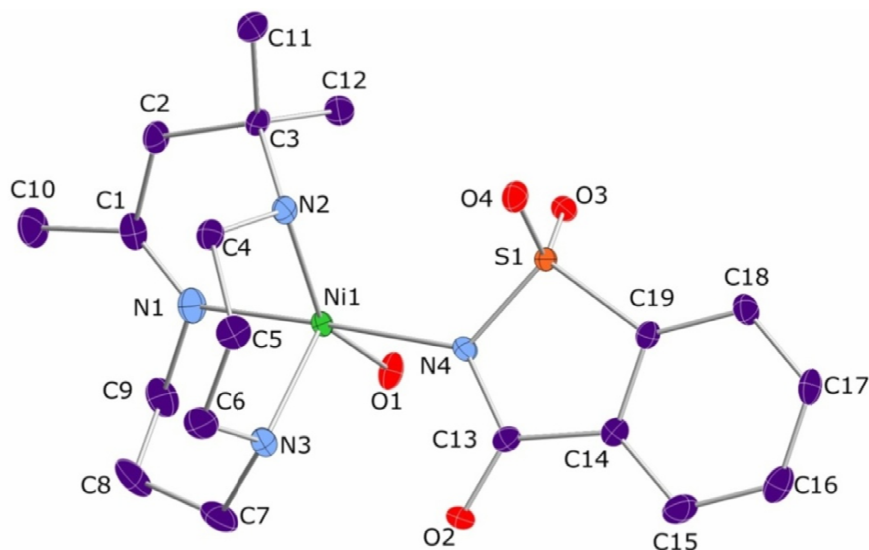


Figura 3.7. Representación del catión del complejo **19** (elipsoides al 50 % de probabilidad) cristalizado en acetonitrilo/éter. Los hidrógenos de los carbonos del macrociclo y del sacarinato se omiten por claridad.

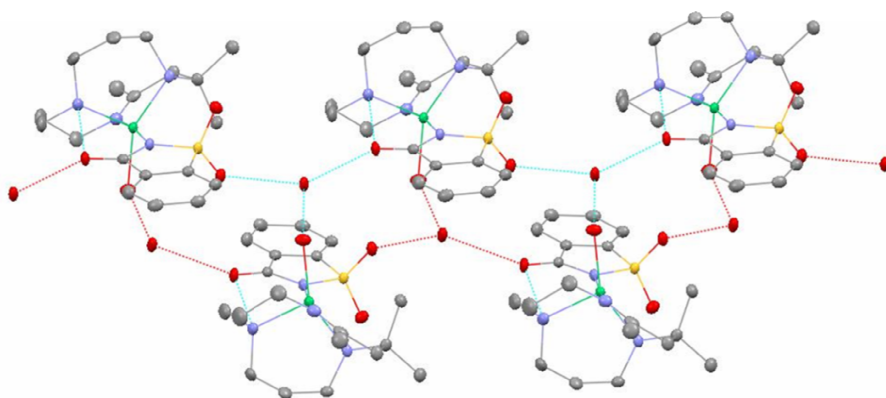


Figura 3.8. Dibujo esquemático de la estructura del compuesto **19** en el que se muestran los enlaces de hidrógeno entre las cadenas (línea discontinua) que generan una red bidimensional. Carbono, gris; Nitrógeno, azul; Oxígeno, rojo; Níquel, verde; Azufre, amarillo.

Como se muestra en la figura 3.8., la molécula de agua coordinada a Ni forma un puente de hidrógeno con el átomo de oxígeno de una molécula de agua libre, la cual une las unidades moleculares del complejo mediante la formación de puentes de hidrógeno con los grupos sulfonilo y carbonilo del sacarinato, definiendo una cadena a lo largo del eje *b*. Además, las cadenas se unen entre ellas mediante la formación de

puentes de hidrógeno adicionales entre las moléculas de agua libres y coordinadas (tabla 3.6.).

Tabla 3.6. Enlaces de hidrógeno en los complejos **19**, **22** y **24**.

Complejo	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)	D-H...A
19					
	0.84	1.95	2.779(4)	171.2	O1-H4...F1_\$1
	0.72(5)	2.15(5)	2.851(4)	163(5)	O5-H32...O3_\$2
	0.80(6)	2.04(6)	2.827(4)	171(6)	O5-H33...O2_\$3
	0.79(6)	1.85(7)	2.627(4)	171(6)	O1-H1...O5
	0.93	1.98	2.817(4)	148.3	N3-H3...O2
	0.93	2.35	3.221(4)	156.1	N2-H2...O4
	\$1 (X+1/2,-Y+3/2,Z+1/2)				
	\$2 (-X+1/2,Y-1/2,-Z+1/2)				
	\$3 (-X+1/2,Y+1/2,-Z+1/2)				
22					
	0.82	1.89	2.696(3)	166.2	O1-H4...O7_\$1
	0.91	2.20	3.083(4)	162.7	N2-H2...N5_\$1
	0.83(5)	1.93(5)	2.672(4)	149(5)	O1-H50...N4
	\$1 (X,Y-1,Z)				
24					
	0.93	2.25	3.093(6)	150.6	N2-H2...O2

La estructura cristalina de **22** consiste en cationes $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{sac})]^+$ y aniones sacarinato unidos mediante puentes de hidrógeno (figura 3.9.). La esfera de coordinación alrededor del níquel(II) está formada por un ligando N_3 -macrocíclico, un ion sacarinato O-coordinado y una molécula de agua, la cual está unida a un ion sacarinato libre mediante un fuerte enlace por puente de hidrógeno. La molécula de agua está orientada de manera que también forma un enlace de hidrógeno intramolecular con el átomo de nitrógeno del ion sacarinato coordinado, lo que genera una estabilización adicional en el sistema. Esto se ilustra en la figura 3.10., que también muestra los enlaces de hidrógeno entre el ion sacarinato libre a través de su átomo de nitrógeno y el N2 del ligando N_3 -macrocíclico (tabla 3.6.).

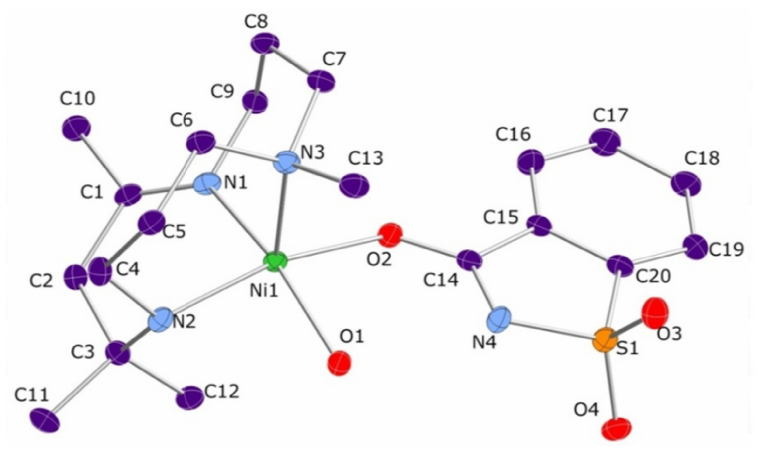


Figura 3.9. Representación del catión del complejo **22** (elipsoides al 50 % de probabilidad) cristalizado en acetona/éter. Los hidrógenos de los carbonos del macrociclo y del sacarinato se omiten por claridad.

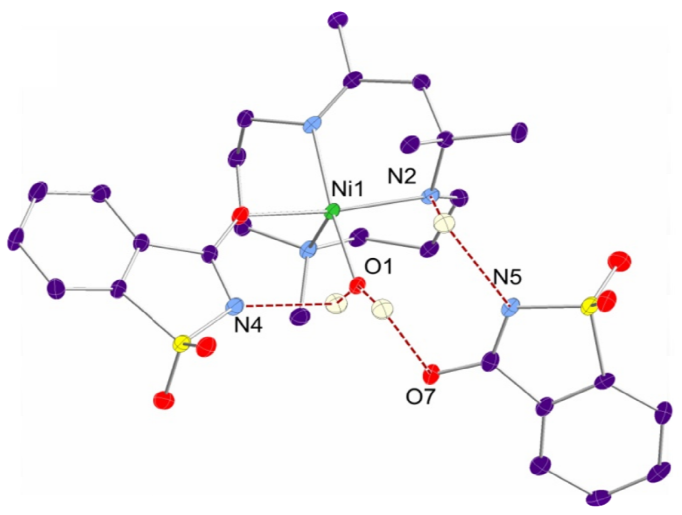


Figura 3.10. Estructura molecular de **22** en la que se observan las interacciones por puente de hidrógeno (líneas discontinuas).

El entorno de coordinación del átomo de níquel en **24** está constituido por el ligando N₃-macrocíclico y el ligando bidentado N,O-naftalimidato, (figura 3.11.). El ligando naftalimidato se coordina de forma $\eta^2(\text{N},\text{O})$ al centro metálico. De acuerdo con la bibliografía, este es el primer compuesto de níquel(II) caracterizado estructuralmente con iones naftalimidato. No obstante, si que se han publicado con anterioridad complejos de níquel con ligandos imidato coordinados de forma $\eta^1(\text{N})$. El plano basal está formado por los átomos O1 y N4 del grupo naftalimidato y los átomos de nitrógeno

N1 y N2 del macrociclo, mientras que la posición apical está ocupada por el átomo N3 del macrociclo.

El ion níquel se encuentra sobre el plano basal y está desplazado 0.3523(15) Å hacia el nitrógeno N3; en los complejos **19** y **22**, el níquel está desplazado 0.2889(17) y 0.3013(13) Å, respectivamente. La distancia de enlace Ni-Nnafti es comparable a las distancias publicadas para los imidato-complejos de níquel con geometría plano cuadrada distorsionada^{10b,16} u octaédrica¹. El ángulo de mordedura del anión N,O-naftalimidato tiene un valor de 61.83(17)°. La orientación del ligando naftalimidato es tal que el plano basal formado por los átomos N1, N2, N4 y O1 está girado 15.20(15)° con respecto al plano del imidato formado por los átomos C14, N4, C15. Los ángulos diedros entre el plano basal y el plano del imidato son 63.10(12) y 10.06(24)° para los complejos **19** y **22**, respectivamente. Hay un enlace de hidrógeno intramolecular entre el átomo de oxígeno del naftalimidato y el átomo de nitrógeno N2 del ligando N₃-macrocíclico (Tabla 3.6.).

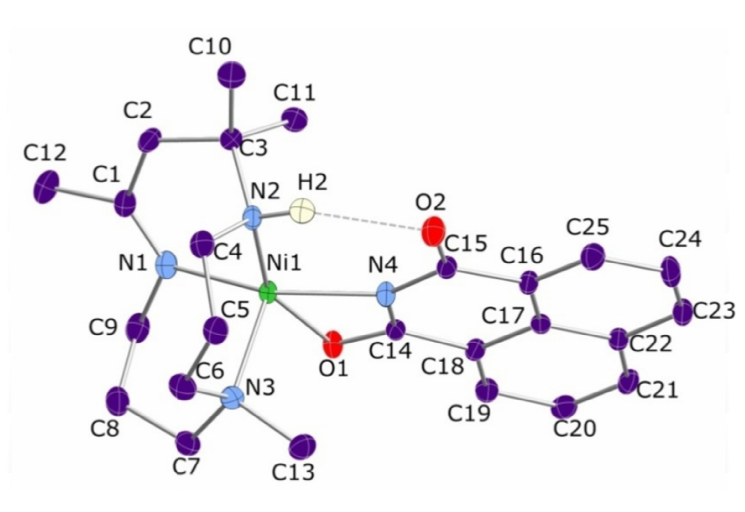


Figura 3.11. Representación del catión del complejo **24** (elipsoides al 50 % de probabilidad) cristalizado en acetona/éter. Los hidrógenos de los carbonos del macrociclo y del naftalimidato se omiten por claridad.

Espectros de absorción y reflectancia difusa

Se han registrado para todos los complejos los espectros de absorción visible-UV, en disoluciones de acetonitrilo, así como los de reflectancia difusa ultravioleta (DRUV), en estado sólido. Todas las bandas de dichos espectros se pueden consultar en la tabla 3.7.

Tabla 3.7. Bandas en los espectros de absorción (disoluciones de acetonitrilo) y DRUV de los complejos **17-26** a temperatura ambiente.

Compuesto	λ_{\max} /nm ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	DRUV/nm
17	226(2845), 375(79), 600(30)	344, 611
18	220(4202), 374(66), 611(29)	310, 373, 610
19	225(5017), 267(2599), 380(81), 600(40)	286, 377, 615
20	224(4437), 380(111), 628(38)	292, 385, 630
21	233(3914), 386(113), 632(45)	287, 387, 626
22	240(2762), 382(92), 606(41)	294, 387, 626
23	226(5030), 333(4158), 618(24)	344, 625
24	234(4968), 333(3989), 633(31)	340, 630
25	242(4699), 592(50)	317, 354 (h), 610
26	243(6895), 615(79)	317, 356 (h), 620

h: hombro

Los espectros de absorción en disolución muestran una banda muy intensa por debajo de 300 nm, debida a una transición de transferencia de carga CT (ϵ , 2700-5000 $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), junto con una serie de bandas en la región 330-630 nm. En esta región se observa una banda alrededor de 380 nm ($\epsilon \sim 100 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) y otra entre 633-592 nm, con coeficientes de extinción más bajos (ϵ , 79-24 $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Basándonos en sus valores de λ_{\max} y en sus absorptividades molares, ambas se pueden asignar a transiciones permitidas por spin centradas en el metal MC, y son consistentes con un entorno pentacoordinado alrededor del átomo de níquel(II).^{9,17}

Los derivados del naftalimidato (**23** y **24**) exhiben, en general, las mismas características espectroscópicas, con un desplazamiento de las absorciones hacia menores longitudes de onda, 333 nm, y con mayores coeficientes de absorptividad molar $\epsilon \sim 4000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. En todos estos complejos, las energías y las intensidades de la absorción debida a la transferencia de carga CT varían considerablemente,¹⁸ por tanto, podemos deducir que el ligando imidato influye en la intensidad del dipolo de la transición CT.

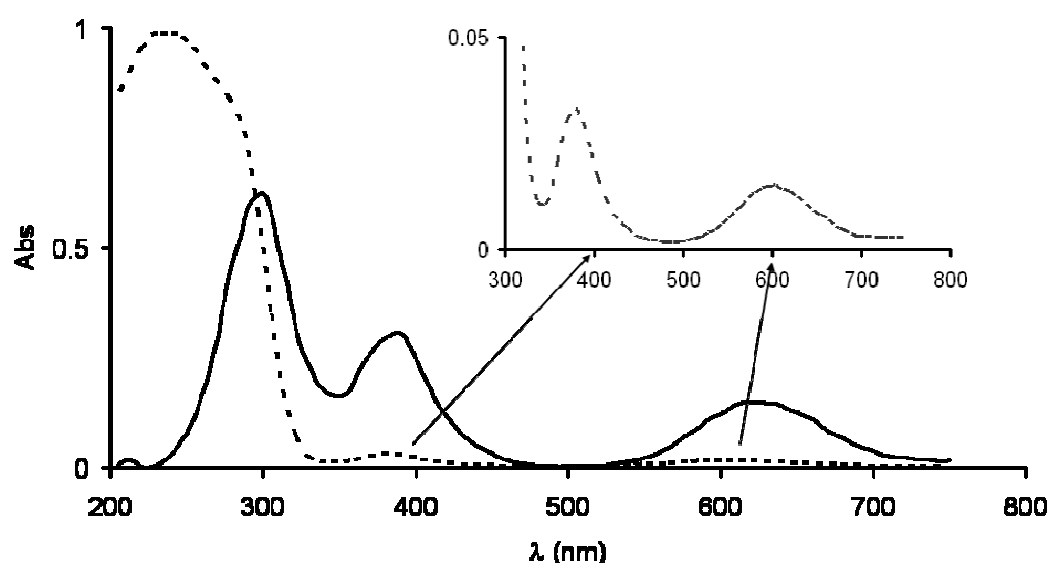


Figura 3.12. Espectro de absorción visible-UV del complejo **22** en disolución de acetonitrilo 10^{-3} M (línea de puntos) y espectro de reflectancia difusa ultravioleta (DRUV, línea continua).

En estado sólido, los compuestos presentan espectros similares entre sí (tabla 3.7.), pero ligeramente diferentes a los espectros de absorción. La principal diferencia radica en el desplazamiento de las absorciones desde regiones de mayor energía hacia regiones de menor energía (285-340 nm) al pasar de la disolución a la muestra en estado sólido. Sin embargo, las bandas que aparecen sobre 600 y 380 nm permanecen en la misma posición. La figura 3.12. ilustra este comportamiento para el complejo **22**.

Espectros de emisión

Todos los complejos estudiados en este capítulo muestran una respuesta luminiscente moderada en la región del azul a temperatura ambiente y a 77 K, tanto en estado sólido como en disolución. Los espectros de emisión de los complejos **17-22**, **25** y **26**, en acetonitrilo a temperatura ambiente, muestran una banda ancha no estructurada en la región de 405-415 nm (tabla 3.8., figura 3.13.).

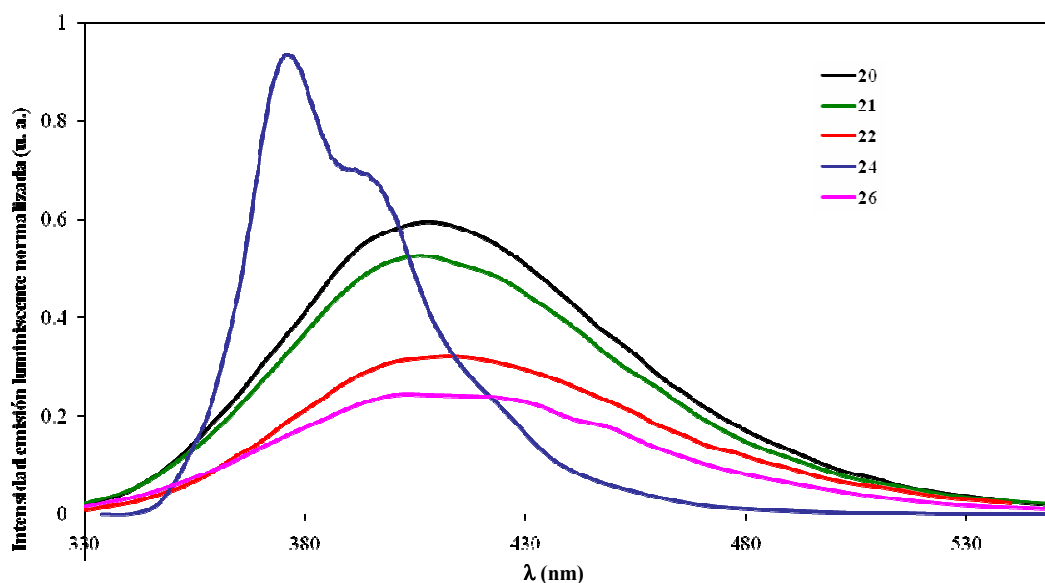


Figura 3.13. Espectros de emisión de los compuestos **20**, **21**, **22**, **24** y **26**, en acetonitrilo a 298 K.

Los derivados del naftalimidato **23** y **24** presentan una emisión estructurada a mayor energía: 378, 395 y 377, 394 nm, respectivamente (tabla 3.8.). Estas emisiones podrían estar muy influenciadas por los diferentes modos de coordinación de los ligandos imidato al centro metálico, y se pueden atribuir predominantemente a una transferencia de carga metal-ligando (MLCT) en el estado excitado, aunque también es probable la contribución de un estado centrado en el ligando (LC). El hecho de que el ligando naftalimidato, coordinado como N,O-quelato, presente emisiones a mayor energía, está de acuerdo con esta explicación ya que ello sugiere una elevada contribución del imidato en el estado excitado.

Tabla 3.8. Datos espectrales de luminiscencia (λ_{max})/nm de los compuestos **17-26** a 298 y 77 K, disueltos en acetonitrilo y en estado sólido.

Complejo	Disuelto en acetonitrilo			Estado sólido					
	298 K		$\Phi/\%$ ^a	77 K		298 K		77 K	
	λ_{max} (exc)	λ_{max} (em)		λ_{max} (exc)	λ_{max} (em)	λ_{max} (exc)	λ_{max} (em)	λ_{max} (exc)	λ_{max} (em)
17	280	409	0.43	290	445	375	420(h) 437	270	438
18	290	409	0.52	280	445	375	420(h) 435	335	456 470(h)
19	280	415	0.50	330	375 467(h) 497	380	450	345	445
20	290	408	0.36	280	440	380	437	345	443 469(h)
21	290	409	0.41	280	445	385	447	345	454
22	280	413	0.57	310	467	380	460	350	454
23	333	378 395(h)	0.57	305	360(h) 378 398(h) 423(h) 465	333	390 415 437(h)	320	380 454
24	333	377 394(h)	0.81	310	360(h) 377 398(h) 421(h)	333	392 410 435(h)	320	452
25	290	405	0.67	280	435	329	508	290	468
26	290	414	0.58	320	470	320	508	270	451

^aLos rendimientos cuánticos se han determinado con respecto a $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ en H_2O , $\Phi = 2.8\%$. h = hombro.

Los valores de los rendimientos cuánticos se encuentran entre 0.36 y 0.81%. Hay que tener en cuenta tres características estructurales importantes de los imidato-complejos para entender las propiedades luminiscentes de estos tanto en estado sólido como en disolución, a 298 y 77 K. Una de ellas está relacionada con la presencia del ligando macrocíclico, el cual impone la estructura rígida característica de estos complejos. Este hecho influye levemente en las propiedades luminiscentes.

La característica estructural más importante es la naturaleza del sustituyente imidato. Podemos distinguir dos tipos de sustituyentes: alifático (**17**, **18**, **20** y **21**) y aromático (**19**, **22**, **23-26**). A partir de los datos experimentales, se observa que los sustituyentes alquílicos imponen una pequeña variación en las longitudes de onda de emisión y en los rendimientos cuánticos, comparados con los aril derivados **19**, **22**, **23-**

26. En disolución se observa un desplazamiento de las emisiones hacia el rojo al pasar de 298 a 77 K en los complejos **17**, **18**, **20-22**, **25** y **26**. Es interesante señalar, como se muestra en la tabla 3.8., que el complejo **19** presenta una segunda banda a mayor energía (375 nm) al disminuir la temperatura (figura 3.14.). Es probable que este hecho este relacionado con la rigidez aparente (rigidocromismo luminiscente) observada en su estructura monodimensional en estado sólido.

Sin embargo, los máximos de emisión de los complejos **23** y **24** permanecen a la misma longitud de onda al bajar la temperatura. Estos complejos presentan las emisiones más energéticas de todos los imidato-complejos estudiados.

En todos los casos se detecta un aumento de la intensidad luminiscente al enfriar la muestra hasta 77 K. Las emisiones que se observan en estado sólido no son significativamente distintas de las observadas en disolución (figura 3.15.).

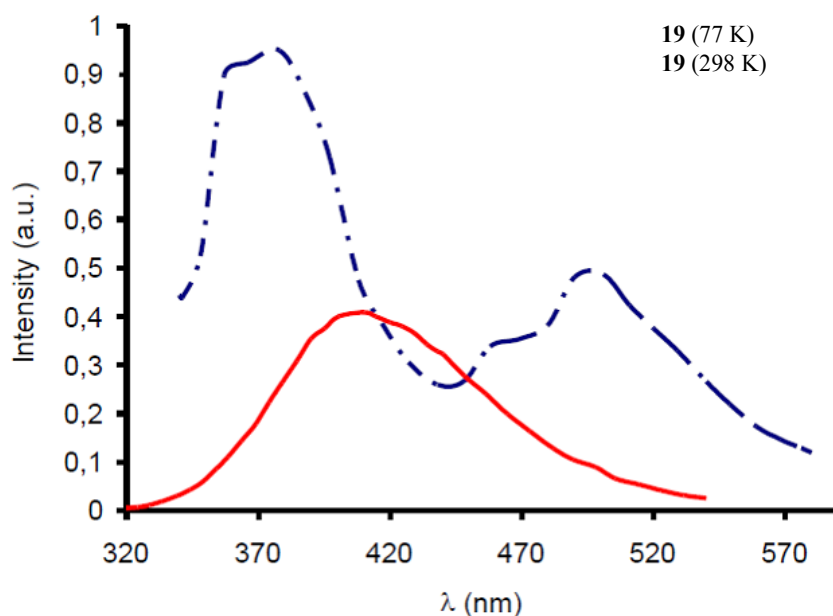


Figura 3.14. Espectros de emisión del complejo **19** disuelto en acetonitrilo a 298 y 77 K.

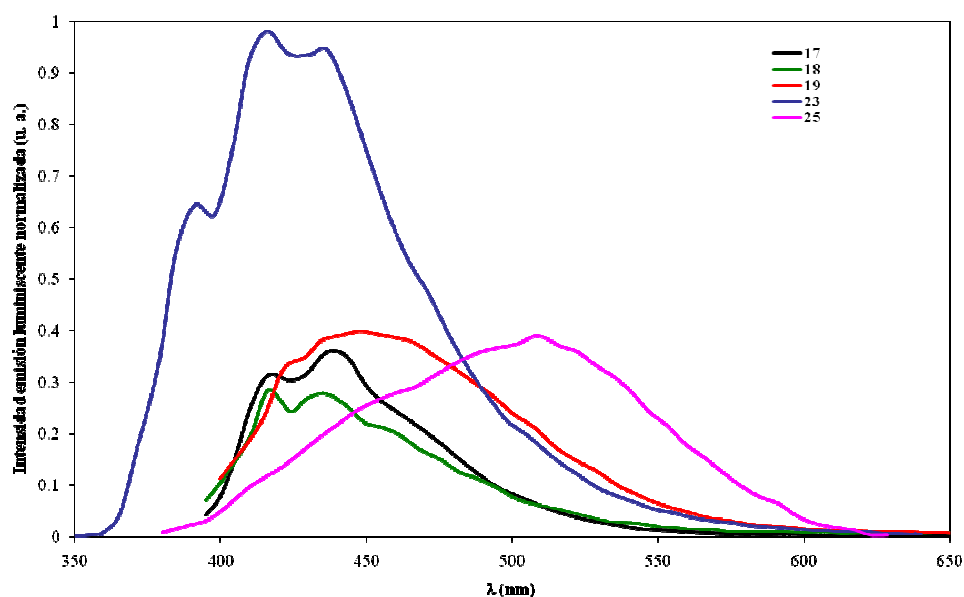


Figura 3.15. Espectros de emisión de los complejos **17-19**, **23** y **25** en estado sólido a temperatura ambiente.

Sin embargo, en estas emisiones influyen las distintas disposiciones estructurales de los ligandos imidato; así, a temperatura ambiente los derivados **17-22** muestran bandas de emisión no estructuradas en el rango 435-460 nm, las cuales sufren un desplazamiento al rojo al bajar la temperatura en los complejos **17**, **18**, **20** y **21**. Como se muestra en la tabla 3.8., los complejos **25** y **26** presentan una banda a menor energía, 508 nm, y curiosamente, en los derivados **19**, **22**, **25** y **26** el máximo de emisión observado en estado sólido a 77 K se desplaza hacia el azul con respecto al observado a temperatura ambiente. Además, los complejos **25** y **26** experimentan un desplazamiento termocrómico de sus emisiones del verde al azul al bajar la temperatura hasta 77 K (figura 3.16.).

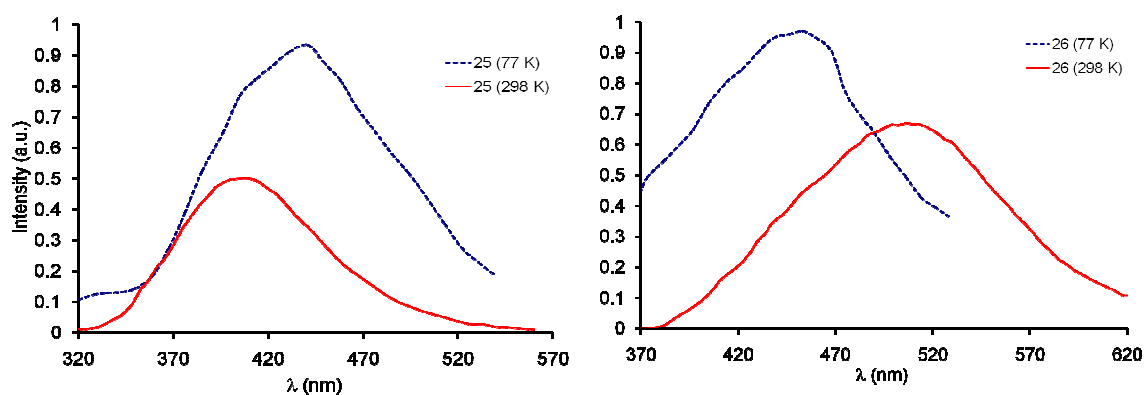


Figura 3.16. Espectros de emisión del complejo **25** (izquierda) disuelto en acetonitrilo a 298 y 77 K, y del complejo **26** (derecha) en estado sólido a 298 y 77 K.

El desplazamiento al azul también se observa en la emisión estructurada del complejo **23**. Por el contrario, en estado sólido, los máximos de emisión de los compuestos con imidatos alifáticos (**17**, **18**, **20** y **21**) muestran un desplazamiento al rojo significativo al bajar la temperatura hasta 77 K, tal y como ocurre en disolución (figura 3.17.).

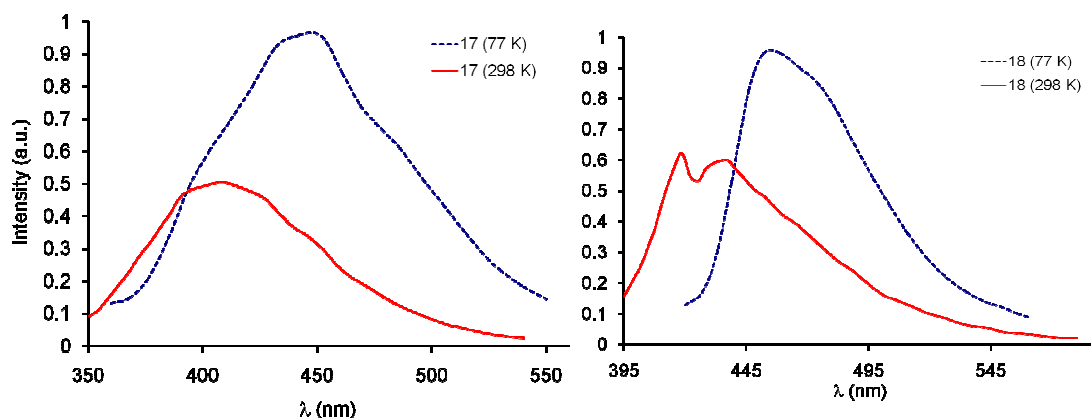


Figura 3.17. Espectros de emisión del complejo **17** (izquierda) disuelto en acetonitrilo a 298 y 77 K y del complejo **18** (derecha) en estado sólido a 298 y 77 K.

Sin embargo, en los compuestos **19**, **22**, **23-26**, que contienen ligandos aromáticos, observamos un desplazamiento al azul de las emisiones, un comportamiento contrario al que presentan en disolución (figura 3.16.). Estas características indican la existencia de un rigidocromismo luminiscente al ir disminuyendo la temperatura en los imidatos aromáticos.

Un aspecto adicional a tener en cuenta es el diferente modo de coordinación de los ligandos: el naftalimidato se comporta como un ligando bidentado N,O-quelato, mientras que el succinimidato, el glutarimidato y el diimidato piromelítico actúan como ligandos monodentados N-dadores. Los imidatos quelato presentan bandas estructuradas con máximos de emisión a mayores energías que los complejos que contienen ligandos monodentados. Los complejos con el ligando sacarinato presentan un comportamiento diferente, ya que este se comporta como N-dador en el complejo **19** y como O-dador en el **22**. En este último las emisiones aparecen a menores energías en estado sólido, tanto a temperatura ambiente como a 77 K.

III.3. Bibliografía

- ¹ M.N. Kopylovich, M. Haukka, A.M. Kirillov, V.Y. Kukushkin, A.J.L. Pombeiro, *Inorg. Chem. Commun.*, **2008**, *11*, 117-120.
- ² (a) J.W. Tye, Z. Weng, A.M. Johns, C.D. Incarvito, J.F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 9971-9983. (b) J. Esteban, P. Hirva, P. Lahuerta, M. Martínez, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 8776-8784. (c) M. Barberis, F. Estevan, P. Lahuerta, J. Pérez-Prieto, M. Sanaú, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 4226-4229. (d) D.S. Tyson, A.D. Carbaugh, F. Ilhan, J. Santos-Pérez, M.A. Meador, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 6595-6596. (e) I.J.S. Fairlamb, A.R. Kapdi, A.F. Lee, G. Sánchez, G. López, J.L. Serrano, L. García, J. Pérez, E. Pérez, *Dalton Trans.*, **2004**, 3970-3981. (f) S. Aoki, D. Kagata, M. Shiro, K. Takeda, E. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 13377. (g) S.J. Berners Price, M.J. DiMartino, D.T. Hill, R. Kuroda, M.A. Mazid, P.J. Sadler, *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 3425. (h) A. Shaver, H. Boily, A.M. Lebus, *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 6356.
- ³ (a) H. Adams, N.A. Bailey, T.N. Briggs, J.A. McCleverty, H.M. Colquhoun, D.J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, *1*, 813; (b) I. Dubuc, M.A. Dubois, F. Bélanger-Gariépy, D. Zargarian, *Organometallics*, **1999**, *18*, 30-35; (c) T. Ikariya, S. Takizawa, M. Shirado, S. Yoshikawa, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, *171*, C47; (d) G. Carturan, V. Belluco, M. Graziani, *J. Organomet. Chem.*, **1976**, *112*, 243.
- ⁴ I.J.S. Fairlamb, R.J.K. Taylor, J.L. Serrano, G. Sánchez, *New J. Chem.*, **2006**, *30*, 1695-1704.
- ⁵ (a) C.M. Crawforth, I.J.S. Fairlamb, R.J.K. Taylor, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 461-465. (b) I.J.S. Fairlamb, A.R. Kapdi, J.M. Lynam, R.J.K. Taylor, A.C. Whitwood, *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 5711-5718.
- ⁶ (a) J. Ruiz, C. Vicente, N. Cutillas, J. Pérez, *Dalton Trans.*, **2005**, 1999. (b) J.L. Serrano, Y. Zheng, J.R. Dilworth, G. Sánchez, *Inorg. Chem. Commun.*, **1999**, *2*, 407.
- ⁷ O. Segnitz, M. Winter, R.A. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, *691*, 4733-4739.
- ⁸ (a) J.W.L. Martin, J.H. Johnston, N.F. Curtis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1978**, 68-76; (b) A. Escuer, R. Vicente, J. Ribas, *Polyhedron*, **1992**, *11*, 453.
- ⁹ (a) M.D. Santana, G. García, J. Pérez, E. Molins, G. López, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5701; (b) M.D. Santana, G. García, A.A. Lozano, G. López, J. Tudela, J. Pérez, L. García, L. Lezama, T. Rojo, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 1738; (c) M.D. Santana, A.A. Lozano, G. García, G. López, J. Pérez, *Dalton Trans.*, **2005**, 104; (d) M.D. Santana, G. García, G. López, A. Lozano, C. Vicente, L. García, J. Pérez, *Polyhedron*, **2007**, *26*, 1029.
- ¹⁰ G. Valle-Bourrouet, L.W. Pineda, L.R. Favello, R. Luser, T. Weyhermueller, *Polyhedron*, **2007**, *26*, 4470-4478.
- ¹¹ V.T. Yilmaz, S. Guney, O. Andac, W.T.A. Harrison, *Polyhedron*, **2002**, *21*, 2393-2402.
- ¹² O.V. Quinzani, S. Tarrulli, C. Marcos, S.G. Granda, E.J. Baran, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, *625*, 1848.

-
- ¹³ (a) R.H. Holm, C.J. Hawkins, *NMR of Paramagnetic Molecules*, ed. G.N. La Mar, W. Horrocks and R.H. Holm Jr., Academic Press, New York, **1973**, p. 243–332; (b) A. Dei, M. Wicholas, *Inorg. Chim. Acta*, **1989**, 166, 151.
- ¹⁴ M.D. Santana, A. Rufete, G. Sánchez, G. García, G. López, J. Casabó, E. Molins, C. Miravittles, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 255, 21.
- ¹⁵ A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J.V. Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349.
- ¹⁶ R.M.K. Deng, K.B. Dillon, A.E. Goeta, M.S. Sekwale, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 361, 1542–1546.
- ¹⁷ A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, **1984**, p. 513–520.
- ¹⁸ C.C. Phifer, D.R. McMillin, *Inorg. Chem.* **1986**, 425, 1329–1333.

CAPÍTULO IV

*Benzazolato complejos. Sensores
ópticos para la determinación de
iones metálicos*

IV.1. Introducción

Continuando con el estudio de nuevos complejos de níquel(II) con propiedades luminiscentes, en este capítulo se presentan los complejos heterolépticos pentacoordinados de níquel(II) con los ligandos 2-(2'-hidroxifenil)-1H-bencimidazol (Hpbm), 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol (Hpbx) y 2-(2'-hidroxifenil)benzotiazol (Hpbt), en general los denominaremos benzazoles, y los ligandos macrocíclicos como ligandos auxiliares: $[\text{Ni}(\text{mcN}_3)(\text{pbY})](\text{PF}_6)$ ($\text{Y} = \text{NH}$, O y S , respectivamente). Los ligandos 2-(2'-hidroxifenil)benzazoles tienen una estructura similar a la 8-hidroxiquinolina, coordinándose al centro metálico como quelato a través de los átomos de nitrógeno (del heterociclo) y oxígeno (del fenolato). Estos tres ligandos se diferencian entre sí en la naturaleza del heteroátomo situado en la posición 3.

Durante el desarrollo de este capítulo discutiremos sus estructuras y sus propiedades luminiscentes a temperatura ambiente y a baja temperatura, en ausencia y en presencia de diferentes cationes, con objeto de determinar la influencia del heteroátomo en las propiedades ópticas y su posible utilización como sensores fluorescentes para el reconocimiento selectivo de distintos cationes M^+ y M^{2+} .

Los compuestos de coordinación de metales de transición que contienen ligandos benzimidazoles muestran importantes propiedades que van desde la luminiscencia¹ hasta su uso como biocidas.² El compuesto oxoperoxomolibdeno (VI), con 2-(2'-hidroxifenil)-1H-bencimidazol y los compuestos de rutenio (II) con 2-(2'-piridil)bencimidazol muestran actividad contra *Entamoeba histolytica*.³ Los compuestos de cobre (II) y plata (I) con este ligando son activos contra *Staphylococcus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella typhi*, *Shigella flexneri* y *Candida albicans*, mientras que los compuestos de cobalto (II)⁴ y de platino (II)⁵ presentan actividad antitumoral.

Las moléculas que actúan como sensores fluorescentes para la detección de iones metálicos han atraído el interés de muchos investigadores en los últimos años, lo que ha generado el desarrollo de sondas muy específicas con una amplia gama de aplicaciones en la química del medio ambiente, la bioquímica y la biología celular.⁶ 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. Puesto que la intensidad de emisión depende tanto de la sustancia analizada como de la concentración de la sonda, es necesario conocer esta última.

Este es un requisito que limita el 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. 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.

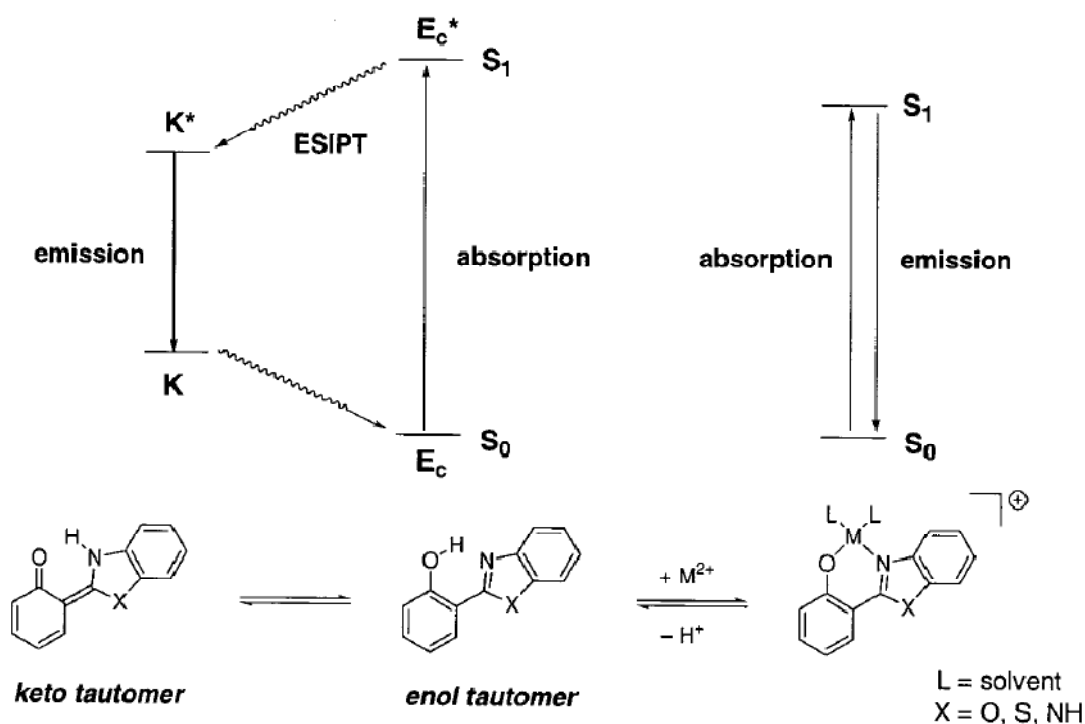
La relación de las intensidades de luminiscencia a dos longitudes de onda de excitación distintas es suficiente para determinar la concentración del analito.⁷ Hasta el momento, se han desarrollado pocas sondas radiométricas para aplicaciones intracelulares.⁸ Debido a la falta de sondas adecuadas, la biología celular de muchos cationes metálicos de importancia biológica, como el zinc, cobre, manganeso, níquel y hierro no se ha estudiado en profundidad.

Las moléculas con enlaces de hidrógeno intramoleculares presentan, con frecuencia, procesos de transferencia de protón fotoinducidos, un fenómeno que tiene muchas repercusiones en la acción de muchos láseres^{9,10} como detectores de radiación de alta energía,^{11,12} fotoestabilizadores UV,^{13,14} y sondas fluorescentes.^{15,16}

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, presenta constantes de velocidad de reacción de subpicosegundos, incluso en soportes rígidos o a temperaturas tan bajas como 4 K.¹⁷

A pesar de que el fototautómero formado sólo 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.¹⁸ Además, las moléculas ESIPT a menudo presentan una doble emisión: aparte de la emisión del tautómero desplazada al rojo, se puede observar una emisión normal a mayor energía (esquema 4.1.). El espectro de emisión de fluorescencia depende de la naturaleza tanto del estado fundamental como del estado 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.^{19,20} Estas propiedades hacen que las moléculas ESIPT sean interesantes para el desarrollo de sondas fluorescentes.²¹

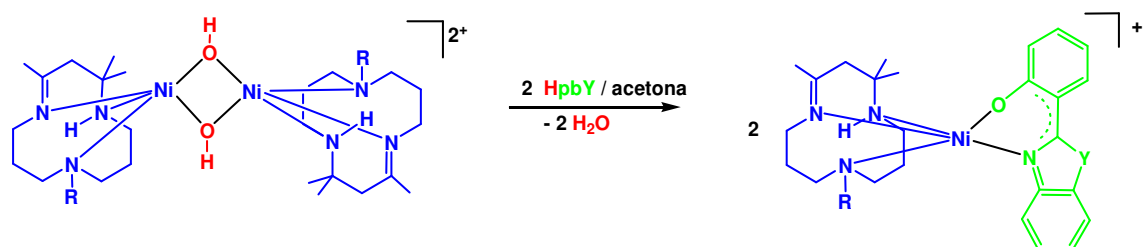


Esquema 4.1. Representación de las energías de los estados electrónicos fundamental y excitado de las formas tautoméricas ceto y enol de los ligandos 2-(2'-hidroxifenil)-benzazoles y del complejo metálico formado con este ligando.

IV.2. Preparación y caracterización de los nuevos 2-(2'-hidroxifenil)-benzazolatos complejos

IV.2.1. Método de síntesis

Los nuevos complejos de níquel(II) (**27-32**) se han sintetizado mediante reacciones ácido-base entre $[\text{Ni}(\text{mcN}_3)(\mu\text{-OH})_2](\text{PF}_6)_2^{22}$ y el correspondiente benzazol (esquema 4.2.). En estas reacciones se produce la desprotonación del grupo hidroxilo, lo que da lugar a la formación de los aniones 2-(2'-hidroxifenil)-benzazolatos, a partir de los cuales se generan los nuevos complejos mononucleares (**27-32**). La reacción tiene lugar en una disolución en acetona a temperatura ambiente, con la consecuente formación de agua, tal y como se muestra en el esquema 4.2.



Complejo		Ligando (HpbY)	Y
R = H	R = Me		
27	30	2-(2'-hidroxifenil)-1H-benzimidazol (Hpbm)	NH
28	31	2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol (Hpbx)	O
29	32	2-(2'-hidroxifenil)benzotiazol (Hpbt)	S

Esquema 4.2. Reactividad general de los hidroxocomplejos de níquel frente a derivados de benzazol y relación de ligandos empleados en la preparación de los nuevos complejos de níquel(II) pentacoordinado (**27-32**) con ligandos 2-(2'-hidroxifenil)-benzazolatos.

Las reacciones son rápidas y se observa un cambio de color que permite seguir la evolución de la reacción con facilidad. La numeración de los complejos preparados se recoge en el esquema 4.2. y los detalles de la síntesis pueden consultarse en el *Capítulo Experimental*, páginas 219-220.

IV.2.2. Caracterización de los nuevos complejos

Los nuevos complejos de níquel pentacoordinado conteniendo aniones 2-(2'-hidroxifenil)-benzazolato **27-32** se han caracterizado por las técnicas usuales y los resultados se presentan a continuación.

Análisis elemental y espectrometría de masas ESI

En la tabla 4.1. se recogen los resultados del análisis elemental de C, H N y S, así como los de espectrometría de masas ESI de los nuevos benzazolato complejos. Los datos analíticos experimentales presentan buena concordancia con los valores calculados para la estequiometría propuesta, a pesar del elevado porcentaje de flúor en las muestras.

Tabla 4.1. Datos analíticos y señales de masas ESI de los benzazolato complejos

Complejo	Análisis (%) ^a				ESI ^b
	C	H	N	S	{M - (PF ₆)} ⁺
27	47,7 (48,1)	5,2 (5,5)	10,9 (11,2)	-	478,2 (100)
28	47,9 (48,0)	5,0 (5,3)	9,0 (9,0)	-	479,2 (100)
29	46,5 (46,8)	5,5 (5,2)	8,5 (8,7)	4,8 (5,0)	495,1 (100)
30	49,2 (48,9)	5,7 (5,7)	10,5 (10,9)	-	492,2 (100)
31	48,9 (48,9)	5,4 (5,5)	8,9 (8,8)	-	493,0 (100)
32	47,3 (47,7)	5,5 (5,4)	8,6 (8,5)	4,8 (4,9)	509,1 (100)

^aLos valores calculados se muestran entre paréntesis.

^bAbundancia relativa (%) entre paréntesis.

En todos los espectros de masas se observa, con una abundancia relativa del 100 %, el pico correspondiente al fragmento del catión molecular resultante de la pérdida de un anión hexafluorofosfato PF₆⁻ (figura 4.1.). Además, en todos los casos se observa otro pico con menor abundancia relativa que corresponde al fragmento formado por el macrociclo correspondiente unido al níquel [m/z = 269, para los complejos con el macrociclo correspondiente unido al níquel [m/z = 269, para los complejos con el macrociclo Me₃-mcN₃ (**27-29**), y m/z = 283, para los complejos con Me₄-mcN₃ (**30-32**)].

Todos los complejos son estables al aire tanto en estado sólido como en disolución, y son de color verde oscuro.

A continuación se muestran dos ejemplos de espectros de masas ESI con la identificación del pico correspondiente al ion molecular. El resto de espectros se recogen en el *ANEXO A* de la presente memoria.

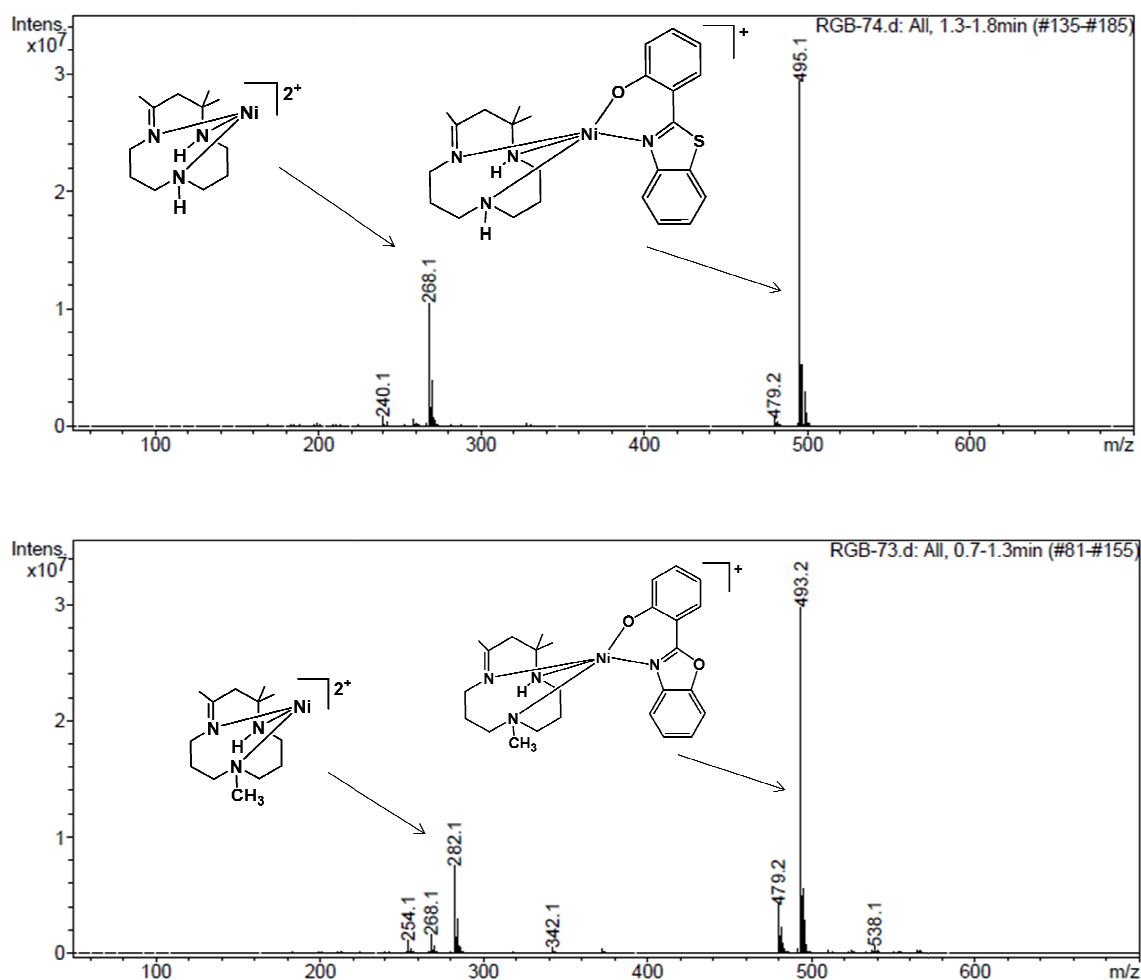


Figura 4.1. Ejemplos de espectros de masas ESI de dos de los benzazolato complejos: **a)** Espectro del compuesto **29** donde se observa el pico correspondiente al fragmento catiónico formado por el ligando Hpbt unido al $[(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)\text{Ni}]^{2+}$ a $m/z = 495.1$; **b)** Espectro del compuesto **31** donde se observa el pico correspondiente al fragmento catiónico formado por el ligando Hpbx unido al $[(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)\text{Ni}]^{2+}$ a $m/z = 493.2$.

Espectroscopia infrarroja

En los espectros de infrarrojo se observan las bandas correspondientes a los macrociclos (Me₃-mcN₃) y (Me₄-mcN₃), las características de los ligandos 2-(2'-hidroxifenil)-benzazolato y, también, las del anión no-coordinado [PF₆]⁻, tal y como hemos discutido en los capítulos anteriores. 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 (**1** y **2**) a $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$.

En los espectros de IR de los nuevos complejos se observan, asimismo, las bandas características de los distintos ligandos benzazolato. Así, en todos ellos podemos observar la existencia de una banda muy intensa en el rango $1615\text{-}1599 \text{ cm}^{-1}$, 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 $\nu(\text{C}=\text{N})$ del azol que aparecen en el rango $1554\text{-}1540 \text{ cm}^{-1}$. Las señales más significativas de los espectros de infrarrojo de los benzazolato complejos se recogen en la siguiente tabla y los espectros de todas las especies pueden consultarse en el *ANEXO B* de la presente memoria.

Tabla 4.2. Datos de IR^a (cm^{-1}) de los benzazolato complejos.

Macrociclos			Ligandos benzazolato		
Complejo	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$
27	3262, 3168	1652	3379	1603	1549
28	3274, 3255	1654	-	1614	1552
29	3260, 3246	1655	-	1600	1540
30	3295	1628	3371	1603	1549
31	3292	1629	-	1615	1554
32	3249	1646	-	1599	1541

^aDispersión en Nújol.

A continuación se presenta el espectro infrarrojo del complejo **29** de níquel(II) pentacoordinado con el ligando pbt.

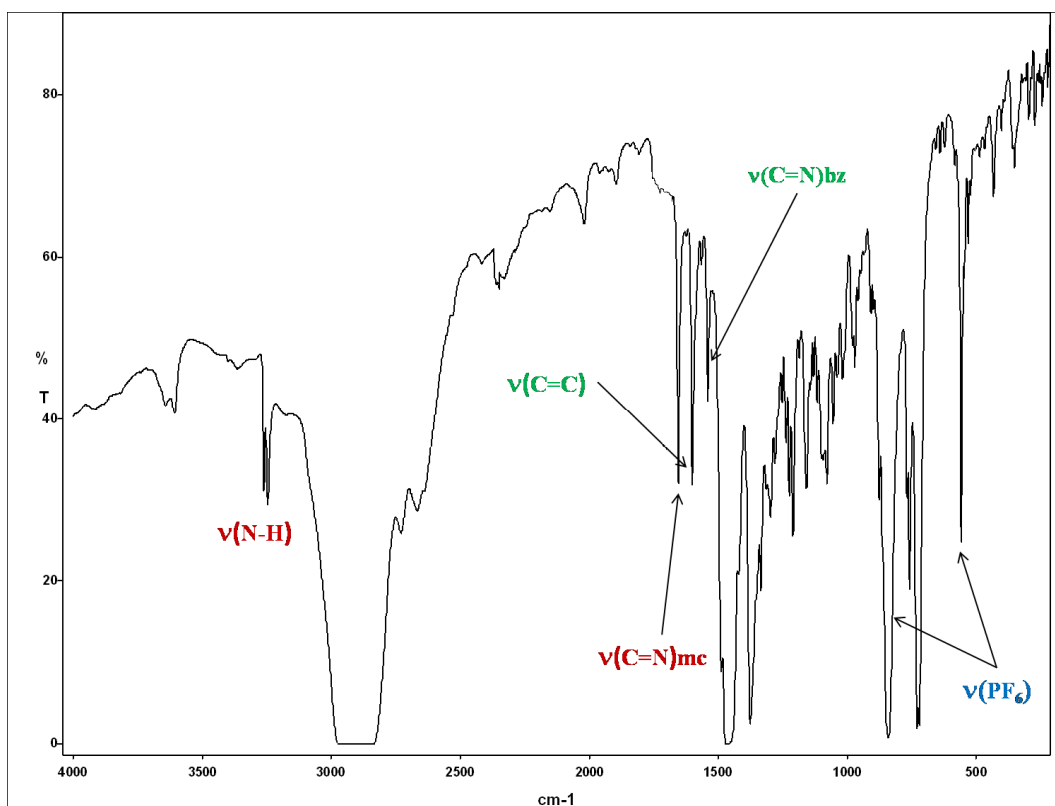


Figura 4.2. Espectro infrarrojo del complejo **29**.

Resonancia magnética nuclear

Los datos de RMN ^1H , a temperatura ambiente, para los nuevos compuestos, en disolución de acetona- d_6 o acetonitrilo- d_3 , se presentan en las tablas 4.3. y 4.4. y los espectros de todos los compuestos pueden consultarse en el *ANEXO C*.

Empleando la nomenclatura utilizada para diferenciar los distintos tipos de protones en los ligandos macrocíclicos descrita en el esquema 2.2. (página 52), las señales de protón presentan desplazamientos que oscilan entre 349 ppm (campo bajo) y -34 ppm (campo alto) (figura 4.3.). Las resonancias debidas a los protones de los ligandos macrocíclicos se han podido asignar asumiendo que los protones α -metilénicos se desplazan a campo bajo, mientras que los protones β -metilénicos lo hacen a campo

alto, ambos respecto de sus posiciones diamagnéticas, debido probablemente a un mecanismo de polarización de spin.^{23,24}, tal y como se explicó en el *Capítulo II*.

Para los hidrógenos α -metilénicos se observan ocho señales que aparecen entre 349 ppm y 33 ppm; en algunos de los espectros se observa solapamiento de señales. En la siguiente figura se muestra el espectro de ^1H RMN del complejo **27** en acetonitrilo- d_3 .

Para los hidrógenos β -metilénicos se observan seis señales con desplazamientos entre 0.8 y -34 ppm, apreciándose, en algunos espectros, solapamiento de señales. En la figura 4.3. se muestra también la zona- β del espectro del complejo **27**.

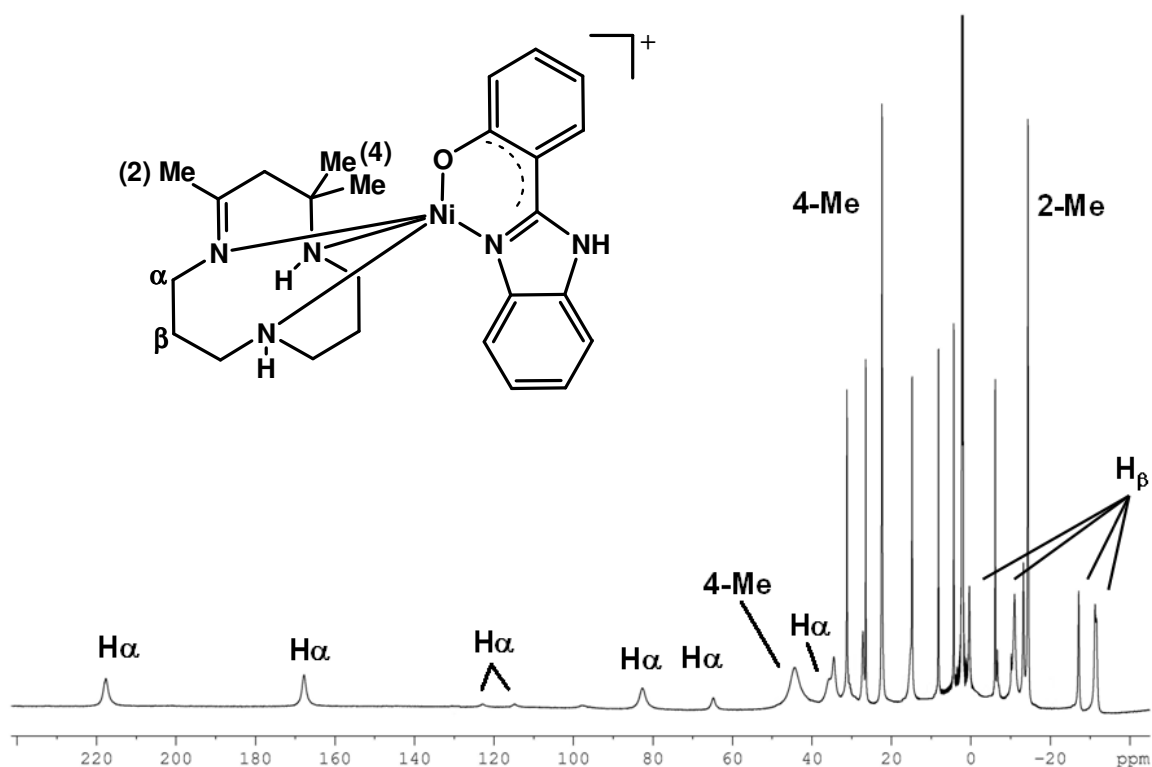


Figura 4.3. Espectro de ^1H RMN de **27** (en acetonitrilo- d_3 a temperatura ambiente).

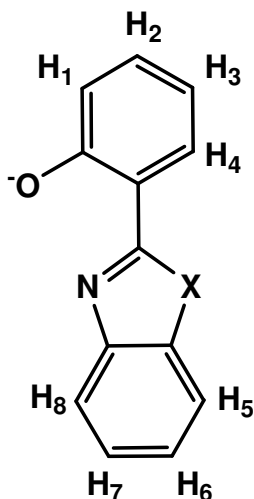
La asignación de las señales que corresponden a los hidrógenos de los metilos se ha hecho en función de su intensidad relativa. Así, observamos que:

- La señal correspondiente al 4-Me(a) aparece a desplazamientos entre 45 y 42 ppm, para los complejos con [Me₃-mcN₃] y entre 31 y 29 ppm para complejos con [Me₄-mcN₃].
- La del 4-Me(b) entre 22 y 21 ppm para complejos con [Me₃-mcN₃] y entre 20 y 17 ppm para complejos con [Me₄-mcN₃].
- La del 2-Me aparece a campo alto a desplazamientos entre -14 y -14.5 ppm para complejos con [Me₃-mcN₃] y entre -13 y -14.5 ppm para complejos con [Me₄-mcN₃].
- Para el macrociclo [Me₄-mcN₃], además, se observa una señal a desplazamientos entre 115 y 107 ppm, que corresponde a los hidrógenos del 9-Me.

Tabla 4.3. Señales de ¹H RMN características de los macrociclos en los benzazolato complejos.

Complejo	H _α	H _β	4-Me(a)	4-Me(b)	2-Me	9-Me
27	214.8, 168.3, 121.9, 115.1, 83.9, 75.1, 37.0, 33.4	0.8, -10.5, -10.8, -27.2, -31.2 (2H)	42.8	22.0	-14.1	-
28	227.7, 186.3, 125.2, 121.1, 91.7, 49.9, 37.2 (2H)	-8.8, -10.8, -13.0, -28.2, -31.9 (2H)	44.2	21.4	-14.2	-
29	348.8, 328.3, 236.1, 235.5, 171.4, 121.5, 105.2, 82.1	-11.2 (2H), -13.2, -26.8, -29.4, -30.5	43.7	21.1	-14.2	-
30	270.5, 242.8, 217.4, 165.2, 117.8, 91.3, 63.6, 46.1	-4.3, -5.6, -19.9, -24.0, -28.7, -29.4	29.6	19.8	-13.6	107.7
31	281.0, 252.1, 218.8, 180.8, 127.5, 95.6, 65.5, 51.6	-2.7, -4.5, -5.5, -20.7, -24.6, -28.5	30.1	19.8	-13.4	111.0
32	275.0, 251.9, 174.2, 127.5, 107.3, 90.0, 61.1, 54.4	-4.6, -10.0, -11.0, -26.9, -28.8, -33.2	29.7	17.1	-14.4	115.1

En el siguiente esquema se indica la nomenclatura utilizada para diferenciar los distintos tipos de protones en los ligandos 2-(2'-hidroxifenil)-benzazolato. Las señales de los protones H₁-H₈ presentan desplazamientos que oscilan entre 32 y -13 ppm.



Esquema 4.3. Nomenclatura de los ligandos 2-(2'-hidroxifenil)-benzazolato.

Como se observa en la tabla 4.4., las resonancias de los protones H₅-H₈ de los ligandos 2-(2'-hidroxifenil)-benzazolato aparecen desplazadas a campo bajo respecto de las posiciones diamagnéticas del ligando libre, mientras que los protones H₁ y H₃ están desplazados a campo alto, y en el caso de H₂ y H₄ este desplazamiento es mucho menor con respecto a dichas posiciones diamagnéticas. Este hecho está de acuerdo con el mecanismo de deslocalización de densidad de spin vía σ que ya se ha comentado en los capítulos anteriores.²⁵ En la figura 4.4. se muestra la zona del espectro de ¹H RMN de **27** en la que aparecen las señales de los protones del ligando Hpbm.

Para asignar las señales de los protones de los 2-(2'-hidroxifenil)-benzazolato hemos realizado experimentos de RMN-¹H bidimensionales. Así, se han registrado los espectros {¹H-¹H} COSY de los complejos **27**, **29**, **30** y **31**. En las figuras 4.5. y 4.6. se muestran dos zonas ampliadas del espectro {¹H-¹H} COSY de **29**, registrado a 20°C. En la figura 4.5. se observan señales cruzadas entre las resonancias a -5.6 y 5.3 ppm, que se pueden asignar a los protones H₁ y H₂, respectivamente. El espectro COSY de **29** también muestra señales cruzadas entre las resonancias a 1.2 y 3.4 ppm y entre 1.2 y 5.3

Tabla 4.4. Señales de ¹H RMN de los ligandos en los benzazolato complejos.

Complejo	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆	H ₇	H ₈
27	-13.0	8.2	-6.0	4.1	14.8	15.7	26.2	31.5
28	-4.7	8.8	-3.8	4.2	13.7	17.5	25.1	32.6
29	-5.6	5.3	1.2	3.4	9.1	11.6	23.6	28.4
30	-9.7	15.1	4.0	9.7	16.3	24.4	27.9	34.8
31	-7.1	14.8	4.3	9.7	16.1	23.7	27.5	35.3
32	-5.7	13.7	5.2	11.0	14.6	21.5	24.3	31.6

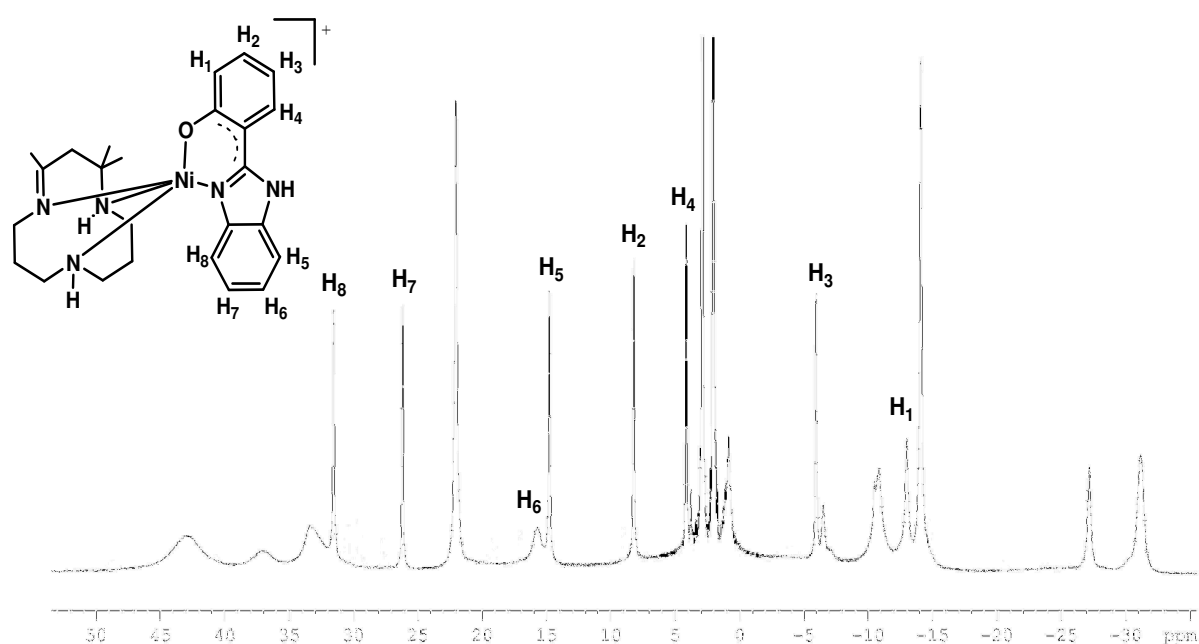


Figura 4.4. Espectro de ^1H RMN (en acetonitrilo- d_3 a temperatura ambiente) de **27**. Se muestra sólo la región relevante para las asignaciones de las señales de los ligandos 2-(2'-hidroxifenil)-benzazolato.

ppm, que se asignan a los protones H₃, H₄ y H₂, respectivamente. Asimismo, se observan señales cruzadas entre las resonancias a 3.4 y 5.3, correspondientes a los protones H₄ y H₂, respectivamente.

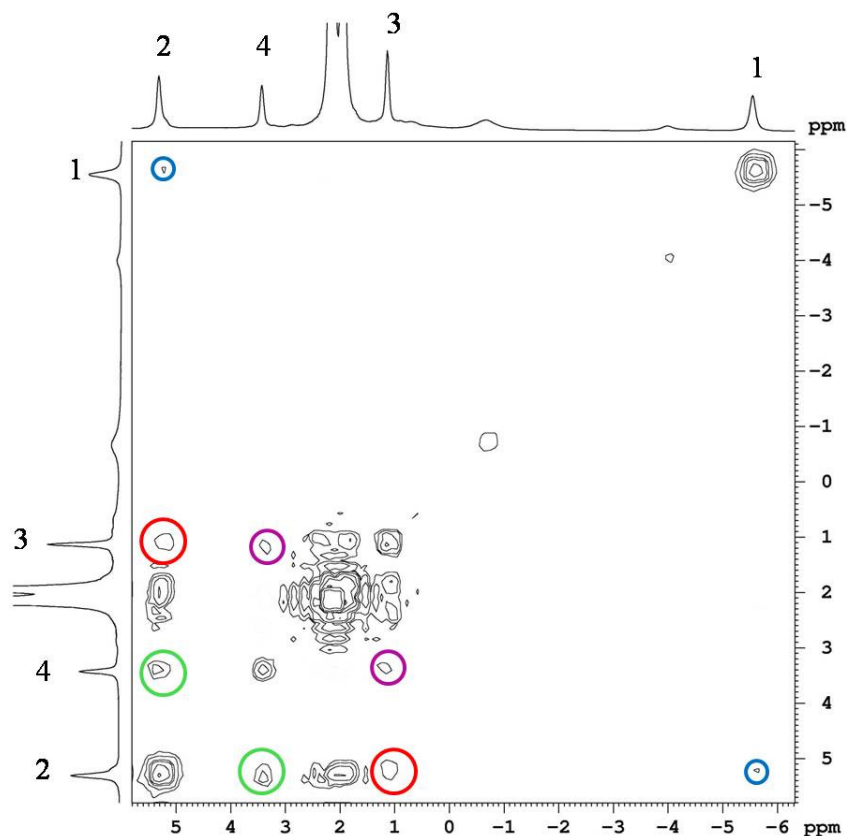


Figura 4.5. Espectro $\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$ COSY del complejo **29** a 300 MHz a 20 °C en disolución de acetonitrilo- d_3 , registrado con un tiempo de espera de 500 ms. Se muestra sólo la región relevante para las asignaciones de las señales de los protones H_1 - H_4 de los ligandos 2-(2'-hidroxifenil)-benzazolato.

En la figura 4.6. se muestra la región en la que aparecen las señales de los protones H_5 - H_8 de los ligandos benzazolato. Se observan señales cruzadas entre las resonancias a 9.1 y 11.6 ppm, que se asignan a los protones H_5 y H_6 , respectivamente. En este COSY también aparecen señales cruzadas entre las resonancias a 11.6 y 23.6 ppm y entre 23.6 y 28.4 ppm, correspondientes a los protones H_6 , H_7 y H_8 , respectivamente.

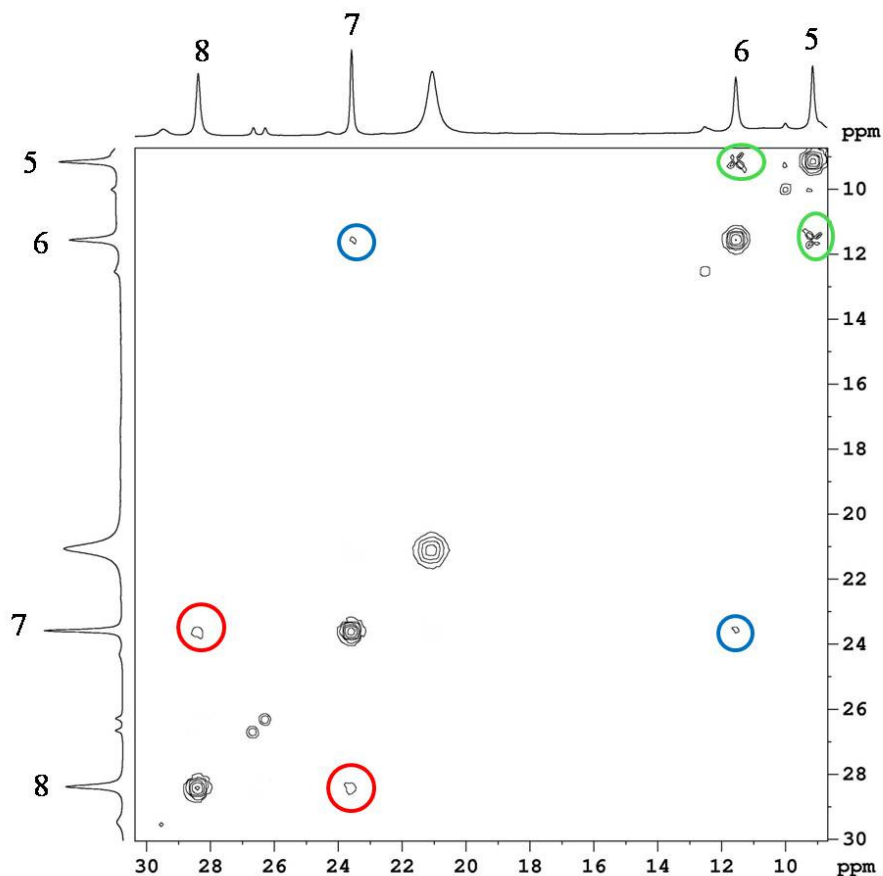


Figura 4.6. Espectro $\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$ COSY del complejo **29** a 300 MHz a 20 °C en disolución de acetonitrilo- d_3 , registrado con un tiempo de espera de 500 ms. Se muestra sólo la región relevante para las asignaciones de las señales de los protones H_5 - H_8 de los ligandos 2-(2'-hidroxifenil)-benzazolato.

Cristalografía de rayos X

Para confirmar las identidades estructurales de los complejos de níquel(II) con los ligandos benzazolato, intentamos obtener monocristales de dichos complejos mediante difusión de éter en disoluciones saturadas de los complejos en acetonitrilo. Aunque todos los complejos podrían ser cristalizados por este método, sólo se obtuvieron monocristales adecuados para difracción de rayos X de **27** y **28**. En las figuras 4.7.y 4.8. se muestran las estructuras de estos complejos, y en la tabla 4.5. aparecen las longitudes de enlace y los ángulos de dichas estructuras. Los datos acerca del proceso de medida, resolución y refinamiento se recogen en el *ANEXO D*.

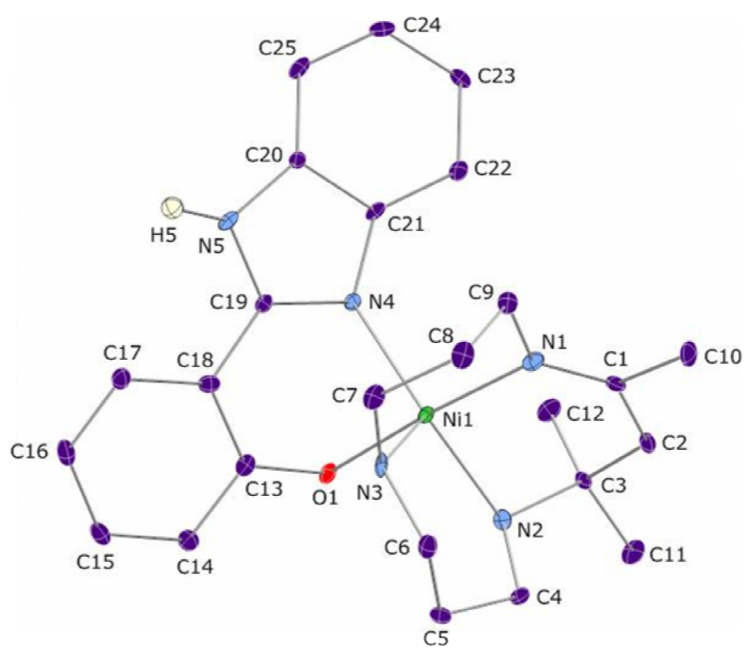


Figura 4.7. Representación del catión del complejo **27** (elipsoides al 50 % de probabilidad) cristalizado en acetonitrilo/éter. Los hidrógenos de los carbonos del macrociclo y del Hpbn se omiten por claridad.

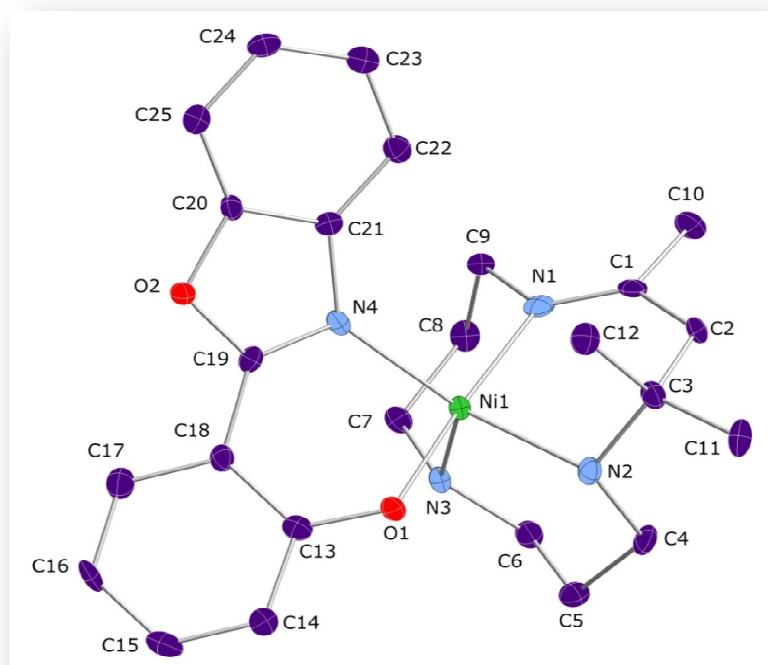


Figura 4.8. Representación del catión del complejo **28** (elipsoides al 50 % de probabilidad) cristalizado en acetonitrilo/éter. Los hidrógenos de los carbonos del macrociclo y del Hpbx se omiten por claridad.

Aunque en la celdilla unidad de **28** hay dos moléculas independientes, cuyas distancias y ángulos de enlace aparecen en la tabla siguiente, a continuación solo haremos mención a la molécula de Ni(1). El átomo de níquel en los complejos **27** y **28** presenta un entorno de coordinación con geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada; con un valor del parámetro de Addison²⁶ τ de 0.338 y 0.453 para **27** y **28**, respectivamente. El plano basal está formado, en ambos casos, por los átomos O1 y N4 del ligando benzazol y los átomos de nitrógeno N1 y N2 del macrociclo-N₃, mientras que la posición apical está ocupada por el átomo N3 del macrociclo-N₃. El átomo de Ni se encuentra a 0.216(3) (**27**) y 0.306(2) (**28**) Å sobre el plano basal que forman los átomos de los ligandos. El ligando macrocíclico actúa como ligando tridentado coordinado de forma facial. Los valores de las longitudes de enlace Ni-N están dentro del intervalo 2.058-2.039 Å, y son comparables con los de otros complejos pentacoordinados de níquel(II) que contienen los macrociclos-N₃.²⁵

Tabla 4.5. Longitudes de enlace [Å] y ángulos [°] para los complejos **27** y **28**.

	27	28
Ni(1)-O(1)	2.006(5)	1.990(2)
Ni(1)-N(1)	2.039(6)	2.040(3)
Ni(1)-N(3)	2.049(6)	2.046(3)
Ni(1)-N(4)	2.053(7)	2.058(3)
Ni(1)-N(2)	2.054(6)	2.055(3)
O(1)-Ni(1)-N(1)	175.6(2)	174.89(11)
O(1)-Ni(1)-N(3)	92.8(2)	93.53(11)
N(1)-Ni(1)-N(3)	88.9(3)	89.54(11)
O(1)-Ni(1)-N(4)	85.0(2)	87.14(11)
N(1)-Ni(1)-N(4)	98.6(2)	95.54(12)
N(3)-Ni(1)-N(4)	103.1(2)	111.35(12)
O(1)-Ni(1)-N(2)	84.9(2)	83.74(11)
N(1)-Ni(1)-N(2)	90.8(2)	91.71(12)
N(3)-Ni(1)-N(2)	99.9(3)	100.12(12)
N(4)-Ni(1)-N(2)	155.3(3)	147.69(12)
Ni(2)-O(3)	-	1.992(2)
Ni(2)-N(5)	-	2.036(3)

Ni(2)-N(6)	-	2.054(3)
Ni(2)-N(7)	-	2.048(3)
Ni(2)-N(8)	-	2.061(3)
O(3)-Ni(2)-N(5)	-	174.78(11)
O(3)-Ni(2)-N(7)	-	93.39(11)
N(5)-Ni(2)-N(7)	-	89.65(12)
O(3)-Ni(2)-N(8)	-	87.03(11)
N(5)-Ni(2)-N(8)	-	95.81(12)
N(7)-Ni(2)-N(8)	-	111.45(11)
O(3)-Ni(2)-N(6)	-	83.85(11)
N(5)-Ni(2)-N(6)	-	91.45(12)
N(7)-Ni(2)-N(6)	-	100.15(11)
N(8)-Ni(2)-N(6)	-	147.55(12)

En **27** se observan interacciones intermoleculares por puentes de hidrógeno. El oxígeno del fenolato O1 forma un puente de hidrógeno intermolecular con el oxígeno O2 de una molécula de agua, el cual, a su vez forma otro enlace de hidrógeno con el grupo N5H5 del imidazol de una molécula vecina, tal y como se muestra en la figura 4.9.

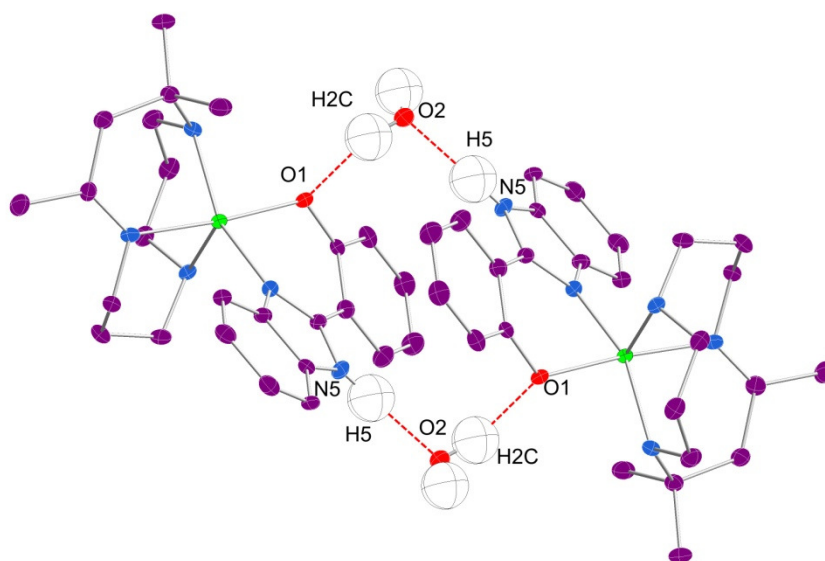


Figura 4.9. Vista en perspectiva del enlace de hidrógeno intermolecular en **27**.

Tabla 4.6. Enlaces de hidrógeno en los complejos **27** y **28**.

Complejo	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)	D-H...A
27					
	0.880	1.937	2.816(1)	176.5	N5-H5...O5_\$1
	0.840	1.928	2.716(4)	155.7	O2-H2C...O1
	0.930	2.353	3.221(2)	155.2	N2-H2...F6
	0.735	2.182	2.911(2)	172.4	O2-H2D...F4
	\$1 (-x+2, -y+2, -z+2)				
28					
	0.910	2.542	3.331(4)	145.4	N3-H3...F8
	0.910	2.538	3.326(4)	145.2	N7-H7...F3_\$1
	\$1 (x, y, z+1)				

Para la estructura genérica de la figura se han medido los ángulos de torsión de los tres anillos de seis miembros que implican al átomo de níquel en los complejos **27** y **28**. El resultado se recoge en la siguiente tabla.

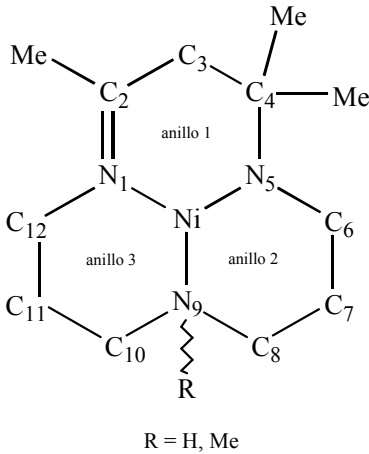


Figura 4.10. Estructura del macrociclo N₃-mc.

Tabla 4.7. Ángulos de torsión de los anillos del macrociclo en los complejos **27** y **28**.

Complejo	anillo 1 (°)	anillo 2 (°)	anillo 3 (°)
27	-11.0, 0.3, 46.8, -73.5,	-34.6, 73.3, -81.4, 45.6,	63.3, -63.3, 64.6, -66.4,
	53.6, -14.4	-13.2, 8.3	55.5, -53.3
28	-12.7, -0.6, 48.2, -72.2,	-30.5, 70.1, -82.7, 47.7,	61.2, -62.5, 66.1, -68.4,
	51.0, -11.3, 11.8, 1.4,	-13.8, 5.9, 30.6, -70.3,	56.3, -52.2, -61.0, 62.5,
	-48.3, 72.5, -51.3, 11.7	83.4, -47.8, 13.7, -5.9	-66.2, 68.7, -56.1, 52.1

Al aplicar el Método de Clasificación,²⁷ para $\sigma = 10^\circ$, a los datos anteriores se obtienen las conformaciones más probables para cada uno de los tres anillos. Los resultados se recogen en la tabla 4.8:

Tabla 4.8. Conformaciones más probables para los anillos del macrociclo en **27** y **28**.

	Anillo 1	Anillo 2	Anillo 3
27	0.62 HC 0.25 SB 0.13 E	0.92 E 0.08 HC	1.00 C
	0.51 HC 0.46 SB 0.03 E	0.72 E 0.28 HC	1.00 C
28	0.60 HC 0.36 SB 0.04 E	0.72 E 0.28 HC	1.00 C

Estos resultados son similares a los obtenidos para los complejos de níquel y cobre de 2,4,4-trimetil-1,5,9-triazaciclododec-1-eno y macrociclos relacionados.^{28,29}

Espectroscopia de absorción y reflectancia difusa

Para la determinación de las propiedades fotofísicas de estos compuestos, se han registrado los espectros de absorción UV-Vis en disoluciones diluidas de acetonitrilo y en estado sólido (DRUV) a temperatura ambiente. Las bandas de los espectros de absorción de los ligandos HpbY y de todos los complejos estudiados se encuentran en la tabla 4.9.

Como se muestra en dicha tabla, las bandas de absorción de mayor energía de los complejos **27-32** en estado sólido aparecen entre 320-380 nm, las cuales se pueden asignar a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de los ligandos benzazolato.^{30,31} Las bandas en la región visible (578-605 nm) se asignan a transiciones MC.

Los espectros de absorción en disolución (MeCN) muestran transiciones asociadas con los ligandos coordinados y una banda de baja intensidad entre 597-630 nm, con coeficientes de extinción entre 110 y 240 L mol⁻¹ cm⁻¹ que asignamos a la transición centrada en el metal MC permitida por spin, basándonos en sus valores de λ_{max} y de absorptividad molar, los cuales están de acuerdo con un entorno

pentacoordinado alrededor del níquel(II).³² Las bandas de mayor energía (<400 nm) se asignan a las transiciones intraligando de los benzazolatos. Las bandas entorno a 287-385 nm para todos los complejos están asociados con las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en los ligandos benzazolato.³³ Dado que estas bandas cubren una parte considerable del espectro, es difícil identificar absorciones de distinto origen en esta región del espectro. En concreto, las absorciones centradas en el metal MC y de transferencia de carga CT pueden estar eclipsadas por las bandas de transferencia intraligando IL de los benzazolato.

Tabla 4.9. Datos de absorción electrónica de los ligandos HpbY y los complejos [Ni(mcN₃)(pbY)](PF₆) (**27-32**), en acetonitrilo a temperatura ambiente y DRUV.

Compuesto	λ_{\max} /nm (ϵ / dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)	DRUV/nm
Hpbm	290 (25000), 316 (39930), 330 (38400)	-
Hpbx	290 (35210), 317 (33240), 330 (29835)	-
Hpbt	286 (19389), 330 (23840), 343 (21710)	-
27	287 (40707), 370 (38049), 600 (218)	365, 578
28	288 (37599), 385 (30800), 597 (170)	293(h), 380, 581
29	289 (37820), 407 (24654), 602 (117)	324, 400(h), 581
30	291 (34172), 369 (31109), 618 (238)	287(h), 362, 599
31	289 (40805), 385 (34168), 613 (168)	288(h), 380, 593
32	288 (45014), 333 (32741), 410 (16831), 630 (184)	322, 401(h), 605

Espectros de emisión

Todos los nuevos benzazolato complejos estudiados en este capítulo muestran una emisión luminiscente intensa en la región del azul, a temperatura ambiente y a 77 K, tanto en estado sólido como en disolución. Los espectros de emisión de todos los complejos a temperatura ambiente y en disoluciones de acetonitrilo desgaseadas, muestran una banda ancha no estructurada en la región 430-470 nm (tabla 4.10., figura 4.11.).

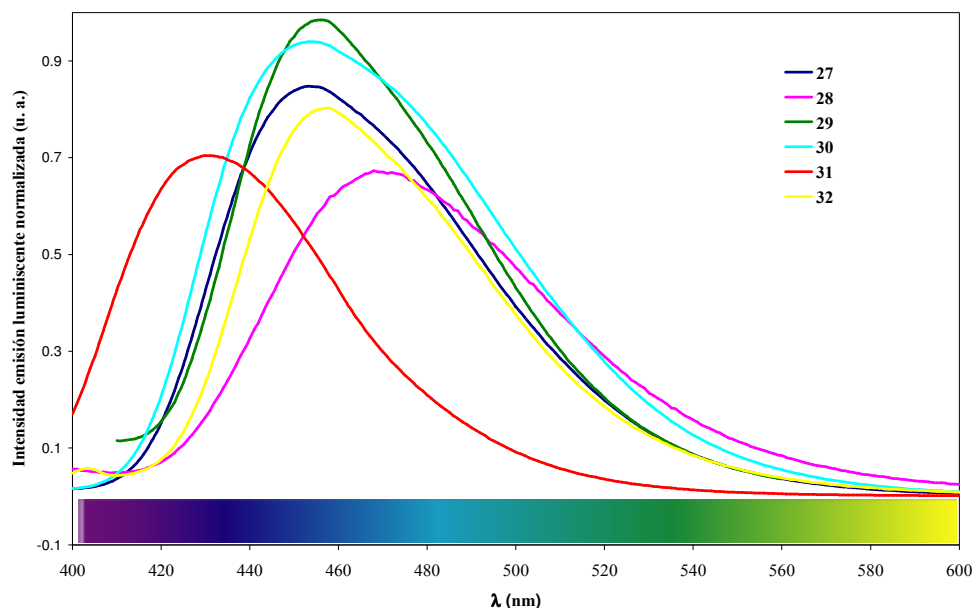


Figura 4.11. Espectros de emisión de los complejos **27-32** en acetonitrilo a temperatura ambiente.

Estas emisiones se podrían atribuir principalmente a un estado excitado centrado en el ligando (LC), aunque es probable que exista la contribución de un estado de transferencia de carga metal ligando (MLCT).

De acuerdo con la menor diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO que se observa como consecuencia de la desprotonación y coordinación de los ligandos orgánicos a los iones metálicos³⁴ (ver esquema 4.1, página 109), la luminiscencia de **30-35** debería estar desplazada al rojo con respecto a la de los ligandos correspondientes. Efectivamente, en la figura 4.12. se observa cómo se desplazan hacia mayor longitud de onda las emisiones de los complejos con relación a las de los ligandos benzazoles.

Si comparamos las bandas de emisión en disolución a temperatura ambiente con las que aparecen a 77 K, no se observa desplazamiento del máximo de emisión en **27**, **28** y **30** al bajar la temperatura, mientras que en **29**, **31** y **32** se produce un desplazamiento batocrómico, apareciendo la banda de emisión del complejo **31** en la región del verde (540 nm), tal y como puede verse en la figura 4.13.

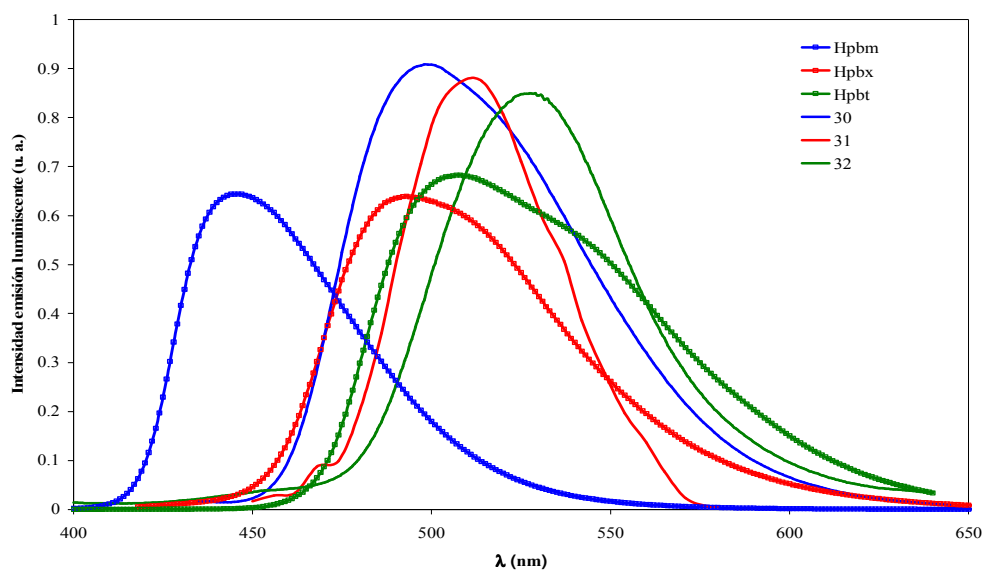


Figura 4.12. Espectros de emisión de los ligandos Hpbm, Hpbx, Hpbz (líneas punteadas), y los complejos **30-32** (líneas sólidas) en estado sólido a temperatura ambiente.

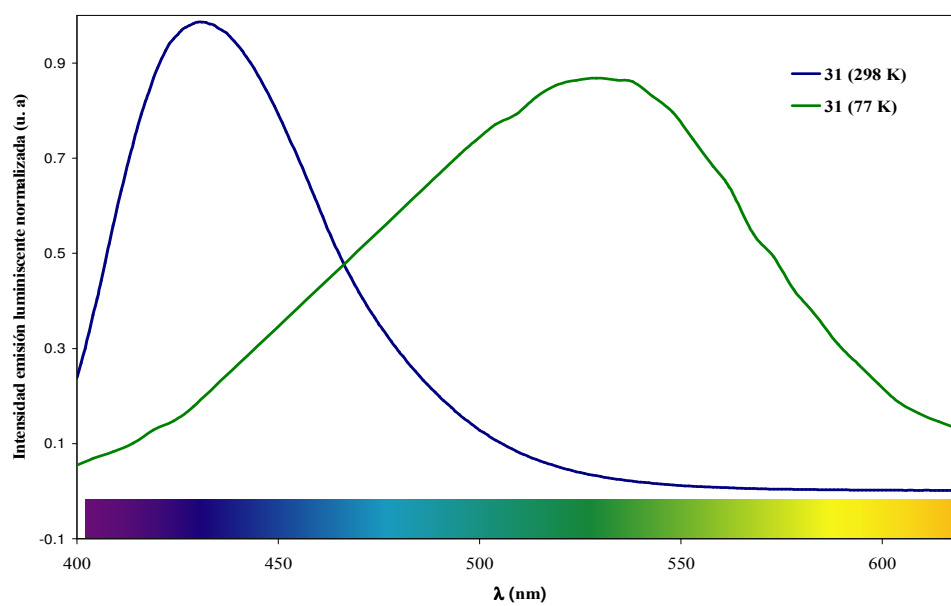


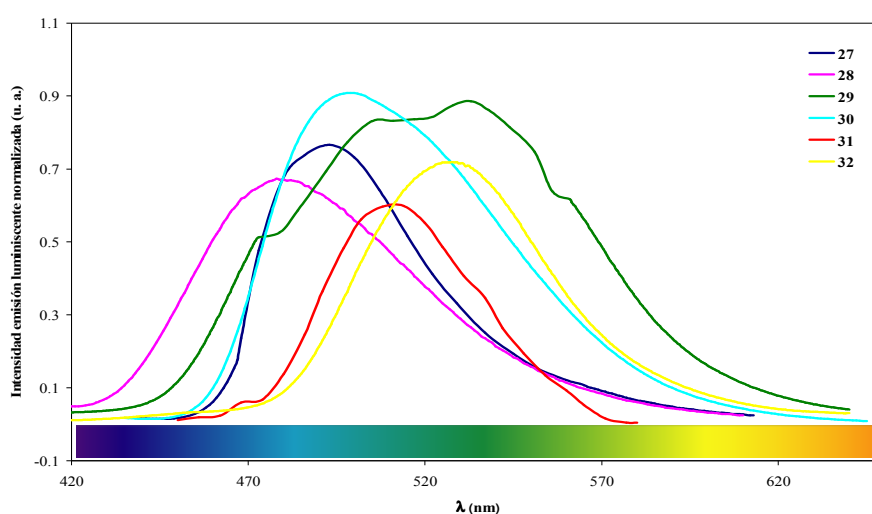
Figura 4.13. Espectros de emisión del complejo **31** en disolución a temperatura ambiente y a 77 K.

Tabla 4.10. Propiedades luminiscentes de los complejos [Ni(mcN₃)(pbY)](PF₆) (**27-32**) en disoluciones desaireadas de acetonitrilo y en estado sólido, a temperatura ambiente y a 77 K.

Complejo	Acetonitrilo				Estado sólido					
	298 K				77 K		298 K		77 K	
	λ_{\max} (exc)	λ_{\max} (em)	$\Phi/\%$ ^a	τ (μ s)	λ_{\max} (exc)	λ_{\max} (em)	λ_{\max} (exc)	λ_{\max} (em)	λ_{\max} (exc)	λ_{\max} (em)
27	310	455	0.29	15.43(29)	305	455	320	490	320	490
28	330	470	0.13	7.87(18)	320	475, 495(h)	310	480	340	490
29	390	455	0.46	9.12(27)	310	485	340	510(h), 535	340	525
30	315	455	0.36	8.14(21)	305	455	320	500	335	490
31	370	430	0.15	9.39(13)	315	540	335	510	335	510
32	380	455	0.24	5.90(16)	300	510	350	530	350	510

^a Rendimientos cuánticos determinados con respecto a [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ en H₂O, $\Phi = 2.8\%$.
h: hombro

En estado sólido, tanto a 298 como a 77 K, se observa un desplazamiento muy notable de las emisiones hacia el rojo, con respecto al comportamiento en disolución, apareciendo las bandas de emisión en el intervalo 480-530 nm, las cuales siguen siendo bastante anchas y no estructuradas (figuras 4.14). Al enfriar las muestras hasta 77 K solo se observa desplazamiento de λ_{\max} para el complejo **32**, desplazándose la emisión hacia longitudes de onda menores; aunque este desplazamiento es mucho menos acusado que el observado en disolución.

**Figura 4.14.** Espectros de emisión de los complejos **27-32** en estado sólido a temperatura ambiente.

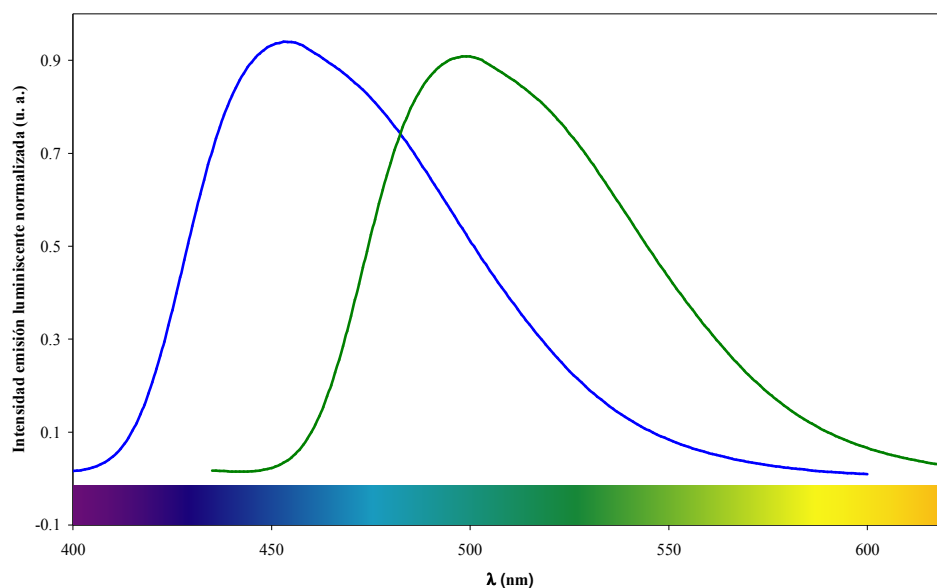


Figura 4.15. Espectros de emisión del complejo **30** en disolución y en estado sólido a temperatura ambiente.

Estudio de los espectros de emisión en presencia de cationes M^+ y M^{2+}

En este apartado vamos a discutir el estudio de luminiscencia realizado a los benzazolato complejos en presencia de los cationes de interés biológico y/o medioambiental M^+ y M^{2+} , y que comentamos a continuación.

El cinc, junto con cadmio y mercurio, forma el grupo 12 de la Tabla Periódica, las características químicas de cinc y cadmio son muy parecidas, pero muy distintas a las de mercurio. El Zn es, desde el punto de vista bioquímico, un metal importante por diversas razones, que van desde su papel enzimático hasta sus funciones en la transcripción génica, pasando por su papel regulador en la neurotransmisión. Además, juega un papel importante en neurofisiología, ya que induce la formación de β -amiloide que se relaciona con la enfermedad de Alzheimer.³⁵

El cadmio se utiliza actualmente en procesos como la galvanoplastia, la metalurgia, la industria de guerra, etc, e incluso se encuentra en algunos fertilizantes.³⁶ Estas fuentes dan lugar a la exposición al cadmio, y en ciertas áreas, se ha detectado un aumento del contenido de cadmio en los alimentos, lo que supone un grave daño para la

salud y el medioambiente.³⁷ El cadmio es conocido por su toxicidad, ya que se encuentra en los seres vivos formando parte de complejos con ligandos bioquímicos y su toxicidad se debe a que la coordinación perturba las funciones biológicas de esos ligandos. Por tanto, es imprescindible su detección para proceder a su rápida eliminación del organismo y del medio ambiente.

El mercurio es un metal pesado no esencial que es altamente tóxico para los organismos vivos.³⁸ En mamíferos es un reactivo neurotóxico, genotóxico e inmunotóxico. En las plantas, el mercurio puede reducir el contenido de clorofila en las hojas.³⁹ Tiene mucha facilidad para formar derivados organometálicos estables en medios naturales, biogenerables en algunos casos y peligrosamente tóxicos, por lo que es muy importante disponer de sensores para su detección⁴⁰.

El cobre es otro de los metales de transición esenciales para el organismo, el tercero más abundante en el cuerpo humano. Juega un papel crítico en muchos procesos fisiológicos fundamentales, sin embargo, también cataliza la producción de especies de oxígeno muy reactivas que causan daños en las biomoléculas.⁴¹ Debido a la doble naturaleza del cobre, las células han desarrollado estrictos procesos de regulación para controlar su distribución celular. Las alteraciones en la homeostasis del cobre están ligadas a enfermedades neurodegenerativas como la enfermedad de Menkes o la de Wilson.⁴²

En cuanto a los elementos alcalinos y alcalinotérreos, realizan funciones variadas en los organismos; así, el sodio y el potasio son imprescindibles para el transporte activo a través de las membranas mediante un mecanismo conocido como bomba de sodio/potasio. Por otra parte, el magnesio tiene una diversidad de funciones en los sistemas vivos, como son: la estabilización de los ácidos nucleicos, la catálisis de muchos procesos bioquímicos, formar parte de la estructura de la clorofila, etc³⁶.

El objetivo de este estudio de espectroscopia electrónica UV-Vis es determinar si los benzazolato complejos se podrían utilizar como sensores fluorescentes para la detección de uno o varios de estos cationes M^+ y M^{2+} , los cuales se pueden dividir en tres grupos: el grupo 1 estaría formado por Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} y Ag^+ que dan lugar a una ligera disminución de la intensidad de emisión luminiscente; los grupos 2 y 3

formados por Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} y Cu^{2+} que producen un aumento o disminución acusados de la respuesta luminiscente dependiendo del sensor utilizado, debido a que estos tienen heteroátomos diferentes en la misma posición del anillo aromático.

Para poder comparar la variación en la intensidad de las bandas de emisión y en el desplazamiento de las mismas en función de los diferentes cationes, en la figura 4.16. se han representado las bandas de emisión luminiscente de los complejos **27-29** (línea de puntos) y de estos complejos en presencia de 1 equivalente de los distintos cationes seleccionados para este estudio en una disolución 10^{-5}M ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{EtOH}$ 10:1) a 20°C . La respuesta fluorescente de los sensores **27**, **28** y **29** en presencia de los iones metálicos seleccionados se muestra en las figuras 4.16 (a-c).

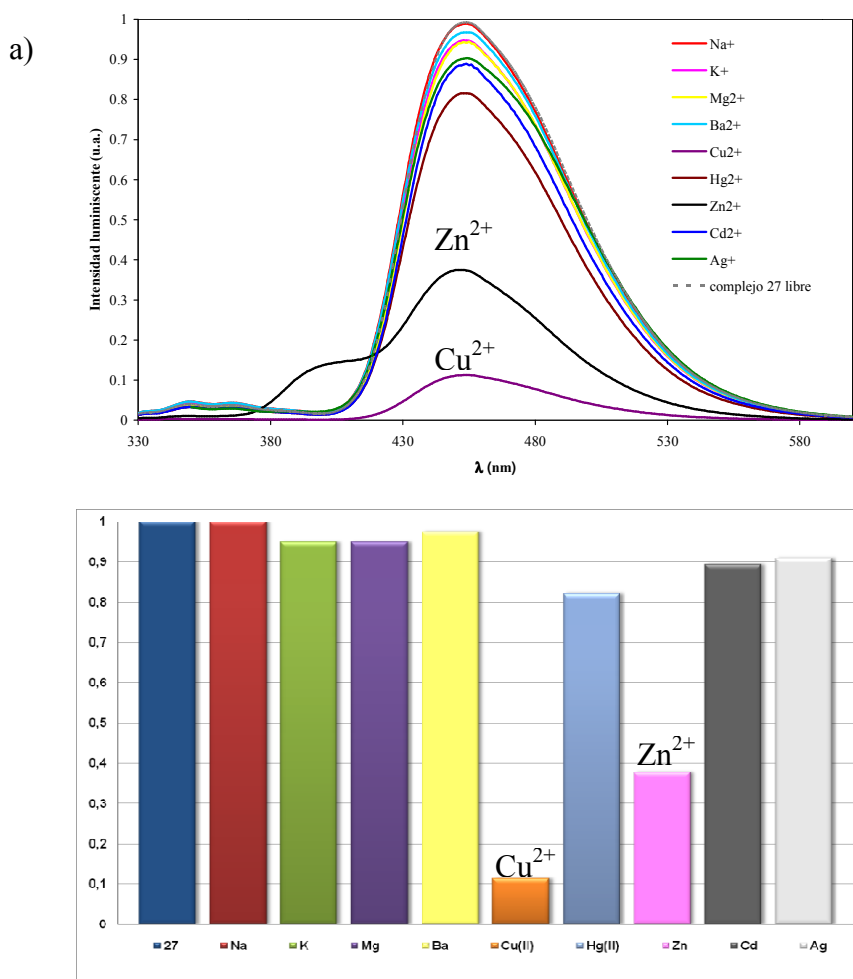


Figura 4.16.a. Respuesta fluorescente del complejo **27** en presencia de 1 equivalente de distintos iones metálicos a temperatura ambiente y gráfico de fluorescencia relativa de **27** en ausencia y en presencia de varios iones metálicos.

A la vista de estas gráficas, se deduce que el complejo **27** es más sensible para la detección de Zn^{2+} y Cu^{2+} , llegando este último a inhibir totalmente la emisión fluorescente al añadir 2 equivalentes de ion metálico.

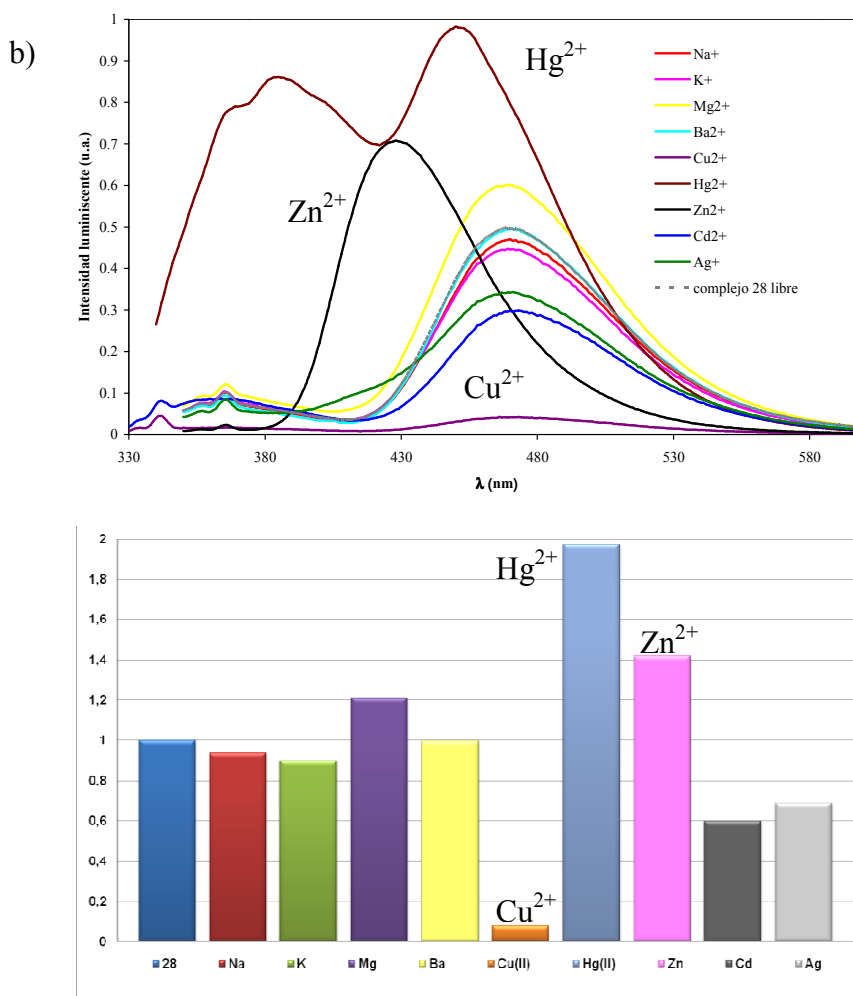


Figura 4.16.b. Respuesta fluorescente del complejo **28** en presencia de 1 equivalente de distintos iones metálicos a temperatura ambiente y gráfico de fluorescencia relativa de **28** en ausencia y en presencia de varios iones metálicos.

En el caso del complejo **28**, este es más sensible en la detección de Zn^{2+} y Hg^{2+} , los cuales aumentan la intensidad de la banda de emisión. Además, el Zn^{2+} desplaza la banda hacia menor longitud de onda. En presencia de Hg^{2+} , la emisión de **28** aumenta mucho la intensidad de una banda a ~ 380 nm que con el complejo libre, y con el resto de cationes, es despreciable. **28** también es sensible al Cu^{2+} , el cual inhibe por completo la luminiscencia a ~ 470 nm.

Por último, el complejo **29** muestra una mayor sensibilidad a la hora de detectar Zn^{2+} y Hg^{2+} , en ambos casos se observa una disminución acentuada de la banda a ~ 380 nm y un aumento de la intensidad de la banda a ~ 450 nm.

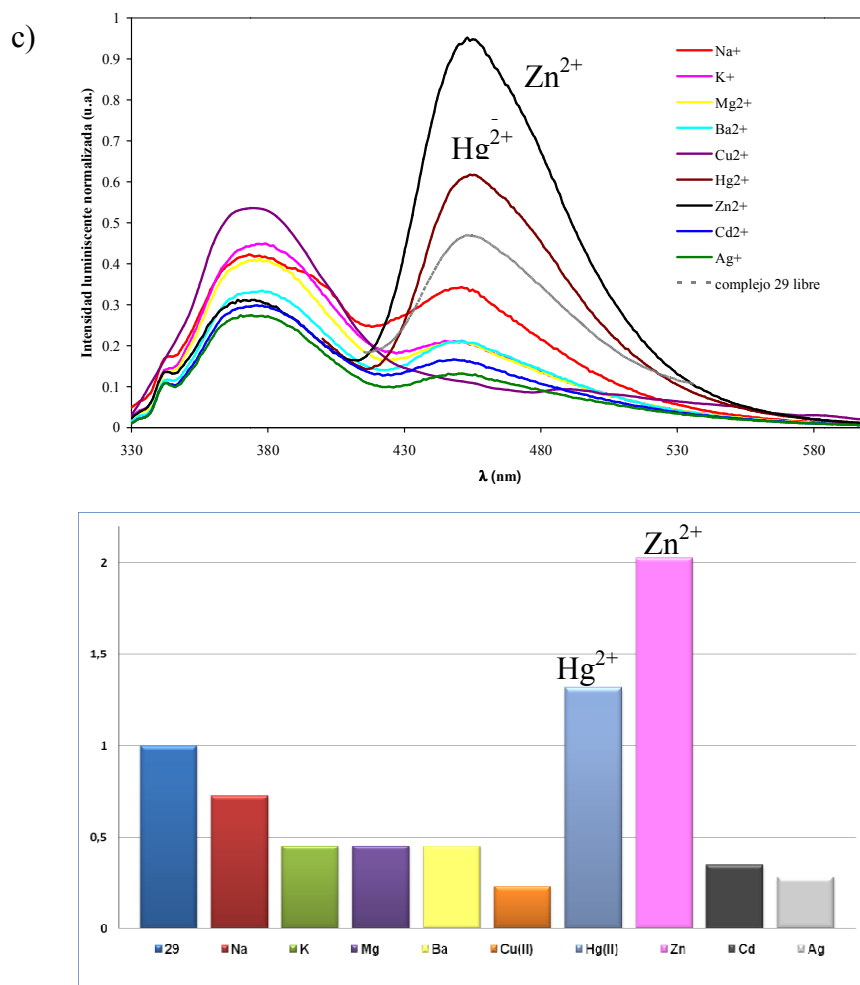


Figura 4.16.c. Respuesta fluorescente del complejo **29** en presencia de 1 equivalente de distintos iones metálicos a temperatura ambiente y gráfico de fluorescencia relativa de **29** en ausencia y en presencia de varios iones metálicos.

Con la adición del resto de iones metálicos se observaron cambios espectrales relativamente insignificantes, por lo que se puede concluir que **27**, **28** y **29** tienen una alta selectividad para el reconocimiento de Cu^{2+} , Zn^{2+} y Hg^{2+} .

A continuación se recogen los estudios realizados con cada uno de los cationes que, en los ensayos anteriores, dieron lugar a variaciones significativas.

Al añadir una disolución de ZnClO_4 a una disolución de los complejos **27** (o **30**) (10^{-5}M , $\text{CH}_3\text{CN}/\text{EtOH}$ 10:1) se observa una disminución de la intensidad de la emisión a 455 nm, que es mayor a medida que aumenta la concentración de Zn^{2+} . Asimismo, observamos la aparición de otra banda de emisión a 408 nm al ir incrementándose la concentración de Zn^{2+} . Por tanto, ambos complejos se podrían utilizar como sensores fluorescentes para la detección del ión metálico Zn^{2+} , ya que se observaría simultáneamente la disminución de la intensidad fluorescente de una banda y la aparición de otra al poner los complejos en un medio que contenga el catión Zn^{2+} , como se muestra en la figura 4.17(a). La representación gráfica de la intensidad fluorescente frente a la concentración de Zn^{2+} sugiere que la estequiometría del complejo **27**- Zn^{2+} sería 1:1 (figura 4.17(b)).

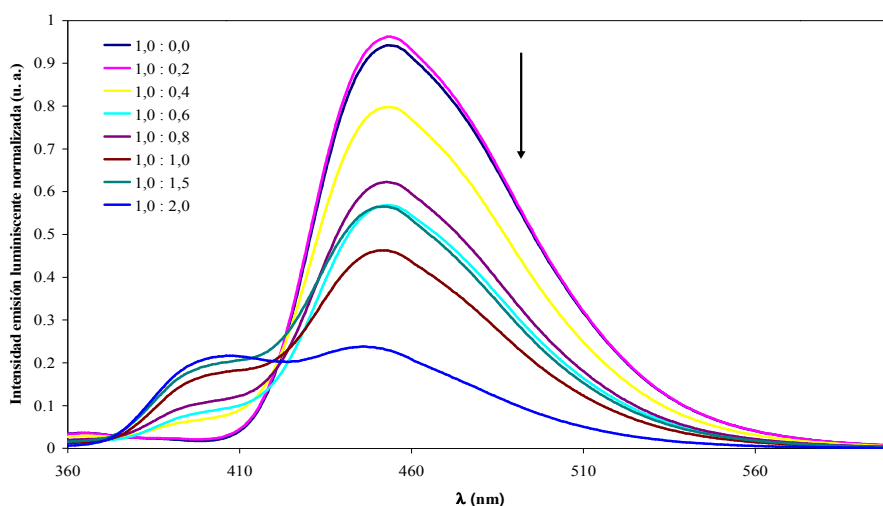


Figura 4.17(a). Intensidad luminiscente del complejo **27** frente a distintas concentraciones de Zn^{2+} a temperatura ambiente.

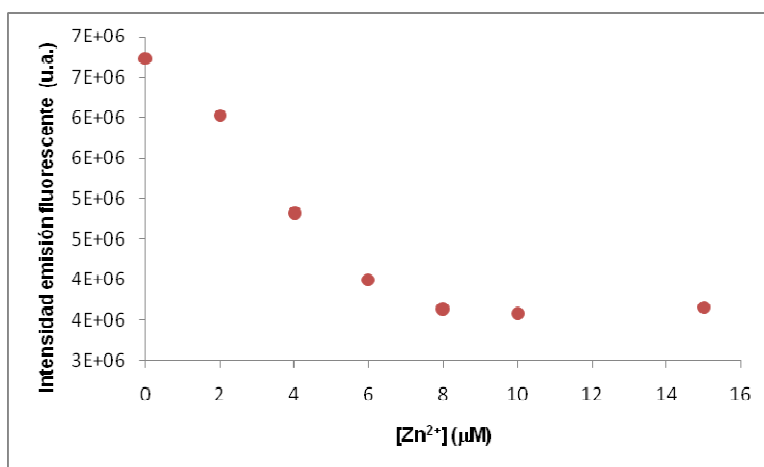


Figura 4.17(b). Representación gráfica de la intensidad de emisión fluorescente del complejo **27** (10^{-5}M) frente a distintas concentraciones de Zn^{2+} a temperatura ambiente.

Sin embargo, si añadimos una disolución de ZnClO_4 a una disolución de los complejos **28** (o **31**) (10^{-5}M , $\text{CH}_3\text{CN}/\text{EtOH}$ 10:1) lo que observamos es un aumento de la intensidad fluorescente junto con un desplazamiento gradual hipsocrómico de λ_{max} desde ~ 470 a ~ 430 nm, a medida que se va incrementando la concentración de Zn^{2+} en el medio (figura 4.18). Por tanto, con estos hechos experimentales podemos concluir que tanto **28** como **31** son buenos sensores fluorescentes para la detección de Zn^{2+} , pero en este caso observaríamos un incremento en la intensidad luminiscente junto con un desplazamiento de la emisión de la disolución del complejo cuando este se encuentra en presencia de Zn^{2+} .

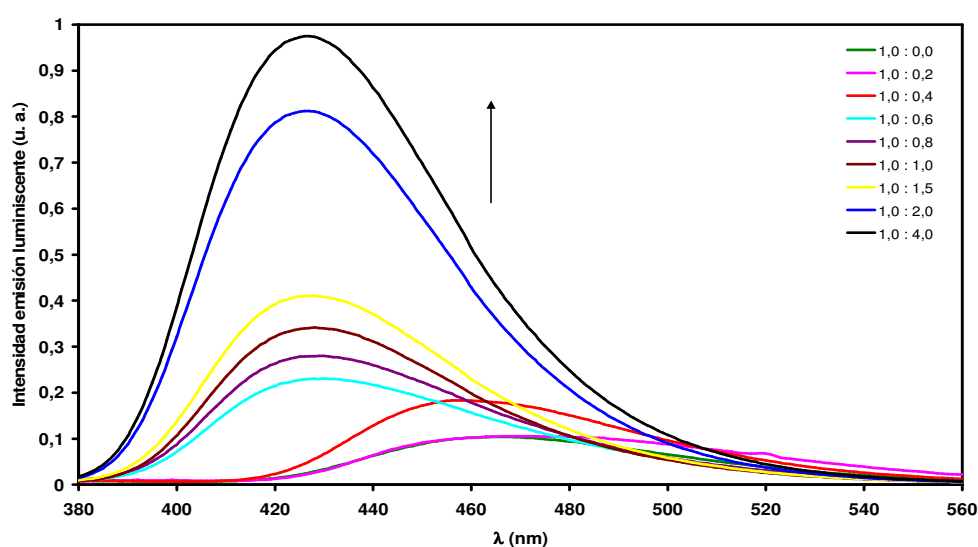


Figura 4.18. Intensidad luminiscente del complejo **28** frente a distintas concentraciones de Zn^{2+} a temperatura ambiente.

Los experimentos realizados con los complejos **29** y **32** en presencia de una disolución de ZnClO_4 muestran que estos se comportan como **28** y **31**, ya que se observa un aumento de la intensidad fluorescente al incrementar la concentración del ion metálico. No obstante, hay que señalar que en estos casos no existe desplazamiento alguno de las bandas de emisión en presencia de Zn^{2+} (figura 4.19(a)). La representación gráfica de la intensidad luminiscente frente a la concentración de Zn^{2+} para **28** y **29** indica que la estequiometría de los complejos **28**- Zn^{2+} y **29**- Zn^{2+} sería 1:1. En la figura 4.19(b) se muestra la representación gráfica de la intensidad de emisión luminiscente de **29** frente a la concentración de Zn^{2+} .

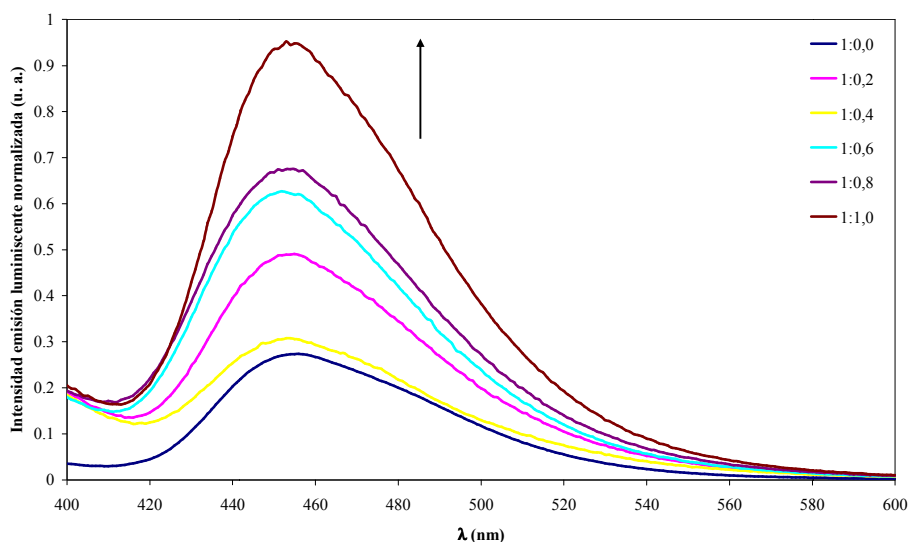


Figura 4.19(a). Intensidad luminiscente del complejo **29** frente a distintas concentraciones de Zn^{2+} .

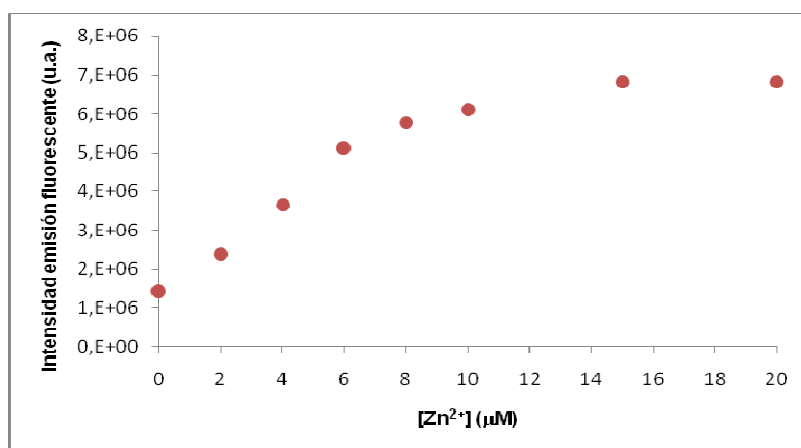


Figura 4.19(b). Representación gráfica de la intensidad de emisión fluorescente del complejo **27** (10^{-5} M) frente a distintas concentraciones de Zn^{2+} a temperatura ambiente.

En resumen, todos los benzazolato complejos se pueden utilizar como sensores fluorescentes en la detección de Zn^{2+} , obteniendo una respuesta distinta para cada uno de los ligandos debido a la diferente naturaleza del anillo azol (imidazol, oxazol y tiazol).

Es importante destacar, teniendo en cuenta que los cationes Zn^{2+} y Cd^{2+} poseen unas características químicas similares, que la respuesta de los benzazolato complejos en presencia de cada uno de estos iones metálicos es totalmente diferente, siendo en todos los casos mucho más significativa para Zn^{2+} que para Cd^{2+} . Por tanto, “sería posible” detectar Zn^{2+} en una disolución en presencia de Cd^{2+} sin que este último interfiriese en las medidas.

Por otra parte, hemos realizado el estudio de variación de la emisión luminiscente de los benzazolato complejos en presencia de una disolución de acetato de cobre(II). El Cu^{2+} interacciona con todos los complejos, generando en todos los casos una disminución acusada de la luminiscencia al incrementar su concentración. Después de la adición de 0,6 equivalentes. de Cu^{2+} observamos que la intensidad de fluorescencia de **27** a 455 nm se reducía al 65% de la inicial. Mientras que al añadir 2 equivalentes, la intensidad disminuía a 1,5%. De la misma forma, la adición de 2 equivalentes de Cu^{2+} a la disolución de **28** hizo que la intensidad de fluorescencia a 470 nm se redujera al 0,8% de la inicial. Por tanto, todos los complejos, y en especial **27**, **28**, **30** y **31**, son muy buenos sensores luminiscentes para la detección de Cu^{2+} , presentando un comportamiento “ON-OFF”, tal y como puede verse en la figura 4.20(a). La representación gráfica de la variación de intensidad fluorescente frente a la concentración de Cu^{2+} (figura 4.20(b)), en este caso indica, como en los anteriores, que la estequiometria del complejo **27**- Cu^{2+} es 1:1.

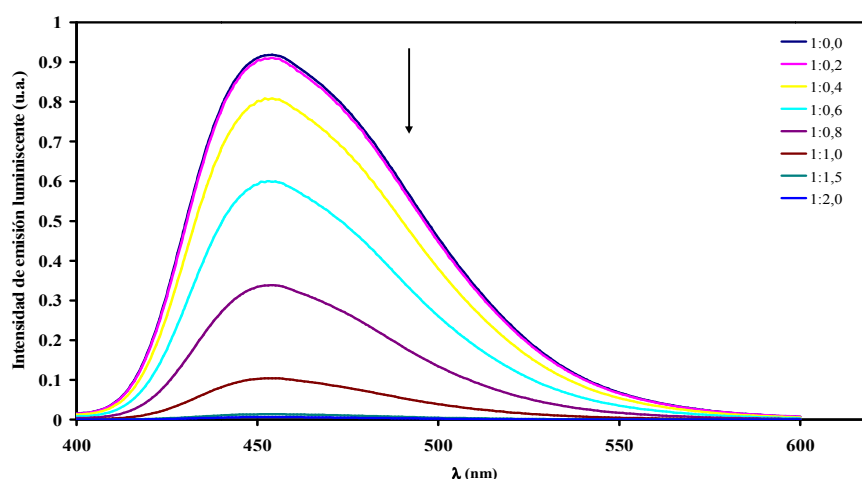


Figura 4.20(a). Intensidad luminiscente del complejo **27** frente a distintas concentraciones de Cu^{2+} a temperatura ambiente.

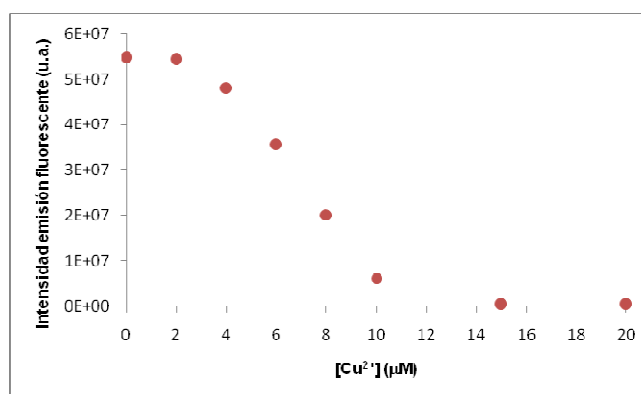


Figura 4.20(b). Representación gráfica de la intensidad de emisión fluorescente del complejo **27** (10^{-5} M) frente a distintas concentraciones de Cu^{2+} a temperatura ambiente.

Como se muestra en las figuras 21 y 22, después de la adición de 1 equivalente de Hg^{2+} la intensidad fluorescente de **28** y **29** se incrementa alrededor de 3 veces. Los espectros de emisión de fluorescencia de los complejos **28** y **29** con Hg^{2+} muestran una mayor respuesta fluorescente que **27**. Hay que destacar que se produce un desplazamiento hacia el azul en la longitud de onda del máximo de emisión del complejo **29** al añadir Hg^{2+} .

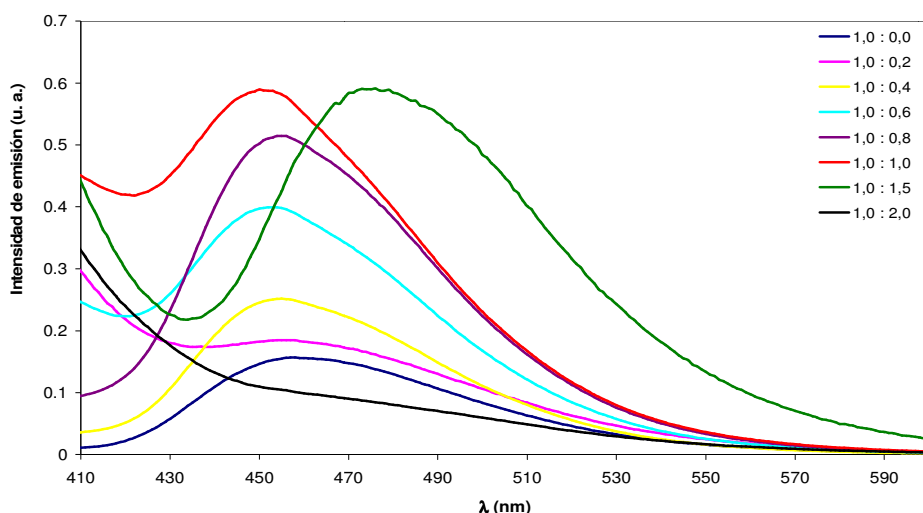


Figura 4.21. Intensidad luminiscente del complejo **28** frente a distintas concentraciones de Hg^{2+} a temperatura ambiente.

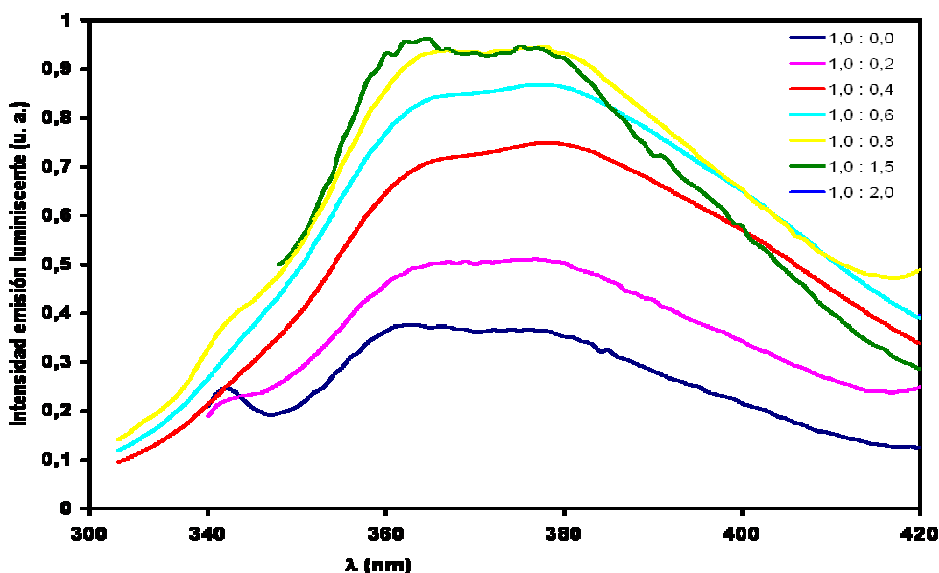


Figura 4.22. Intensidad luminiscente del complejo **29** frente a distintas concentraciones de Hg^{2+} a temperatura ambiente.

También hemos estudiado mediante espectroscopia electrónica la interacción de los benzazolato complejos con cationes alcalinos y alcalinotérreos; en concreto con Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Ba^{2+} , para comprobar si podrían utilizarse como sondas en el reconocimiento de estos iones metálicos.

Sin embargo, en este caso podemos concluir, a la vista de la variación en los espectros de emisión, que en presencia de las sales de perclorato de los iones citados anteriormente, los benzazolato complejos interaccionan con los cuatro cationes, aunque las variaciones de intensidad en los espectros de emisión no son muy significativas, por lo que sería complicado detectar pequeñas concentraciones de estos iones metálicos utilizando como sensores los complejos **27-32**. Este hecho presenta la ventaja de que los cationes alcalinos y alcalinotérreos no serían interferentes en la detección fluorescente de metales de transición en medios biológicos.

IV.3. Bibliografía

¹ (a) M.M. Henary, C.J. Fahrni, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106, 5210. (b) S. Santra, G. Krishnamoorthy, S.K. Dogra, *J. Mol. Struct.*, **2001**, 25, 559. (c) M.G. Moeller, L.F. Campo, A. Brandelli, V. Stefani, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2002**, 149, 217. (d) K. Wang, L. Huang, L. Gao, C. Huang, L. Jin, *Solid State Commun.*, **2002**, 122, 233.

² (a) J.M. Grevy, F. Tellez, S. Bernes, H. Nöth, R. Contreras, N. Barba-Behrens, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, 339, 532. (b) Y. He, B. Wu, J. Yang, D. Robinson, L. Risen, R. Ranken, L. Blyn, S. Sheng, E. Swayze, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2003**, 13, 3915. (c) N. Bharti, M.R. Maurya, F. Naqvi, A. Azam, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2000**, 10, 2243. (d) A.E. Ceniceros-Gómez, N. Barba-Behrens, S. Bernes, H. Nöth, S.E. Castillo-Blum, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 304, 230. (e) S.E. Castillo-Blum, N. Barba-Behrens, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 196, 3. (f) D. Vourloumis, M. Takahashi, K.B. Simonsen, B.K. Ayida, S. Barluenga, G.C. Winters, T. Hermann, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 2801.

³ N. Bharti, Shailendra, M.T. Gonzalez-Garza, D.E. Cruz-Vega, J. Castro-Garza, K. Saleem, F. Naqvi, M.R. Maurya, A. Azam, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2002**, 12, 869.

⁴ E. Lukevics, P. Arsenyan, I. Shestakova, I. Domracheva, A. Nesterova, O. Pudova, *Eur. J. Med. Chem.*, **2001**, 36, 507.

⁵ C. Mock, I. Puscasu, M.J. Rauterkus, G. Tallen, J.E.A. Wolff, B. Krebs, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 319, 109.

⁶ A.P. DeSilva, H.Q.N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T.E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1515.

⁷ G. Grynkiewicz, M. Poenie, R.Y. Tsien, *J. Biol. Chem.* **1985**, 260, 3440.

⁸ R.P. Haugland, *Handbook of Fluorescent Probes and Research Chemicals*; Molecular Probes, Inc.: Eugene, OR, **1996**.

⁹ P.T. Chou, M. L. Martinez, J. H. Clements, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, 204, 395.

¹⁰ D.A. Parthenopoulos, D. McMorro, M. Kasha, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 2668.

¹¹ P.T. Chou, M.L. Martinez, *Radiat. Phys. Chem.*, **1993**, 41, 373.

¹² (a) A. Sytnik, M. Kasha, *Rad. Phys. Chem.* **1993**, 41, 331. (b) C.L. Renschler, L.A. Harrah, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, **1985**, A235, 41.

¹³ D.B. O'Connor, G.W. Scott, D.R. Coulter, A. Yavrouian, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 10252.

¹⁴ J. Keck, H.E.A. Kramer, H. Port, T. Hirsch, P. Fischer, G. Rytz, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 14468.

¹⁵ A. Sytnik, J.C. Delvalle, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 13028.

¹⁶ (a) A. Sytnik, M. Kasha, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1994**, 91, 8627. (b) A. Sytnik, D. Gormin, M. Kasha, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1994**, 91, 11968.

-
- ¹⁷ P.F. Barbara, P.K. Walsh, L.E. Brus, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 29.
- ¹⁸ S. Nagaoka, J. Kusunoki, T. Fujibuchi, S. Hatakenaka, K. Mukai, U. Nagashima, *J. Photochem. Photobiol. A*, **1999**, 122, 151.
- ¹⁹ T. Elsaesser, B. Schmetszer, *Chem. Phys. Lett.*, **1987**, 140, 293.
- ²⁰ M. Krishnamurthy, S.K. Dogra, *J. Photochem.*, **1986**, 32, 235.
- ²¹ M.M. Henary, C.J. Fahrni, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106, 5210.
- ²² (a) J.W.L. Martin, J.H. Johnston and N.F. Curtis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1978**, 68; (b) A. Escuer, R. Vicente and J. Ribas, *Polyhedron*, **1992**, 11, 453.
- ²³ J.E. Sarneski, C.N. Reilley, *Inorg. Chem.*, **1974**, 13, 977.
- ²⁴ A. Deimarck, *Inorg. Chim. Acta*, **1989**, 166, 151.
- ²⁵ M.D. Santana, G. Garcia, J. Perez, E. Molins, G. Lopez, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 5701
- ²⁶ A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J.V. Rijn and G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349.
- ²⁷ M. Kessler, J. Pérez, M.C. Bueso, L. García, E. Pérez, J.L. Serrano, R. Carrascosa, *Acta Cryst.*, **2007**, B63, 869.
- ²⁸ J.Perez, L.Garcia, A.G.Orpen, M.D.Santana, P.Saez, G.Garcia, *New J.Chem.*, **2002**, 26, 726.
- ²⁹ J. Pérez, R. Carrascosa, L. García, G. Barandika, A. Calderón-Casado, E. Pérez, J.L. Serrano, M.D. Santana. *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 9504.
- ³⁰ Y. Tong, S. Zheng, X. Chen, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 4270.
- ³¹ M.M. Henary, C.J. Fahrni, *J. Phys. Chem.* **2002**, 106, 5210.
- ³² A.B.P. Lever, *Inorganic electronic spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, **1984**, p. 513–520.
- ³³ I. Claustro, G. Abate, E. Sánchez, J.H. Acquaye, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 342, 29.
- ³⁴ (a) S.L. Zheng, J.P. Zhang, X.M. Chen, Z.L. Huang, Z.Y. Lin, W.T. Wong, *Chem.Eur. J.* **2003**, 9, 3888. (b) S.L. Zheng, J.H. Yang, X.L. Yu, X.M. Chen, W.T. Wong, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 830. (c) N.J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, **1991**, University Science Books, Sausalito, CA.
- ³⁵ A.I. Bush, *Trends Neurosci.* **2003**, 26, 207-214.
- ³⁶ R.L. Chaney, J.A. Ryan, Y.M. Li, S.L. Brown. *Cadmium in soils and plants*, **1999**, 219-256, M.J. McLaughlin, B.R. Singh, Eds, Kluwer, Boston.
- ³⁷ S. Dobson. *Cadmium: Environmental Aspects*, **1992**, World Health Organization, Geneva.
- ³⁸ H.H. Harris, I. Pickering, G.N. George, *Science*, **2003**, 301, 1203-1204.
- ³⁹ U.H. Cho, J.O. Park. *Plant Sci.* **2000**, 156, 1-9.

⁴⁰ J.S. Casas, V. Moreno, A. Sánchez, J.L. Sánchez, J. Sordo, *Química Bioinorgánica*, Ed. Síntesis, **2002**.

⁴¹ (a) K. Balamurugan, W. Schaffner. *Biochim. Biophys. Acta, Mol. Cell Res.* **2006**, 1763, 737-746. (b) B.E. Kim, T. Nevitt, D.J. Thiele, *Nat. Chem. Biol.* **2008**, 4, 176-185.

⁴² (a) K.J. Barnham, C.L. Masters, A.I. Bush, *Nat. Rev. Drug Discov.* **2004**, 3, 205-214. (b) E. Gaggelli, H. Kozlowski, D. Valensin, G. Valensin. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 1995-2044. (c) E. Madsen, J.D. Gitlin. *Annu. Rev. Neurosci.* **2007**, 30, 317-337.

CAPÍTULO V

*Mono- y dicarboxilato complejos.
Estudio de sus propiedades ópticas y
magnéticas*

Este capítulo se centra en el estudio de complejos mononucleares y dinucleares de níquel(II) pentacoordinado con ligandos mono- y dicarboxilato. En concreto, nos centraremos en la discusión de sus estructuras y de las propiedades luminiscentes y magnéticas de los complejos que presenten alguna de dichas propiedades.

V.1. Monocarboxilato complejos de níquel(II)

V.1.1. Introducción

El diseño y la síntesis de complejos de metales de transición con ligandos carboxilato es muy importante en el campo de la química de la coordinación, debido a que este tipo de complejos presenta muchas aplicaciones en la construcción de imanes moleculares, en catálisis, en química supramolecular y en sistemas biológicos.¹

El anión carboxilato puede adoptar diferentes modos de enlace, comportándose como ligando monodentado (a), quelato asimétrico (b) o simétrico (c), y formando puentes como ligando mono- o bidentado (d), tal y como se muestra en la siguiente figura.² Además, también hay que destacar que los enlaces por puente de hidrógeno juegan un papel importante en química bioinorgánica y en la ingeniería cristalina, debido a la influencia que tienen en la organización molecular.³

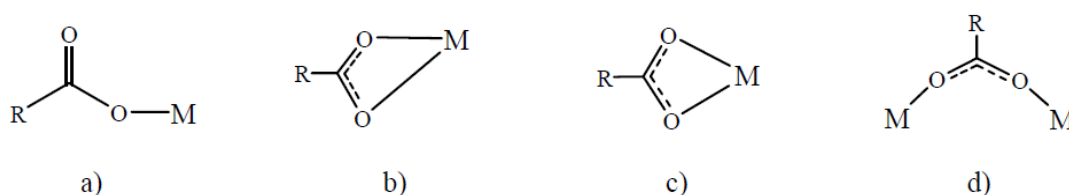


Figura 5.1. Diferentes modos de coordinación de los aniones carboxilato.

En general, los carboxilato complejos de elementos 3d, incluyendo varios derivados de Ni(II), son muy importantes en bioquímica. Se puede destacar el ácido salicílico y sus derivados, así como algunos complejos de cobre que son interesantes desde un punto de vista estructural y biológico.⁴ Sin embargo, hasta el momento solo se

han caracterizado dos salicilato complejos de níquel(II) octaédrico, en los que el anión salicilato aparece coordinado de forma monodentada a través del oxígeno del carboxilato.⁵

V.2. Preparación y caracterización de los monocarboxilato complejos

V.2.1. Método de síntesis

Los monocarboxilato complejos de níquel(II) (**33-40**) se han sintetizado mediante reacciones ácido-base entre los hidroxocomplejos de níquel(II) $[(\text{mcN}_3)\text{Ni}(\mu\text{-OH})_2(\text{PF}_6)_2]$ y los ácidos alquil o arilcarboxílicos, en la relación molar 1:2. En estas reacciones se produce la desprotonación de dichos ácidos y se generan los correspondientes aniones carboxilato, que dan lugar a los nuevos complejos mononucleares, además de la consecuente formación de dos moléculas de agua. A continuación se presenta el esquema general de reacción junto con la numeración de los monocarboxilato complejos de níquel(II) preparados. Los detalles de la síntesis pueden consultarse en el *Capítulo Experimental*, página 221.

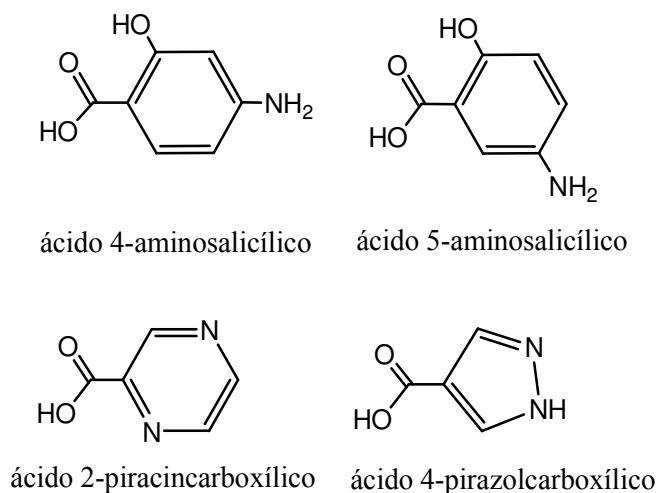
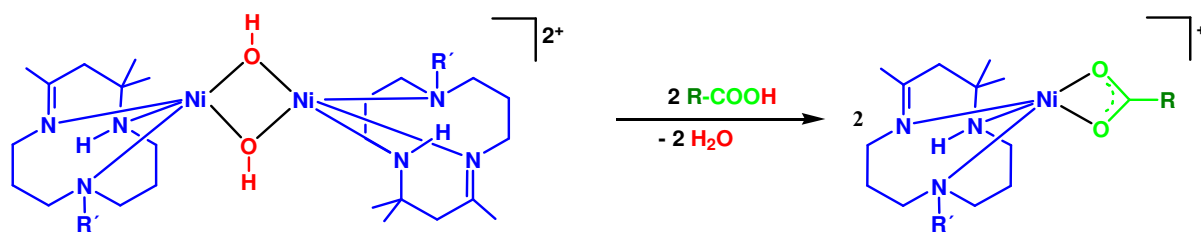


Figura 5.2. Ácidos carboxílicos empleados en la preparación de los complejos **33-40**.



Complejo		R(COOH)
R' = H	R' = Me	
33	37	Ácido. 4-aminosalicílico
34	38	Ácido 5-aminosalicílico
35	39	Ácido 2-piracincarcboxílico
36	40	Ácido 4-pirazolcarboxílico

Esquema 5.1. Reactividad general de los hidroxocomplejos de níquel frente a ácidos carboxílicos y relación de ligandos empleados en la preparación de los complejos de níquel(II) pentacoordinado (**33-40**) con ligandos monocarboxilato.

V.2.2. Caracterización de los monocarboxilato complejos

Los complejos de níquel pentacoordinado conteniendo aniones carboxilato **33-40** se han caracterizado por las técnicas usuales y los resultados se presentan a continuación.

Análisis elemental y espectrometría de masas ESI

En la tabla 5.1. se recogen los resultados del análisis elemental de C, H y N, así como los de espectrometría de masas ESI de los nuevos monocarboxilato complejos. Los datos analíticos experimentales presentan buena concordancia con los valores calculados para la estequiometría propuesta, a pesar del elevado porcentaje de flúor en las muestras.

Tabla 5.1. Datos analíticos y señales de masas ESI de los carboxilato complejos

Complejo	Análisis (%) ^a			ESI ^b
	C	H	N	{M - (PF ₆)} ⁺
33	39,8 (40,2)	5,4 (5,5)	10,1 (9,9)	421,3 (100)
34	40,0 (40,2)	5,2 (5,5)	9,7 (9,9)	421,3 (100)
35	37,6 (37,9)	5,4 (5,2)	12,8 (13,0)	392,0 (100)
36	35,2 (35,1)	5,6 (5,5)	13,6 (13,6)	380,1 (100)
37	41,0 (41,3)	5,8 (5,7)	9,3 (9,6)	435,3 (100)
38	41,2 (41,3)	5,4 (5,7)	9,5 (9,6)	435,3 (100)
39	39,4 (39,1)	5,9 (5,5)	12,5 (12,7)	406,1 (100)
40	36,7 (36,4)	5,9 (5,7)	12,9 (13,2)	394,1 (100)

^aLos valores calculados se muestran entre paréntesis.

^bAbundancia relativa (%) entre paréntesis.

En todos los espectros de masas se observa con una abundancia relativa del 100 % el pico correspondiente al fragmento del catión molecular resultante de la pérdida de un anión hexafluorofosfato (figura 5.1.). Todos los complejos son estables al aire tanto en estado sólido como en disolución; los que contienen el macrociclo Me₃-mcN₃ son de color azul oscuro y los que contienen Me₄-mcN₃ de color verde claro.

En la figura 5.1. se muestra como ejemplo el espectro de masas ESI del complejo **39**, con la identificación del pico correspondiente al ion molecular. El resto de espectros se recogen en el *ANEXO A* de la presente memoria.

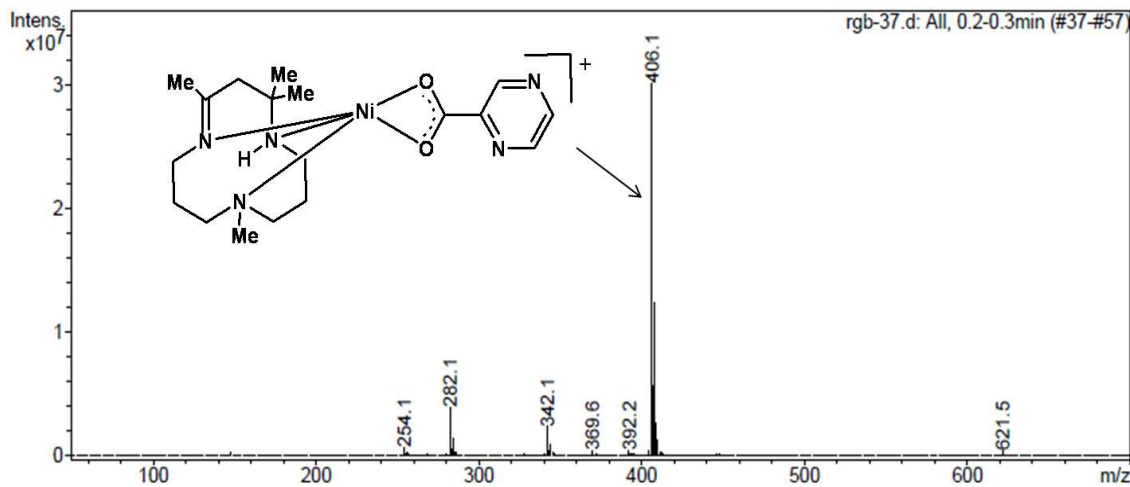


Figura 5.3. Espectro de masas ESI del complejo **39**.

Espectroscopia infrarroja

En todos los espectros infrarrojos de los monocarboxilato complejos se observan las señales correspondientes a los macrociclos ($\text{Me}_3\text{-mcN}_3$) y ($\text{Me}_4\text{-mcN}_3$), así como las correspondientes al anión hexafluorofosfato (ver apartado II.2.2, página 49).

Los espectros de IR también muestran la presencia de los ligandos monocarboxilato, ya que se observan en ellos bandas en la región $1585\text{-}1530\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a la vibración de tensión del grupo carbonilo $\nu(\text{C=O})$. Además, en los complejos **33**, **34**, **37** y **38** se observa la banda asociada con la vibración de tensión $\nu(\text{OH})$ a 3605 cm^{-1} , así como las vibraciones de tensión $\nu(\text{NH}_2)$ de los ligandos aminosalicilato y la vibración de deformación del grupo amino $\delta(\text{NH}_2)$ a aproximadamente 1620 cm^{-1} , que está solapada con la banda de vibración $\nu(\text{C=N})$ del macrociclo.

Las señales más significativas de los espectros de infrarrojo de los monocarboxilato complejos se recogen en la siguiente tabla y los espectros de todas las especies pueden consultarse en el *ANEXO B* de la presente memoria.

Tabla 5.2. Datos de IR^a (cm^{-1}) de los monocarboxilato complejos.

Macrociclos		Ligandos monocarboxilato			
Complejo	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{N-H})$
33	3283, 3234	1639	1580	3605	3403
34	3280, 3261	1659	1564	3604	3343
35	3294, 3222	1635	1585	-	-
36	3268, 3282	1653	1567	-	3392
37	3279	1635	1578	3605	3356
38	3264	1660	1530	3605	3382
39	3249	1647	1582	-	-
40	3274	1658	1573	-	-

A continuación se presenta el espectro infrarrojo del complejo **37** de níquel(II) pentacoordinado con el ligando 4-aminosalicilato.

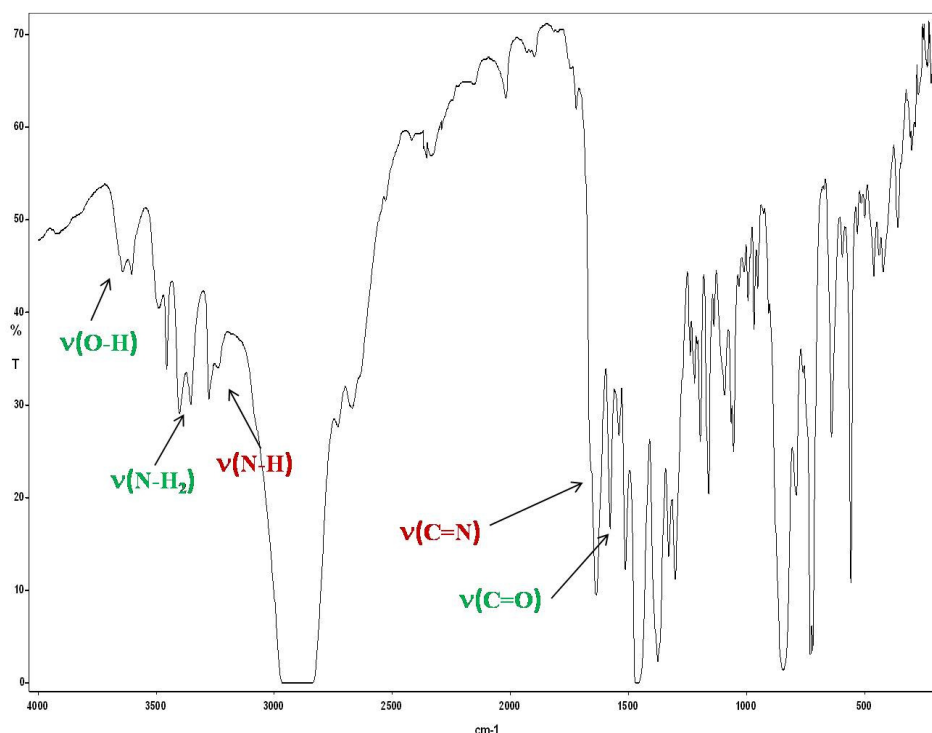


Figura 5.4. Espectro infrarrojo del complejo **37**.

Resonancia magnética nuclear

Los datos de RMN ^1H , a temperatura ambiente, para los nuevos compuestos, en disolución de acetona- d_6 o acetonitrilo- d_3 , se presentan en las tablas 5.3. y 5.4. y los espectros de todos los compuestos pueden consultarse en el *ANEXO C*.

Las señales de protón presentan desplazamientos que oscilan entre 309 ppm (campo bajo) y -37 ppm (campo alto) (figura 5.5.). Las resonancias debidas a los protones de los ligandos macrocíclicos se han podido asignar asumiendo que los protones α -metilénicos se desplazan a campo bajo, mientras que los protones β -metilénicos lo hacen a campo alto, ambos respecto de sus posiciones diamagnéticas.^{6,7}

Para los hidrógenos α -metilénicos se observan ocho señales que aparecen entre 309 ppm y 16 ppm; en algunos de los espectros se observa solapamiento de señales. En la siguiente figura se muestra el espectro de ^1H RMN del complejo **40** en acetonitrilo- d_3 .

Para los hidrógenos β -metilénicos se observan seis señales con desplazamientos entre -3.3 y -37 ppm, apreciándose, en algunos espectros, solapamiento de señales. En la figura 5.5. se muestra también la zona- β del espectro del complejo **40**.

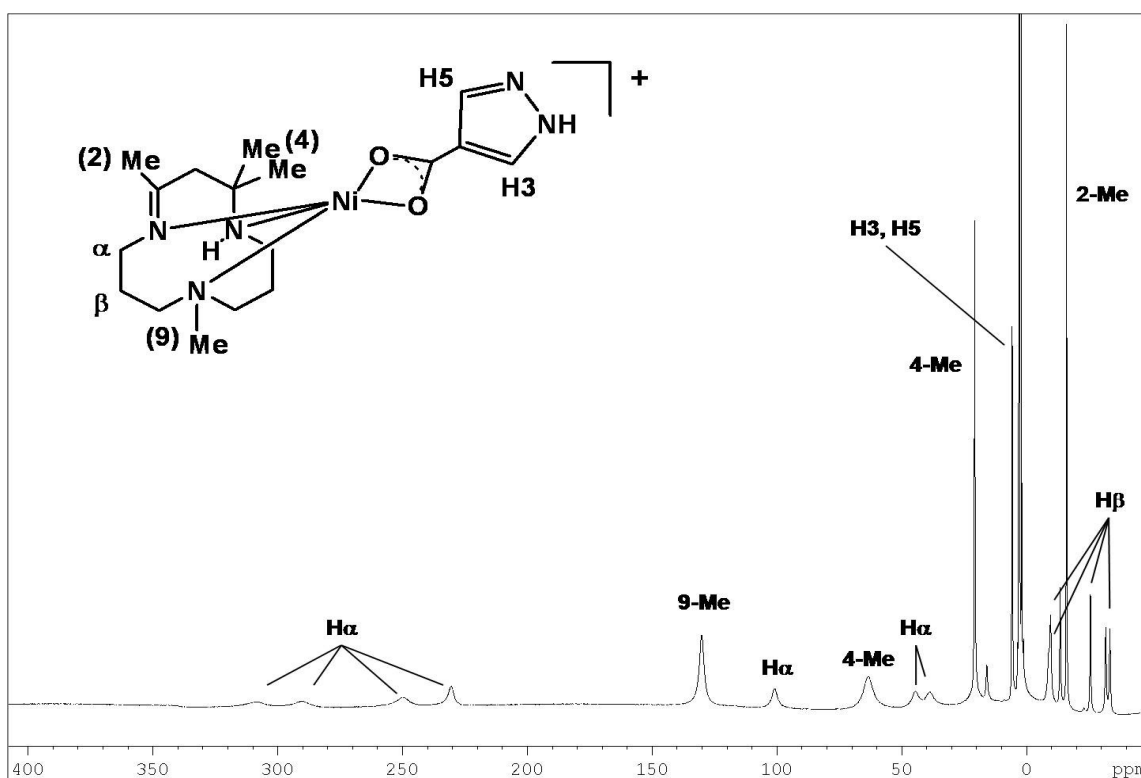


Figura 5.5. Espectro de ^1H RMN de **40** (en acetonitrilo- d_3 a temperatura ambiente).

La asignación de las señales que corresponden a los hidrógenos de los metilos se ha hecho en función de su intensidad relativa. De esta forma observamos:

- La señal correspondiente al 4-Me(a) aparece a desplazamientos entre 64.5 y 34.6 ppm, para los complejos con $[\text{Me}_3\text{-mcN}_3]$ y entre 63.5 y 47.3 ppm para complejos con $[\text{Me}_4\text{-mcN}_3]$.
- La del 4-Me(b) entre 20.7 y 7.5 ppm para complejos con $[\text{Me}_3\text{-mcN}_3]$ y entre 20.8 y 12.6 ppm para complejos con $[\text{Me}_4\text{-mcN}_3]$.

- La del 2-Me aparece a campo alto a desplazamientos entre -23 y -15 ppm para complejos con [Me₃-mcN₃] y entre -27 y -16 ppm para complejos con [Me₄-mcN₃].
- Para el macrociclo [Me₄-mcN₃], además, se observa una señal a desplazamientos entre 132 y 116 ppm, que corresponde a los hidrógenos del 9-Me.

Tabla 5.3. Señales de ¹H RMN características de los macrociclos en los carboxilato complejos.

Complejo	H _α	H _β	4-Me(a)	4-Me(b)	2-Me	9-Me
33	204.8 (2H), 95.8 (2H)	-10.6, -14.3, -17.0, -24.6, -34.8 (2H)	40.0	7.5	-21.2	-
34	192.9 (2H), 90.2 (2H)	-10.3, -15.2 (2H), -18.6 (2H), -34.2	34.6	20.6	-22.9	-
35	380.6, 257.0, 220.3 (2H), 197.0 (2H), 115.5, 88.1	-3.3, -8.4, -13.2, -28.3, -31.9, -34.4	64.4	20.7	-15.9	-
36	351.1 (2H), 232.7 (2H), 223.3, 106.8, 50.2, 16.4	-11.2, -12.4 (2H), -25.3, -28.7, -30.3	56.4	18.8	-15.2	-
37	225.1, 100.3, 62.7	-8.6, -11.3 (2H), -22.7, -30.2, -35.0	54.9	16.0	-18.8	131.7
38	97.3	-12.1 (2H), -13.4 (2H), -26.8, -36.6	48.8	12.6	-26.8	131.0
39	306.5, 296.1, 214.3 (2H), 81.7, 69.6, 55.6	-3.3, -7.1, -12.2, -27.3, -31.6, -35.9	47.3	20.4	-16.6	116.0
40	308.2 (2H), 290.7, 249.7, 230.5, 101.0, 44.4, 38.7	-9.6 (2H), -13.5, -25.6, -31.7, -33.4	63.5	20.8	-16.0	130.2

La asignación de las señales correspondientes a los sustituyentes de los ligandos aril-carboxilato de los complejos **33-40** se ha realizado en base a la intensidad relativa de las señales, asumiendo que estas resonancias deben estar menos desplazadas de sus posiciones diamagnéticas que las de los protones de los macrociclos, ya que los sustituyentes están más alejados del centro paramagnético.

Tabla 5.4. Señales de ^1H RMN de los ligandos en los monocarboxilato complejos.

Complejo	H ₃	H ₄	H ₅	H ₆
33	10.8	-	9.4	7.5
34	10.8	7.4	-	7.4
35	50.7	-	32.2	56.4
36	6.6	-	6.6	
37	11.6	-	8.4	7.5
38	8.4	6.7	-	6.7
39	47.3	-	32.2	55.6
40	5.7	-	5.7	-

Como se observa en la tabla 5.4., las resonancias de los sustituyentes arilo de los ligandos aparecen en todos los casos desplazadas hacia campo bajo respecto de las posiciones diamagnéticas del ligando libre. Este hecho está de acuerdo con un mecanismo de deslocalización de densidad de spin via σ que, además, es consistente con el estado fundamental de Ni(II) que dispone de dos electrones desapareados en orbitales de simetría σ ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}).⁸

Cristalografía de rayos X

Para confirmar las identidades estructurales de los complejos de níquel(II) con ligandos monocarboxilato descritos, intentamos obtener monocristales de dichos complejos mediante difusión de éter en disoluciones saturadas en acetona o acetonitrilo. Aunque todos los complejos podrían ser cristalizados por este método, sólo se obtuvieron monocristales adecuados para difracción de rayos X de **37**, **38** y **40**. En las figuras 5.6.-5.8. se muestran las estructuras de estos complejos, y en la tabla 5.5. aparecen las longitudes de enlace y los ángulos de las tres estructuras. Los datos acerca del proceso de medida, resolución y refinamiento se recogen en el *ANEXO D*.

Aunque el grupo espacial es diferente para **37**, **38** y **40**, en todos los complejos el átomo de níquel presenta un entorno de coordinación con geometría de pirámide de base cuadrada ligeramente distorsionada; siendo los valores del parámetro de Addison⁹ τ para estos complejos 0.016, 0.126 y 0.123 para **37**, **38** y **40**, respectivamente.

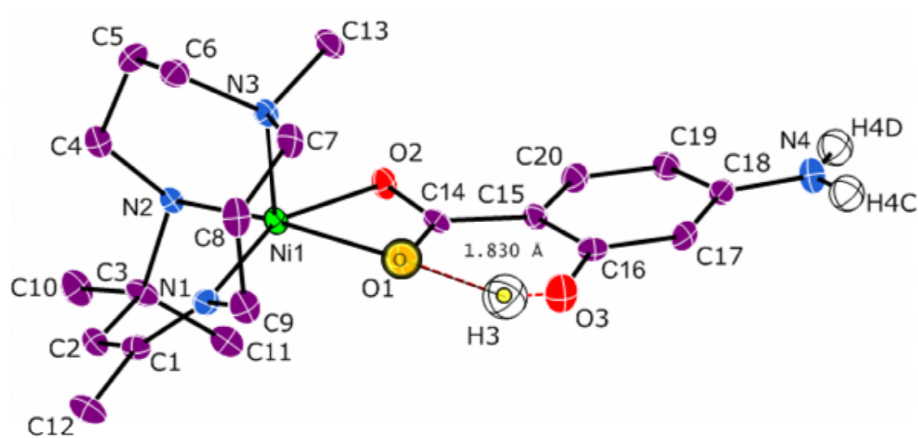


Figura 5.6. Representación del catión del complejo **37** (elipsoides al 50 % de probabilidad) cristalizado en acetonitrilo/éter. Los hidrógenos de los carbonos del macrociclo y del 4-aminosalicilato se omiten por claridad.

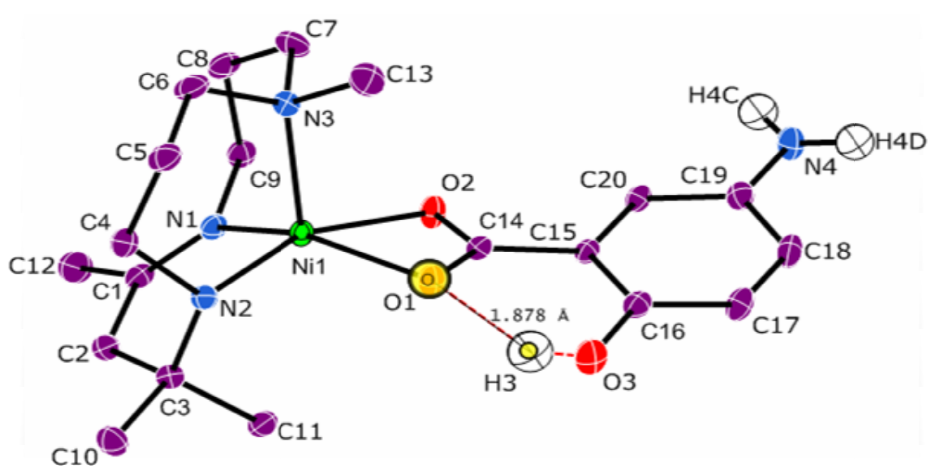


Figura 5.7. Representación del catión del complejo **38** (elipsoides al 50 % de probabilidad) cristalizado en acetonitrilo/éter. Los hidrógenos de los carbonos del macrociclo y del 5-aminosalicilato se omiten por claridad.

El plano basal está formado por los átomos O1 y O2 del grupo carboxilato y los átomos de nitrógeno N1 y N2 del macrociclo-N₃, mientras que la posición apical está ocupada por el átomo N3 del macrociclo-N₃. El átomo de Ni se encuentra a 0.321(1) (**37**), 0.365(2) (**38**) y 0.326(2) (**40**) Å sobre el plano basal que forman los átomos de los ligandos. Los ligandos macrocíclicos, en todos los casos Me₄-mc-N₃, actúan como ligandos tridentados coordinados de forma facial. Los valores de las longitudes de enlace Ni-N están dentro del intervalo 1.978-2.047 Å, y son comparables con los de otros complejos pentacoordinados de níquel(II) que contienen los macrociclos-N₃.¹⁰

Tabla 5.5. Longitudes de enlace [Å] y ángulos [°] para los complejos **37**, **38** y **40**.

	37	38	40
Ni(1)-N(2)	2.020(3)	2.004(3)	2.006(5)
Ni(1)-N(1)	1.984(3)	1.978(3)	2.009(4)
Ni(1)-N(3)	2.040(3)	2.047(4)	2.046(5)
Ni(1)-O(1)	2.073(3)	2.111(3)	2.103(4)
Ni(1)-O(2)	2.151(3)	2.089(3)	2.075(4)
N(1)-Ni(1)-N(2)	92.95(11)	93.46(14)	93.48(19)
N(1)-Ni(1)-N(3)	95.05(11)	96.77(14)	94.4(2)
N(2)-Ni(1)-N(3)	101.46(11)	103.07(14)	104.0(2)
N(1)-Ni(1)-O(1)	99.17(10)	150.24(13)	159.64(17)
N(2)-Ni(1)-O(1)	156.59(11)	99.01(12)	95.64(16)
N(3)-Ni(1)-O(1)	97.36(12)	106.44(13)	101.00(18)
N(1)-Ni(1)-O(2)	155.62(10)	97.31(13)	101.85(17)
N(2)-Ni(1)-O(2)	99.92(10)	157.81(13)	152.28(17)
N(3)-Ni(1)-O(2)	102.49(11)	94.88(13)	97.79(18)
O(1)-Ni(1)-O(2)	62.15(9)	62.94(11)	63.09(14)

En todos estos complejos se observan interacciones por puentes de hidrógeno que dan lugar a diferentes estructuras supramoleculares. En el complejo **37**, observamos una interacción por puente de hidrógeno intramolecular entre el hidrógeno H3 del grupo alcohol y el oxígeno O1 del carboxilato, encontrándose ambos átomos a una distancia de 2.573(4) Å. Además, el hidrógeno H4D del grupo amino del 4-aminosalicilato forma un puente de hidrógeno intermolecular con el átomo de oxígeno O2 del grupo

carboxilato, tal y como se muestra en la figura 5.9., dando lugar a cadenas en zig-zag bidimensionales. Esta es una interacción débil, encontrándose ambos átomos a una distancia de 3.118(4) Å.

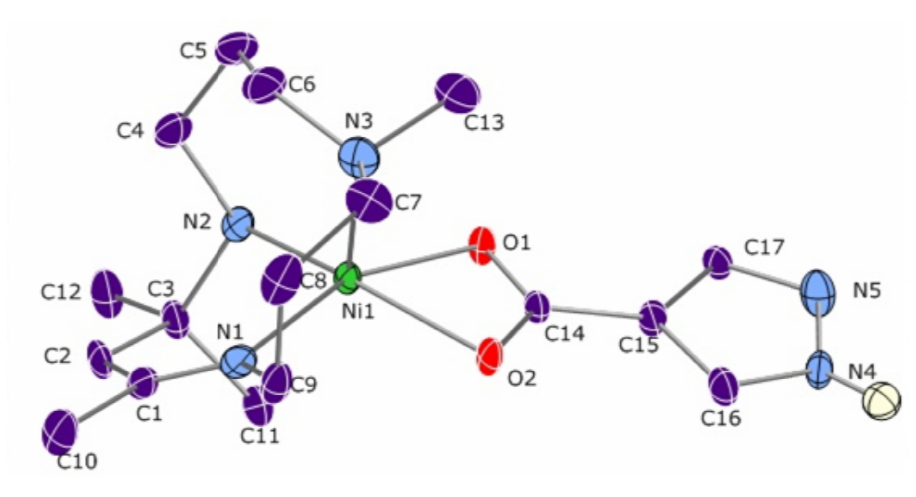


Figura 5.8. Representación del catión del complejo **40** (elipsoides al 50 % de probabilidad) cristalizado en acetona/éter. Los hidrógenos de los carbonos del macrociclo y del 4-pirazolcarboxilato se omiten por claridad.

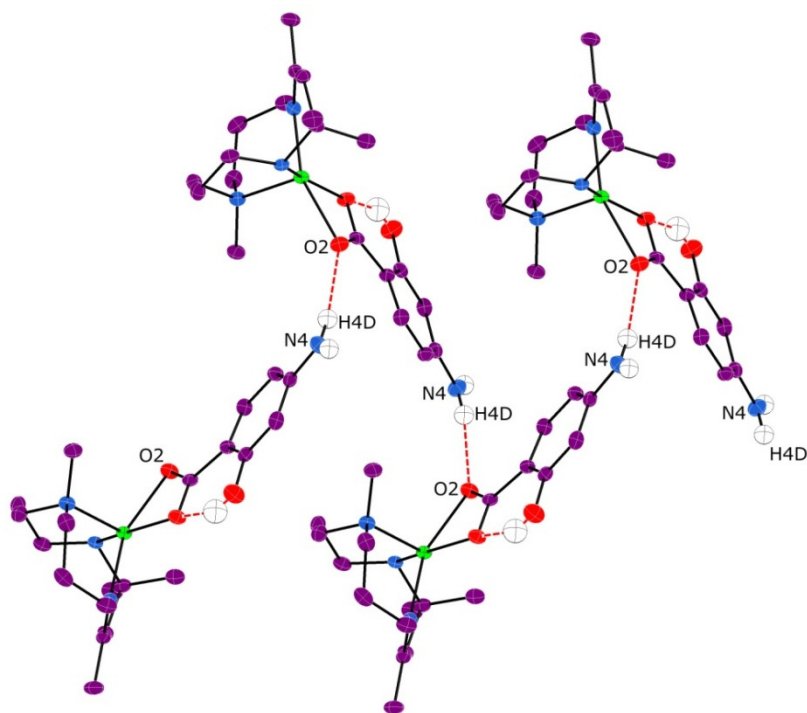


Figura 5.9. Vista en perspectiva del enlace de hidrógeno intermolecular en **37**.

En el complejo **38** también existe una interacción por puente de hidrógeno intramolecular entre el H3 del alcohol y el O1 del carboxilato, aunque es un poco más débil que en el complejo **37** ya que los átomos H3 y O1 se encuentran a una distancia de 2.604(3) Å. Las moléculas del complejo **38** forman dímeros mediante interacciones por puentes de hidrógeno intermoleculares entre los hidrógenos H4C de los grupos amino de los ligandos 5-aminosalicilato y los oxígenos O2 de los carboxilatos, tal y como se puede observar en la figura 5.10. La distancia entre estos dos átomos es de 3.385(5) Å, mayor que la de los enlaces intermoleculares de las moléculas del complejo **37**.

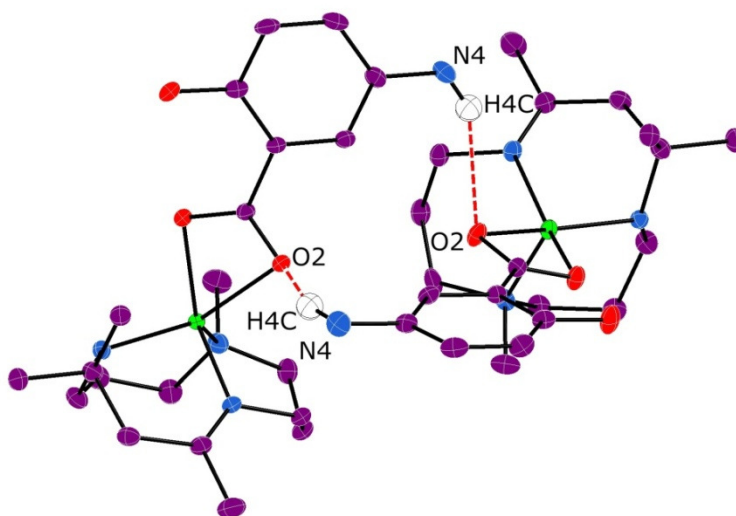


Figura 5.10. Vista en perspectiva del enlace de hidrógeno intermolecular en **38**.

Tabla 5.6. Enlaces de hidrógeno en los complejos **37**, **38** y **40**.

Complejo	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)	D-H...A
37					
	0.84	1.83	2.573(4)	146.5	O3-H3...O1
	0.88	2.37	3.108(4)	141.6	N4-H4C...F5_\$1
	0.88	2.25	3.118(4)	168.3	N4-H4D...O2_\$1
	\$1 (x+1/2, -y+1, -z+1)				
38					
	0.84	1.88	2.604(3)	143.9	O3-H3...O1
	0.88	2.60	3.385(5)	149.5	N4-H4C...O2_\$1
	0.88	2.49	3.203(7)	139.0	N4-H4D...F4_\$2
	0.88	2.57	3.421(7)	163.2	N4-H4D...F2_\$2
	\$1 (-x+1, y, -z+1/2)		\$2 (-x+1/2, y+1/2, -z+1/2)		
40					
	0.93	2.06	2.988(6)	174.8	N2-H2...N5_\$1
	0.87	2.08	2.841(6)	146.1	N4-H30...O1_\$2
	\$1 (-x+1/2, y+1/2, -z+1/2)		\$2 (-x+1/2, y-1/2, -z+1/2)		

En el complejo **40** no se observan interacciones intramoleculares, sin embargo, sí que existen interacciones intermoleculares por puentes de hidrógeno entre el hidrógeno H30 del pirazol y el oxígeno O1 del carboxilato (figura 5.11), y entre el grupo N2-H2 del macrociclo y el nitrógeno N5 del pirazol. Los átomos H30...O1 y H2...N5 se encuentran a una distancia de 2.841(6) y 2.988(6) Å, respectivamente, que son menores que las observadas en los aminosalicilato derivados (**37** y **38**), lo que permite sugerir que las interacciones intermoleculares son más fuertes en **40** que en los complejos anteriores.

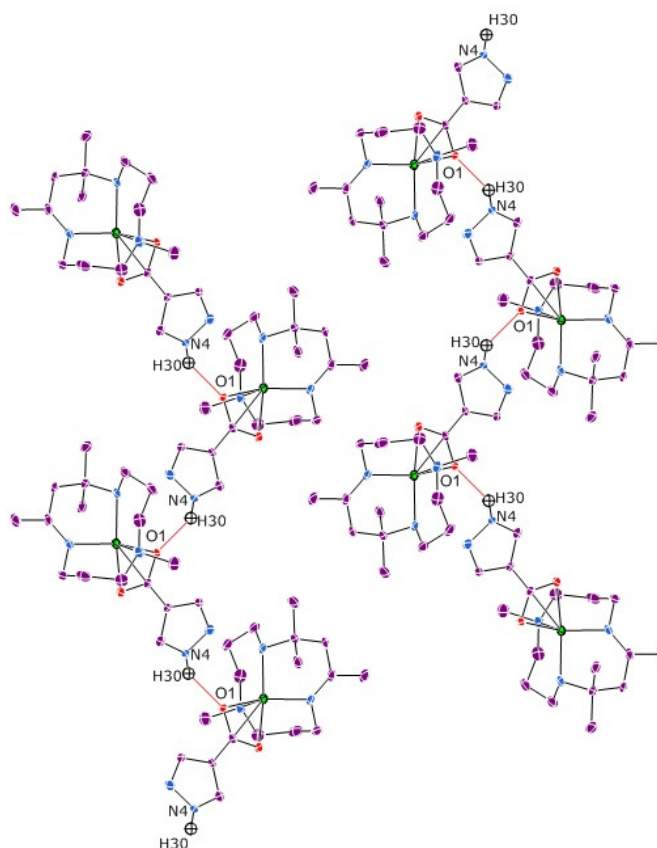


Figura 5.11. Vista en perspectiva del enlace de hidrógeno intermolecular en **40**.

Espectroscopia de absorción

Para la determinación de las propiedades fotofísicas de estos compuestos se han registrado los espectros de absorción UV-Vis en disoluciones diluidas de acetona a temperatura ambiente. Las bandas de los espectros de absorción de todos los complejos estudiados se encuentran en la tabla 5.6.

Tabla 5.7. Datos de absorción electrónica de los carboxilato complejos (**33-40**), en acetona a temperatura ambiente.

Complejo	λ_{\max} /nm (ϵ / $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Complejo	λ_{\max} /nm (ϵ / $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
33	380 (511), 621 (80)	37	377 (208), 610 (69)
34	351 (149), 634 (93)	38	355 (183), 618 (91)
35	330 (181), 590 (73)	39	328 (230), 603 (77)
36	378 (285), 622 (97)	40	382 (195), 636 (82)

Los espectros de absorción de los complejos **33-40** son similares y muestran dos transiciones d-d con máximos de absorción (λ_{\max}) en las regiones alrededor de 600-640 y 330-380 nm, que se pueden asignar a las transiciones $^3B_1(F) \rightarrow ^3E(F)$ y $^3B_1(F) \rightarrow ^3A_2, ^3E(P)$, respectivamente. Los valores de λ_{\max} y de absorptividad molar están de acuerdo con un entorno pentacoordinado alrededor del níquel(II).¹⁰

V.3. Dicarboxilato complejos de níquel(II)

V.3.1. Introducción

Los ligandos dicarboxílicos son muy importantes desde el punto de vista de la *ingeniería cristalina*, la cual ha experimentado un importante crecimiento en los últimos años.¹¹ Este tipo de compuestos, al poder actuar como conectores entre centros metálicos, pueden generar no solo complejos polinucleares, sino también organizaciones supramoleculares en las que participen los puentes de hidrógeno.

Los complejos dinucleares de níquel con carboxilatos puente son interesantes por sus propiedades magnéticas, mientras que los mononucleares realizan funciones importantes en los compuestos modelo de los centros activos de metaloproteínas.¹² Sin embargo, actualmente, hay muy pocos carboxilato complejos de níquel(II) caracterizados desde un punto de vista tanto estructural como magnético en la actualidad.¹³

Los estudios sintéticos y estructurales de polímeros de coordinación formados a partir de dicarboxilatos metálicos constituyen una de las líneas más importantes de la

investigación actual, impulsada por el atractivo estético de sus estructuras y por su utilidad potencial en el almacenamiento de gases,¹⁴ en la tecnología de separación molecular,¹⁵ en el intercambio iónico,¹⁶ en catálisis,¹⁷ en magnetismo¹ y en luminiscencia.¹⁸ La diversidad estructural de esta familia de materiales está influenciada por la disposición de los grupos dadores en los dianiones carboxilato, sus modos de enlace y capacidad para la formación de puentes y las preferencias en la geometría de coordinación de los iones metálicos.

Gran parte de la síntesis de polímeros de coordinación con metales divalentes se ha realizado con dicarboxilatos aromáticos. También se han empleado, aunque con menos frecuencia, dicarboxilatos alifáticos, los cuales pueden adoptar conformaciones diferentes respondiendo a las necesidades de los iones metálicos con respecto a los entornos de coordinación, modos de enlace con el anión carboxilato, etc. Por ejemplo, los ligandos glutarato adoptan una conformación anti-gauche en $[\text{Cu}_2(\text{glutarato})_2(4,4'\text{-bpy})]_n$ ¹⁹ mientras que en $\{[\text{Cu}_4(4,4'\text{-bipiridina})_4(\text{glutarato})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_4\}_n$, poseen una conformación anti-anti, más extendida.^{7j} En $\{[\text{Cd}(\text{glutarato})(\text{bpmp})(\text{H}_2\text{O})]6\text{H}_2\text{O}\}_n$ [bpmp = bis (4-metilpiridil)piperazina],^{7k} los ligandos glutarato se encuentran en una conformación gauche-gauche, muy distorsionada.

Los materiales orgánicos porosos MOF (metal organic framework) siguen teniendo mucho interés debido, principalmente, a su capacidad para almacenar hidrógeno y otros gases.² En la construcción de estos materiales se emplean con frecuencia los ligandos bencenodicarboxilato y bencenotricarboxilato para conectar iones metálicos y así permitir la construcción de una amplia variedad de redes tridimensionales neutras sin incorporación de aniones más pequeños que podrían inhibir la formación de los espacios vacíos. Por tanto, en estos sistemas se observa una gama muy diversa de motivos estructurales, basados en la disposición de los átomos dadores dentro de los ligandos orgánicos y en las preferencias de coordinación del metal. El nivel de complejidad estructural de los MOFs sintetizados a partir del anión bencenocarboxilato ha mejorado mediante la incorporación de ligandos N-dadores neutros, tales como la 4,4'-bipiridina (4,4'-bpy), que puede conectar cationes metálicos a través de sus átomos de nitrógeno dadores del grupo piridilo.²⁰

Los polímeros de coordinación basados en dicarboxilatos alifáticos han recibido una menor atención, si los comparamos con los polímeros sintetizados a partir del bencenodicarboxilato.²¹ Aunque la rigidez estructural de las subunidades de bencenodicarboxilato puede resultar ventajosa para la construcción de estos materiales porosos, la flexibilidad de los dicarboxilatos alifáticos puede generar nuevos motivos estructurales debido a su capacidad de acceder a numerosas conformaciones energéticamente similares. Por ejemplo, se han publicado algunos polímeros de metales divalentes coordinados mediante el dicarboxilato adipato (adp), que contienen 4,4'-bpy o 1,2-di-4-piridiletano (bpe), que se ordenan formando distintas redes tridimensionales interpenetradas.⁹

También es de gran interés la síntesis y caracterización de polímeros de coordinación que contienen la organodiimina 4,4'-dipiridilamina (dpa). A diferencia de 4,4'-bpy, dpa posee una disposición distorsionada de sus átomos de nitrógeno dadores terminales, así como la posibilidad de formar puentes de hidrógeno con el grupo N-H, lo que le permite promover la formación de nuevos patrones estructurales a través de las interacciones supramoleculares y covalentes. La combinación de dpa con precursores metálicos adecuados ha dado lugar a la construcción de sólidos extendidos con diversos motivos estructurales, como por ejemplo, $\{[\text{Ni}(\text{dpa})_2(\text{succinato})_{0.5}]\text{Cl}\}$ y $[\text{CuMoO}_4(\text{dpa})_2]2\text{H}_2\text{O}$.²²

V.4. Preparación y caracterización de los dicarboxilato complejos

V.4.1. Método de síntesis

Siguiendo el mismo esquema de reacción empleado para la preparación de los monocarboxilato complejos, cuando los hidroxocomplejos de níquel(II) $[(\text{mcN}_3)\text{Ni}(\mu\text{-OH})_2(\text{PF}_6)_2]$ reaccionan con los ácidos alquil o aril-dicarboxílicos, en la relación molar 1:1, se produce la desprotonación de dichos ácidos y se generan los correspondientes aniones dicarboxilato, que dan lugar a los nuevos complejos dinucleares, además de la consecuente formación de dos moléculas de agua. A continuación se presenta el esquema general de reacción junto con la numeración de los nuevos dicarboxilato complejos de níquel(II) preparados. Los detalles de la síntesis pueden consultarse en el *Capítulo Experimental*, páginas 222-223.

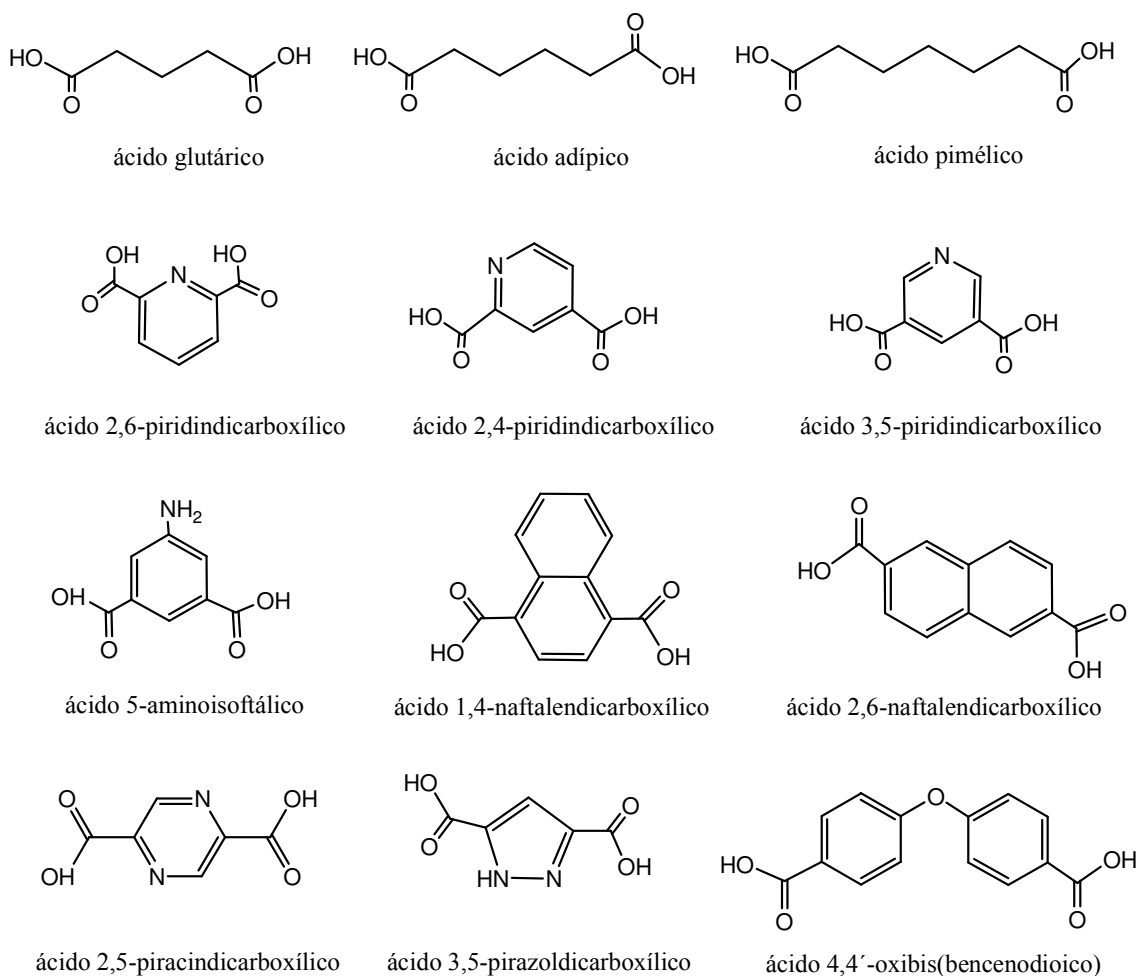
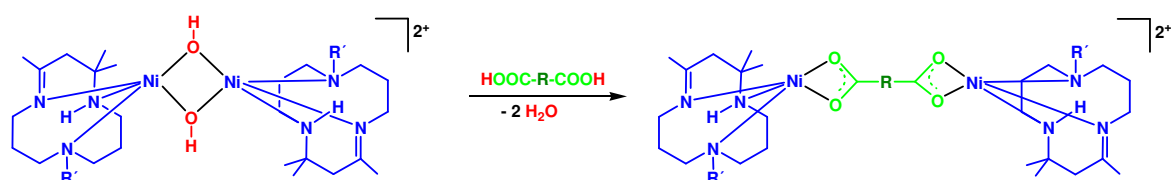


Figura 5.12. Ácidos dicarboxílicos empleados en la preparación de los complejos **41-64**.



Complejo		R(COOH) ₂
R' = H	R' = Me	
41	53	Ác. glutárico
42	54	Ác. adípico
43	55	Ác. pimélico
44	56	Ác. 2,6-piridindicarboxílico
45	57	Ác. 2,4-piridindicarboxílico
46	58	Ác. 3,5-piridindicarboxílico
47	59	Ác. 5-aminoisoftálico

48	60	Ác. 1,4-naftalendicarboxílico
49	61	Ác. 2,6-naftalendicarboxílico
50	62	Ác. 2,5-piracindicarboxílico
51	63	Ác. 3,5-pirazoldicarboxílico
52	64	Ác. 4,4'-oxibis(bencenodioico)

Esquema 5.2. Reactividad general de los hidroxocomplejos de níquel frente a ácidos dicarboxílicos y relación de ligandos empleados en la preparación de los nuevos complejos de níquel(II) pentacoordinado (**41-64**) con ligandos dicarboxilato.

V.4.2. Caracterización de los dicarboxilato complejos

Los complejos de níquel pentacoordinado conteniendo aniones dicarboxilato **41-64** se han caracterizado por las técnicas usuales y los resultados se presentan a continuación.

Análisis elemental y espectrometría de masas ESI

En la tabla 5.7. se recogen los resultados del análisis elemental de C, H y N, así como los de espectrometría de masas ESI de los nuevos dicarboxilato complejos. Los datos analíticos experimentales presentan buena concordancia con los valores calculados para la estequiometría propuesta, a pesar del elevado porcentaje de flúor en las muestras.

Tabla 5.8. Datos analíticos y señales de masas ESI de los dicarboxilato complejos

Complejo	Análisis (%) ^a			ESI ^b		
	C	H	N	{M - (PF ₆ ⁻)} ⁺	{M - 2(PF ₆ ⁻)} ²⁺	{M - [mcNi ²⁺] - 2(PF ₆ ⁻)} ⁺
41	36,5 (36,3)	5,7 (5,9)	8,1 (8,7)	812,9 (100)	-	400,0 (87)
42	37,2 (37,0)	6,1 (6,0)	8,2 (8,6)	826,9 (51)	-	414,0 (100)
43	37,2 (37,6)	6,2 (6,1)	8,0 (8,5)	840,9 (57)	-	428,0 (100)
44	36,9 (37,4)	5,3 (5,4)	9,5 (9,8)	-	-	507,1 (100) ^c
45	37,0 (37,4)	5,2 (5,4)	9,5 (9,8)	-	-	435,1 (58)
46	37,2 (37,4)	5,5 (5,4)	9,7 (9,8)	-	-	435,0 (62)

47	37,9 (38,1)	5,6 (5,5)	9,4 (9,7)	862,5 (100)	716,4 (13)	449,2 (9)
48	40,8 (41,4)	5,4 (5,4)	7,7 (8,0)	897,2 (14)	-	484,3 (100)
49	41,0 (41,4)	5,3 (5,4)	7,6 (8,0)	897,2 (12)	751,2 (15)	484,0 (100)
50	36,4 (36,2)	5,4 (5,3)	10,8 (11,2)	849,2 (100)	705,3 (88)	436,0 (49)
51	35,1 (35,4)	5,7 (5,3)	11,2 (11,4)	836,9 (34)	693,0 (100)	-
52	41,8 (42,0)	5,4 (5,4)	7,3 (7,7)	938,9 (100)	793,0 (46)	526,0 (38)
53	37,5 (37,7)	6,1 (6,1)	8,5 (8,5)	840,9 (77)	-	414,0 (100)
54	38,2 (38,3)	6,2 (6,2)	8,3 (8,4)	854,9 (99)	-	428,0 (100)
55	39,0 (39,0)	6,4 (6,3)	8,2 (8,3)	868,9 (87)	-	442,0 (100)
56	38,6 (38,7)	5,7 (5,6)	9,7 (9,6)	-	729,8 (53)	507,1 (100) ^c
57	38,7 (38,7)	5,5 (5,6)	9,4 (9,6)	876,3 (22)	-	449,2 (73)
58	38,4 (38,7)	5,8 (5,6)	9,3 (9,6)	-	-	449,1 (100)
59	39,1 (39,4)	5,7 (5,7)	9,4 (9,5)	890,6 (100)	-	463,1 (65)
60	41,4 (42,5)	5,7 (5,6)	7,7 (7,8)	925,3 (43)	779,3 (27)	498,2 (100)
61	42,6 (42,6)	5,9 (5,6)	7,6 (7,8)	925,3 (31)	779,4 (32)	498,2 (100)
62	36,1 (37,5)	5,7 (5,5)	10,4 (10,9)	877,3 (77)	733,3 (76)	450,1 (44)
63	36,6 (36,8)	5,9 (5,6)	10,7 (11,1)	864,9 (55)	719,1 (100)	-
64	42,7 (43,1)	5,6 (5,6)	7,1 (7,5)	966,9 (100)	823,0 (31)	539,9 (40)

^aLos valores calculados se muestran entre paréntesis.

^bAbundancia relativa (%) entre paréntesis.

^c{M -[mc-N₃] - 2(PF₆⁻)}⁺.

En los espectros de masas de los dicarboxilato complejos **41-45** y **51-56** se observan dos picos: uno correspondiente al fragmento del catión molecular resultante de la pérdida de un anión hexafluorofosfato PF_6^- (figura 5.13.a.), y otro pico que corresponde al fragmento del catión molecular que se obtiene como resultado de la pérdida de los dos aniones hexafluorofosfato PF_6^- y de un grupo [mcN₃-Ni], ambos bastante intensos. Además, en todos los casos se observa otro pico con menor abundancia relativa formado por el macrociclo correspondiente unido al níquel [m/z = 269, para los complejos con el macrociclo Me₃-mcN₃ (**41-50**), y m/z = 283, para los complejos con Me₄-mcN₃ (**51-60**)].

En los espectros de los complejos **46-50** y **57-60** se observa, además de los dos picos correspondientes a los fragmentos comentados en el párrafo anterior, un tercer pico que corresponde al fragmento del catión molecular dipositivo resultante de la

pérdida de dos aniones hexafluorofosfato, teniendo éste una abundancia relativa menor que los otros dos (figura 5.13.b.).

Todos los complejos son estables al aire tanto en estado sólido como en disolución, y presentan una gama de colores que va de los verdes a los azules. A continuación se muestran dos ejemplos de espectros de masas ESI con la identificación del pico correspondiente al ion molecular. El resto de espectros se recogen en el *ANEXO A* de la presente memoria.

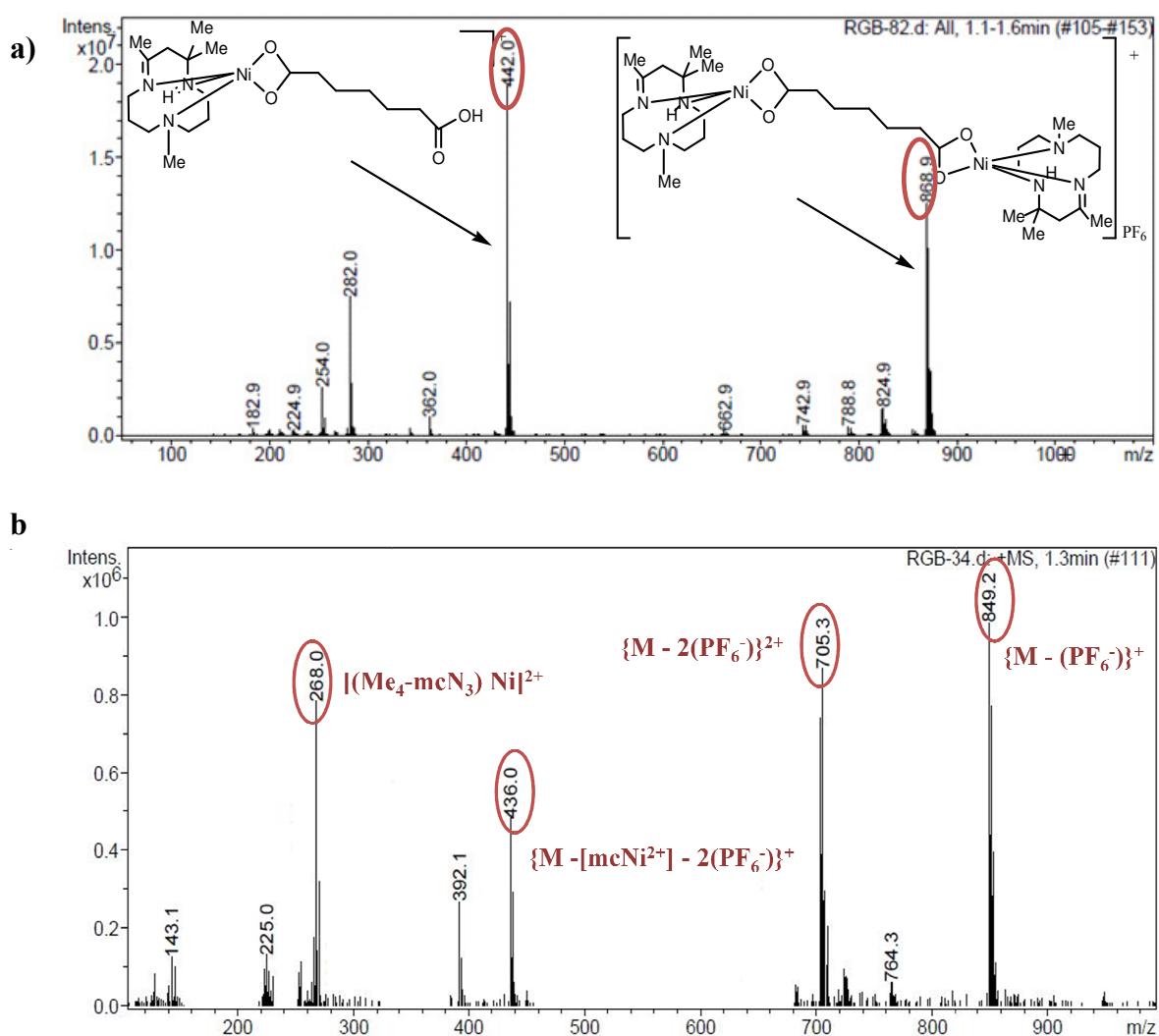


Figura 5.13. Ejemplos de espectros de masas ESI de dos de los dicarboxilato complejos: **a)** Espectro del compuesto **53**; **b)** Espectro del compuesto **49**.

Espectroscopia infrarroja

En todos los espectros infrarrojos de los dicarboxilato complejos se observan las señales correspondientes a los macrociclos ($\text{Me}_3\text{-mcN}_3$) y ($\text{Me}_4\text{-mcN}_3$), así como las correspondientes al anión hexafluorofosfato (ver apartado II.2.2., página 49).

Los espectros de IR también muestran la presencia de los ligandos carboxilato, ya que se observan en ellos bandas en la región $1600\text{-}1520\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a la vibración de tensión del grupo carbonilo $\nu(\text{C=O})$.

Las señales más significativas de los espectros de infrarrojo de los dicarboxilato complejos se recogen en la siguiente tabla y los espectros de todas las especies pueden consultarse en el *ANEXO B* de la presente memoria.

Tabla 5.9. Datos de IR^a (cm^{-1}) de los dicarboxilato complejos.

Macrociclos			Ligandos dicarboxilato
Complejo	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=O})$
41	3287, 3213	1666	1522
42	3290, 3193	1665	1520
43	3287, 3198	1664	1522
44	3288, 3200	1614	1535
45	3270, 3241	1615	1576
46			
47	3266, 3196	1659	1595
48	3267, 3235	1661	1542
49	3286, 3265	1663	1515
50	3270, 3228	1672	1539
51	3306, 3216	1652	1585
52	3290, 3196	1603	1567
53	3260	1661	1524
54	3265	1662	1520
55	3180	1662	1523
56	3182	1615	1526

57	3263	1656	1567
58	3266	1658	1600
59	3268	1659	1528
60	3265	1661	1515
61	3267	1667	1541
62	3249	1646	1582
63	3287	1651	1599
64	3267	1662	1595

^aDispersión en Nújol.

A continuación se presenta el espectro infrarrojo del complejo **42** de níquel(II) pentacoordinado con el ligando adipato.

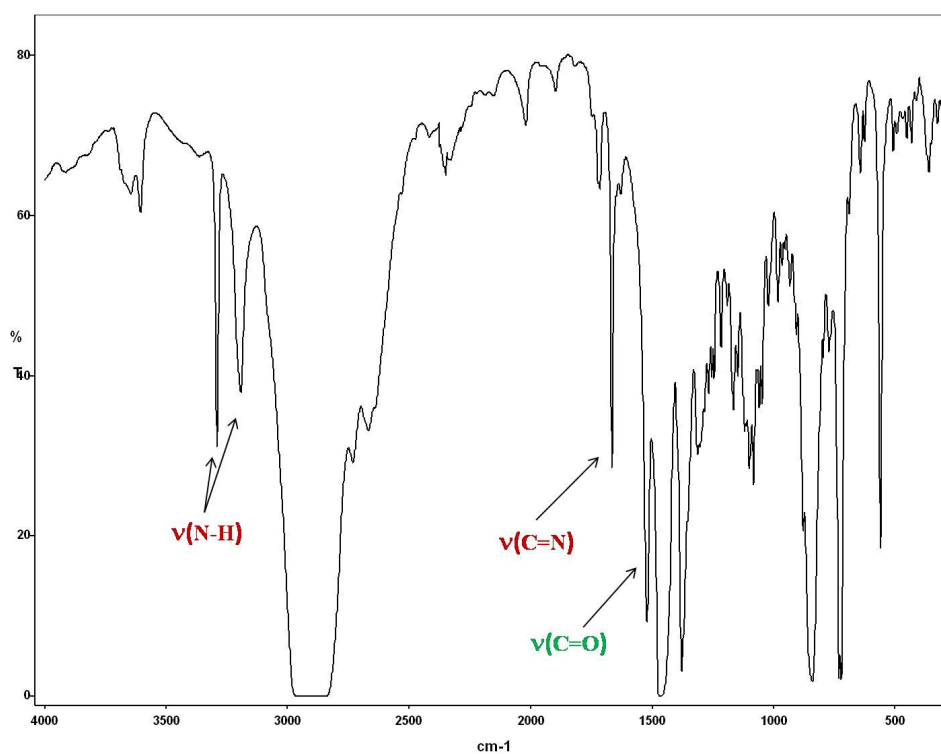


Figura 5.14. Espectro infrarrojo del complejo **42**.

Resonancia magnética nuclear

Los datos de RMN ^1H a temperatura ambiente para los nuevos compuestos, en disolución de acetona- d_6 o acetonitrilo- d_3 , se presentan en las tablas 5.9. y 5.10. Los espectros de todos los compuestos, exceptuando los de los complejos **44**, **45**, **56** y **57** los cuales no se pudieron obtener debido a su insolubilidad, pueden consultarse en el *ANEXO C*.

Emplearemos de nuevo la nomenclatura utilizada para diferenciar los distintos tipos de protones en los ligandos macrocíclicos que fue descrita en el esquema 2.2. (página 52). Así, vemos que las señales de protón presentan desplazamientos que oscilan entre 377 ppm (campo bajo) y -37 ppm (campo alto) (figura 5.15.).

Para los hidrógenos α -metilénicos se observan ocho señales que aparecen entre 377 ppm y 19 ppm; en algunos de los espectros se observa solapamiento de señales. En la siguiente figura se muestra el espectro de ^1H RMN del complejo **61** en acetonitrilo- d_3 .

Para los hidrógenos β -metilénicos se observan seis señales con desplazamientos entre -7.5 y -37.5 ppm, apreciándose, en algunos espectros, solapamiento de señales. En la figura 4.3. se muestra también la zona- β del espectro del complejo **61**.

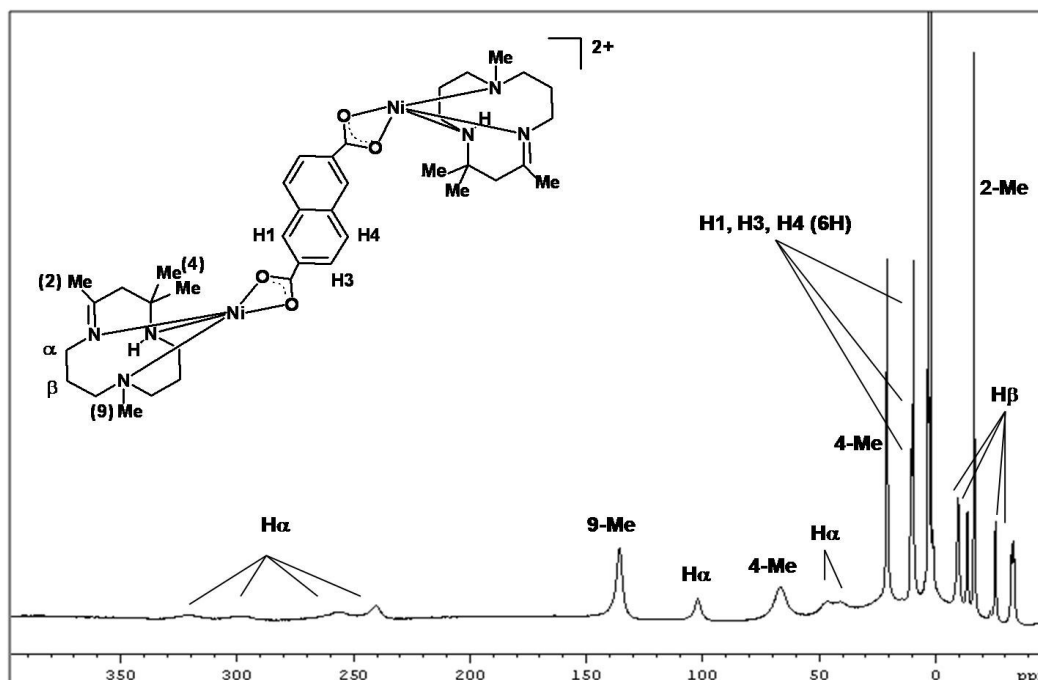


Figura 5.15. Espectro de ^1H RMN de **61** (en acetonitrilo- d_3 a temperatura ambiente).

La asignación de las señales que corresponden a los hidrógenos de los metilos se ha hecho en función de su intensidad relativa. De esta forma observamos:

- La señal correspondiente al 4-Me(a) aparece a desplazamientos entre 68 y 39 ppm, para los complejos con [Me₃-mcN₃] y entre 67 y 50 ppm para complejos con [Me₄-mcN₃].
- La del 4-Me(b) entre 22.5 y 8.8 ppm para complejos con [Me₃-mcN₃] y entre 24 y 15 ppm para complejos con [Me₄-mcN₃].
- La del 2-Me aparece a campo alto a desplazamientos entre -15 y -24 ppm para complejos con [Me₃-mcN₃] y entre -15.5 y -19 ppm para complejos con [Me₄-mcN₃].
- Para el macrociclo [Me₄-mcN₃], además, se observa una señal a desplazamientos entre 137 y 123 ppm, que corresponde a los hidrógenos del 9-Me.

Tabla 5.10. Señales de ¹H RMN características de los macrociclos en los dicarboxilato complejos.

Complejo	H _α	H _β	4-Me(a)	4-Me(b)	2-Me	9-Me
41	370.0, 332.6, 271.2, 227.6 (2H), 214.0, 105.1 (2H)	-11.3, -12.3 (2H), -24.9, -29.5 (2H)	56.8	18.4	-14.9	-
42	375.7, 338.2, 274.0, 228.1 (2H), 216.8, 105.8 (2H)	-11.2, -12.2 (2H), -24.9, -29.6 (2H)	56.9	18.5	-14.9	-
43	372.8, 331.9, 273.3, 226.3 (2H), 214.0, 104.4 (2H)	-11.3, -12.2 (2H), -24.8, -29.5 (2H)	58.0	18.3	-15.1	-
44	-	-	-	-	-	-
45	-	-	-	-	-	-
46	368.0, 288.0, 265.2, 232.9, 223.5 (2H), 93.6 (2H)	-10.2 (2H), -12.7, -24.8, -31.3, -36.2	60.0	18.8	-17.8	-
47	198.9 (2H), 94.9 (2H), 20.0	-10.0, -14.3 (2H), -17.0, -24.4, -34.3	39.1	8.8	-21.3	-
48	162.5 (2H), 82.9 (2H)	-15.6 (2H), -17.8, -19.6 (2H), -37.3		9.4	-24.0	-
49	238.9 (2H), 223.5 (2H), 107.8 (2H)	-11.7 (2H), -12.3 (2H), -25.1, -30.1	57.2	18.2	-16.0	-
50	270.2, 234.8 (2H), 191.8, 146.1 (2H), 87.8 (2H)	-8.2 (2H), -12.8, -27.3, -33.2, -36.3	67.6	19.7	-17.5	-
51	362.8, 255.3, 215.0, 182.4, 85.0 (2H),	-10.2, -14.0, -22.1, -27.7, -32.3, -33.5	62.9	22.5	-16.3	-

	38.9, 34.6					
52	199.2 (2H), 93.5 (2H), 19.8	-10.7, -14.2 (2H), -16.9, -25.0, -34.7	39.5		-21.0	-
53	379.2, 304.3, 286.7, 244.6, 227.7, 99.6, 45.3, 39.5	-9.6 (2H), -13.4, -25.3, -31.2, -32.5	59.7	20.6	-15.7	129.9
54	380.4, 305.4, 285.5, 245.6, 226.6, 99.8, 44.7, 40.6	-9.6 (2H), -13.4, -25.3, -31.1, -32.5	62.7	20.6	-15.6	129.3
55	377.1, 304.1, 286.4, 245.1, 225.8, 99.5, 45.1, 40.3	-9.5 (2H), -13.3, -25.3, -31.2, -32.3	61.7	20.6	-15.7	129.2
56	-	-	-	-	-	-
57	-	-	-	-	-	-
58	372.9, 289.6, 282.5, 245.4, 231.4 (2H), 97.4, 50.5	-9.7 (2H), -13.1, -24.9, -31.9 (2H)	63.4	19.7	-16.8	134.0
59	218.4 (2H), 98.7 (2H), 10.7 (2H)	-11.4 (3H), -22.1, -29.5, -34.6	54.8	15.4	-18.8	129.6
60	322.7, 300.2, 257.8 (2H), 240.5 (2H), 103.3 (2H)	-9.7 (2H), -13.4, -25.0, -32.6 (2H)	66.1	21.3	-16.9	136.9
61	322.1, 299.4, 258.6, 240.3 (2H), 102.1, 46.5, 40.8	-9.7 (2H), -13.6, -25.7, -33.1 (2H)	66.7	20.9	-16.5	135.7
62	317.2, 305.8, 228.3, 221.7, 146.4, 136.1, 83.6	-7.5 (2H), -12.4 (2H), -22.8, -30.9	49.9	21.4	-18.1	123.1
63	298.9, 233.8, 207.3, 116.0, 103.8, 79.6, 39.0, 31.5	-9.0, -13.6, -22.0, -27.2, -32.5, -36.3	67.2	23.8	-16.9	127.1
64	216.1 (2H), 96.9 (2H)	-11.6 (3H), -20.8, -29.8, -34.7	54.3	15.4	-18.8	128.2

Tabla 5.11. Señales de ^1H RMN características de los ligandos en los dicarboxilato complejos.

[illegible]

45	-	-	-	-	-	-	-	-
46	-	9.5	-	11.6	-	9.5	-	-
47	-	7.8	-	4.9	-	4.9		
48	-	9.4	9.4	-	8.1	8.1	8.1	8.1
49	9.8	-	10.2	9.4	9.8	-	10.2	9.4
50	-	-	32.7	-	-	22.7	-	-
51	-	-	-	8.4	-	-	-	-
52	-	8.5 (2H)	7.9 (2H)	-	7.9 (2H)	8.5 (2H)	-	-
53	-	-	-	-	-	-	-	- 59.7-58.7 (-CH ₂ -, 4H), 1.1(-CH ₂ -, 2H)
54	-	-	-	-	-	-	-	- 62.6 (-CH ₂ -, 4H), 1.1(-CH ₂ -, 4H)
55	-	-	-	-	-	-	-	- 61.7 (-CH ₂ -, 4H), 1.1(-CH ₂ -, 4H), 2.0 (-CH ₂ -, 2H)
56	-	-	-	-	-	-	-	-
57	-	-	-	-	-	-	-	-
58	-	8.1	-	10.8	-	8.1	-	-
59	-	7.4	-	5.1	-	5.1	-	-
60	-	9.9	9.9	-	8.2	6.8	6.8	8.2
61	10.2	-	10.7	9.5	10.2	-	10.7	9.5
62	-	49.9	-	-	-	33.1	-	-
63	-	-	-	10.0	-	-	-	-
64	-	8.9 (2H)	8.1 (2H)	-	8.1 (2H)	8.9 (2H)	-	-

Cristalografía de rayos X

Para confirmar las identidades estructurales de los complejos de níquel(II) con ligandos dicarboxilato descritos, intentamos obtener monocristales de dichos complejos mediante difusión de éter en disoluciones saturadas en acetona o acetonitrilo. Aunque todos los complejos podrían ser cristalizados por este método, sólo se obtuvieron monocristales adecuados para difracción de rayos X de **41**, **49**, **54**, **55**, y **58**.

En primer lugar vamos a discutir las estructuras de los complejos **41**, **54** y **55**. En las figuras 5.16.-5.18. se muestran las estructuras de estos complejos, y en la tabla 5.11. aparecen las longitudes de enlace y los ángulos de las tres estructuras alifáticas que contienen los ácidos glutárico, adipico y pimélico, cuyas cadenas están formadas por 5, 6 y 7 átomos de carbono, respectivamente (**41**, **54** y **55**). Los datos acerca del proceso de medida, resolución y refinamiento se recogen en el *ANEXO D*.

Las tres estructuras que contienen dicarboxilatos alifáticos poseen grupos espaciales diferentes, aunque en todos los casos el átomo de níquel presenta un entorno de coordinación con geometría de pirámide de base cuadrada, ligeramente distorsionada en **41** y **55** y prácticamente perfecta en **54**; siendo los valores del parámetro de Addison²³ τ : 0.040 (Ni1) y 0.020 (Ni2), 0.000 y 0.024 para **41**, **54** y **55**, respectivamente.

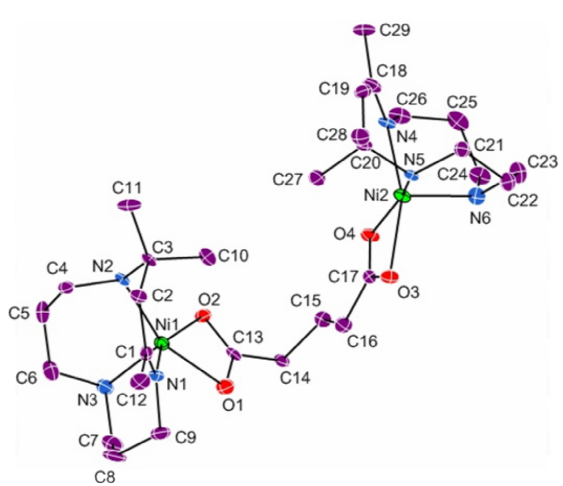


Figura 5.16. Representación del cation del complejo **41** (elipsoides al 50 % de probabilidad) cristalizado en acetonitrilo/éter. Los hidrógenos de los carbonos de los macrociclos y del glutarato se omiten por claridad.

En el complejo **41**, el plano basal en Ni1 está formado por los átomos O1 y O2 del grupo carboxilato y los átomos de nitrógeno N1 y N2 del macrociclo- N_3 , mientras que la posición apical está ocupada por el átomo N3 del macrociclo. El átomo de Ni1 se encuentra a 0.328(3) Å sobre dicho plano. De la misma forma, el plano basal en Ni2 está formado por los átomos O3, O4, N4 y N5, estando el átomo N6 en la posición apical. El átomo de Ni2 se encuentra a 0.309(3) Å sobre el plano basal que forman los átomos de los ligandos.

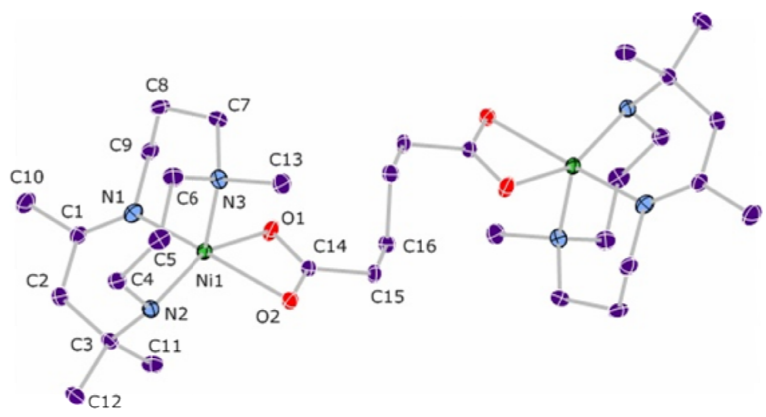


Figura 5.17. Representación del catión del complejo **54** (elipsoides al 50 % de probabilidad) cristalizado en acetonitrilo/éter. Los hidrógenos de los carbonos de los macrociclos y del adipato se omiten por claridad. Operaciones de simetría en **54**: $-x, -y, -z + 1$.

Los complejos **54** y **55** presentan simetría, por tanto solo es necesario definir uno de los planos basales. En ambas estructuras cristalinas, el plano basal está formado por los átomos O1 y O2 del grupo carboxilato y los átomos de nitrógeno N1 y N2 del macrociclo- N_3 , mientras que la posición apical está ocupada por el átomo N3 del macrociclo- N_3 . El átomo de Ni se encuentra a 0.358(1) (**54**) y 0.394(2) (**55**) Å sobre el plano basal que forman los átomos de los ligandos.

Los ligandos macrocíclicos actúan como ligandos tridentados coordinados de forma facial. Los valores de las longitudes de enlace Ni-N están dentro del intervalo 1.994-2.053 Å, y son comparables con los de otros complejos pentacoordinados de níquel(II) que contienen los macrociclos- N_3 .¹⁰

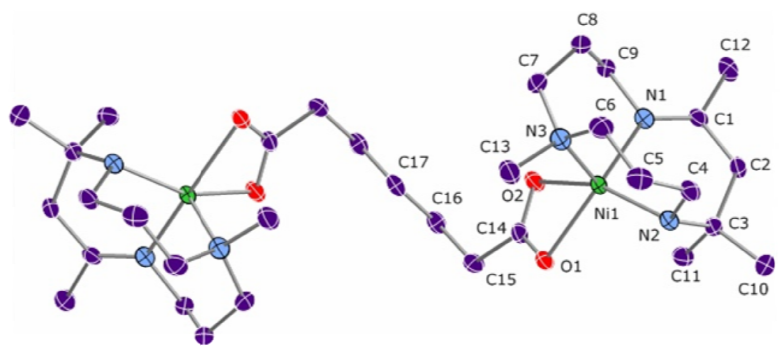


Figura 5.18. Representación del catión del complejo **55** (elipsoides al 50 % de probabilidad) cristalizado en acetonitrilo/éter. Los hidrógenos de los carbonos de los macrociclos y del pimelato se omiten por claridad. Operaciones de simetría en **55**: $-x+1, y, -z+3/2$.

Tabla 5.12. Longitudes de enlace [Å] y ángulos [°] para los complejos **41**, **54** y **55**. Operaciones de simetría: $-x, -y, -z+1$ (**54**); $-x+1, y, -z+3/2$ (**55**).

	41	54	55
Ni(1)-N(1)	1.995(6)	1.994(2)	1.995(3)
Ni(1)-N(2)	2.012(5)	2.017(2)	2.051(3)
Ni(1)-N(3)	2.024(6)	2.053(2)	2.051(3)
Ni(1)-O(1)	2.073(3)	2.111(3)	2.103(4)
Ni(1)-O(2)	2.069(5)	2.066(2)	2.147(3)
N(1)-Ni(1)-N(2)	93.20(2)	93.18(7)	92.99(12)
N(1)-Ni(1)-N(3)	95.11(10)	95.68(7)	96.45(12)
N(2)-Ni(1)-N(3)	102.04(3)	103.18(7)	103.34(13)
N(1)-Ni(1)-O(1)	96.3(2)	97.01(7)	151.98(12)
N(2)-Ni(1)-O(1)	157.0(2)	154.46(7)	100.39(11)
N(3)-Ni(1)-O(1)	97.9(2)	99.04(7)	104.13(11)
N(1)-Ni(1)-O(2)	154.6(2)	154.45(6)	94.97(12)
N(2)-Ni(1)-O(2)	101.5(2)	99.88(6)	153.43(12)
N(3)-Ni(1)-O(2)	101.9(2)	102.50(6)	100.89(12)
O(1)-Ni(1)-O(2)	62.85(18)	62.72(6)	62.86(10)
Ni(2)-N(4)	2.001(6)	-	-
Ni(2)-N(5)	2.008(5)	-	-
Ni(2)-N(6)	2.026(6)	-	-
Ni(2)-O(3)	2.121(5)	-	-
Ni(2)-O(4)	2.063(5)	-	-
N(4)-Ni(2)-N(5)	93.8(2)	-	-
N(4)-Ni(2)-N(6)	95.1(2)	-	-
N(5)-Ni(2)-N(6)	102.7(2)	-	-

N(4)-Ni(2)-O(4)	98.9(2)	-	-
N(5)-Ni(2)-O(4)	156.1(2)	-	-
N(6)-Ni(2)-O(4)	96.3(2)	-	-
N(4)-Ni(2)-O(3)	157.3(2)	-	-
N(5)-Ni(2)-O(3)	98.8(2)	-	-
N(6)-Ni(2)-O(3)	100.5(2)	-	-
O(3)-Ni(2)-O(4)	63.22(18)	-	-

En todos estos dicarboxilato complejos se observan interacciones por puentes de hidrógeno intermoleculares que dan lugar a distintas estructuras supramoleculares. En el complejo **41**, cada una de las moléculas forma una interacción por puente de hidrógeno con sus dos moléculas vecinas. La interacción es entre el átomo de hidrógeno H2 unido al N2 del macrociclo de una de las moléculas y el átomo de oxígeno O3 del grupo carboxilato de la otra, siendo la distancia entre los átomos H2 y O3 [N-H...O] de 3.026(7) Å, tal y como se muestra en la figura 5.19. Estas interacciones débiles dan lugar a la formación de cadenas en zig-zag bidimensionales (figura 5.20.b). La distribución espacial de estas moléculas genera grandes huecos en su estructura en los que se pueden alojar moléculas de interés medioambiental como CO₂ o H₂. En la figura 5.20.a. se observa una vista en perspectiva de la estructura cristalina donde se han absorbido dos moléculas de éter etílico en cada hueco.

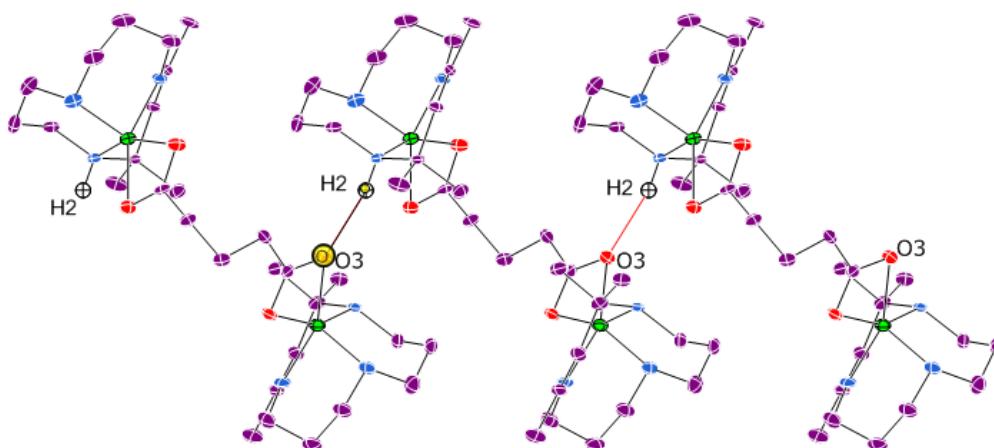


Figura 5.19. Vista en perspectiva del enlace de hidrógeno intermolecular en **41**.

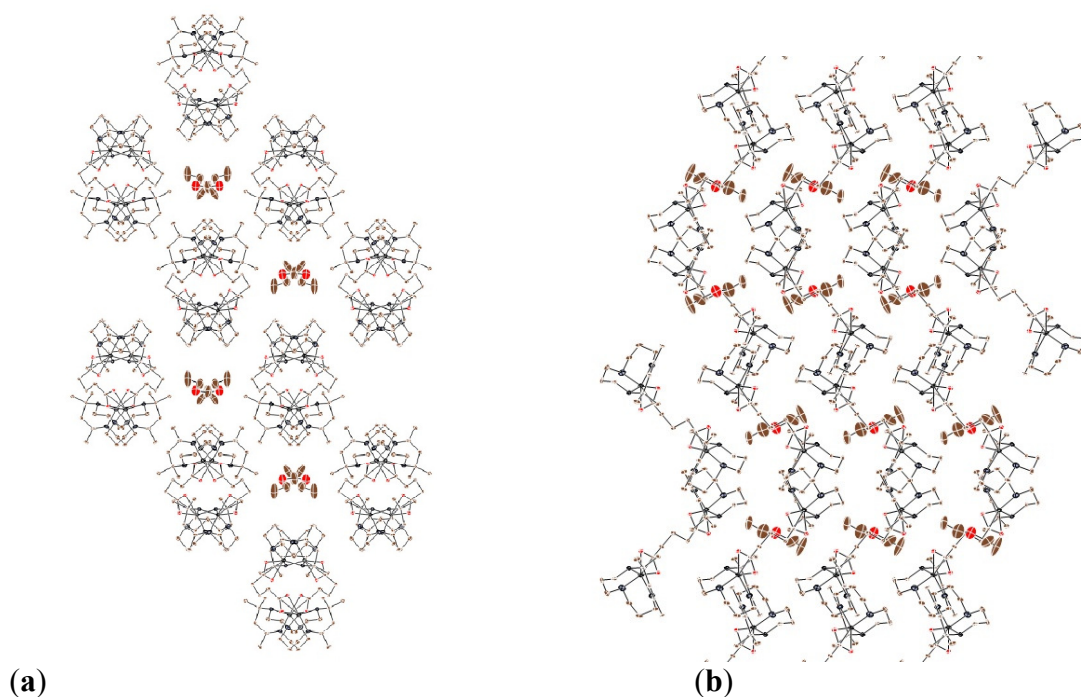


Figura 5.20. Vista en perspectiva de la estructura cristalina tridimensional del complejo **41** donde se observan los huecos que quedan entre las moléculas **(a)** y las cadenas en zig-zag que forman las moléculas unidas por enlaces de hidrógeno **(b)**.

En el complejo **54**, la distribución espacial de los adipato complejos de níquel permite que cada molécula forme dos interacciones por puente de hidrógeno con cada una de sus moléculas vecinas, siendo los átomos implicados el hidrógeno H2 unido al N2 del macrociclo de una de las moléculas y el oxígeno O1 del grupo carboxilato de la otra, tal y como se puede observar en la figura 5.21. La distancia entre los átomos H2 y O1 [N-H...O] es de 3.095(2) Å. Estas son interacciones débiles que dan lugar a la formación de cadenas en zig-zag bidimensionales (figura 5.22). En la figura 5.21. se muestra la estructura cristalina tridimensional de **54**.

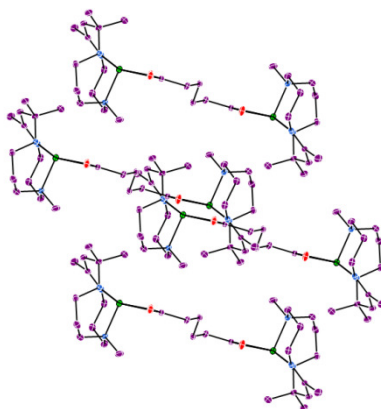


Figura 5.21. Estructura tridimensional del complejo **54**.

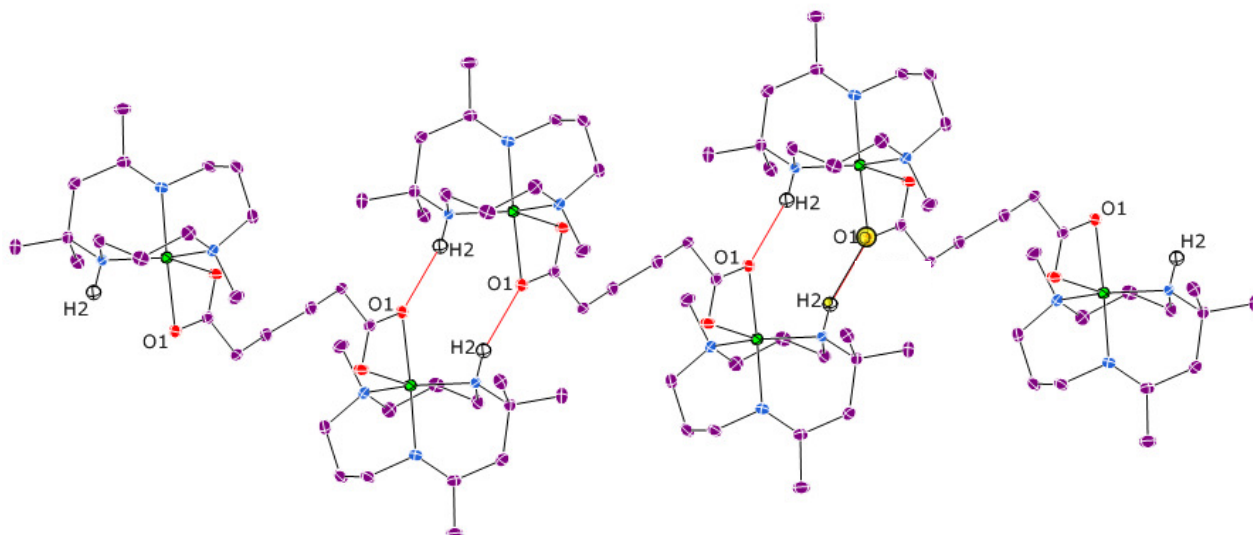


Figura 5.22. Vista en perspectiva de los enlaces de hidrógeno intermoleculares en **54**.

En el complejo **55**, al igual que ocurre en el **54**, cada molécula forma dos interacciones por puente de hidrógeno con cada una de sus moléculas vecinas, participando en estas interacciones el átomo de hidrógeno H2 unido al N2 del macrociclo de una de las moléculas y el oxígeno O1 del grupo carboxilato de la otra, tal y como se puede observar en la figura 5.23. La distancia entre los átomos H2 y O1 [H...O] es de 3.068(4) Å.

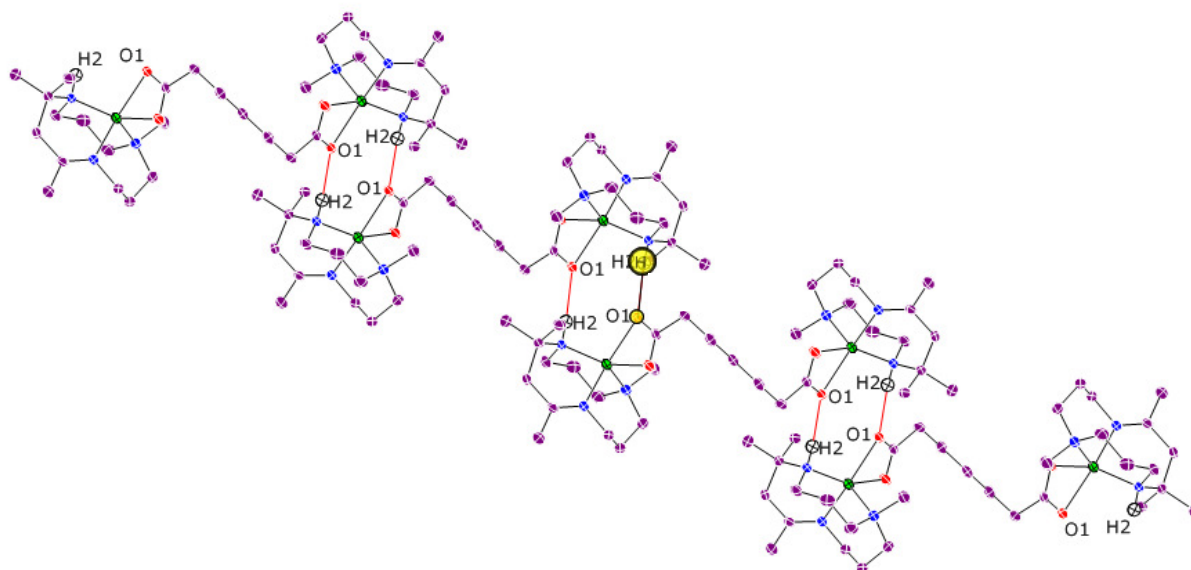


Figura 5.23. Vista en perspectiva de los enlaces de hidrógeno intermoleculares en **55**.

A la vista de los datos de las tres estructuras, podemos sugerir que las interacciones intermoleculares en **41** son más fuertes que en **55** y estas, a su vez, más que en **54**, sin olvidarnos que en todos los casos estamos hablando de interacciones débiles. En este caso también se forman cadenas bidimensionales, tal y como se muestra en la figura 5.24.a. En 5.24.b. se muestra otra perspectiva de la estructura cristalina tridimensional de **55**, donde se observan los huecos que quedan entre las moléculas debido a su distribución espacial, que podrían ser utilizados, al igual que ocurría en **54**, para albergar pequeñas moléculas de interés químico y ambiental.

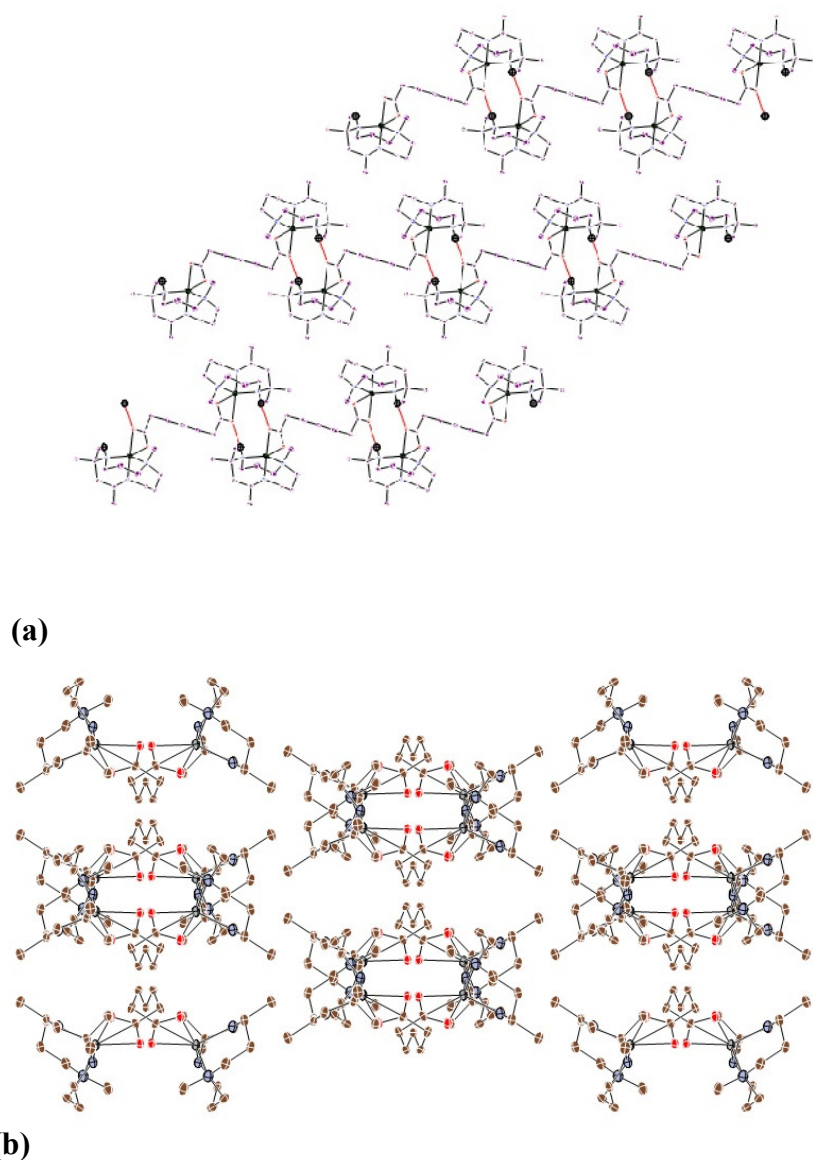


Figura 5.24. Vista en perspectiva de la estructura cristalina tridimensional del complejo **55** donde se observan las cadenas que forman las moléculas unidas por enlaces de hidrógeno (a) y los huecos que quedan entre las moléculas (b).

Tabla 5.13. Enlaces de hidrógeno en los complejos **41**, **54** y **55**.

Complejo	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)	D-H...A
41	0.93	2.11	3.026(7)	166.6	N2-H2...O3_\$1
	0.93	2.33	3.183(8)	152.5	N3-H3...F7
	0.93	2.44	3.205(9)	139.8	N3-H3...F8
	0.93	2.25	3.108(8)	152.9	N6-H6...F4_\$2
	\$1 (x+1/2, -y+3/2, z)				
	\$2 (x-1/2, -y+3/2, z)				
54	0.93	2.20	3.095(2)	160.1	N2-H2...O1_\$1
	\$1 (-x+1, -y+1, -z+1)				
55	0.93	2.14	3.068(4)	173.1	N2-H2...O1

A continuación discutiremos las estructuras de los complejos aromáticos (**49** y **58**). En las figuras 5.25. y 5.26. se muestran las estructuras de estos complejos, y en la tabla 5.12. se encuentran las longitudes de enlace y los ángulos de las dos estructuras que contienen los ligandos 2,6-naftalendicarboxilato y 3,5-piridindicarboxilato, respectivamente. Los datos acerca del proceso de medida, resolución y refinamiento se recogen en el *ANEXO D*.

Ambas estructuras cristalinas poseen grupos espaciales diferentes, aunque en los dos casos los átomos de níquel presentan un entorno de coordinación con geometría de pirámide de base cuadrada ligeramente distorsionada, siendo los valores del parámetro de Addison²² τ : 0.138 en **49** y 0.064 (Ni1) y 0.069 (Ni2) en **58**.

El complejo **49** presenta simetría, por tanto solo es necesario definir uno de los planos basales. Dicho plano está formado por los átomos O1 y O2 del grupo carboxilato y los átomos de nitrógeno N1 y N2 del macrociclo-N₃, mientras que la posición apical está ocupada por el átomo N3 del macrociclo. El átomo de Ni se encuentra a 0.282(1) Å sobre el plano formado por los átomos dadores de los ligandos.

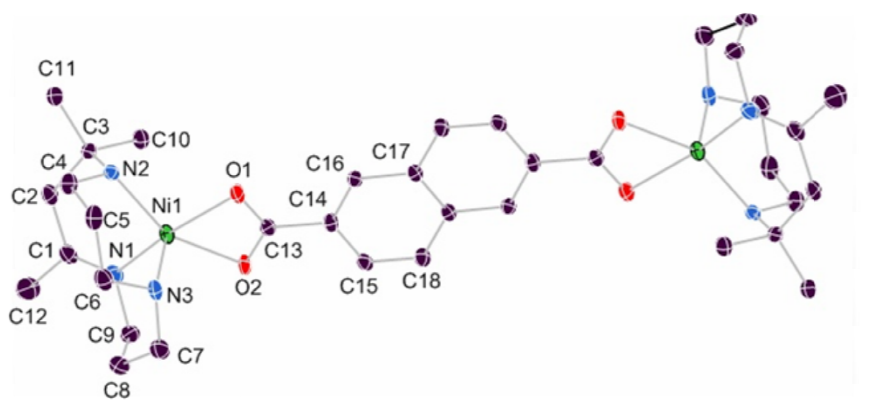


Figura 5.25. Representación del catión del complejo **49** (elipsoides al 50 % de probabilidad) cristalizado en acetona/éter. Los hidrógenos de los carbonos de los macrociclos y del 2,6-naftalendicarboxilato se omiten por claridad. Operaciones de simetría en **49**: $-x, -y, -z$.

En el complejo **58** no hay simetría, por lo que habrá que definir los planos basales entorno a los dos átomos de níquel. El plano basal en Ni1 está formado por los átomos O1 y O2 del grupo carboxilato y los átomos de nitrógeno N1 y N2 del macrociclo- N_3 , mientras que la posición apical está ocupada por el átomo N3 del macrociclo. El átomo de Ni1 se encuentra a 0.261(3) Å sobre dicho plano. De la misma forma, el plano basal en Ni2 está formado por los átomos O3, O4, N4 y N5, estando el átomo N6 en la posición apical. El átomo de Ni2 se encuentra a 0.391(2) Å sobre el plano basal que forman los átomos de los ligandos.

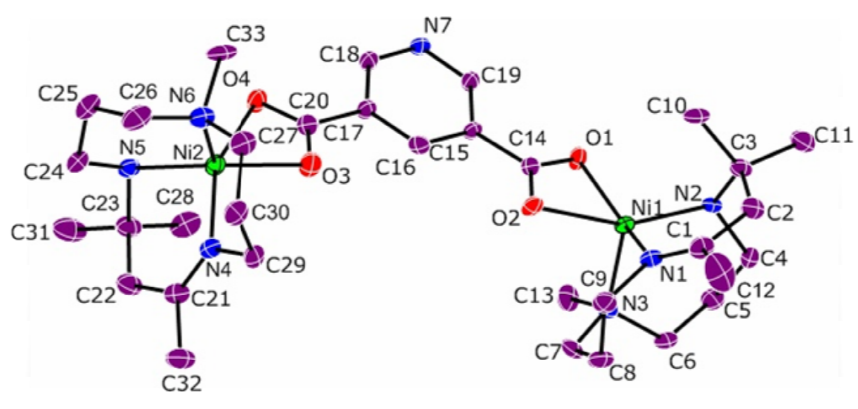


Figura 5.26. Representación del catión del complejo **58** (elipsoides al 50 % de probabilidad) cristalizado en acetonitrilo/éter. Los hidrógenos de los carbonos de los macrociclos y del 3,5-piridindicarboxilato se omiten por claridad.

Tabla 5.14. Longitudes de enlace [Å] y ángulos [°] para los complejos **49** y **58**. Operaciones de simetría: $-x, -y, -z$ (**49**).

	49	58
Ni(1)-N(1)	1.994(3)	1.995(4)
Ni(1)-N(2)	2.011(3)	2.013(4)
Ni(1)-N(3)	2.020(3)	2.029(5)
Ni(1)-O(1)	2.080(3)	2.131(4)
Ni(1)-O(2)	2.088(3)	2.087(4)
N(1)-Ni(1)-N(2)	94.50(13)	94.14(18)
N(1)-Ni(1)-N(3)	94.09(14)	95.90(19)
N(2)-Ni(1)-N(3)	103.01(13)	103.74(18)
N(1)-Ni(1)-O(1)	161.82(12)	152.09(17)
N(2)-Ni(1)-O(1)	96.16(12)	97.48(15)
N(3)-Ni(1)-O(1)	97.79(12)	105.79(17)
N(1)-Ni(1)-O(2)	101.36(13)	98.48(17)
N(2)-Ni(1)-O(2)	153.52(12)	155.92(16)
N(3)-Ni(1)-O(2)	96.90(13)	95.30(17)
O(1)-Ni(1)-O(2)	63.63(11)	62.73(14)
Ni(2)-N(4)	-	1.972(5)
Ni(2)-N(5)	-	2.006(5)
Ni(2)-N(6)	-	2.043(5)
Ni(2)-O(3)	-	2.063(4)
Ni(2)-O(4)	-	2.154(4)
N(4)-Ni(2)-N(5)	-	94.80(19)
N(4)-Ni(2)-N(6)	-	96.2(2)
N(5)-Ni(2)-N(6)	-	102.1(2)
N(4)-Ni(2)-O(4)	-	150.18(18)
N(5)-Ni(2)-O(4)	-	99.63(17)
N(6)-Ni(2)-O(4)	-	105.98 (19)
N(4)-Ni(2)-O(3)	-	94.35(18)
N(5)-Ni(2)-O(3)	-	154.34(19)
N(6)-Ni(2)-O(3)	-	100.7(2)
O(3)-Ni(2)-O(4)	-	62.51(15)

En el complejo **49** no se observan interacciones por puentes de hidrógeno intermoleculares ni intramoleculares. Por la disposición espacial de las moléculas (figura 5.27), podrían existir interacciones π - π , ya que los anillos aromáticos se encuentran paralelos. Sin embargo, el volumen estérico de los macrociclos impide que los anillos aromáticos puedan aproximarse a una distancia suficiente para considerar que hay interacciones π - π , tal como se muestra en la figura 5.28., donde se observa que los anillos están a una distancia de 9.520 Å, muy superior a la observada en complejos con interacciones π - π .²⁴

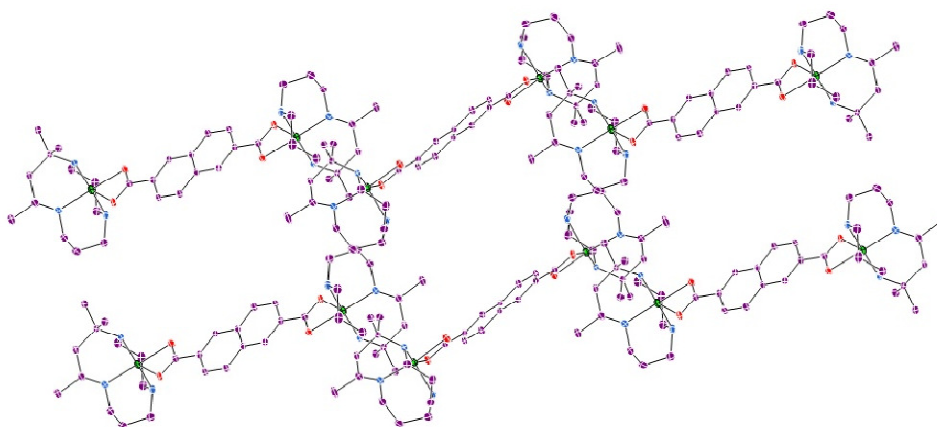


Figura 5.27. Vista en perspectiva de la estructura cristalina tridimensional del complejo **49** donde se observa la disposición de los anillos aromáticos.

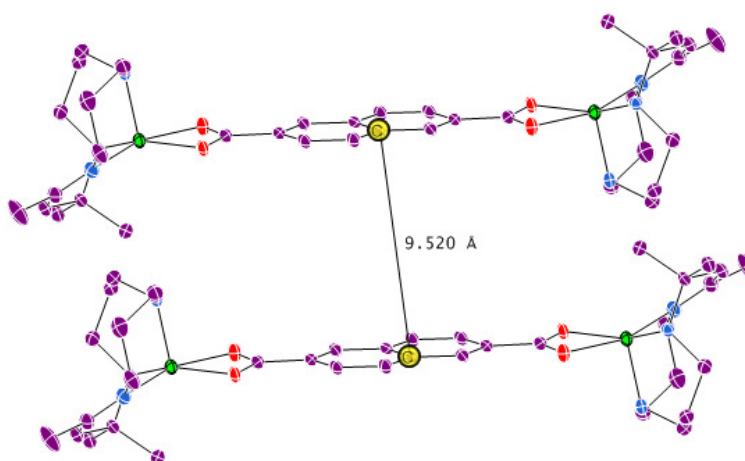


Figura 5.28. Distancia a la que se encuentran los anillos de naftaleno de dos moléculas vecinas de **49**.

En el complejo **58** si existen interacciones por puente de hidrógeno intermoleculares, como se muestra en las figuras 5.29. y 5.30. Cada molécula forma dos enlaces por puente de hidrógeno con una molécula vecina, dando lugar a la formación de dímeros. En cada uno de estos enlaces están implicados el átomo de hidrógeno H2 unido al N2 del macrociclo de una de las moléculas y el átomo de nitrógeno N7 de la piridina de la otra molécula. La distancia [N2-H2...N7] es de 2.178(1) Å.

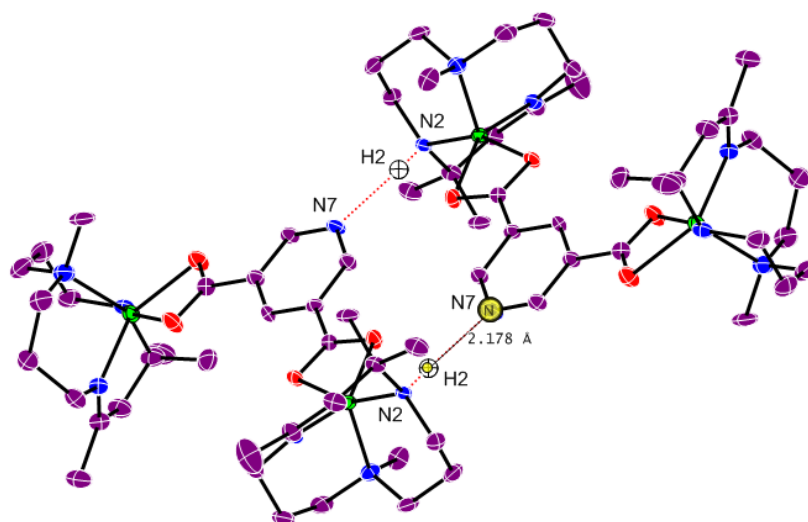


Figura 5.29. Vista de un dímero formado por enlaces de hidrógeno intermoleculares en **58**.

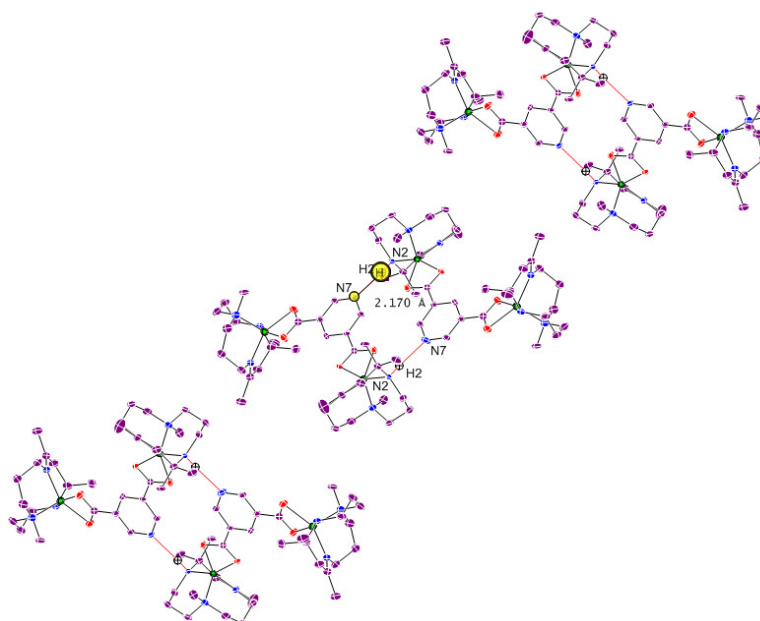


Figura 5.30. Vista en perspectiva de los enlaces de hidrógeno intermoleculares en **58**.

Para la estructura genérica que se observa a continuación se han medido los ángulos de torsión de los tres anillos de seis miembros que implican al átomo de níquel tanto en los mono- como en los dicarboxilatocomplejos de los que hemos obtenido estructura mediante rayos X. El resultado se recoge en la tabla 5.15.

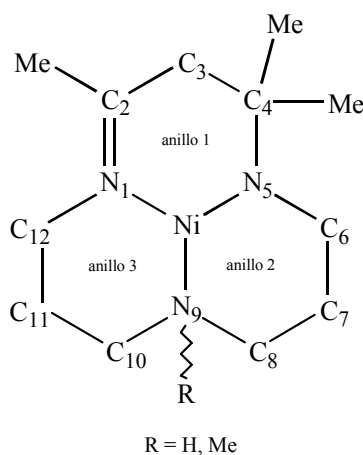


Tabla 5.15. Ángulos de torsión de los anillos del macrociclo en los mono- y dicarboxilatocomplejos.

Complejo	Anillo 1 (°)	Anillo 2 (°)	Anillo 3 (°)
37	-1.8, 8.6, -49.2, 71.7, -54.4, 23.6	44.6, -72.7, 76.8, -47.5, 22.0, -21.3	-57.1, 63.6, -66.4, 66.2, -55.2, 48.9
38	-3.0, 12.8, -51.7, 71.0, -51.9, 21.6	46.1, -76.8, 77.7, -44.5, 18.7, -20.3	-53.9, 65.2, -69.8, 66.6, -53.4, 45.1
40	-8.4, -6.8, 52.3, -72.3 49.2, -12.2	-36.2, 69.9, -80.7, 48.2, -17.5, 13.1	54.4, -63.1, 68.8, -68.0, 54.0, -45.8
41	-1.3, -7.6, 49.0, -71.0, 52.6, -20.0, -1.3, -7.9, 49.2, -70.5, 51.5, -19.3	-51.8, 80.6, -70.1, 35.4, -13.2, 21.0, -50.5, 82.1, -71.5, 34.4, -11.3, 19.4	57.1, -64.4, 68.4, -65.5, 53.5, -48.9, 56.8, -65.2, 69.3, -66.0, 52.4, -47.3
49	-4.4, -9.9, 52.8, -70.7, 49.3, -14.7	-39.3, 75.4, -78.9, 42.6, -13.1, 12.1	55.6, -63.6, 69.5, -67.9, 53.8, -47.3
54	-0.8, 11.5, -52.7, 72.2, -51.7, 19.8	45.2, -75.8, 77.5, -44.8, 18.9, -19.8	-55.6, 65.7, -70.3, 67.6, -54.1, 46.3
55	9.9, -16.3, 52.4, -71.4, 53.8, -27.4	-48.0, 76.9, -75.5, 43.2, -18.8, 22.1	56.2, -66.1, 69.0, -65.4, 53.1, -46.6
58	5.7, -14.9, 52.1, -69.6, 51.1, -22.8, 7.3, -13.8, 52.1, -70.8, 53.5, -26.4	-43.5, 74.4, -77.2, 44.1, -17.6, 18.5, -50.1, 76.7, -74.6, 43.9, -20.5, 24.3	55.2, -65.6, 69.6, -66.9, 52.9, -45.3, 55.7, -65.3, 67.3, -64.5, 53.8, -47.0

Al aplicar el Método de Clasificación,²⁵ para $\sigma = 10^\circ$, a los datos anteriores se obtienen las conformaciones más probables para cada uno de los tres anillos. Los resultados se recogen en la siguiente tabla:

Tabla 5.16. Conformaciones más probables para los anillos del macrociclo en los mono- y dicarboxilato complejos.

	Anillo 1	Anillo 2	Anillo 3
37	0.84 HC 0.16 E	0.90 E 0.10 HC	1.00 C
38	0.96 HC 0.04 E	0.96 E 0.04 HC	1.00 C
40	0.89 HC 0.10 SB 0.01 E	0.76 E 0.24 HC	1.00 C
41	0.90 HC 0.09 E 0.01 SB	0.51 E 0.49 HC	1.00 C
	0.93 HC 0.06 E 0.01 SB	0.62 E 0.38 HC	1.00 C
49	0.96 HC 0.02 SB 0.02 E	0.98 E 0.02 HC	1.00 C
54	0.97 HC 0.03 E	0.96 E 0.04 HC	1.00 C
55	0.94 HC 0.06 E	0.91 E 0.09 HC	1.00 C
58	0.97 HC 0.03 E	0.96 E 0.04 HC	1.00 C
	0.93 HC 0.07 E	0.85 E 0.15 HC	1.00 C

Espectroscopia de absorción

Para la determinación de las propiedades fotofísicas de estos compuestos se han registrado los espectros de absorción UV-Vis en disoluciones diluidas de acetona a temperatura ambiente. Las bandas de los espectros de absorción de todos los complejos estudiados se encuentran en la tabla 5.17.

Tabla 5.17. Datos de absorción electrónica de los dicarboxilato complejos (**41-64**), en acetona a temperatura ambiente.

Complejo	$\lambda_{\max} / \text{nm} (\epsilon / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$	Complejo	$\lambda_{\max} / \text{nm} (\epsilon / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$
41	377 (158), 623 (68)	53	383 (192), 633 (78)
42	379 (145), 621 (70)	54	383 (204), 636 (83)
43	378 (145), 621 (68)	55	383 (190), 634 (81)
44	365 (180), 617 (74)	56	361 (205), 629 (88)
45	335 (210), 623 (97)	57	331 (197), 620 (79)

46	333 (158), 620 (69)	58	330 (180), 615 (67)
47	336 (298), 606 (71)	59	341 (228), 608 (69)
48	338 (179), 620 (86)	60	342 (210), 635 (75)
49	333 (252), 347 (264), 621 (90)	61	334 (121), 348 (273), 638 (85)
50	330 (171), 590 (82)	62	330 (234), 610 (78)
51	372 (149), 605 (95)	63	378 (190), 615 (88)
52	380 (230), 610 (93)	64	375 (206), 620 (67)

Como ocurría con los monocarboxilatos, los espectros de absorción de los dicarboxilato complejos muestran dos transiciones d-d con máximos de absorción (λ_{max}) en las regiones de 600-640 y 330-380 nm. Asimismo, los valores de λ_{max} y de absorptividad molar están de acuerdo con un entorno pentacoordinado alrededor del níquel(II).¹⁰

Espectros de emisión

Se ha realizado el estudio de las propiedades luminiscentes de todos los mono- y dicarboxilato complejos de níquel contenidos en este capítulo, obteniendo solo resultados satisfactorios para los complejos **33**, **34**, **37**, **38**, **47** y **59**. Todos los complejos muestran una emisión luminiscente intensa en la región del azul, en disolución de acetonitrilo desgaseada y a temperatura ambiente (tabla 5.18., figura 5.31.).

Tabla 5.18. Propiedades luminiscentes de los complejos **33**, **34**, **37**, **38**, **47** y **59** en disoluciones desgaseadas de acetonitrilo a temperatura ambiente.

Complejo	λ_{max} (exc)/nm	λ_{max} (em)/nm
33	330	390, 450
34	300	370
37	330	390, 450
38	330	450
47	300	373, 410(h)
59	300	400, 425(h), 450(h)

h: hombro

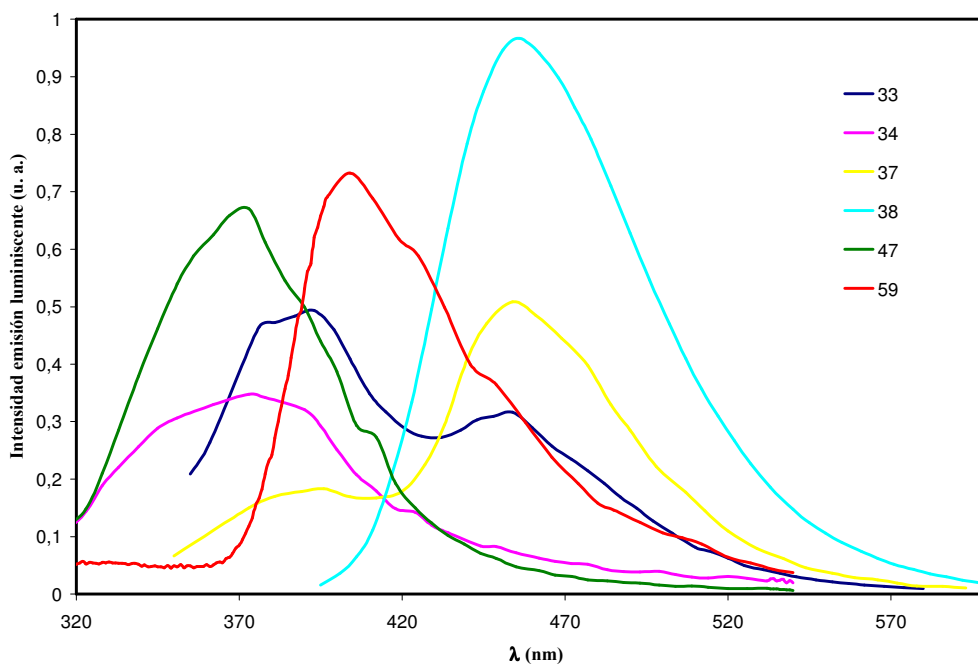


Figura 5.31. Espectros de emisión de los complejos **33**, **34**, **37**, **38**, **47** y **59** en acetonitrilo a temperatura ambiente.

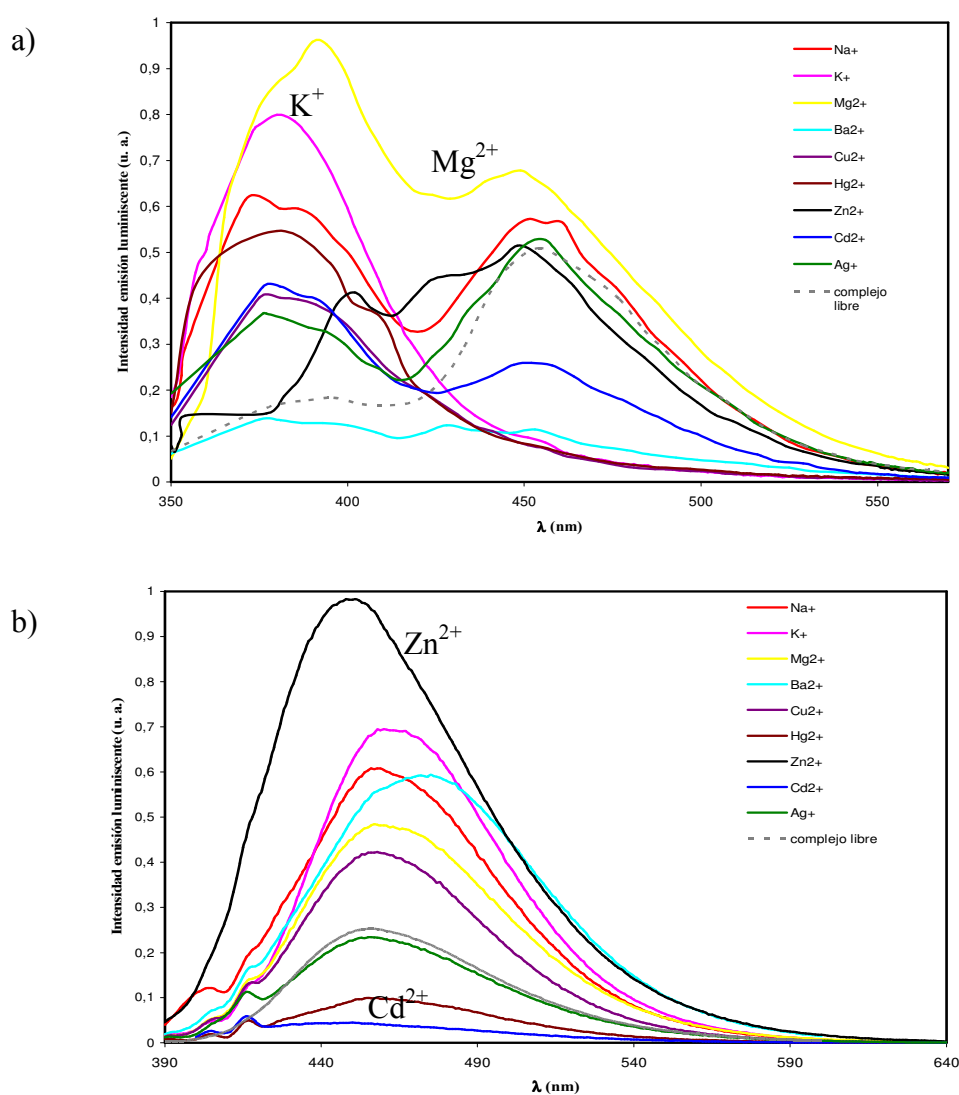
Estudio de los espectros de emisión en presencia de cationes M^+ y M^{2+}

A continuación vamos a estudiar las propiedades luminiscentes de estos complejos en presencia de diversos cationes M^+ y M^{2+} de interés biológico y/o medioambiental, tal y como hicimos en el capítulo IV con los benzazolato complejos de níquel(II), con el objetivo de determinar si estos carboxilato complejos se podrían utilizar como sensores fluorescentes para la detección de uno o varios de estos cationes M^+ y M^{2+} .

Para poder comparar la variación en la intensidad de las bandas de emisión y en el desplazamiento de las mismas en función de los diferentes cationes, en la figura 5.32 se han representado las bandas de emisión luminiscente de los complejos **37**, **38** y **59** (línea de puntos) y de estos complejos en presencia de 1 equivalente de los distintos cationes seleccionados para este estudio.

Observando las gráficas siguientes, se deduce que el complejo **37** es más sensible para la detección de Mg^{2+} y K^+ , produciendo este último la inhibición de la

emisión fluorescente a ~ 450 nm y aumentando la intensidad de la señal a ~ 370 nm. En el caso del complejo **38**, este es más sensible en la detección de Zn^{2+} y Cd^{2+} , observándose un aumento de la intensidad de la banda de emisión en presencia de Zn^{2+} y una disminución, llegando prácticamente a la inhibición, de la banda de emisión en presencia de Cd^{2+} . Por último, el complejo **59** muestra una mayor sensibilidad a la hora de detectar Na^+ , Ba^{2+} y Cu^{2+} . Cuando el complejo está en presencia de Na^+ y de Cu^{2+} se observa la inhibición de la señal fluorescente, mientras que en presencia de Ba^{2+} se observa un desplazamiento pronunciado de la banda de emisión hacia la zona de menor energía.



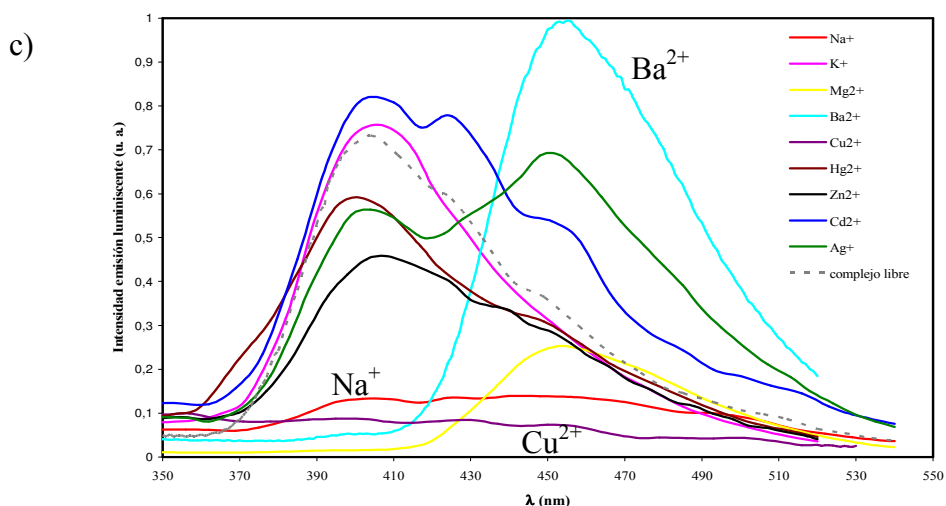


Figura 5.32. Intensidad luminiscente de los complejos **37** (a), **38** (b) y **59** (c), frente a distintos cationes a temperatura ambiente.

A continuación se recogen los estudios realizados con cada uno de los cationes que, en los ensayos anteriores, dieron lugar a variaciones significativas.

Los complejos **33** y **37** actúan como sensores fluorescentes muy sensibles para la detección de los iones metálicos K^+ y Mg^{2+} . Al añadir una disolución de $KClO_4$ a una disolución de los complejos **33** o **37** ($10^{-5}M$, $CH_3CN/EtOH$ 10:1) se observa la inhibición de la emisión a ~ 450 nm, y un aumento notable de la intensidad de emisión a ~ 370 nm, incluso con pequeñas concentraciones de K^+ , como se muestra en la figura 5.33. Asimismo, al añadir una disolución de $Mg(ClO_4)_2$ a una disolución de los complejos **33** o **37** se aprecia un aumento en la intensidad de las bandas de emisión, que es mucho más pronunciado en la banda cuyo máximo está a ~ 390 nm que en la que aparece a ~ 450 nm, al incrementar la concentración del ion Mg^{2+} en la disolución. Hay que destacar que de todos los complejos de níquel(II) estudiados en esta memoria, solo **33** y **37** sufren modificaciones apreciables en sus bandas de emisión en presencia del ion Mg^{2+} , y como consecuencia, solo estos podrían servir de sondas para su detección.

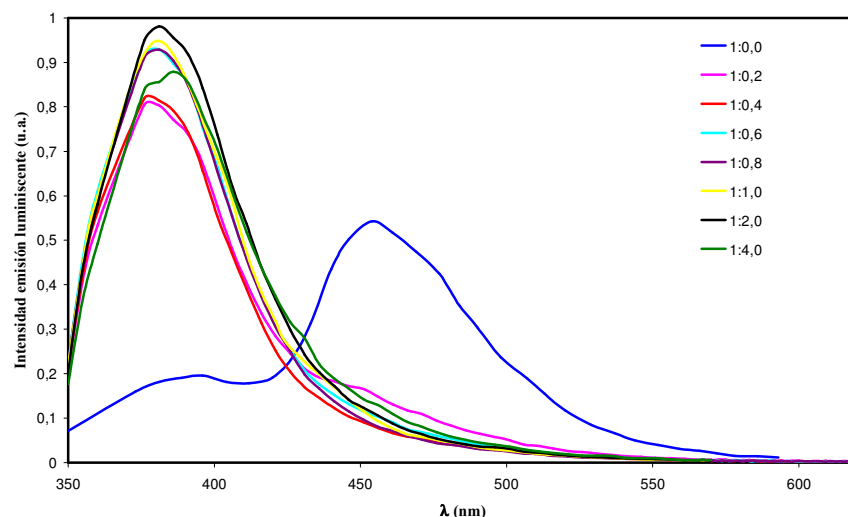


Figura 5.33. Intensidad luminiscente del complejo **37** frente a distintas concentraciones de K^+ a temperatura ambiente.

Para los complejos **34** y **38**, observamos que al añadir una disolución de $ZnClO_4$ a una disolución de los mismos ($10^{-5}M$, $CH_3CN/EtOH$ 10:1) se produce un aumento de la intensidad de la banda de emisión a ~ 460 nm, que es mayor a medida que incrementamos la concentración de Zn^{2+} en el medio (figura 5.34.). En este caso no se observa desplazamiento alguno de la banda ni la aparición de nuevas bandas a otras longitudes de onda. Por tanto, ambos complejos se podrían utilizar como sensores fluorescentes para la detección del ión metálico Zn^{2+} .

Sin embargo, como podemos observar en la figura 5.32.b, la respuesta de los complejos **34** y **38** en presencia de Cd^{2+} es opuesta a la que tienen en presencia de Zn^{2+} , es decir, el Cd^{2+} provoca una disminución acentuada de la intensidad luminiscente, llegando casi a conseguir la extinción de la banda de emisión. Por tanto, teniendo en cuenta, como ya señalamos en el capítulo anterior, que los cationes Zn^{2+} y Cd^{2+} poseen unas características químicas similares, si ambos se encontrasen en el medio no podríamos detectar “claramente” la presencia de ninguno de ellos utilizando estos complejos como sensores fluorescentes, ya que los efectos causados por uno y otro catión se anularían y no observaríamos una variación apreciable en la intensidad de emisión. Por el contrario, sí que podríamos detectar la presencia de uno en ausencia del otro ya que sus respuestas son opuestas.

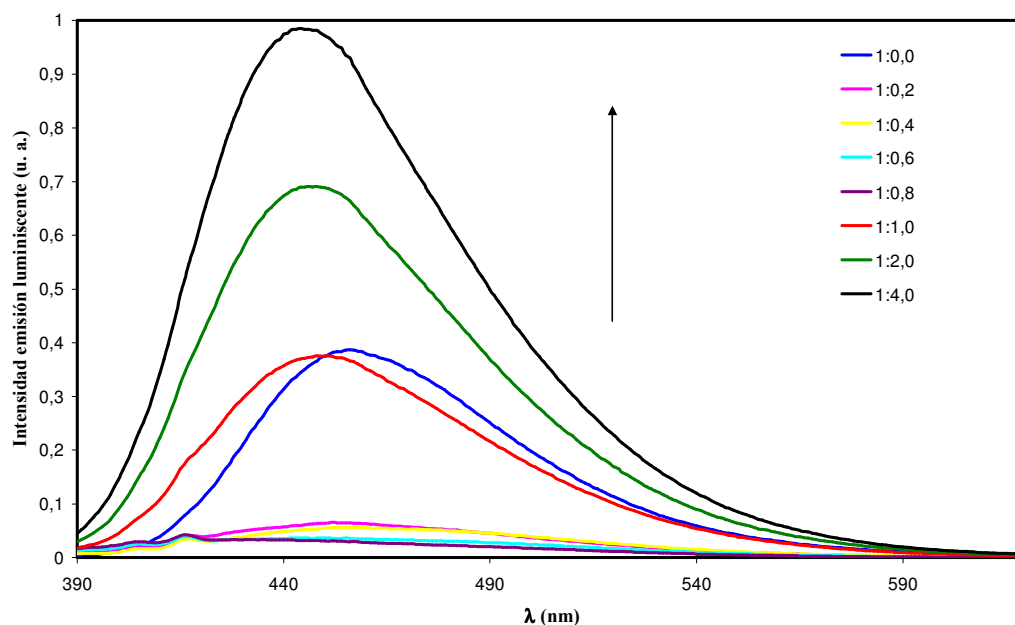


Figura 5.34. Intensidad luminiscente del complejo **38** frente a distintas concentraciones de Zn^{2+} a temperatura ambiente.

Por último, cuando medimos la emisión de los complejos **47** y **59** en presencia de Ba^{2+} observamos que al incrementar la concentración del catión en el medio la banda de emisión se desplaza hacia longitudes de onda mayores y aumenta su intensidad, tal y como se muestra en la siguiente figura. Por lo que estos complejos se podrían utilizar como sensores fluorescentes en la detección de Ba^{2+} .

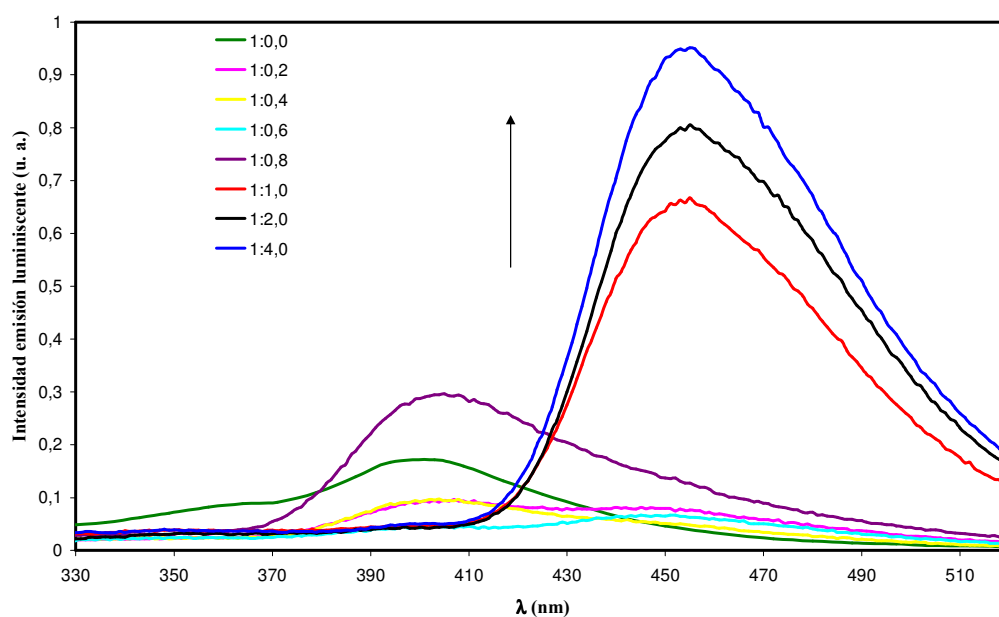


Figura 5.35. Intensidad luminiscente del complejo **59** frente a distintas concentraciones de Ba^{2+} a temperatura ambiente.

Asimismo, al añadir una disolución de perclorato de sodio o acetato de cobre(II) a las disoluciones de **47** y **59** se produce una disminución de la intensidad de la emisión luminiscente, alcanzándose casi la inhibición de la señal, conforme vamos aumentando la concentración de Na^+ o Cu^{2+} en el medio, como muestra la figura 5.36. para el ion Na^+ . Por tanto, podemos concluir que **47** y **59** se podrían utilizar como sensores fluorescentes para la detección de los iones Na^+ y Cu^{2+} .

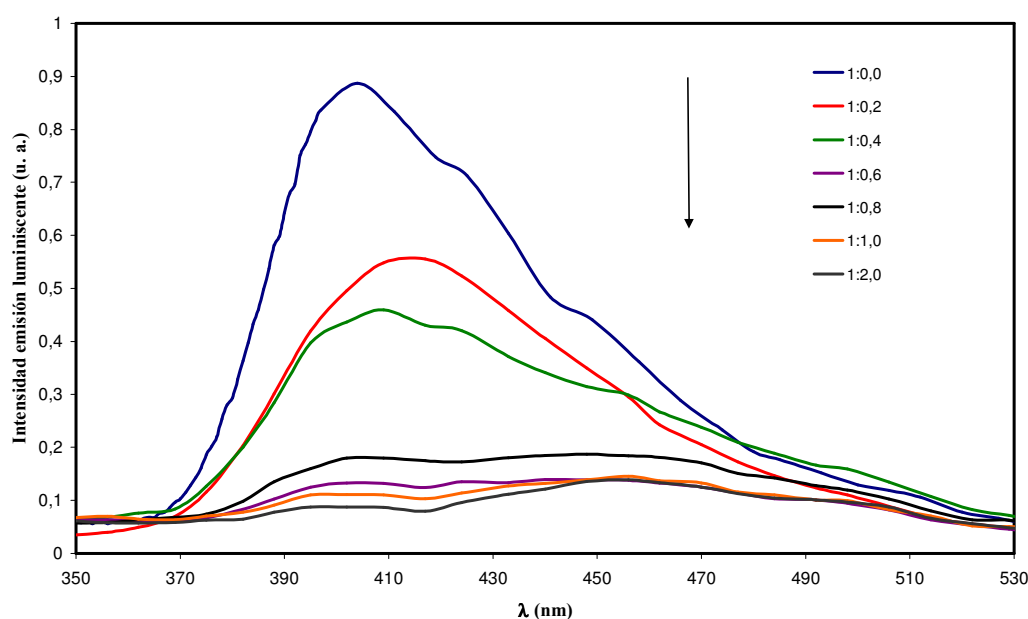


Figura 5.36. Intensidad luminiscente del complejo **59** frente a distintas concentraciones de Na^+ a temperatura ambiente.

Es importante destacar que ninguno de los benzazolato complejos estudiados en el capítulo anterior se podía utilizar como sensores luminiscentes en la detección de iones alcalinos o alcalinotérreos ya que las variaciones en la intensidad de los espectros de emisión en presencia de dichos cationes no eran significativas. Sin embargo, como hemos visto en este capítulo, los complejos **33** y **37** son sensibles en la detección de K^+ y Mg^{2+} , mientras que los complejos **47** y **59** se pueden utilizar como sensores en la detección de Na^+ y Ba^{2+} .

Propiedades magnéticas

Se ha realizado el estudio de las propiedades magnéticas de los complejos **41**, **47**, **54** y **55**. Hemos elegido tres compuestos de cadena alifática (**41**, **54** y **55**) con diferente número de carbonos en el puente, para ver la influencia de la longitud del puente sobre las interacciones magnéticas y un compuesto con grupos aromáticos (**47**) para ver el efecto de la resonancia. Hemos estudiado la evolución térmica del comportamiento magnético de todas las muestras en el intervalo 5-300 K, pero en las curvas que se muestran en este capítulo sólo se han representado los datos por debajo de 100 K dado que el comportamiento por encima de esta temperatura es puramente paramagnético.

En todos los casos la forma de las curvas observadas es prácticamente la misma. En las curvas que representan la susceptibilidad frente a la temperatura no se observa ninguna anomalía detectable, por lo que no serán mostradas aquí.

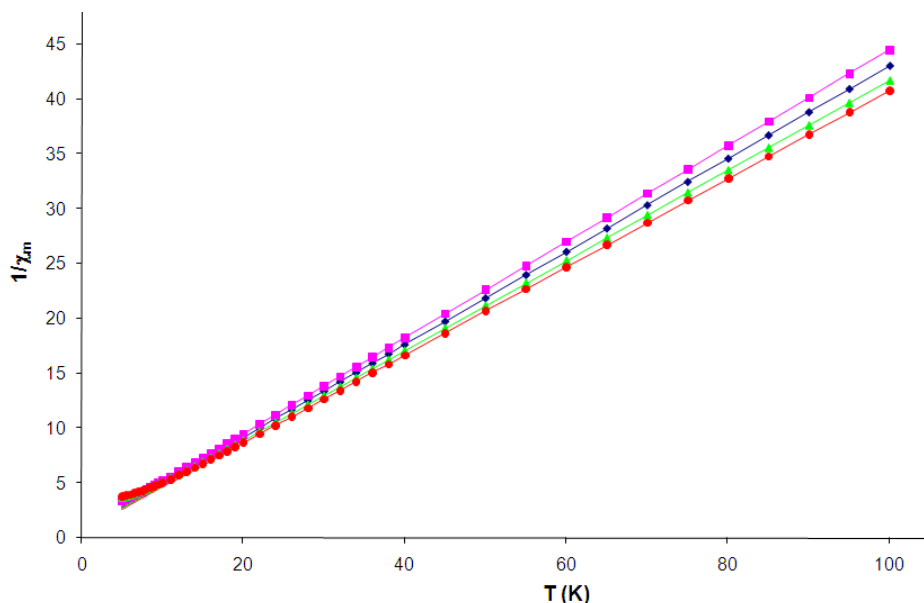


Figura 5.37. Evolución térmica de χ_m^{-1} para los complejos **41** (azul), **47** (rosa), **54** (verde) y **55** (rojo). Las líneas sólidas correspondientes a las curvas de χ_m^{-1} se corresponden con el comportamiento de Curie-Weiss esperado.

Como puede observarse claramente en las representaciones de la variación térmica de la inversa de la susceptibilidad magnética (figura 5.37.), los datos pueden ajustarse de forma satisfactoria a una ley de Curie-Weiss, $\chi_m = C_m / (T - \theta)$, para temperaturas superiores a 30 K. Los valores de las constantes de Curie (C_m) calculadas son: 2.36, 2.28, 2.44, 2.49 $\text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ y los de las temperaturas de Weiss son θ : -1.6, -1.6, -1.7, -1.5 K, respectivamente. Los valores de las constantes de Curie calculados están de acuerdo con lo esperado para sistemas paramagnéticos que contienen dos iones Ni(II) por fórmula unidad, con valores ligeramente superiores a los esperados para los iones libres por efecto de un acoplamiento espín-órbita con λ negativa. Los pequeños valores de θ determinados indican que, de existir, las interacciones magnéticas deben ser muy débiles y de naturaleza antiferromagnética.

En todos los casos el producto $\chi_m T$ (término proporcional al momento magnético efectivo, $\mu_{\text{eff}} = \text{SQR}(8\chi_m T)$) disminuye al bajar la temperatura hasta reducirse a aproximadamente el 50% de su valor a temperatura ambiente, produciéndose principalmente este descenso por debajo de 20 K. Este comportamiento es consistente con los pequeños valores de las temperaturas de Weiss anteriormente citados y puede tener su origen en uno de los siguientes dos efectos, o la mezcla de ambos:

- 1) La presencia de acoplamientos antiferromagnéticos entre los dos centros metálicos del sistema. Considerando los largos caminos de canje no sería extraño que las interacciones fueran tan débiles como los pequeños valores de θ sugieren. Tampoco puede descartarse el efecto de las posibles interacciones interdiméricas dada la pequeña disminución observada en el momento magnético efectivo al bajar la temperatura.
- 2) El efecto de un fuerte desdoblamiento a campo nulo en los iones Ni(II), que puede conducir a un estado fundamental diamagnético y, por tanto, tener un efecto cualitativo-aunque no cuantitativamente similar al de unas interacciones antiferromagnéticas.

Con objeto de dilucidar cuál de estos efectos es el responsable de los comportamientos observados, así como de parametrizar su posible influencia a efectos de establecer correlaciones magnetoestructurales, se ha procedido al ajuste de las curvas

experimentales a las expresiones teóricas que describen cada una de las situaciones mencionadas.

Una expresión analítica que describa la dependencia térmica de la susceptibilidad magnética de un sistema dimérico de $S=1$, como corresponde a iones Ni(II), puede ser fácilmente deducida empleando la ecuación de Van Vleck,²⁶ si se considera únicamente la contribución isotrópica al parámetro de canje (Hamiltoniano de Heisenberg), así como la ausencia de anisotropía magnética en los iones individuales (valor de g isotrópico). De esta manera, considerando un Hamiltoniano de espín: $H=-2JS_1S_2$ y teniendo en cuenta las energías del estado fundamental y primeros estados excitados y su población en función de la temperatura y la magnitud del acoplamiento magnético, se obtiene la siguiente expresión para la susceptibilidad magnética molar de un dímero de $S=1$:

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

donde $x=J/kT$, J es el parámetro de intercambio intradimérico, N el número de Avogadro, β el magnetón de Bohr y k la constante de Boltzman.

Los valores obtenidos, mediante el ajuste por mínimos cuadrados, de los datos experimentales de susceptibilidad magnética a partir de la ecuación [1] para los complejos **41**, **47**, **54** y **55** son los siguientes:

$$J/k = -0.95 \text{ cm}^{-1}; g = 2.18; R = 9.5 \cdot 10^{-5} \text{ (41)}$$

$$J/k = -0.84 \text{ cm}^{-1}; g = 2.14; R = 6.9 \cdot 10^{-5} \text{ (47)}$$

$$J/k = -1.09 \text{ cm}^{-1}; g = 2.23; R = 1.7 \cdot 10^{-4} \text{ (54)}$$

$$J/k = -1.21 \text{ cm}^{-1}; g = 2.26; R = 2.8 \cdot 10^{-4} \text{ (55)}$$

R es el coeficiente de correlación, y está definido por $R = \frac{\sum [\chi_m^{\text{exp}} - \chi_m^{\text{calc}}]^2}{\sum [\chi_m^{\text{exp}}]^2}$.

Como puede observarse en la figura 5.38., los ajustes no son completamente satisfactorios, aunque sí son de utilidad para estimar un límite superior en cuanto a los valores de las constantes de canje. Como era de esperar, teniendo en cuenta la

aparición global de las curvas $\chi_m T$ vs T , la magnitud de las interacciones magnéticas ha de ser necesariamente muy pequeña en todos los casos, por debajo de 1.5 cm^{-1} , lo que explica el comportamiento completamente paramagnético observado por encima de 100 K y la ausencia de máximos en las curvas χ_m vs T indicativos del establecimiento de ordenamientos magnéticos, que se producirán a temperaturas inferiores a $1,5 \text{ K}$.

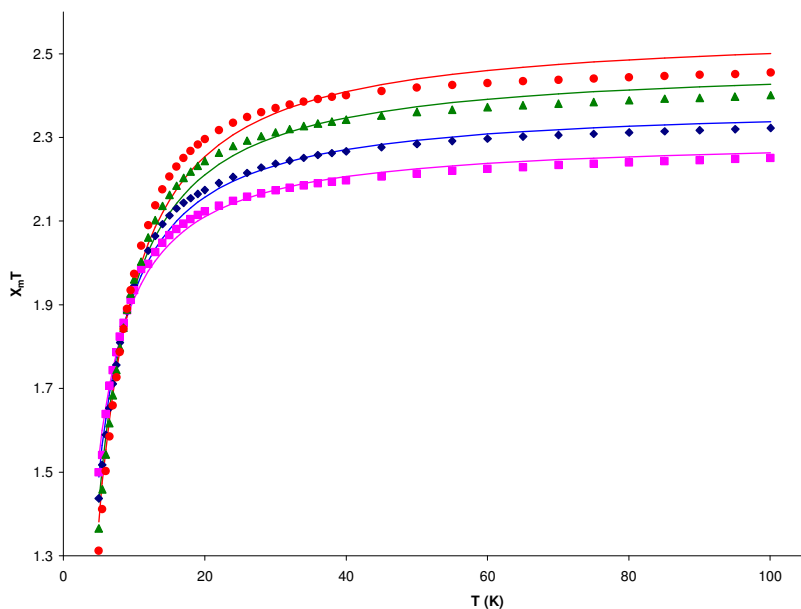


Figura 5.38. Evolución térmica de $\chi_m T$ para los complejos **41** (azul), **47** (rosa), **54** (verde) y **55** (rojo). Las líneas sólidas corresponden a los ajustes obtenidos para $\chi_m T$ aplicando la ecuación de Van Vleck.

Dada la existencia de enlaces de hidrógeno que conectan los dímeros entre sí en algunos de los compuestos y la debilidad de las interacciones intradiméricas, el posible efecto de las interacciones de mayor alcance sobre los comportamientos observados no puede ser, a priori, descartado. Por ello, la expresión [1] ha sido corregida para considerar la influencia de las interacciones interdiméricas (J') evaluadas mediante la aproximación del Campo Molecular (o Principal). La expresión resultante es la siguiente:²⁷

$$\chi_m' = \frac{\chi_m}{1 - \frac{2z' J' \chi_m}{Ng^2 \beta^2}} \quad [2]$$

siendo z' el número de iones magnéticos más próximos que rodean al ion considerado.

La utilización de esta expresión mejora la calidad de los ajustes obtenidos, como puede deducirse de la disminución de los factores de acuerdo. No obstante, los parámetros que se obtienen:

$$J/k = -1.24 \text{ cm}^{-1}; z'J'/k = +0.33 \text{ cm}^{-1}; g = 2.17; R = 6.5 \cdot 10^{-6} \text{ (41)}$$

$$J/k = -1.10 \text{ cm}^{-1}; z'J'/k = +0.28 \text{ cm}^{-1}; g = 2.20; R = 9.1 \cdot 10^{-6} \text{ (47)}$$

$$J/k = -1.44 \text{ cm}^{-1}; z'J'/k = +0.42 \text{ cm}^{-1}; g = 2.20; R = 3.6 \cdot 10^{-6} \text{ (54)}$$

$$J/k = -1.61 \text{ cm}^{-1}; z'J'/k = +0.57 \text{ cm}^{-1}; g = 2.23; R = 2.1 \cdot 10^{-6} \text{ (55)}$$

no son aceptables por diferentes motivos:

- 1) Se obtienen en todos los casos valores de J' positivos (interacciones ferromagnéticas) muy poco frecuentes en este tipo de acoplamientos y sin una razón topológica que las justifique.
- 2) No se observan diferencias apreciables entre los ajustes de sistemas con enlaces de H y aquellos que no los tienen, y la magnitud de J' debería ser sensible a esta situación.
- 3) La aproximación del Campo Molecular deja de ser válida, cuantitativamente hablando, cuando el valor de J' es mayor que el 10 % del valor de J .

Por otra parte, el comportamiento magnético observado podría no ser debido a la presencia de interacciones magnéticas sino a la anisotropía magnética introducida por un zero-field splitting derivado del acoplamiento espín-órbita que rompe la degeneración del estado fundamental $^3A_{2g}$. Esta situación es bastante habitual en el caso de los iones no-Kramer, y particularmente en los sistemas de $S=1$ como el Ni(II) o el V(III), para los que se han observado valores del parámetro D (término axial y más importante del efecto) de hasta 20 cm^{-1} .²⁸

Esta hipótesis está apoyada por el hecho de que todos estos compuestos son “EPR silent” tanto en banda X como en banda Q en el rango de temperatura 4-300 K. 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.²⁹ A la temperatura más baja que se puede alcanzar en un espectrómetro de EPR convencional (4 K) prácticamente sólo el estado fundamental diamagnético estaría poblado si los valores de D son mayores de 1 cm^{-1} y por ello es habitual que no se observe ninguna señal en los espectros de EPR.

Como en el caso anterior, es relativamente sencillo determinar a partir de la ecuación de Van Vleck una expresión matemática que nos permita describir la dependencia térmica de la susceptibilidad magnética de un sistema de espín $S=1$ con anisotropía magnética derivada del zero-field splitting y en ausencia de interacciones de canje.

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

donde $x = D/kT$.

El mejor ajuste de las curvas experimentales a la expresión anterior mediante mínimos cuadrados se obtiene con los parámetros:

$$D/k = -10.84 \text{ cm}^{-1}; g = 2.14; R = 1.4 \cdot 10^{-4} \quad (41)$$

$$D/k = -9.73 \text{ cm}^{-1}; g = 2.10; R = 1.4 \cdot 10^{-4} \quad (47)$$

$$D/k = -11.95 \text{ cm}^{-1}; g = 2.18; R = 8.6 \cdot 10^{-5} \quad (54)$$

$$D/k = -12.79 \text{ cm}^{-1}; g = 2.21; R = 3.5 \cdot 10^{-5} \quad (55)$$

pero, como puede verse en la figura 5.39., tampoco es completamente satisfactorio, aunque como ocurría con los ajustes en J sí que nos sirve para ponerle un límite superior al parámetro D .

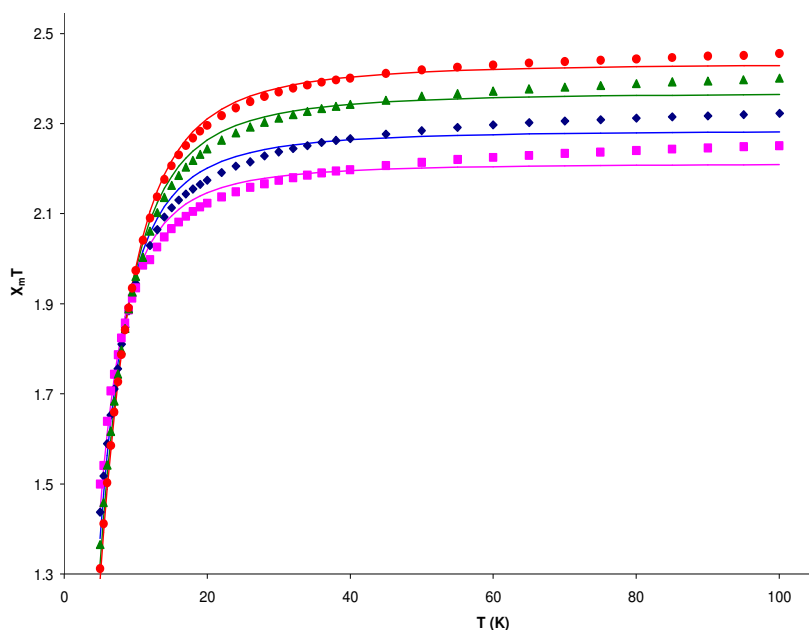


Figura 5.39. Evolución térmica de $\chi_m T$ para los complejos **41** (azul), **47** (rosa), **54** (verde) y **55** (rojo). Las líneas sólidas corresponden a los ajustes obtenidos para $\chi_m T$ aplicando la ecuación de Van Vleck.

Por tanto, es evidente que el comportamiento magnético observado corresponde a una suma de ambos efectos, las interacciones de canje y el desdoblamiento a campo cero. Ambos efectos fueron considerados simultáneamente por Ginsberg y colaboradores, que dedujeron una expresión analítica basándose en el siguiente Hamiltoniano:³⁰

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

donde se considera que el ion níquel(II) es magnéticamente isotrópico. J es el parámetro de intercambio intradimérico y D es el desdoblamiento a campo cero del estado fundamental del ion libre, con un valor negativo cuando el estado $M_S=0$ está situado por debajo del doblete $M_1=\pm 1$.

Inicialmente, la corrección principal del término del campo del Hamiltoniano también se incluyó para considerar los posibles contactos interdiméricos, parametrizada por $z'J'$. Sin embargo, la introducción de valores razonables de $z'J'$ no mejora la calidad de los ajustes, por lo que finalmente se suprimió este término para evitar que hubiese un número excesivo de parámetros ajustables.

De esta manera, utilizando las expresiones analíticas de Ginsberg, se ajustaron por mínimos cuadrados los datos experimentales de susceptibilidad magnética para los complejos **41**, **47**, **54** y **55**. El mejor ajuste se obtuvo con los valores de:

$$J/k = -0.56 \text{ cm}^{-1}; D/k = -7.44 \text{ cm}^{-1}; g = 2.17; R = 4.8 \cdot 10^{-6} \text{ (41)}$$

$$J/k = -0.52 \text{ cm}^{-1}; D/k = -6.39 \text{ cm}^{-1}; g = 2.13; R = 9.4 \cdot 10^{-6} \text{ (47)}$$

$$J/k = -0.49 \text{ cm}^{-1}; D/k = -9.38 \text{ cm}^{-1}; g = 2.20; R = 3.4 \cdot 10^{-6} \text{ (54)}$$

$$J/k = -0.33 \text{ cm}^{-1}; D/k = -11.19 \text{ cm}^{-1}; g = 2.22; R = 2.2 \cdot 10^{-6} \text{ (55)}$$

Como se muestra en la figura 5.40., las curvas calculadas reproducen muy bien los datos experimentales en todo el intervalo de temperaturas estudiado.

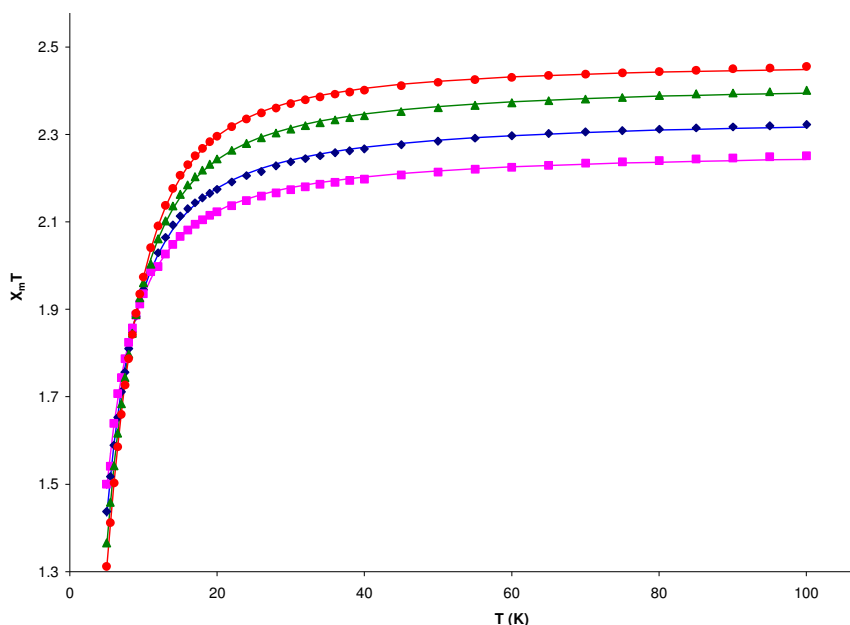


Figura 5.40. Evolución térmica de $\chi_m T$ para los complejos **41** (azul), **47** (rosa), **54** (verde) y **55** (rojo). Las líneas sólidas corresponden a los ajustes obtenidos para $\chi_m T$ aplicando la ecuación de Ginsberg.

Los valores de g obtenidos a partir del ajuste están de acuerdo con los que se obtienen de las constantes de Curie. Los parámetros J calculados tienen valores muy bajos y negativos, tal y como se esperaba debido al largo camino de canje a través de los ligandos dicarboxílicos.

De acuerdo con los resultados, puede deducirse que el comportamiento magnético de estos dímeros de Ni(II) pentacoordinado está más influenciado por la propia anisotropía magnética de los iones libres que por las interacciones de intercambio. Los valores de D calculados son elevados, y su efecto en las curvas de susceptibilidad magnética es más importante que el causado por el intercambio isotrópico intradimérico. Se debe reconocer que las curvas de susceptibilidad en polvo no tienen suficiente resolución como para proporcionar una solución única e indiscutible para los ajustes. Otra serie de parámetros con valores ligeramente más bajos de J y mayores valores de D (dentro de los límites de J_{\max} y D_{\max}) también pueden dar lugar a ajustes aceptables entre los datos experimentales y los calculados. Para determinar sin ninguna ambigüedad los valores de J y D serían necesarias medidas de EPR y/o imanación bajo campos intensos.³¹ No obstante, y aún con las reservas mencionadas, sí pueden compararse los datos de J y D obtenidos con los registrados en la bibliografía para otros sistemas dinucleares de Ni(II) pentacoordinado.

Respecto de las interacciones de intercambio magnético, puede deducirse que su magnitud depende en estos compuestos fundamentalmente de la distancia Ni-Ni, esto es de la longitud del puente, siendo destacable el pequeño efecto que tiene la probable deslocalización electrónica sobre el puente aromático del compuesto **47**. En cualquier caso, la observación de valores de J pequeños y negativos para este tipo de sistemas está totalmente de acuerdo con lo esperado considerando las reglas de Goodenough.³²

Respecto de los valores del parámetro de desdoblamiento a campo nulo, puede destacarse que son similares a otros encontrados en sistemas pentacoordinados de Ni(II).³³

V.5. Bibliografía

- ¹ (a) R.L. Rardin, W.B. Tolman, S.J. Lippard, *New. J. Chem.*, **1991**, *15*, 417. (b) R.H. Holm, P. Kennepohl, E.I. Solomon, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 2239.
- ² R.L. Rardin, A. Bino, P. Poganiuch, W.B. Tolman, S. Liu, S.J. Lippard, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, **1990**, *129*, 812.
- ³ D.H. Busch, N.A. Stephenson, *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, *100*, 19.
- ⁴ (a) L.G. Zhu, S. Kitagawa, H. Miyasaka, H.C. Chang, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *355*, 121. (b) P. Lemoine, B. Viossat, G. Morgant, F.T. Greenaway, A. Tomas, N.H. Dung, J.R.J. Sorenson, *J. Inorg. Biochem.*, **2002**, *89*, 18. (c) A.L. Abuhijleh, C. Woods, *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, *5*, 269.
- ⁵ (a) K. Rissanen, J. Valkonen, P. Kokkonen, M. Leskela, *Acta Chem.Scand. A*, **1987**, *41*, 299. (b) H. Icbudak, H. Olmez, O.Z. Yesilel, F. Arslan, P. Naumov, G. Jovanovski, A.R. Ibrahim, A. Usman, H.K. Fun, S. Chantrapromma, *J. Mol. Struct.*, **2003**, *657*, 255.
- ⁶ J.E. Sarneski, C.N. Reilley, *Inorg. Chem.*, **1974**, *13*, 977.
- ⁷ A. Deimarck, *Inorg. Chim. Acta*, **1989**, *166*, 151.
- ⁸ M.D. Santana, G. García, J. Pérez, E. Molins, G. López, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 5701.
- ⁹ A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J.V. Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349.
- ¹⁰ (a) M.D. Santana, G. García, A.A. Lozano, G. López, J. Tudela, J. Pérez, L. García, L. Lezama, T. Rojo, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 1738; (b) M.D. Santana, G. García, M. Julve, F. Lloret, J. Pérez, M. Liu, F. Sanz, J. Cano, G. López, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 2132; (c) J. Ruiz, M.D. Santana, A. Lozano, C. Vicente, G. García, G. López, J. Pérez, L. García, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 3049.
- ¹¹ H.W. Roesky, M. Andruh, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *236*, 91.
- ¹² H. Adams, S. Clunas, D.E. Fenton, S.E. Spey, *Dalton Trans.*, **2002**, 441.
- ¹³ (a) I.L. Eremenko, S.E. Nefedov, A.A. Sidorov, M.A. Golubnichaya, P.V. Danilov, V.N. Ikorskii, Y.G. Shvedenkov, V.M. Novotortsev, I.I. Moiseev, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 3764; (b) B.S. Hammes, C.J. Carrano, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 3562; (c) A.J. Blake, J.P. Danks, I.A. Fallis, A. Harrison, W.S. Li, S. Parsons, S.A. Ross, G. Whittaker, M. Schroder, *Dalton Trans.*, **1998**, 3969.
- ¹⁴ (a) H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Nature*, **2005**, *402*, 276. (b) R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R.U. Belosludov, T.C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, Y. Mita, *Nature*, **2005**, *436*, 238–241. (c) L. Pan, D. Holson, L.R. Ciemmolonski, R. Heddy, J. Li, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *46*, 616–619. (d) N.L. Rosi, J.

Eckert, M. Eddaoudi, D.J. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Science*, **2003**, 300, 1127. (e) M. Dinca, A.F. Yu, J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8904. (f) G. Ferey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, A. Percheron-Guegan, *Chem. Commun.* **2003**, 2976. (g) X. Zhao, B. Xiao, B.; A.J. Fletcher, K.M. Thomas, D. Bradshaw, M.J. Rosseinsky, *Science*, **2004**, 306, 1012.

¹⁵ (a) J.S. Seo, D. Whang, H. Lee, S.I. Jun, J. Oh, Y.J. Jeon, K. Kim, *Nature*, **2000**, 404, 982. (b) B. Chen, C. Liang, J. Yang, D.S. Contreras, Y.L. Clancy, E.B. Lobkovsky, O.M. Yaghi, S. Dai, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, 45, 1390. (c) O.M. Yaghi, C.E. Davis, G. Li, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 2861.

¹⁶ (a) Q.R. Fang, G.S. Zhu, M. Xue, J.Y. Sun, S.L. Qiu, *Dalton Trans.* **2006**, 2399. (b) X.M. Zhang, M.L. Tong, H.K. Lee, X.M. Chen, *J. Solid State Chem.*, **2001**, 160, 118. (c) O.M. Yaghi, H. Li, T.L. Groy, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 4292.

¹⁷ (a) N. Guillou, P.M. Forster, Q. Gao, J.S. Chang, M. Nogues, S.E. Park, A.K. Cheetham, G. Ferey, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 2831. (b) C.D. Wu, A. Hu, L. Zhang, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8940. (c) H. Han, S. Zhang, H. Hou, Y. Fan, Y. Zhu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 8, 1594. (d) W. Mori, S. Takamizawa, C.N. Kato, T. Ohmura, T. Sato, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, 73, 15.

¹⁸ (a) L.G. Beauvais, M.P. Shores, J.R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2763. (b) H. Jianghua, Y. Jihong, Z. Yuetao, P. Qinhe, X. Ruren, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 9279.

¹⁹ (a) M. Du, X.J. Jiang, X.J. Zhao, *Inorg. Chem. Commun.*, **2006**, 9, 1199. (b) L. Cheng, J.B. Lin, J.Z. Gong, A.P. Sun, B.H. Ye, X.M. Chen, *Cryst. Growth Des.* **2006**, 6, 2739. (c) N. Hao, E. Shen, Y.G. Li, E.B. Wang, C.W. Hu, L. Xu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4102. (d) Y.Q. Zheng, Z.P. Kong, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1469. (e) S.M. Ying, J.G. Mao, Y.Q. Sun, H.Y. Zen, Z.C. Dong, *Polyhedron*, **2003**, 22, 3097. (f) R. Vaidhyanathan, S. Natarajan, C.N.R. Rao, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5226. (g) Y.Q. Zheng, J.L. Lin, Z.P. Kong, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2590–2596. (h) R.F. Hu, Y. Kang, J. Zhang, Z.J. Li, Y.Y. Qin, Y.G. Yao, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 3053–3057. (i) B. Rather, M.J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **2003**, 830. (j) A.K. Ghosh, D. Ghoshal, E. Zangrando, J. Ribas, N.R. Chaudhuri, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 3057. (k) D.P. Martin, M.R. Montney, R.M. Supkowski, R.L. LaDuca, *Cryst. Growth Des.*, **2008**, 8, 3091.

²⁰ (a) W.G. Lu, C.Y. Su, T.B. Lu, L. Jiang, J.M. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 34. (b) S. Horike, R. Matsuda, S. Kitagawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2005**, 156, 725. (c) C. Qin, X.L. Wang, Y.G. Li, E.B. Wang, Z.M. Su, L. Xu, R. Clerac, *Dalton Trans.* **2005**, 2609–2614. (d) Y.Q. Zheng, E.R. Ying, *Polyhedron*, **2005**, 24, 397. (e) S.K. Ghosh, J. Ribas, P.K. Bharadwaj, *Crystal Growth Des.* **2005**, 5, 623. (f) X.Z. Sun, Y.F. Sun, B.H. Ye, X.M. Chen, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, 6, 1412. (g) Y.M. Dai, E. Ma, E. Tang, J. Zhang, J.Z. Li, X.D. Huang, Y.G. Yao, *Crystal Growth Des.* **2005**, 5, 1313. (h) B. Chen, C. Liang, J. Yang, D.S. Contreras, Y.L. Clancy, E.B. Lobkovsky, O.M. Yaghi, S. Dai, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 1390.

²¹ (a) L.S. Long, Y.R. Wu, R.B. Huang, L.S. Zheng, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3798. (b) R.F. Hu, Y. Kang, J. Zhang, Z.J. Li, Y.Y. Qin, Y.G. Yao, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 3053. (c) Y.Q. Zheng, J.L. Lin, Z.P. Kong, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2590. (d) J.H. Liao, S.H. Cheng, H.L. Tsai, C.I. Yang, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 338, 1. (e) N. Hao, E. Shen, Y.E. Wang, C.W. Hu, L. Xu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4102. (f) P.S. Mukherjee, S. Konar, E. Zangrando, T. Mallah, J. Ribas, N.R. Chaudhuri, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2695.

²² (a) M.R. Montney, S. Mallika Krishnan, N.M. Patel, R.M. Supkowski, R.L. LaDuca, *Crystal Growth Des.* **2007**, 7, 1145. (b) D. Hagrman, C.J. Warren, R.C. Haushalter, C. Seip, C.J.

-
- O'Connor, R.S. Rarig, K.M. Johnson, R.L. LaDuca, J. Zubieta, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3294.
(c) P.J. Zapf, R.L. LaDuca, R.S. Rarig, K.M. Johnson, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3411.
- ²³ A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J.V. Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349.
- ²⁴ C. Janiak, *Dalton Trans.* **2000**, 3885-3896.
- ²⁵ M. Kessler, J. Pérez, M.C. Bueso, L. García, E. Pérez, J.L. Serrano, R. Carrascosa, *Acta Cryst.*, **2007**, *B63*, 869-878.
- ²⁶ (a) J.H. van Vleck, *The Theory Electric and Magnetic Susceptibilities*, **1932**, Oxford University Press, Oxford. (b) F.E. Mabbs, D.J. Machin, *Magnetism and Transition Metal Complexes*, **1973**, Chapman and Hall, Londres.
- ²⁷ R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, **1986**, Springer-Verlag, Berlin.
- ²⁸ (a) O. Khan, *Molecular Magnetism*, **1993**, VCH, New York. (b) R. Boca, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, *248*, 757-815. (c) J. Titis, R. Boca, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 3971-3973.
- ²⁹ J.A. Weil, J.R. Bolton, E. Wertz, *Electron Spin Resonance, Elementary Theory and Practical Applications*. **1994**, 2^a Ed., John Wiley & Sons, New York.
- ³⁰ A.P. Ginsberg, R.L. Martin, R.W. Brookes, R.C. Sherwood, *Inorg. Chem.*, **1972**, *11*, 2884.
- ³¹ (a) J.N. Rebilly, G. Charron, E. Riviere, R. Guillot, A.L. Barra, M.D. Serrano, J. van Slageren, T. Mallah, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1169. (b) P.J. Desrochers, J. Telser, S.A. Zvyagin, A. Ozarowski, J. Krzystek, D.A. Vivic, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8930. (c) R. Herchel, R. Boca, J. Krzystek, A. Ozarowski, M. Duran, J. van Slageren, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10306.
- ³² J.B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*. **1963**, Interscience: New York.
- ³³ L. López-Banet, M.D. Santana, G. García, L. García, J. Pérez, T. Rojo, L. Lezama, J. P. Costes, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 437.

CAPÍTULO VI

Experimental

VI. 1. Técnicas experimentales de caracterización

VI. 1.1. Análisis elemental

Los análisis de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre se realizaron en un microanalizador automático LECO, modelo CHNS-932, cuyo sistema de detección está formado por detectores independientes de IR de estado sólido no dispersivo para C, H y S y de conductividad térmica para N. Se utilizaron cápsulas de plata para mejorar la combustión del azufre.

VI. 1.2. Espectrometría de masas

Los espectros de masas se han realizado en Electrospray (ESI) en modo positivo y negativo, con inserción directa de la muestra, es decir, disolviendo la muestra en el disolvente adecuado y pinchándola con una bomba de perfusión a un flujo de 0.6 ml/hora directamente dentro de la fuente de electrospray. El detector es una trampa de iones, gracias a la cual en muchas ocasiones (cuando el compuesto lo permitía) hemos hecho MS/MS, que consiste en aislar una masa determinada (un compuesto concreto) y fragmentarlo posteriormente resultando así un espectro relativamente limpio.

VI. 1.3. Espectroscopia infrarroja

Los espectros infrarrojos de los compuestos se realizaron en un espectrofotómetro PERKIN-ELMER modelo Spectrum 100 FT-IR, que cubre el intervalo de frecuencias entre 4000 y 200 cm^{-1} . Las muestras se prepararon utilizando dispersiones de los compuestos en Nujol entre láminas de polietileno.

VI. 1.4. Espectroscopia visible-ultravioleta

Los espectros visible-ultravioleta se realizaron en un espectrofotómetro UNICAM UV 500, utilizando disoluciones de los complejos en acetona, acetonitrilo o diclorometano, de concentración $\sim 10^{-4}$ M.

Los espectros de reflectancia difusa se realizaron en un espectrofotómetro UNICAM UV 4, equipado con una esfera integrada Spectralon RSA-UC-40. Las muestras sólidas se mezclaron con sílica hasta formar un polvo homogéneo. Para proceder a su medida, se colocaron en una célula específica equipada con una ventana de cuarzo. Las intensidades se registraron en unidades Kubelka-Munk: $\log[R/(1-R)^2]$, donde R = reflectancia.

VI. 1.5. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H se realizaron en espectrómetros de RMN BRUKER AVANCE 200MHz, 300MHz y 400MHz, utilizando tetrametilsilano (Me_4Si) como patrón interno de protón. Se emplearon como disolventes acetona- d_6 y acetonitrilo- d_3 .

VI. 1.6. Luminiscencia

Los espectros de emisión luminiscente y excitación se registraron en un espectrofluorímetro Jobin Yvon Fluorolog 3-22, con una lámpara de xenon de 450 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 desgasadas de las muestras en cloroformo, acetonitrilo o diclorometano, en un tubo de cuarzo de 50mm. Las medidas de las muestras sólidas se realizaron siguiendo el mismo procedimiento.

VI. 1.7. Difracción de rayos-X de monocristal

Los cristales se montaron sobre fibra de vidrio y las medidas se realizaron en un difractómetro de monocristal con detector de área BRUKER SMART APEX. Los monocristales se obtuvieron por difusión lenta de éter etílico sobre disoluciones de los complejos en acetona o acetonitrilo.

Los procesos de resolución y refinamiento se realizaron empleando el programa WINGX para Windows[®]. Los enlaces de hidrógeno se identificaron en SHELXL-97¹ aplicando la condición de que la distancia $\text{H}\cdots\text{A}$ fuera menor que la suma del radio de Van der Waals de A más 2,0 Å y, además, que el ángulo DHA fuese mayor de 110°.

VI. 1.8. Cálculos DFT y TD-DFT

El sistema modelo de la parte catiónica del complejo **10** se ha optimizado a nivel de la teoría DFT con el programa TURBOMOLE. Para esta optimización se utilizaron por defecto el funcional Beck-Perdew (B-P)² y el SV(P)³ como se aplica en TURBOMOLE⁴ y utilizamos la aproximación de la resolución de identidad (RI-DFT) sin asumir ninguna simetría.⁵ Dependiendo del tamaño de la molécula, el coste computacional se reduce en un factor de cuatro a diez utilizando la aproximación RI-DFT. El disolvente, acetona, se ha introducido en los cálculos DFT y TD-DFT⁶ mediante el uso de CPCM (Conductor-like Polarizable Continuum Model)⁷ con el programa Gaussian 03.⁸ Estos cálculos se llevaron a cabo utilizando el funcional híbrido de Beck B3LYP.⁹ A partir de esta aproximación, hemos estimado la estructura electrónica del sistema modelo optimizado derivado del complejo **10** en acetona a través de cálculos DFT-B3LYP.

VI. 1.9. Magnetismo

Las susceptibilidades magnéticas de las muestras en polvo se midieron entre 1.8 y 300 K con un magnetómetro Quantum Design MPMS-5 SQUID en un campo externo de 0.1 T. Las susceptibilidades experimentales se corrigieron con el diamagnetismo de los átomos constituyentes utilizando las Tablas de Pascal y el paramagnetismo independiente de la temperatura se estimó en $100 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.¹⁰

VI. 1.10. Desechado de disolventes

Todos los disolventes utilizados fueron previamente destilados y desecados con los agentes apropiados, bajo atmósfera de nitrógeno, por los procedimientos habituales.

VI. 2. Procedimientos de síntesis

VI. 2.1. Preparación de los compuestos de partida

A. Preparación de $[Ni(PF_6)_2]$

Se disuelven 3,00 g de $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ (4,1 mmol) en 50 ml de etanol y se añaden 3,02 g (10,94 mmol) de KPF_6 . Transcurridas 24 h en agitación constante se observa la aparición de un precipitado blanco de $KClO_4$, que se elimina por filtración. El $Ni(PF_6)_2$ queda en disolución.

B1. Preparación de $[Ni(dadpa)_2][PF_6]_2$

A la disolución de $Ni(PF_6)_2$ se le añaden, lentamente y en agitación constante, 2.32 mL (8,2 mmol) de 3,3'-diaminodipropilamina (dadpa). Inmediatamente, se forma un precipitado muy denso de color violeta que se filtra a presión reducida, se lava varias veces con éter etílico (3•5 mL) y se seca en corriente de aire.

B2. Preparación de $[Ni(Me-dadpa)_2][PF_6]_2$

A la disolución de $Ni(PF_6)_2$ se le añaden, lentamente y en agitación constante, 2.64 mL (8,2 mmol) de 3,3'-diamino-N-metil-dipropilamina (Me-dadpa). Inmediatamente, se forma un precipitado de color azul claro que se filtra a presión reducida, se lava varias veces con éter etílico (3•5 mL) y se seca en corriente de aire.

C1. Preparación de $[(Me_3-mcN_3)Ni(\mu-OH)_2Ni(Me_3-mcN_3)][PF_6]_2$ (**1**)

Se disuelve el complejo $[Ni(dadpa)_2][PF_6]_2$ obtenido previamente, en 40 mL de acetona y se mantiene en agitación durante 18h a temperatura ambiente. Se obtiene un precipitado de color azul claro que se filtra, se lava varias veces con éter etílico (4•5 mL) y se seca en corriente de aire. Se obtienen 1,70 g del complejo (**1**) (1,9 mmol, 90%).

C2. Preparación de $[(Me_4-mcN_3)Ni(\mu-OH)_2Ni(Me_4-mcN_3)][PF_6]_2$ (2)

Se disuelve el complejo $[Ni(Me-dadpa)_2][PF_6]_2$ obtenido anteriormente, en 40 mL de acetona y se mantiene en agitación durante 18h a temperatura ambiente. Se obtiene un precipitado de color verde claro que se filtra, se lava repetidas veces con éter etílico (4•5 mL) y se seca en corriente de aire. Se obtienen 1,76 g del complejo (2) (2,0 mmol, 95%).

VI. 2.2. Preparación de los nuevos complejos

A. Preparación de los 8-hidroxiquinolinato-complejos de níquel(II) pentacoordinado del tipo $[Ni(Me_3-mcN_3)(8-HQ)](PF_6)$

A cada una de las disoluciones del hidroxocomplejo **1** (0.100 g (0.116 mmol) en 20 mL de acetona) de color azul celeste, se le adiciona la cantidad estequiométrica (1:2) de la 8-hidroxiquinolina (8-HQ) (0.232 mmol) correspondiente, observándose que el color de las disoluciones cambia instantáneamente a un color verde oscuro en la mayoría de los casos, menos en uno que cambia a rojo oscuro y en dos que lo hace a marrón-anaranjado. Se mantienen en agitación, a temperatura ambiente, durante 1 hora. A continuación, se concentran a vacío hasta un cuarto del volumen inicial, aproximadamente. Después de adicionar éter etílico y enfriar, se observa la aparición de precipitados que se filtran a vacío, se lavan con éter etílico recién destilado y se secan en corriente de aire. Se recogen sólidos que son pesados y caracterizados. Los datos correspondientes a cada una de las reacciones aparecen recogidos en la tabla 6.1.

Tabla 6.1. Reactivos empleados y rendimientos obtenidos en la preparación de los nuevos complejos **3-9**.

Complejo	(8-HQ)	Producto (mg)	Rdto. (%)	Color
3	8-hidroxiquinolina	101.2	78	verde oliva
4	5,7-dicloro-8-quinolinol	133.7	92	verde oliva
5	5,7-dibromo-8-hidroxiquinolina	148.0	89	verde oliva
6	5,7-diiodo-8-hidroxiquinolina	171.4	91	verde oliva

7	8-hidroxi-2-quinolincarbonitrilo	104.3	77	rojo granate
8	8-hidroxi- 5-nitroquinolina	105	75	naranja oscuro
9	5,7-dimetil-8-quinolinol	122.9	90	naranja oscuro

B. Preparación de los 8-hidroxiquinolinato-complejos de níquel(II) pentacoordinado del tipo $[Ni(Me_4-mcN_3)(8-HQ)](PF_6)$

A cada una de las disoluciones del hidroxocomplejo **2** (0.100 g (0.112 mmol) en 20 mL de acetona) de color verde claro, se le adiciona la cantidad estequiométrica (1:2) de la 8-hidroxiquinolina (8-HQ) (0.224 mmol) correspondiente, observándose que el color de las disoluciones cambia instantáneamente a un color verde oscuro en la mayoría de los casos, menos en uno que cambia a rojo oscuro y en dos que lo hace a marrón-anaranjado. Se mantienen en agitación, a temperatura ambiente, durante 1 hora. A continuación, se concentran a vacío hasta un cuarto del volumen inicial, aproximadamente. Después de adicionar éter etílico y enfriar, se observa la aparición de precipitados que se filtran a vacío, se lavan con éter etílico recién destilado y se secan en corriente de aire. Se recogen sólidos que son pesados y caracterizados. Los datos correspondientes a cada una de las reacciones aparecen recogidos en la tabla 6.2.

Tabla 6.2. Reactivos empleados y rendimientos obtenidos en la preparación de los nuevos complejos **10-16**.

Complejo	(8-HQ)	Producto (mg)	Rdto. (%)	Color
10	8-hidroxiquinolina	99.5	77	verde oliva
11	5,7-dicloro-8-quinolinol	131.3	91	verde oliva
12	5,7-dibromo-8-hidroxiquinolina	122.0	75	verde oliva
13	5,7-diiodo-8-hidroxiquinolina	156.8	84	verde oliva
14	8-hidroxi-2-quinolincarbonitrilo	63.3	47	rojo anaranjado
15	8-hidroxi- 5-nitroquinolina	89.2	64	naranja oscuro
16	5,7-dimetil-8-quinolinol	78	58	naranja oscuro

C. Preparación de los imidato-complejos de níquel(II) pentacoordinado del tipo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(\text{Im})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)$

A cada una de las disoluciones del hidroxocomplejo **1** (0.100 g (0.116 mmol) en 20 mL de metanol) de color azul celeste, se le adiciona la cantidad estequiométrica (1:2) de la imida (Im) (0.232 mmol) correspondiente. Las disoluciones azul-verdosas obtenidas se mantienen bajo reflujo con agitación durante 2 horas. A continuación, se concentran a vacío hasta tener un mililitro de volumen, aproximadamente. Después de adicionar éter etílico y enfriar, se observa la aparición de precipitados que se filtran a vacío, se lavan con éter etílico recién destilado y se secan en corriente de aire. Se recogen sólidos que son pesados y caracterizados. Los datos correspondientes a cada una de las reacciones aparecen recogidos en la tabla 6.3.

Tabla 6.3. Reactivos empleados y rendimientos obtenidos en la preparación de los nuevos complejos **17-19**.

Complejo	(Im)	Producto (mg)	Rdto. (%)	Color
17	succinimida	94.2	79	azul turquesa
18	glutarimida	95.1	78	azul turquesa
19	sacarina	89.5	65	verde

D. Preparación de los imidato-complejos de níquel(II) pentacoordinado del tipo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(\text{Im})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)$

A cada una de las disoluciones del hidroxocomplejo **2** (0.100 g (0.112 mmol) en 20 mL de metanol) de color verde claro, se le adiciona la cantidad estequiométrica (1:2) de la imida (Im) (0.224 mmol) correspondiente. Las disoluciones azul-verdosas obtenidas se mantienen bajo reflujo con agitación durante 2 horas. A continuación, se concentran a vacío hasta tener un mililitro de volumen, aproximadamente. Después de adicionar éter etílico y enfriar, se observa la aparición de precipitados que se filtran a vacío, se lavan con éter etílico recién destilado y se secan en corriente de aire. Se recogen sólidos que son pesados y caracterizados. Los datos correspondientes a cada una de las reacciones aparecen recogidos en las tablas 6.4. y 6.5.

Tabla 6.4. Reactivos empleados y rendimientos obtenidos en la preparación de los nuevos complejos **20** y **21**.

Complejo	(Im)	Producto (mg)	Rdto. (%)	Color
20	succinimida	98.7	84	verde
21	glutarimida	101.8	84	verde turquesa

Tabla 6.5. Reactivos empleados y rendimiento obtenido en la preparación del complejo **22**.

Complejo	$[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(\text{Im})(\text{OH}_2)](\text{Im})$	Producto (mg)	Rdto. (%)	Color
22	sacarina	115.5	42	verde claro

E. Preparación de los imidato-complejos de níquel(II) pentacoordinado del tipo $[\text{Ni}(\text{L})(\text{Im})](\text{PF}_6)$

A cada una de las disoluciones de los hidroxocomplejos **1** y **2** (0.116 mmol) en 20 mL de metanol, se le adiciona la cantidad estequiométrica (1:2) de 1,8-naftalimida (0.232 mmol). Las disoluciones azul-verdosas obtenidas se mantienen bajo reflujo con agitación durante 2 horas. A continuación, se concentran a vacío hasta tener un mililitro de volumen, aproximadamente. Después de adicionar éter etílico y enfriar, se observa la aparición de precipitados de color verde claro que se filtran a vacío, se lavan con éter etílico recién destilado y se secan en corriente de aire. Se recogen sólidos que son pesados y caracterizados. Los datos correspondientes a cada una de las reacciones aparecen recogidos en la tabla 6.6.

Tabla 6.6. Reactivos empleados y rendimientos obtenidos en la preparación de los nuevos complejos **23** y **24**.

Complejo	(L)	(Im)	Producto (mg)	Rdto. (%)	Color
23	$\text{Me}_3\text{-mcN}_3$	1,8-naftalimida	112.8	79	verde claro
24	$\text{Me}_4\text{-mcN}_3$	1,8-naftalimida	121.2	86	verde claro

F. Preparación de los imidato-complejos de níquel(II) pentacoordinado del tipo $[(L)Ni(Im)Ni(L)](PF_6)_2$

A cada una de las disoluciones de los hidroxocomplejos **1** y **2** (0.116 mmol) en 20 mL de metanol, se le adiciona la cantidad estequiométrica (1:1) de diimida piromelítica (0.116 mmol). Las disoluciones azul-verdosas obtenidas se mantienen bajo reflujo con agitación durante 2 horas. A continuación, se concentran a vacío hasta tener un mililitro de volumen, aproximadamente. Después de adicionar éter etílico y enfriar, se observa la aparición de precipitados de color verde que se filtran a vacío, se lavan con éter etílico recién destilado y se secan en corriente de aire. Se recogen sólidos que son pesados y caracterizados. Los datos correspondientes a cada una de las reacciones aparecen recogidos en la tabla 6.7.

Tabla 6.7. Reactivos empleados y rendimientos obtenidos en la preparación de los nuevos complejos **25** y **26**.

Complejo	(L)	(Im)	Producto (mg)	Rdto. (%)	Color
25	Me ₃ -mcN ₃	Diimida piromelítica	109.0	90	azul oscuro
26	Me ₄ -mcN ₃	Diimida piromelítica	101.3	84	azul oscuro

G. Preparación de los benzazolato-complejos de níquel(II) pentacoordinado del tipo $[(Me_3-mcN_3)Ni(pbY)](PF_6)$

A cada una de las disoluciones del hidroxocomplejo **1** (0.100 g (0.116 mmol) en 15 mL de acetona) de color azul celeste, se le adiciona la cantidad estequiométrica (1:2) del ligando (HpbY) (0.232 mmol) correspondiente, observándose que el color de las disoluciones cambia inmediatamente a color verde intenso. Se mantienen en agitación durante 2 horas, a temperatura ambiente. A continuación, se concentran a vacío hasta un tercio del volumen inicial, aproximadamente. Después de adicionar éter etílico y enfriar, se observa la aparición de precipitados de color verde oliva que se filtran a vacío, se lavan con éter etílico recién destilado y se secan en corriente de aire. Se recogen sólidos que son pesados y caracterizados. Los datos correspondientes a cada una de las reacciones aparecen recogidos en la tabla 6.8.

Tabla 6.8. Reactivos empleados y rendimientos obtenidos en la preparación de los nuevos complejos 27-29.

Complejo	(HpbY)	Producto (mg)	Rdto. (%)	Color
27	2-(2'-hidroxifenil)-1H-benzimidazol (Hpbm)	120.7	83	verde oliva
28	2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol (Hpbx)	112.6	77	verde oliva
29	2-(2'-hidroxifenil)benzotiazol (Hpbt)	129.9	87	verde oliva

H. Preparación de los benzazolato-complejos de níquel(II) pentacoordinado del tipo $[(Me_4-mcN_3)Ni(pbY)](PF_6)$

A cada una de las disoluciones del hidroxocomplejo **2** (0.100 g (0.112 mmol) en 15 mL de acetona) de color verde claro, se le adiciona la cantidad estequiométrica (1:2) del ligando (pbY) (0.224 mmol) correspondiente, observándose que el color de las disoluciones cambia inmediatamente a color verde intenso. Se mantienen en agitación durante 2 horas, a temperatura ambiente. A continuación, se concentran a vacío hasta un tercio del volumen inicial, aproximadamente. Después de adicionar éter etílico y enfriar, se observa la aparición de precipitados de color verde que se filtran a vacío, se lavan con éter etílico recién destilado y se secan en corriente de aire. Se recogen sólidos que son pesados y caracterizados. Los datos correspondientes a cada una de las reacciones aparecen recogidos en la tabla 6.9.

Tabla 6.9. Reactivos empleados y rendimientos obtenidos en la preparación de los nuevos complejos 30-32.

Complejo	(HpbY)	Producto (mg)	Rdto. (%)	Color
30	2-(2'-hidroxifenil)-1H-benzimidazol (Hpbm)	110.6	77	verde claro
31	2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol (Hpbx)	133.6	93	verde oliva
32	2-(2'-hidroxifenil)benzotiazol (Hpbt)	123.9	84	verde oliva

I. Preparación de los monocarboxilato-complejos de níquel(II) pentacoordinado del tipo $[(L)Ni(OOC-R)](PF_6)$

A cada una de las disoluciones de los hidroxocomplejos **1** y **2** (0.116 mmol) en 40 mL de acetona de color azul celeste y verde claro, respectivamente, se le adiciona la cantidad estequiométrica (1:2) del ácido carboxílico (0.232 mmol) correspondiente, observándose en algunos casos que el color de las disoluciones se oscurece. Se mantienen en agitación durante 2 horas, a temperatura ambiente. A continuación, se concentran a vacío hasta un cuarto del volumen inicial, aproximadamente. Después de adicionar éter etílico y enfriar, se observa la aparición de precipitados de varios colores que se filtran a vacío, se lavan con éter etílico recién destilado y se secan en corriente de aire. Se recogen sólidos que son pesados y caracterizados. Los datos correspondientes a cada una de las reacciones aparecen recogidos en la tabla 6.10.

Tabla 6.10. Reactivos empleados y rendimientos obtenidos en la preparación de los nuevos complejos **33-40**.

Complejo	(L)	(R-COOH)	Producto (mg)	Rdto. (%)	Color
33	Me ₃ -mcN ₃	Ác. 4-aminosalicílico	125.4	95	azul oscuro
34	Me ₃ -mcN ₃	Ác. 5-aminosalicílico	89.2	68	azul oscuro
35	Me ₃ -mcN ₃	Ác. 2-piracincarcboxílico	102.5	82	azul grisáceo
36	Me ₃ -mcN ₃	Ác. 4-pirazolcarboxílico	74.3	61	azul-violáceo
37	Me ₄ -mcN ₃	Ác. 4-aminosalicílico	74.0	57	verde claro
38	Me ₄ -mcN ₃	Ác. 5-aminosalicílico	91.3	70	verde oscuro
39	Me ₄ -mcN ₃	Ác. 2-piracincarcboxílico	101.1	82	verde grisáceo
40	Me ₄ -mcN ₃	Ác. 4-pirazolcarboxílico	74.5	62	verde claro

J. Preparación de los dicarboxilato-complejos dinucleares de níquel(II) pentacoordinado del tipo $[(Me_3-mcN_3)Ni(OOC-R-COO)Ni(Me_3-mcN_3)](PF_6)_2$

A cada una de las disoluciones del hidroxocomplejo **1** (0.100 g (0.116 mmol) en 20 mL de acetona) de color azul celeste, se le adiciona la cantidad estequiométrica (1:1) del ácido dicarboxílico (0.116 mmol) correspondiente, observándose que el color de las disoluciones se oscurece rápidamente. Se mantienen en agitación durante 2 horas a temperatura ambiente. A continuación, se concentran a vacío hasta un cuarto del volumen inicial, aproximadamente. Después de adicionar éter etílico y enfriar, se observa la aparición de precipitados de distintos colores que se filtran a vacío, se lavan con éter etílico recién destilado y se secan en corriente de aire. Se recogen sólidos que son pesados y caracterizados. Los datos correspondientes a cada una de las reacciones aparecen recogidos en la tabla 6.11.

Tabla 6.11. Reactivos empleados y rendimientos obtenidos en la preparación de los nuevos complejos **41-50**.

Complejo	(HOOC-R-COOH)	Producto (mg)	Rdto. (%)	Color
41	Ác. glutárico	95.2	85	azul claro
42	Ác. adípico	95.0	84	azul claro
43	Ác. pimélico	69.8	61	azul claro
44	Ác. 2,6-piridindicarboxílico	95.3	75	verde azulado
45	Ác. 2,4-piridindicarboxílico	93.0	73	azul claro
46	Ác. 3,5-piridindicarboxílico	91.5	72	azul claro
47	Ác. 5-aminoisoftálico	97.5	83	azul turquesa
48	Ác. 1,4-naftalendicarboxílico	105.2	78	verde turquesa
49	Ác. 2,6-naftalendicarboxílico	91.1	68	azul
50	Ác. 2,5-piracindicarboxílico	70.2	61	verde grisáceo
51	Ác. 3,5-pirazoldicarboxílico	85.1	75	azul oscuro
52	Ác. 4,4'-oxibis(bencenodioico)	109.0	85	azul claro

K. Preparación de los dicarboxilato-complejos dinucleares de níquel(II) pentacoordinado del tipo $[(Me_4-mcN_3)Ni(OOC-R-COO)Ni(Me_4-mcN_3)](PF_6)_2$

A cada una de las disoluciones del hidroxocomplejo **2** (0.100 g (0.112 mmol) en 20 mL de acetona) de color verde claro, se le adiciona la cantidad estequiométrica (1:1) del ácido dicarboxílico (0.112 mmol) correspondiente, observándose que el color de las disoluciones cambia rápidamente a verde-azulado. Se mantienen en agitación durante 1 hora a temperatura ambiente. A continuación, se concentran a vacío hasta un cuarto del volumen inicial, aproximadamente. Después de adicionar éter etílico y enfriar, se observa la aparición de precipitados de color verdoso que se filtran a vacío, se lavan con éter etílico recién destilado y se secan en corriente de aire. Se recogen sólidos que son pesados y caracterizados. Los datos correspondientes a cada una de las reacciones aparecen recogidos en la tabla 6.12.

Tabla 6.12. Reactivos empleados y rendimientos obtenidos en la preparación de los nuevos complejos **51-60**.

Complejo	(HOOC-R-COOH)	Producto (mg)	Rdto. (%)	Color
53	Ác. glutárico	87.3	79	verde claro
54	Ác. adípico	65.4	58	verde claro
55	Ác. pimélico	91.8	81	verde claro
56	Ác. 2,6-piridindicarboxílico	70.7	58	verde claro
57	Ác. 2,4-piridindicarboxílico	100.0	79	verde claro
58	Ác. 3,5-piridindicarboxílico	97.3	77	verde claro
59	Ác. 5-aminoisoftálico	100.0	86	verde claro
60	Ác. 1,4-naftalendicarboxílico	101.2	76	verde turquesa
61	Ác. 2,6-naftalendicarboxílico	77.4	58	verde
62	Ác. 2,5-piracindicarboxílico	82.1	72	verde grisáceo
63	Ác. 3,5-pirazoldicarboxílico	61.3	54	azul claro
64	Ác. 4,4'-oxibis(bencenodioico)	113.8	83	verde claro

VI. 4. Bibliografia

- ¹ (a) *SAINT version 6.02*, **1996**, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, WI. (b) G.M. Sheldrick, *SADABS empirical absorption program*, **1996**, University of Göttingen, Germany. (c) G.M. Sheldrick, *SHELXS-97 and SHELXL-97. Programs for crystals structure solution and refinement*, **1998**, University of Göttingen, Germany.
- ² (a) S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **1980**, 58, 1200. (b) J.P. Perdew, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **1986**, 33, 8822. (c) A.D. Becke, *Phys. Rev. B*, **1988**, 38, 3098.
- ³ (a) A. Schafer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **1992**, 97, 2571. ³ (b) A. Schafer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **1994**, 100, 5829.
- ⁴ R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, 162, 165.
- ⁵ (a) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, 240, 283; (b) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, 242, 652.
- ⁶ (a) R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 256, 454. (b) R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, **1996**, 104, 9047. (c) R. Bauernschmitt, M. Häser, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, 264, 573. (d) E.K.U. Gross, W. Kohn, *Adv. Quantum Chem.*, **1990**, 21, 255. (e) M.E. Casida, *Recent advances in density functional methods*, D.P. Chong, Ed., World Scientific: Singapore, **1995**, vol. 1.
- ⁷ (a) V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102, 1995. (b) M. Cossi, V. Barone, *J. Chem. Phys.*, **2001**, 115, 4708. (c) M. Cossi, N. Riga, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comput. Chem.*, **2003**, 24, 669.
- ⁸ *Gaussian 03, Revision C.02*, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman Jr., J.A. Montgomery, T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, 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, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- ⁹ A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648.
- ¹⁰ F.E. Mabbs, D.J. Machin. *Magnetism and Transition Metal Complexes*; Chapman and Hall: London, **1973**.

CAPÍTULO VII

Conclusiones

VII.1. Conclusiones

- 1- La reactividad de los hidroxocomplejos $[\text{Ni}(\text{mcN}_3)(\mu\text{-OH})]_2(\text{PF}_6)_2$ ($\text{mcN}_3 = 2,4,4$ -trimetil-1,5,9-triazaciclododec-1-eno ($\text{Me}_3\text{-mcN}_3$) y su 9-metil derivado ($\text{Me}_4\text{-mcN}_3$) frente a ligandos orgánicos, susceptibles de ser desprotonados, permite preparar nuevos complejos de Ni(II) pentacoordinado. Dichos complejos contienen el fragmento $\text{Ni}(\text{N}_3\text{-mc})$ unido a los diferentes aniones orgánicos, generados por las reacciones ácido-base con los hidroxocomplejos. Los ligandos orgánicos utilizados son: 8-hidroxiquinolinas, imidas, benzazoles y ácidos mono- y dicarboxílicos.

- 2- Se han estudiado las características espectroscópicas y estructurales de quinolinato-complejos de fórmula general $[\text{Ni}(\text{mcN}_3)(\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3\text{-8-hq})](\text{PF}_6)$. Se han establecido las variaciones que los distintos sustituyentes del quinolinato imponen en dichas propiedades, así como en sus propiedades ópticas. Estos complejos emiten en la región verde-amarillo desde un estado excitado de transferencia de carga intraligando centrado en el ligando quinolinato. Los sustituyentes de estos ligandos afectan al ángulo diedro entre el plano basal de la pirámide cuadrada (entorno de coordinación del átomo de níquel) y el plano del quinolinato. Por consiguiente, afectan a la extensión de la deslocalización π , cuanto menor es el ángulo diedro mayor es el rendimiento cuántico. Los cálculos de TD-DFT realizados para estos complejos muestran la influencia del ligando quinolinato en las energías de los HOMO/LUMO y en la fuerza de los osciladores.

- 3- Se han preparado imidato complejos con diferentes estequiometrías: $[\text{Ni}(\text{mcN}_3)(\text{Im})]^+$, $[\text{Ni}(\text{mcN}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{Im})]^+$ y $[\text{Ni}(\text{mcN}_3)(\mu\text{-Im})\text{Ni}(\text{mcN}_3)]^{2+}$, que se han caracterizado espectroscópicamente y estructuralmente. El estudio de sus propiedades ópticas en disolución y estado sólido, a temperatura ambiente y a 77 K, revela la influencia del diferente modo de coordinación de los ligandos imidato. Los imidatos quelato presentan bandas de emisión estructuradas con máximos de emisión a mayores energías que los complejos que contienen imidatos monodentados. La emisión en estos complejos tiene lugar desde un estado excitado de transferencia de carga metal-ligando, aunque con posible contribución de transición centrada en el

ligando. Los sustituyentes del imidato influncian los cambios observados en las emisiones al enfriar tanto las disoluciones como los sólidos.

- 4- Los benzazolato complejos de estequiometría $[\text{Ni}(\text{mcN}_3)(\text{pbY})](\text{PF}_6)$ que contienen los ligandos 2-(2'-hidroxifenil)-1H-bencimidazol, 2-(2'-hidroxifenil)benzoxazol y 2-(2'-hidroxifenil)benzotiazol se han caracterizado espectroscópica y estructuralmente. Todos los benzazolato complejos estudiados muestran una emisión luminiscente intensa en la región del azul, a temperatura ambiente y a 77 K, tanto en estado sólido como en disolución, que se atribuye a un estado excitado centrado en el ligando. Se ha estudiado el comportamiento de estos complejos frente a diferentes cationes M^{2+} y M^+ de interés biológico y medioambiental, observando los cambios que se producen en la las bandas de emisión al añadir estos cationes a las disoluciones de los benzazolato complejos. Los cambios observados permiten establecer dos comportamientos diferentes: los cationes Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} y Ag^+ , que dan lugar a una ligera disminución de la emisión luminiscente; y los cationes Zn^{2+} , Hg^{2+} y Cu^{2+} , que dan lugar a un aumento o disminución de la emisión luminiscente dependiendo del heteroátomo del anillo aromático presente en el complejo utilizado como sensor.

- 5- Se han preparado carboxilato-complejos mono- y dinucleares a partir de reacciones ácido-base con diferentes ácidos carboxílicos aromáticos y alifáticos de cadena larga. Los complejos **33**, **34**, **37**, **38**, **47** y **59** muestran una emisión luminiscente intensa en la región del azul, que corresponde a una banda ancha no estructurada en la región 370 - 470 nm. El estudio de las propiedades luminiscentes de estos complejos en presencia de diversos cationes M^+ y M^{2+} , permite establecer que:
 - Los complejos **33** y **37**, que contienen el 4-amino-salicilato, son sensibles en la detección de Mg^{2+} y K^+ .
 - Los complejos **34** y **38**, derivados del 5-amino-salicilato, son más sensibles en la detección de Zn^{2+} y Cd^{2+} , observándose un aumento de la intensidad de emisión en presencia de Zn^{2+} y una inhibición, prácticamente total, en presencia de Cd^{2+} .
 - Por último, los derivados **47** y **59** del 5-amino-isoftálico muestran una mayor sensibilidad para detectar Na^+ , Ba^{2+} y Cu^{2+} , observándose un desplazamiento y

aumento de la intensidad de emisión en presencia de Ba^{2+} y una inhibición de la emisión en presencia de Na^+ y Cu^{2+} .

En el estudio de las propiedades magnéticas de los complejos **41**, **47**, **54** y **55**, utilizando las expresiones analíticas de Ginsberg, se ajustaron por mínimos cuadrados los datos experimentales de susceptibilidad magnética. Los parámetros J calculados tienen valores muy bajos y negativos, tal y como corresponde a un largo camino de canje a través de los ligandos dicarboxílicos. El comportamiento magnético de estos dímeros de Ni(II) pentacoordinado está más influenciado por la propia anisotropía magnética de los iones libres que por las interacciones de intercambio. Los valores de D calculados son elevados, y su efecto en las curvas de susceptibilidad magnética es más importante que el causado por el intercambio isotrópico intradimérico. La magnitud de las interacciones de intercambio magnético depende en estos compuestos, fundamentalmente, de la distancia Ni-Ni , esto es, de la longitud del puente, siendo destacable el pequeño efecto que tiene la probable deslocalización electrónica a través del puente aromático del compuesto **47**.



UNIVERSITY OF MURCIA
Department of Inorganic Chemistry

***STUDY OF OPTICAL AND MAGNETIC
PROPERTIES OF PENTACOORDINATED
NICKEL(II) COMPLEXES***

DISSERTATION

**Submitted in fulfilment of the requirements for the degree of
European Doctor of Philosophy**

by

Rocío García Bueno

2012

Abbreviations

8-HQ	8-hydroxyquinoline
AOM	“Angular Overlap Model”
CH₃CN	Acetonitrile
COSY	“COrrelation SpectroscopY”
CT	“Charge Transfer”
Dadpa	3,3'-diaminodipropylamine
DFT	“Density Functional Theory”
DRUV	“Diffuse Reflectance UltraViolet”
EPR	“Electron Paramagnetic Resonance”
ESI	“ElectroSpray Ionization”
Et₂O	Diethyl ether
EtOH	Ethanol
IR	Infrared
HOMO	“Highest Occupied Molecular Orbitals”
Hpbm	2-(2'-hydroxyphenyl)-1H-benzimidazole
Hpbt	2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole
Hpbx	2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole
IL	“Intra-Ligand”
ILCT	“Intra-Ligand Charge Transfer”
Im	Imide
LC	“Ligand Centered”
LUMO	“Lowest Unoccupied Molecular Orbitals”
MC	“Metal Centered”
Me-dadpa	3,3'-diamino-N-methyl-dipropylamine
Me₃-mcN₃	2,4,4-trimethyl-1,5,9-triazacyclododec-1-ene
Me₄-mcN₃	2,4,4,9-tetramethyl-1,5,9-triazacyclododec-1-ene
MLCT	“Metal Ligand Charge Transfer”
MOF	“Metal Organic Framework”
M.O.	Molecular Orbitals
RMN	Nuclear Magnetic Resonance
TD-DFT	“Time Dependent-Density Functional Theory”
UV	Ultraviolet

1. General Introduction

1.1. Nickel

The electronic configuration of nickel is $[\text{Ar}]3d^84s^2$ and its most stable oxidation state is (II), which is present in simple salts. Ni(II) has ionic radii between 0.65 and 0.80 Å. Pentacoordinated complexes of Ni(II) can display two different geometries: square-based pyramid and trigonal bipyramid. Interestingly, $[\text{Ni}(\text{CN})_5]_3$ has been crystallized and characterized with both geometries, which is consistent with Berry's Pseudorotation.¹ This theory explains how geometries can interconvert square-based pyramid and trigonal bipyramid in pentacoordinated complexes of transition metals. These complexes can be paramagnetic (high spin, $\mu_{\text{eff}}=3.2\text{--}3.5$ MB), as in $[\text{NiBr}(\text{tren})]^+$, or diamagnetic (low spin), for example, $[\text{NiBr}(\text{NP}_3)]^+$.

1.2. Starting materials: nickel(II) hydroxocomplexes

When we considered the preparation of nickel(II) pentacoordinated complexes we decided to use as starting materials hydroxocomplexes with macrocyclic ligands containing three nitrogen donors: 2,4,4-trimethyl-1, 5, 9-triazacyclododec-1-ene ($\text{Me}_3\text{-mcN}_3$) and its 9-methyl derivative ($\text{Me}_4\text{-mcN}_3$). These ligands were described by Curtis² and Escuer,³ respectively, using a similar procedure.

These hydroxocomplexes have been used in our research group⁴ as a precursor in the synthesis of new nickel(II) pentacoordinated complexes in different coordination environments. Specifically, we used acid-base reactions in which the acidic proton of different organic ligands is abstracted by hydroxocomplex, forming the corresponding anion that finally coordinates the fragment $[\text{Ni}(\text{N}_3\text{-macrocycle})]^{2+}$ ($\text{N}_3\text{-macrocycle} = \text{Me}_3\text{-mcN}_3, \text{Me}_4\text{-mcN}_3$) and allows the formation of new nickel(II) complexes, as well as the subsequent formation of water.

1.3. Luminescence

Luminescence is an emission of ultraviolet, visible or infrared photons from an electronically excited species. Luminescent compounds can be of many different kinds: organic, inorganic and organometallic compounds.

Fluorescence and phosphorescence are particular cases of luminescence. The mode of excitation is absorption of a photon, which brings the absorbing species into an electronic excited state. The emission of photons accompanying deexcitation is then called photoluminescence (fluorescence, phosphorescence or delayed fluorescence), which is one of the possible physical effects resulting from interaction of light with matter.

Once a molecule is excited by absorption of a photon, it can return to the ground state with emission of fluorescence, but many other pathways for de-excitation are also possible: internal conversion (i.e. direct return to the ground state without emission of fluorescence), intersystem crossing (possibly followed by emission of phosphorescence), intramolecular charge transfer and conformational change. Interactions in the excited state with other molecules may also compete with de-excitation: electron transfer, proton transfer, energy transfer, excimer or exciplex formation.

These de-excitation pathways may compete with fluorescence emission if they take place on a time-scale comparable with the average time (lifetime) during which the molecules stay in the excited state. This average time represents the experimental time window for observation of dynamic processes. The characteristics of fluorescence (spectrum, quantum yield, lifetime), affected by any excited state process involving interactions of the excited molecule with its close environment can, then, provide information on such a microenvironment. It should be noted that some excited-state processes (conformational change, electron transfer, proton transfer, energy transfer, excimer or exciplex formation) may lead to a fluorescent species whose emission can superimpose the one of the initially excited molecule. Such an emission should be distinguished from the ‘primary’ fluorescence arising from the excited molecule.

The Perrin–Jablonski diagram (figure 1) is convenient for visualizing in a simple way the possible processes: photon absorption, internal conversion, fluorescence, intersystem crossing, phosphorescence, delayed fluorescence and triplet–triplet transitions. The singlet electronic states are denoted S_0 (fundamental electronic state), S_1 ; S_2 ; ... and the triplet states, T_1 ; T_2 ... Vibrational levels are associated with each electronic state. It is important to note that absorption is very fast (10^{-15} s) with respect to all other processes.

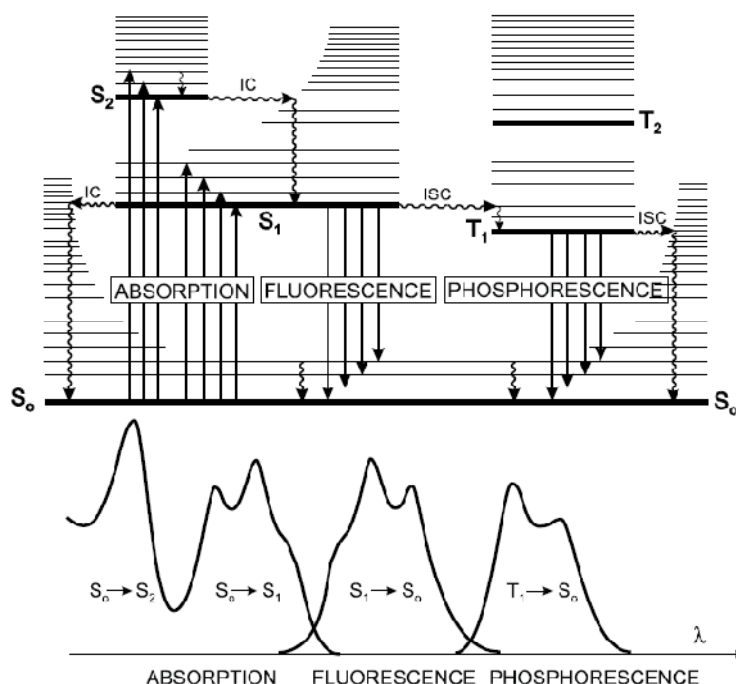


Figure 1. Perrin–Jablonski diagram and illustration of the relative positions of absorption, fluorescence and phosphorescence spectra.

The vertical arrows corresponding to absorption start from the 0 (lowest) vibrational energy level of S_0 because the majority of molecules are in this level at room temperature. Absorption of a photon can bring a molecule to one of the vibrational levels of S_1 ; S_2 ...⁵

The fluorescence quantum yield Φ_F is the fraction of excited molecules that return to the ground state S_0 with emission of fluorescence photons:

$$\Phi_F = \frac{k_r^S}{(k_r^S + k_{nr}^S)} = k_r^S \tau_S$$

In other words, the fluorescence quantum yield is the ratio of the number of emitted photons (over the whole duration of the decay) to the number of absorbed photons.⁶

1.4. Magnetism

Almost all magnetism studies have been carried out with polynuclear compounds of first transition series ions which do not have spin orbit coupling. In other cases, the quantum-mathematical treatment is very complicated and, in many cases, not yet resolved. From a qualitative point of view, we study the basis of magnetism with the simplest example: the magnetic coupling between two electrons in two metal centers that interact to form two M.O.

The electrons can be placed in a single molecular orbital (lowest-energy) or two different molecular orbitals. In the first case, the final state is a spin singlet ($S_T = 0$), but if they are placed in two orbital final state is a spin triplet ($S_T = 1$). When the ground state is singlet occurs a phenomenon called antiferromagnetism, while if the ground state is triplet the phenomenon produced is called ferromagnetism. $|J|$ (cm^{-1}) is the parameter absolute value that measures difference of energy between singlet and triplet.

If difference of energy (Δ) between the two M.O. is appreciable, electrons tend to pair, making singlet the ground state. At 0 K, only the singlet term will be populated, but with temperature increasing thermal agitation kT allows some electrons to reach the superior orbital, it will be a triplet excited state. The greater difference of energy between M.O., the greater difference of energy between singlet ground state and triplet excited: J value will be large. When two metal ions link directly through metal-metal bond, difference of energy between the two M.O. will be very large due to the overlap, so that triplet state is not populated at any temperature. This is called diamagnetism.

Therefore, this report studies the magnetic interactions between two paramagnetic Ni(II) centers joined with a diamagnetic bridging ligand which reduces overlap between metal ions orbitals, but allows some indirect overlap (via a mechanism involved frontier ligands orbitals).

If the two molecular orbitals where are located the two electrons are degenerate, the two electrons tend to be placed one on each orbital, following Hund rule. Therefore, the triplet term will be stabilized with respect to singlet term, showing ferromagnetic behavior.⁷

1.5. Objectives

- ✓ Studying reactivity of Ni(II) towards different ligands: 8-hydroxyquinolines, imides, benzazoles and mono- and dicarboxylic acids with aromatic groups that allowed us to obtain Ni(II) complexes with luminescent and magnetic properties. In this previous study, hydroxocomplexes of pentacoordinated nickel(II) would be used as precursors of the new complexes, which have been extensively studied in our research group since 1997. The new complexes would be characterized by spectroscopic techniques (NMR, IR, UV-Vis), elemental analysis of C, N, H and S, ESI mass spectrometry, and when possible by X-ray diffraction crystal.
- ✓ Studying luminescent properties of these complexes. Measures would be carried out under different temperature conditions (r.t. and 77 K), in different aggregation states (solid or solution) according to the properties of each complex, and in the absence or presence of other metal ions to test the influence of these on the intensity of luminescent emission.
- ✓ Studying magnetic properties of all dinuclear Ni(II) complexes from we can obtain crystallographic data by X-ray diffraction

References

-
- ¹ R. S. Berry, *J. Chem. Phys.*, **1960**, 32, 933.
- ² J. W. L. Martin, J. H. Johnston y N. F. Curtis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1978**, 68.
- ³ A. Escuer, R. Vicente y J. Ribas, *Polyhedron*, **1992**, 1, 453.
- ⁴ (a) M. D. Santana, A. Rufete, G. Sánchez, G. García, G. López, J. Casabó, E. Molins y C. Miravittles, *Inorg. Chim. Acta.*, **1997**, 21, 255. (b) M. D. Santana, A. Rufete, G. García, G. López, J. Casabó, A. Cabrero, E. Molins y C. Miravittles, *Polyhedron*, **1997**, 16, 3713. (c) M. D. Santana, G. García, A. Rufete, G. Sánchez, M. C. Ramírez de Arellano y G. López, *Inorg. Chem. Commun.*, **1998**, 1, 267. (d) M. D. Santana, G. García, J. Pérez, E. Molins y G. López, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 5701. (e) M. D. Santana, G. García, A. Rufete, G. Sánchez, M. C. Ramírez de Arellano y G. López, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 619. (f) M. D. Santana, G. García, M. C. Navarro, A. A. Lozano, J. Pérez, J. García y G. López, *Polyhedron*, **2002**, 21, 1935.
- ⁵ S. G., Ed., *Molecular Luminescence Spectroscopy*, Part 2, John Wiley and Sons, New York. pp. 283–400.
- ⁶ C. A. Parker, *Photoluminescence of Solutions*, **1968**, Elsevier, Amsterdam.
- ⁷ J. Ribas, *Química de Coordinación*, **2000**, Ed. Omega, Ed. Universitat de Barcelona, pp. 467–499

2. Quinolate complexes. DFT calculations and optical properties

2.1. Introduction

A kind of ligand that has been widely used to produce luminescent metal complexes is 8-hydroxyquinoline (8-hq) and its derivatives.¹ They are very interesting because of the possibility of tuning the energy gap by the simple attachment of electron-donating or electron-withdrawing groups.^{1,2} The respective color depends on 8-hq substituents² and metal electropositivity.¹ Little attention has been devoted to the synthesis and characterization of specific transition metal chelates. For a few reasons, these complexes are more likely to be non-luminescent due to a high rate of intersystem crossing from the excited singlet to the triplet state.¹ In recent years, increasing attention has been directed towards less conventional luminescent metal compounds made from d6, d8 or d10 metal ions.³

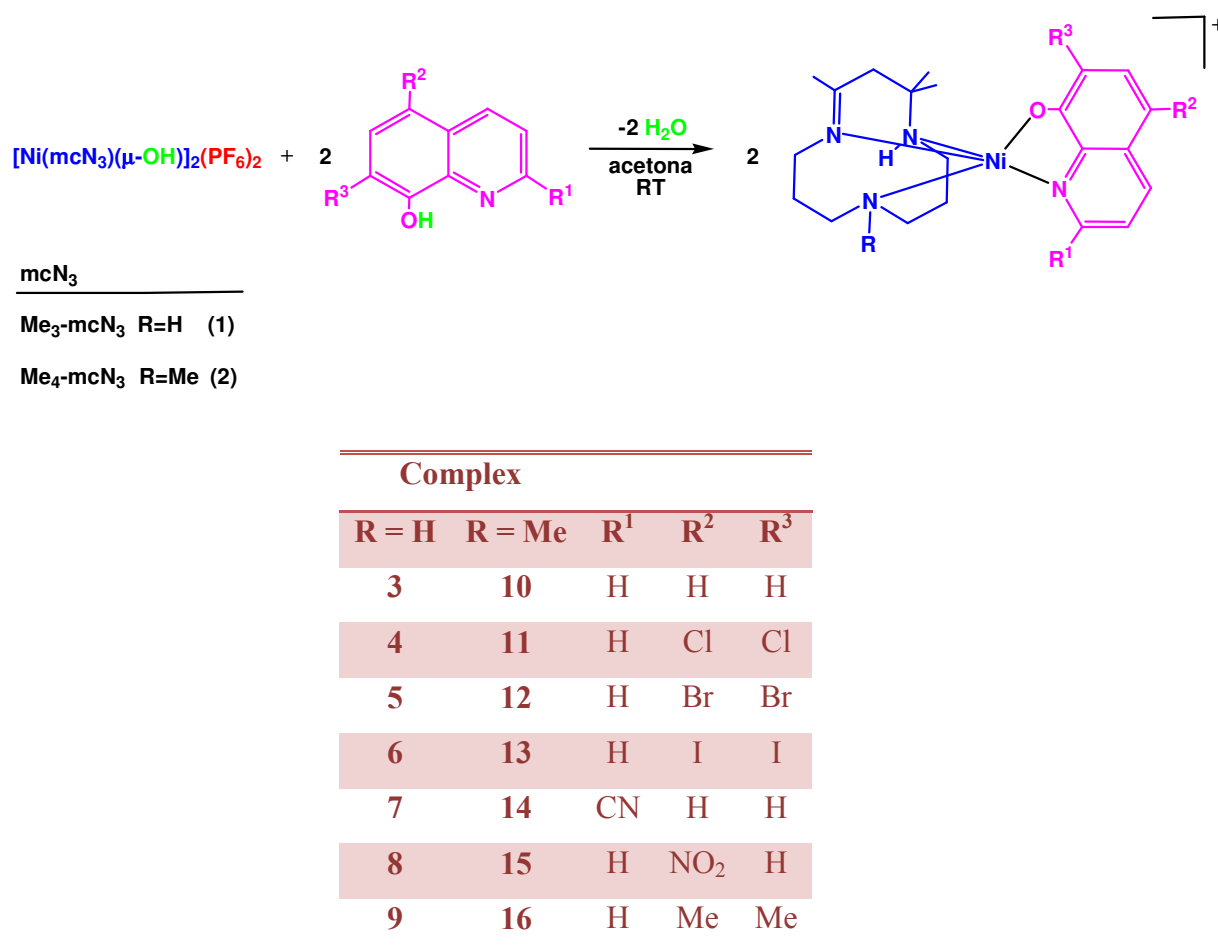
In this context, while metals like Pt(II) and Pd(II) have attracted considerable interest, the role of Ni(II) is marginal so, as far as we know, any emitting nickel quinolinolate derivative has not been reported. Herein, we report heteroleptic five-coordinated nickel(II) complexes containing substituted 8-hydroxyquinolines and macrocycles as ancillary ligands: $[\text{Ni}(\text{mcN}_3)(\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3\text{-8-hq})](\text{PF}_6)$ ($\text{mcN}_3 = 2,4,4$ -trimethyl-1,5,9-triazacyclododec-1-ene ($\text{Me}_3\text{-mcN}_3$) and its 9-methyl derivative ($\text{Me}_4\text{-mcN}_3$)), and we also discuss their structures and luminescence properties at room temperature in an effort to investigate the efficacy of the substituent effect and its possible use in color tuning in nickel(II) complexes.

The rigid structure of these complexes,⁴ which is imposed by macrocyclic ligands, should make this work easier. However, the literature does not provide evidence supporting the relationship between the electronic nature of the substituent and the emissive properties of nickel quinolinolates. Furthermore, density functional theory calculations are presented with aim to explore the effect of the quinolinolate ligand on the photophysical properties of the complexes.

2.2. Results and Discussion

2.2.1. Synthesis and Characterization

The complexes under investigation $[\text{Ni}(\text{mcN}_3)(\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3\text{-8-hq})](\text{PF}_6)$ (**3-16**) were synthesized by acid-base reaction between $[\text{Ni}(\text{mcN}_3)(\mu\text{-OH})]_2(\text{PF}_6)_2$ ⁵ and the corresponding 8-hydroxyquinoline in acetone, at room temperature as depicted in Scheme 1.



Scheme 1. Preparation of complexes.

In separate experiments, the corresponding 8-hydroxyquinoline (0.232 mmol) was added to a solution of $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(\mu\text{-OH})]_2(\text{PF}_6)_2$ (100 mg, 0.116 mmol) in acetone (20 cm³). The reaction mixture was stirred at room temperature for 1 h. The solution was concentrated to approximately 5 cm³ and Et₂O (25 cm³) was added. The resulting precipitate was filtered and the solid was washed with Et₂O (3 x 5 cm³) and vacuum-dried to give the expected complexes **3-9**.

The experimental procedure was similar to that one described above using $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(\mu\text{-OH})_2](\text{PF}_6)_2$ (100 mg, 0.112 mmol) and the corresponding 8-hydroxyquinoline (0.224 mmol) in acetone (20 cm^3) to prepare complexes **10–16**.

Compounds **3–16** were characterised by IR and ^1H NMR spectroscopies, absorption and luminescent measurements. ^1H NMR spectroscopy has been shown to be a powerful tool for the characterisation of five-coordinated nickel(II) complexes.⁴ Because nickel quinolinolates have been rarely studied, we herein present our interpretation and assignment of the proton NMR spectroscopic peaks of **3** (Figure 1). Based on these results, the interpretation of ^1H NMR spectra of the other studied compounds can also be easily performed as given in the Experimental Section. ^1H -NMR spectra show the resonance line pattern observed for the mcN_3 ligands that has been assigned on the basis of previous studies of nickel N_3 -macrocycle complexes.⁴ The assignment of resonances from quinolinolate protons (H_2 , H_5 and H_7) were readily identified (figure 2) by their absence in the spectrum of complex **7** in which (H_2) is substituted by 2-CN– as well as in complex **8** where (H_5) is substituted by 5- NO_2 – and in complexes **4**, **5**, **6** and **9** protons H_5 and H_7 are substituted by chlorine, bromide, iodine and –Me, respectively.

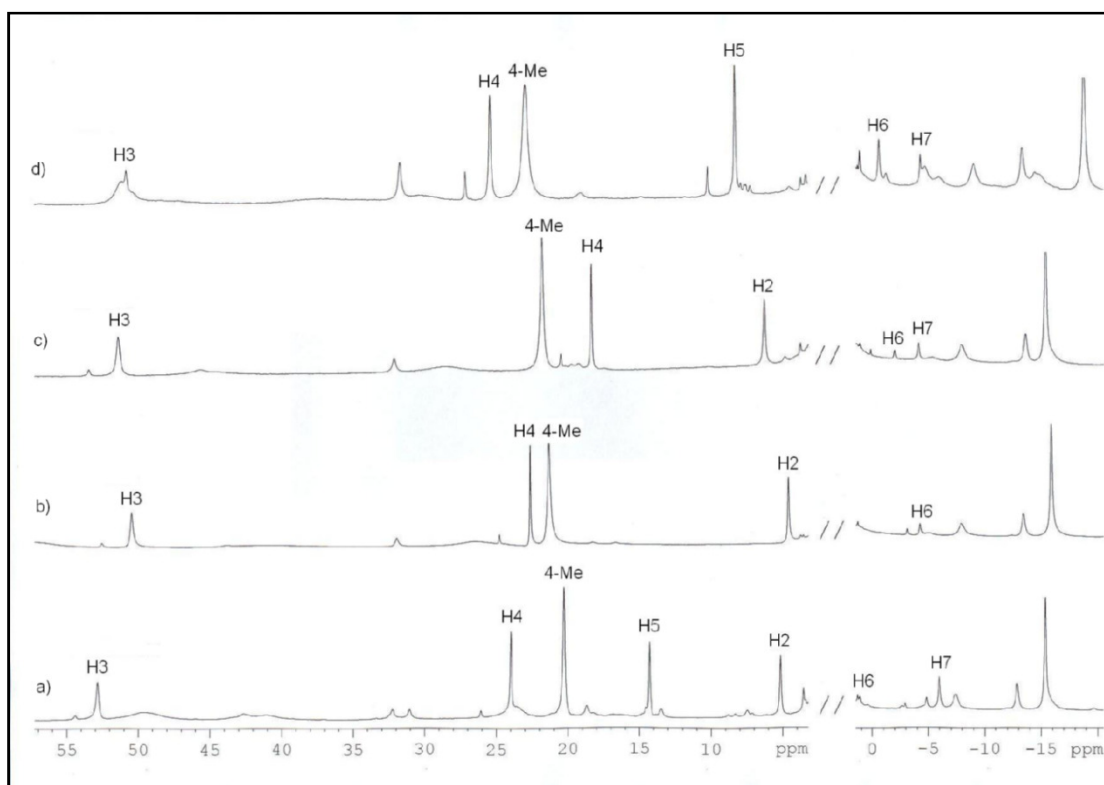


Figure 2. ^1H NMR spectra (in acetone solution at r.t.) of **3** (a), **4** (b), **8** (c) and **7** (d). Only the region relevant to the assignment of quinolinolate resonances is shown.

The definitive assignment of these quinolinolate signals comes from two-dimensional NMR techniques. A magnitude $\{1H-1H\}$ COSY spectrum of **3** was recorded at 20 °C and shows cross-signals between resonances at 53.6 and 5.2 ppm.

These signals can be assigned to H₃ and H₂ protons respectively. The COSY spectrum of **3** also shows cross signals between resonances at 24.4 and 14.5 ppm which are assigned to H₄ and H₅ protons, respectively. Furthermore, cross signals between resonances at 14.5, 1.2 and -6.2 ppm are observed; these signals are assigned to H₅, H₆ and H₇ protons, respectively. All assignments are consistent with $\{1H-1H\}$ COSY spectra of complexes **8** and **12**. The shift direction alternation of the phenyl protons is characteristic when the π -contact shift is dominant, therefore the unpaired electrons could polarize the net spin density in the d_{π} orbitals.⁶

2.2.2. Crystal Structures

To confirm the structural identities of the described quinolinolate nickel(II) complexes, we tried to grow single crystals from ether diffusion into saturated acetone solutions. Although all complexes could be crystallised by this method, single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained only for **7**, **10** and **13**. Structural views of these complexes are shown in figures 3 and 4. Key bond lengths and angles for all three complexes are shown in table 2.5, page 61.

In all complexes, the nickel atom exhibits a moderately distorted square pyramidal coordination environment; the Reedijk parameter⁷ τ shows values of 0.155, 0.240 and 0.025 for complexes **7**, **10** and **13**; the basal plane is built by O1 and N4 atoms from the quinolinolate group and N1 and N2 nitrogen atoms from the macrocycle-N₃, whereas the apical position is occupied by a N3 atom from mcN₃. The Ni atom is 0.279(1) (**7**), 0.354(2) (**10**) and 0.330(4) (**13**) Å above the corresponding basal plane towards the apical N(3) atom. Macrocycle-N₃ ligands act as facially coordinated tridentate ligands, values of the Ni–N bond lengths are in the range 2.026–2.092 Å and are comparable with those reported for complexes of five-coordinated nickel(II) containing macrocycles-N₃.⁴ The six-membered rings involving N1 and N3 show a *chair* conformation (C) when evaluated by the classification method for $s = 10$.⁸ This is the most frequent conformation in complexes containing these macrocycles.⁹ In

all cases the ring involving N2 and N3 shows a distorted conformation, the closest ideal conformation is the *envelope* (E) with a mean deviation from the torsion angles in the *envelope* conformation of 14° , 17° and 16° for **7**, **10** and **13**, respectively.

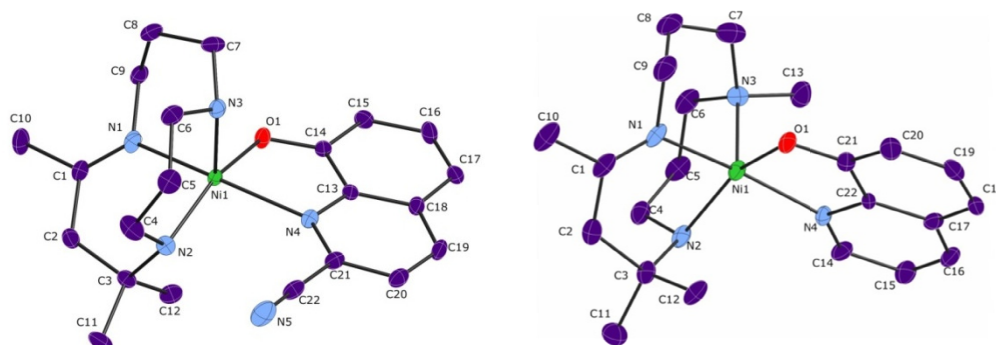


Figure 3. Thermal ellipsoid view of the cation of complex **7** and **10** (ellipsoids at 50% probability level) with atom-labeling scheme.

Ni–O_q bond distances are close to each other (from 1.963(2) to 1.996(7) Å). These bond distances are comparable to those reported for other crystallographically characterized nickelquinolate complexes with octahedral geometry.¹⁰ The bite angle of the quinolate anion shows a value of 81.41 (13), 79.82 (8), 79.50 (3) ° for **7**, **10** and **13**, respectively. The dihedral angles between the basal plane and the quinolate plane are 7.44(18) (**7**), 13.28(30) (**10**), 11.98(56)^o (**13**).

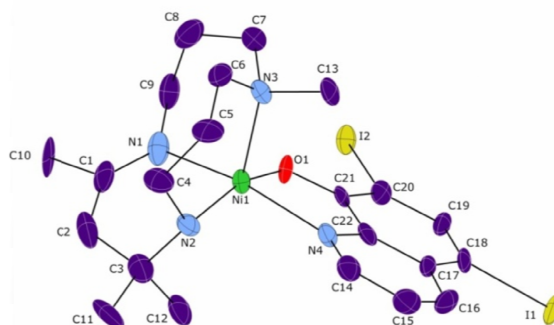


Figure 4. Thermal ellipsoid view of the cation of complex **13** (ellipsoids at 50% probability level) with atom-labeling scheme.

2.2.3. Absorption Spectra

To investigate the photophysical properties of the studied compounds, UV/Vis absorption and luminescence spectra were recorded in dilute solutions of chloroform or acetone at room temperature.

Characteristic of all these spectra is the presence of two high-intensity bands in the near-UV-Vis region and one band between 642–570 nm (in acetone solutions *ca.* 10^{-3} M) with lower extinction coefficients ($130\text{--}30\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). The last one can be assigned to spin allowed transition MC on the basis of its λ_{max} values and molar absorptivities, which are consistent with a pentacoordinated environment around nickel(II).^{4,8} Significantly stronger absorption peaks were found in higher energy regions between 270 and 420 nm with extinction coefficients from 1000 to $24500\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$.

In general, the absorption spectra of quinolinolate complexes are characterized by two IL absorptions according to the Vogler notation.¹¹ The shorter-wavelength band is assigned to the $\pi\pi^*$ transition of the aromatic ring system of the quinolinolate ligand. The longer-wavelength band is attributed to an IL transition which is largely associated with a CT from the lone pairs of the phenolate donor to the π^* orbitals of the pyridine acceptor. The energy of this ILCT transition is rather dependent on the metal, its oxidation state, additional ligands and solvent polarity. For complexes $[\text{Ni}(\text{mcN}_3)(\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3\text{-8-hq})](\text{PF}_6)$ (**3-16**), it is quite reasonable to assign shorter-wavelength absorptions between 340–360 nm to the $\pi\text{--}\pi^*$ transition and the longer wavelength absorption between 400–460 to the ILCT transition.

Consistent with the ILCT assignment, the lowest absorption bands display negative solvatochromism, shifting to lower energies with a decrease in solvent polarity. 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, metal-centered and CT absorption may thus be obscured by quinolinolate IL bands.¹² Cyano (**7,14**) and nitro (**8,15**) derivatives exhibit, in general, the same spectroscopic features, the corresponding functional groups lead to additional absorption bands. Nevertheless, for **7** and **14**, a shift of the onset of absorption towards longer wavelengths can be observed. **8** and **15** exhibit stronger absorption bands at 436 and 437 nm, respectively.

2.2.4. DFT and TD-DFT Calculations

In view of the results reported in the X-ray Crystallography and Absorption Spectra sections we have carried out a full RI-DFT optimization in the gas phase and further single point DFT and Time Dependent-DFT calculations in acetone medium on a model system of the cationic part of complex $[(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)\text{Ni}(\text{N},\text{O}-8\text{-hq})][\text{PF}_6]$ **10**. With these calculations we have explored the photophysical properties of this five-coordinated nickel(II) complex containing an 8-hydroxyquinoline and a macrocycle as ligands.

In a first step we have fully optimized the model system $[(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)\text{Ni}(\text{N},\text{O}-8\text{-hq})]^+$ at the RI-DFT level of theory. The optimized distances and angles are given in table 2.8, page 65, with experimental data from X-ray diffraction for comparison. The results show a good agreement between the experimental and theoretical structural parameters using this level of theory. The Ni–O and Ni–N bond distances calculated in the gas phase at this level of theory are, in general, slightly shorter than the experimental ones with the exception of the fifth Ni–N coordination position which is slightly larger than the experimental one. Therefore, we have used this optimized model system for further DFT and TD-DFT calculations in solvent medium.

The energy levels and molecular orbitals were calculated for model $[(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)\text{Ni}(\text{N},\text{O}-8\text{-hq})]^+$ at DFT-B3LYP level in an acetone medium modeled in the framework of a polarized dielectric-like continuum model (PCM). The energy and composition of some of the highest occupied (HOMO-11 to HOMO) and lowest empty (LUMO+3 to LUMO) orbitals are given in figure 5, showing the character of the orbitals that are involved in the lowest singlet transitions calculated at TD-DFT level of theory.

In a first qualitative analysis the shape of the frontier orbitals is quite different. Thus, while LUMO and LUMO+3 orbitals are located on the quinolinolate ligands, LUMO+1 is a metal-based orbital and LUMO+2 is placed at the macrocyclic mcN_3 ligand. In the case of the occupied orbitals, the HOMO orbital is located at the quinolinolate ligand with some contribution from the nickel center. From HOMO-1 to

HOMO-11 the orbitals can be found at the ligands, at the metals or they are even mixed orbitals.

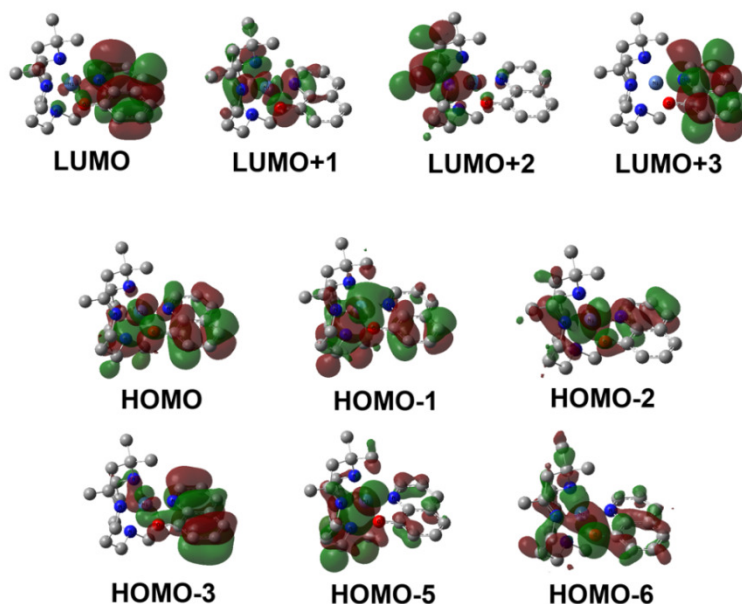


Figure 5. Most important occupied and empty orbitals for model system $[(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)\text{Ni}(\text{N},\text{O}-8\text{-hq})]^+$.

The first few singlet excitations were obtained at the TD-DFT level. The most important theoretical excitations are given in table 2.9, page 67, together with their oscillator strengths and the orbital contributions.

In figure 6 both the experimental and the theoretical absorption spectra are given for comparison. As it can be observed, the TD-DFT prediction of the experimental absorption spectra matches the experimental one and it can be separated in four energetic zones (A–D). From these theoretical calculations we can propose a similar assignment to that given in the Absorption Spectra section. Zone A corresponds to low energy absorptions and a spin allowed MC transition is proposed experimentally on the basis of the wavelength absorption and molar absorptivities. This fact is confirmed according to the theoretical absorption at 569 nm of low oscillator strength (experimental 587 nm). This low energy absorption implies a transition between the occupied HOMO-2 orbital and the empty LUMO+1. Both display a high contribution from the metal in agreement with the experimental proposal.

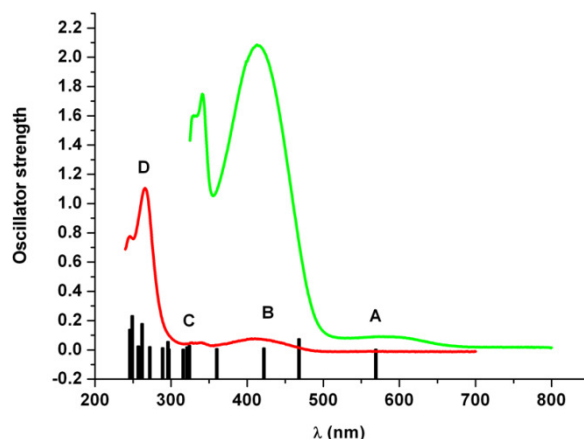


Figure 6. Theoretical (black bars) and experimental absorption spectra of complex **10** in 5×10^{-4} M chloroform (red line) and 10^{-3} M acetone (green line) solutions.

If we go to higher energies we find a second excitation type, (zone B) attributed to IL transitions largely associated with a charge transfer from the phenolate donor to the π^* orbitals of the pyridine acceptor (ILCT). In the case of complex **10** the experimental absorption appears at 414 nm and the TD-DFT calculations display two transitions at 469 and 422 nm that agree well with this assignment. The theoretical excitations at 469 and 422 nm arise from orbitals HOMO and HOMO-1, respectively and arrive at the LUMO orbital. Both HOMO and HOMO-1 are mainly located at the phenolate ring of the quinolinolate ligand with a contribution from the metal, meanwhile the LUMO orbital is placed at the quinolinolate ligand, but with a higher contribution from the pyridine ring which is in agreement with an ILCT transition.

A third class of excitations are found at higher energy and correspond to π - π^* transitions of the aromatic ring system of the quinolinolate ligand. This absorption appears experimentally at 341 nm for complex **10** and from TD-DFT calculations we identify it in a theoretical transition of medium oscillator strength at 324 nm. The orbitals associated with this theoretical excitation are the occupied HOMO and HOMO-3 and the empty orbitals LUMO and LUMO+3. All the orbitals are mostly quinolinolate-based with some contribution from the metals for HOMO and HOMO-3. This assignment also supports the experimental findings.

The high energy bands of larger absorptivities found experimentally at 266 and 246 nm can be related to theoretical excitations of large oscillator strengths at 262, 249

and 246 nm. The starting orbitals for these transitions are mainly HOMO-2, HOMO-3, HOMO-5 and HOMO-6 and the arriving orbitals are LUMO, LUMO+1 and LUMO+2. All the involved orbitals display a mixed character involving the nickel center and the ligands. This situation could give rise to charge transfer transitions among them as it is proposed experimentally.

Finally, the theoretical transitions found at 468 and 422 nm could be responsible for the luminescence behaviour of complex **10** as it is proposed experimentally. Therefore, an ILCT from HOMO and HOMO-1 orbitals to LUMO orbital could be the origin of the emission observed for complex **10**. It is worth mentioning that the luminescence of transition metal complexes are greatly affected by the accessibility of the metal-centred excited state through population of empty d orbitals, which opens efficient channels of nonradiative decay. Nevertheless, in our case, the low energy d–d absorption is almost residual in chloroform solutions and the energy of the luminescent emission for complex **10** (530 nm) is close in energy to the d–d transition (587 nm). As we have mentioned above, this lowenergy emission could be related to an ILCT (Intra-Ligand Charge Transfer) transition on the quinolate ligand whose quantum yield would be affected by the presence of a d–d metal-centered excited state but, maybe, not enough to quench it completely. This trend has also been observed for π – π^* and ILCT transitions on hydroxybenzotriazole nickel(II) complexes.⁹

2.2.5. Excitation and Emission Spectra

Usually, the luminescence of quinolinolate complexes is originated from the quinolinolate ILCT state.¹³ In solution, complexes **3–7** and **10–14** emit at room temperature in the 520–548 nm range and are structureless, with the excitation spectra closely matching the corresponding absorption spectra. The quantum yields are between 0.11 and 1.63%. Upon excitation of the samples at $\lambda_{\text{max}} = 394$ –470 nm we observed red shifted emission spectra at 520–548 nm with Stokes shifts in the range $\Delta\text{St} = 38$ –126 nm. It is noteworthy to mention that complexes **7** and **14** (2-cyano derivatives) show the lowest Stokes shift and the highest quantum yield. The emission spectra of **3–7** and **10–14** (figure 7) are very similar, in all cases emission could be due to the metal-perturbed ligand localized states involving the quinolinolate fragment. The emission energies are

virtually independent of the macrocyclic-N₃ ligand but are dependent on the quinolinolate ligand. Thus, from these data, the 5,7-dihalide substituents impose only a small variation on emission wavelengths and quantum yields compared to nonsubstituted derivatives **3** and **10**.

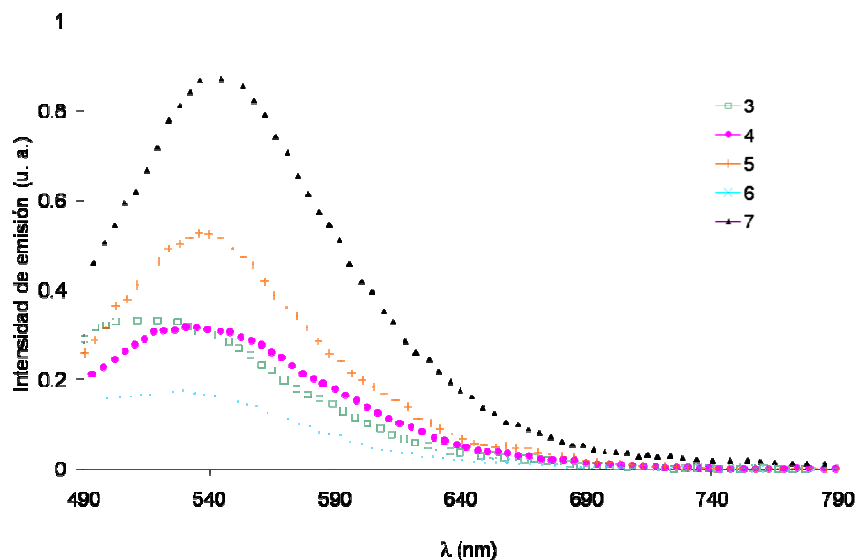


Figure 7. Emission spectra (CHCl₃, 295 K) of compounds **3-7** in arbitrary units.

However, in the case of 2-cyano derivatives **7** and **14**, the luminescence and the quantum yield were increased (table 2.10, page 71), while 5,7-dimethyl and 5-nitro-substituted derivatives were not luminescent in solution at room temperature. Thus, the convoluted effects observed in these complexes, with the substituents attached directly to the quinolinolate ligand, may be due to the competing resonance and inductive effects. The specific spectral features of a given complex are dictated by the substitution pattern of the quinolinolate. This affects the dihedral angle between the basal plane of the square-pyramid and the quinolinolate plane. Therefore, it also affects the extent of π -delocalization of the accepting orbital. The small dihedral angle for complex **7** is favorable to obtain the highest quantum yield.

References

- ¹ (a) C.W. Tang, S.A. Vanslyke, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, 51, 913. (b) C.H. Chen, J.M. Shi, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 171, 161; (c) V.A. Montes, G. Li, R. Pohl, J. Shinar, P. Anzenbacher, *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 2001; (d) S. Kappaun, S. Rentenberger, A. Pogantsch, E. Zojer, K. Mereiter, G. Trimmel, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 3539; (e) M. Ghedini, I. Aiello, M. La Deda, A. Grisolia, *Chem. Commun.*, **2003**, 2198; (f) N.M. Shavaleev, H. Adams, J. Best, R. Edge, S. Navaratnam, J.A. Weinstein, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 9410.
- ² V.A. Montes, R. Pohl, J. Shinar, P. Anzenbacher, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 4523.
- ³ (a) Y.W. Shi, M.M. Shi, J.C. Huang, H.Z. Chen, M. Wang, X.D. Liu, *Chem. Commun.*, **2006**, 1941. (b) J.T. Warren, W. Chen, D.H. Johnston, C. Turro, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 6187. (c) Y.M. Cheng, Y.S. Yeh, M.L. Ho, P.T. Chou, P.S. Chen, Y. Chi, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 4594. (d) S. Kappaun, S. Sax, S. Eder, K.C. Moller, K. Waich, F. Niedermair, *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 1209. (e) D. Donges, J.K. Nagle, H. Yersin, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 3040. (f) M. Shirakawa, N. Fujita, T. Tani, K. Kaneko, S. Shinkai, *Chem. Commun.*, **2005**, 4149. (g) L.S. Sapochak, F.E. Benincasa, R.S. Schofield, J.L. Baker, K.K.C. Riccio, D. Fogarty, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 6119.
- ⁴ (a) M.D. Santana, G. Garcia, J. Perez, E. Molins, G. Lopez, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 5701; (b) M.D. Santana, G. Garcia, C.M. Navarro, A.A. Lozano, J. Perez, L. Garcia, *Polyhedron*, **2002**, 21, 1935; (c) M.D. Santana, G. Garcia, A.A. Lozano, G. Lopez, J. Tudela, J. Perez, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 1738; (d) M. D. Santana, A. A. Lozano, G. Garcia, G. Lopez and J. Perez, *Dalton Trans.*, **2005**, 104; (e) J. Ruiz, M.D. Santana, A. Lozano, C. Vicente, G. Garcia, G. Lopez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 3049; (f) A.A. Lozano, M. Saez, J. Perez, L. Garcia, L. Lezama, T. Rojo, G. Lopez, G. Garcia, M.D. Santana, *Dalton Trans.*, **2006**, 3906.
- ⁵ (a) J.W.L. Martin, J.H. Johnston, N.F. Curtis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1978**, 68; (b) A. Escuer, R. Vicente, J. Ribas, *Polyhedron*, **1992**, 11, 453.
- ⁶ I. Bertini, C. Luchinat, G. Parigi, *Solution NMR of Paramagnetic Molecules-Applications to Metallobiomolecules and Models*, Elsevier Science B.V., The Netherlands, **2001**, pp. 29.
- ⁷ A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J.V. Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349.
- ⁸ M. Kessler, J. Pérez, M.C. Bueso, L. García, E. Pérez, J.L. Serrano, R. Carrascosa, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **2007**, 63, 869.
- ⁹ J. Pérez, L. García, A.G. Orpen, M.D. Santana, P. Saez, G. García, *New J. Chem.*, **2002**, 26, 726.
- ¹⁰ H. Zhong, X.R. Zeng, Y.Q. Liu, Q.Y. Luo, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct.*, **2006**, 63, 187.
- ¹¹ H. Kunkely, A. Vogler, *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, 376, 226.
- ¹² Z.Q. Zhang, R.D. Huang, L.J. Dong, Y.Q. Xu, L.Q. Yu, Z.W. Jiao, C.W. Hu, *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 362, 3056.
- ¹³ (a) H. Kunkely, A. Vogler, *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 362, 196. (b) A. Strasser, A. Vogler, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 2345.

3. Imidate complexes. Study of their optical properties. Influence of their coordination modes

3.1. Introduction

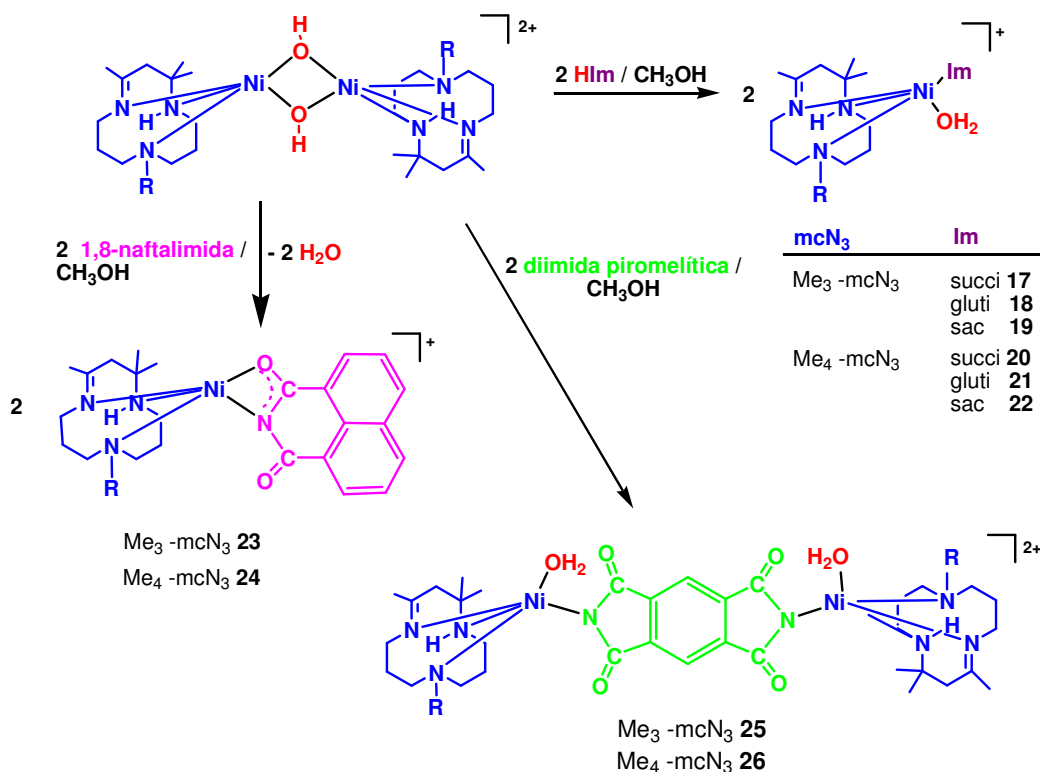
Imides are very important organic ligands due to their multiple applications, namely in organic synthesis, for the production of plastics, fungicides, pigments and pharmaceuticals.¹ In addition, their transition metal complexes are of potential interest, *e.g.* in catalysis, luminescence, medicinal chemistry and magnetism.² Imidate ligands, such as deprotonated succinimide, phthalimide, maleimide and derivatives, impart unique properties to various metal centers,^{14,3} as they offer, potentially, monodentate (*N*-coordination) or bidentate modes of coordination (*N,O* or *N,N*).

The hemilability associated with *O*-coordination might offer stabilization of key catalytic intermediates.⁴ Indeed, catalytic application of neutral and anionic Pd(II) complexes containing imidate anions has been described in Stille and Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions.⁵ Examples of nickel imidate complexes ligated by an indenyl ligand were reported by Zargarian *et al.*^{15b} They studied the stability/lability of the Ni–N bonds as a function of the N-substituents. Similarly, Fischer *et al.*⁶ have prepared CpNNiL complexes (L = maleimide and phthalimide) that exhibit a planar spatial arrangement around the nitrogen atom permitting an efficient delocalization of the lone pair at N-atom. Recently, an octahedral Ni(II) phthalimide derivative containing ethylenediamine moieties has been reported.¹³ Thus the body of literature on the synthesis, isolation and structures of ligated nickel imidate complexes has been too limited to understand the relationships between the identity of the ligands and the patterns of reactivity. Here, we report the synthesis of nickel imidate complexes containing macrocyclic ancillary ligands, as well as the structure determinations of these species in the solid state and solution phase. Finally, we focus on the study of the effect of the imidate substituent and its coordination mode on the electronic absorption and emission spectra of (N₃-macrocycle)(imidate)nickel(II) complexes. These species exhibit blue luminescence which arises from a mixed MLCT and LC excited state, and these properties may be useful for structural predictions in the solid state of complexes for which crystal structure has not been established.

3.2. Results and Discussion

3.2.1. Synthesis and Characterization

The reaction between $[\text{Ni}_2(\text{mcN}_3)_2(\mu\text{-OH})_2](\text{PF}_6)_2$ [$\text{mcN}_3 = 2,4,4\text{-trimethyl-1,5,9-triazacyclododec-1-ene (Me}_3\text{-mcN}_3)$ or $2,4,4,9\text{-tetramethyl-1,5,9-triazacyclododec-1-ene (Me}_4\text{-mcN}_3)$]⁷ with imides: succinimide, glutarimide, saccharine, 1,8-naphthalimide and pyromellitic diimide, leads to the formation of the imidate complexes **1–5** shown in scheme 2.



Complex		Imide (Im)
R = H	R = Me	
17	20	succinimide
18	21	glutarimide
19	22	saccharine
23	24	1,8-naphthalimide
25	26	pyromellitic diimide

Scheme 2. Preparation of complexes **17–26**.

Over a refluxing solution of $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(\mu\text{-OH})_2](\text{PF}_6)_2$ (0.116 mmol) in MeOH (20 cm³) was added the corresponding imide (succinimide, glutarimide, saccharine or 1,8-naphthalimide, 0.232 mmol, and pyromellitic diimide, 0.116 mmol). The greenish blue solution was refluxed with stirring for 2 h. The solution was concentrated to approximately 1 cm³ and diethyl ether (15 cm³) was added. The resulting precipitate was filtered and the solid was washed with several aliquots of diethyl ether and vacuum-dried to give the expected complexes **17–19**, **23** and **25**.⁸

The experimental procedure was similar to that described above using $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(\mu\text{-OH})_2](\text{PF}_6)_2$ (0.112 mmol) and the corresponding imide (0.224 mmol) or diimide (0.112 mmol) in MeOH (20 cm³) for **20–22**, **24** and **26**.

Complexes **17–26** are air-stable both in the solid state and in solution. They have been characterized by partial elemental analyses, ESI-MS mass spectrometry and spectroscopic (IR, UVvisible and ¹H NMR) methods. The IR spectra of complexes **17–26** show bands in the range of 3350–3150 cm⁻¹ assigned to $\nu(\text{NH})$ and a sharp band at 1660–1630 cm⁻¹ assigned to $\nu(\text{C}=\text{N})$. Both of them are bands of the coordinated macrocycle Me₃-mcN₃ or Me₄-mcN₃.⁹ The IR spectra also support the presence of the imidate ligands, which show $\nu(\text{CO})$ bands in the 1630–1580 cm⁻¹ region due to this group.^{13,15b,18} The sharp band at *ca.* 3600 cm⁻¹ is attributed to the $\nu(\text{OH})$ vibration of water molecule in complexes **17–22**, **25** and **26**. Compounds **23** and **24** show no O–H bands.

The IR spectra of saccharinate complexes **19** and **22** display strong bands at 1280 and 1299 cm⁻¹ due to $\nu_{\text{asym}}(\text{SO}_2)$ absorptions, while $\nu_{\text{sym}}(\text{SO}_2)$ vibrations are observed as strong bands at 1151 and 1156 cm⁻¹ for **19** and **22**, respectively.¹⁰ Furthermore, the carbonyl vibration frequency of the *O*-bonded sac ligand in complex **22** is shifted to low frequency by 40 cm⁻¹, compared to complex **19** with *N*-bonded sac ligand, indicating the coordination of the carbonyl group of sac.¹¹ Different coordination modes of sac have been reported for complexes with pyridine¹² or 2-pyridylmethanol²³ as an ancillary ligand. For complexes **17–22**, **25** and **26**, where IR spectra support the presence of water Ni-bonded, the imidate should act as a monodentate ligand. These

coordination modes in **19** and **22** have been authenticated by X-ray crystal structure determination.

^1H NMR spectroscopy has shown to be a powerful tool for the characterisation of five-coordinate nickel(II) complexes.²¹ The ^1H NMR spectra of the complexes exhibit relatively well-resolved sharp resonances that have a chemical shift range which spans over 350 ppm. As shown in figure 8 for **24** in $[d_6]$ -acetone, the ^1H NMR spectra show the resonance line pattern observed for the mcN_3 ligands assigned on the basis of previous studies of nickel N_3 -macrocycle complexes.¹³

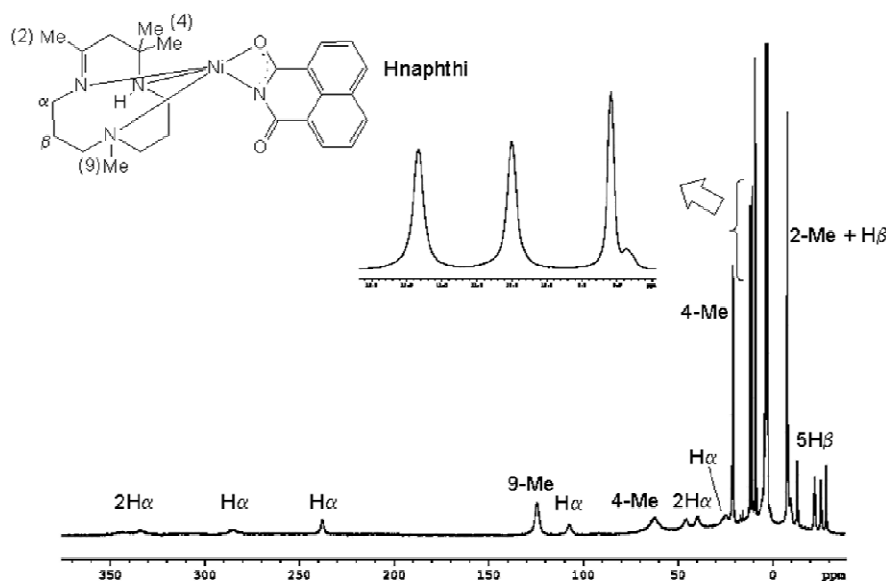


Figure 8. ^1H NMR spectrum of **24** (in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ solution at r.t.).

Therefore, the eight resonance signals due to α -CH protons shift downfield whereas the six resonance signals for β -CH protons shift upfield with regard to the diamagnetic position because of a dominant spin polarization mechanism.¹⁴ The isotropically shifted ^1H NMR signals observed for them ethylene and phenyl groups of imidates can be initially assigned by inspection of their peaks areas. Thus, four resonances for the phenyl protons have been observed in spectra of **19** and **22**, three resonances for the six naphthalimide equivalent protons of **23** and **24** (figure 8) and two resonances for the pyrdi protons of **25** and **26** derivatives, respectively.

A VT ^1H NMR study carried out on complex **24** showed that the phenyl protons of the naphthalimide ligand were inequivalent at lower temperatures (coalescence temperature 253 K, $\Delta\nu = 215$ Hz, $\Delta G^\ddagger = 11.6$ kcal mol $^{-1}$). This implied a hindered rotation of the naphthalimide ligand about the Ni–N axis. As a consequence, a reflection of this phenomenon was also observed in the solid state structure of **24** where the naphthalimide moiety was found bonded as a *N,O*-chelate ligand.

3.2.2. Crystal Structures

Figures 9 and 10 give the thermal ellipsoids of the structures of **19**, **22** and **24** compounds, indicating the atom numbering schemes. Nickel atoms in **19**, **22** and **24** have distorted square-pyramidal geometry. So, Addison's parameter¹⁵ τ shows values of 0.41 for complex **19** and 0.05 for complexes **22** and **24**. The coordination environment of nickel in **19** is made up of one macrocyclic ligand, one saccharinate and one water molecule. Bond distances (table 3.5, page 90) Ni–Nsac and Ni–Ow are shorter than the reported distances for octahedral Ni(II)-complexes.^{22,16}

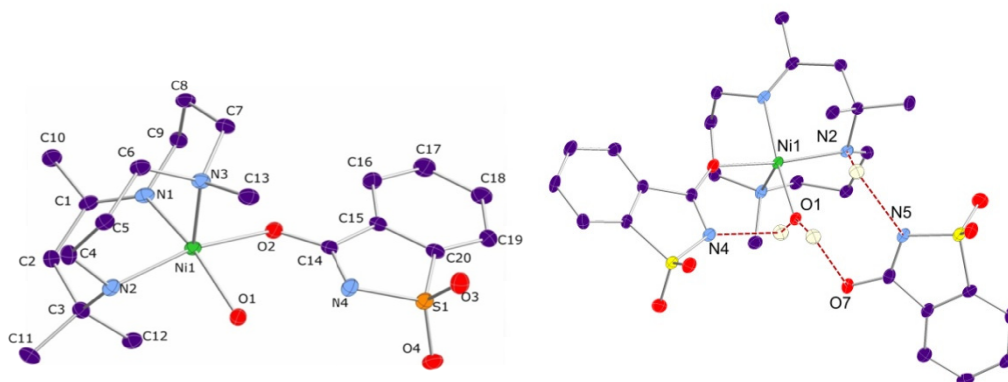


Figure 9. (a) Thermal ellipsoid view of the cation of complex **22** (ellipsoids at 50% probability level) with atom-labeling scheme. (b) Molecular structure of **22** showing the hydrogen bonding interaction (dashed line).

As it was previously shown, the water attached to Ni is H-bonded to the oxygen of a “free” water molecule. This free water molecule links complexes by H-bonds to sulfonyl and carbonyl groups of saccharinate defining a chain along the *b* direction. Two chains are linked by additional H-bonds between free and coordinated water (table 3.6., page 92).

Crystal structure of **22** consists of $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{sac})]^+$ cations and sac anions held together by hydrogen bonds (figure 9). The coordination sphere around Ni(II) consists of a N_3 -macrocyclic ligand, one O -bonded saccharinate ion and one water molecule, the latter linking the uncoordinated sac^- ion through a strong hydrogen bond. The water molecule is oriented in such a way that it also forms an intramolecular hydrogen bond with the nitrogen of the coordinated sac ion and imparts further stabilization to the system. This is illustrated in figure 9(b), which also shows the hydrogen bond between the uncoordinated sac ion through its nitrogen atom and the N2 of macrocyclic- N_3 ligand (table 3.6., page 92).

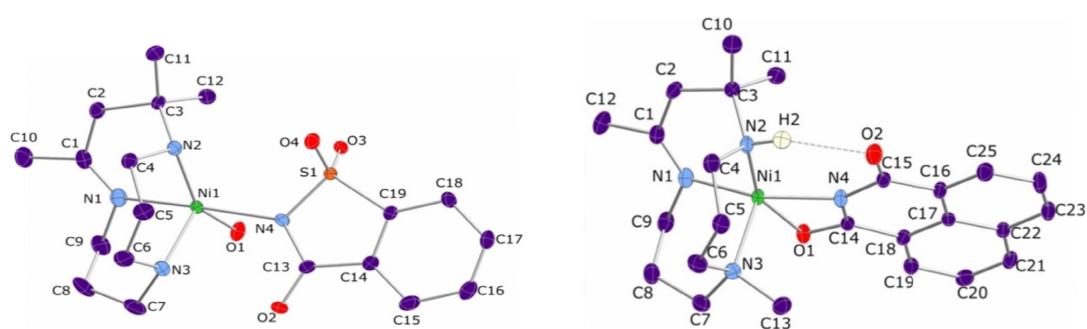


Figure 10. Thermal ellipsoid view of the cation of complexes **19** (left) and **24** (right) (ellipsoids at 50% probability level) with atom-labeling scheme.

The coordination environment of nickel in **24** is filled by the N_3 -macrocyclic ligand and the N,O -naphthalimide ligand, figure 10. This naphthalimide ligand is bonded in an $\eta_2(\text{N},\text{O})$ fashion to the Ni centre. To our knowledge, this is the first report of a structurally characterized Ni-naphthalimide compound, although nickel complexes of other imide ligands have been shown to adopt $\eta_1(\text{N})$. The basal plane is built by O1 and N4 atoms from naphthalimide group and N1 and N2 nitrogen atoms from mc-N_3 , whereas the apical position is occupied by N3 atom from mcN_3 .

The nickel ion lies above this plane and it is displaced 0.3523 (15) towards the N3 nitrogen; in complexes **19** and **22**, nickel is displaced 0.2889 (17) and 0.3013(13) Å, respectively. The Ni-Nnaphthi bond distance is comparable to those reported for nickel-imide complexes in a distorted square planar^{15b,18} or octahedral geometry. The bite angle for N,O -naphthalimide anion shows a value of 61.83 (17)°. Orientation of the naphthalimide ligand is such that the basal plane bearing the N1, N2, N4, O1 atoms is rotated by 15.20 (15)° with respect to the imide plane formed by C14, N4, C15 atoms.

The dihedral angles between the basal plane and the imidate plane are 63.10 (12) and 10.06 (24)° for complexes **19** and **22**, respectively. There is an intramolecular hydrogen bond between oxygen atom from naphthalimide and the N2 of macrocyclic-N₃ ligand (table 3.6, page 92).

3.2.3. Absorption and Diffuse-Reflectance Spectra

The UV visible-absorption spectra in acetonitrile solutions, as well as the diffuse-reflectance ultraviolet spectra (DRUV) of solid samples, have been recorded for all complexes, (table 3.7, page 95).

Absorption spectra in solution display a very intense absorption below 300 nm, because of CT transition (ϵ , 2700 to 5000 dm³ mol⁻¹ cm⁻¹), together with a set of bands in the region 330–630 nm. The latter comprises two bands, one around 380 nm ($\epsilon \sim 100$ dm³ mol⁻¹ cm⁻¹) and the other band between 633–592 nm, with lower extinction coefficients (ϵ , 79–24 dm³ mol⁻¹ cm⁻¹). Both of them could be assigned to spin allowed transition MC on the basis of their λ_{\max} values and molar absorptivities, and they are consistent with a pentacoordinated environment around nickel(II).^{21,17} Naphthalimide (**23**, **24**) derivatives exhibit, in general, the same spectroscopic features, with a shift of absorption towards lower wavelengths, 333 nm, and stronger molar absorptivities $\epsilon \sim 4000$ dm³ mol⁻¹ cm⁻¹. In all these complexes, CT absorption energies and intensities vary widely;¹⁸ so the imidate *N*-substituent can influence the dipole length of the CT transition.

In the solid state the compounds display similar spectra (table 3.7. page 95), but they are slightly different to absorption spectra. Thus, the main difference between them consists of the displacement of the absorptions in higher energy regions towards lower energy regions (285–340 nm) when changing from liquid solutions to their solid samples. However, bands about 600 and 380 nm stay at the same positions.

3.2.4. Emission Spectra

All the complexes studied are moderately blue luminescent at room temperature and at 77 K in the solid state as well as in solution.

Emission spectra in acetonitrile solution at room temperature of **17–22**, **25** and **26** display a broad structureless band in the range of 405–415 nm (table 3.8. page 98, figure 11). The naphthalimide derivatives **23** and **24** show a structured emission at higher energy 378, 395 and 377, 394 nm, respectively (table 3.8. page 98).

These emissions could be greatly influenced by the different coordination mode of the imidate to the nickel center and they can be attributed predominantly to a metal-to-ligand charge transfer (MLCT) excited state, although a mixed nature with contribution of a ligand-centered (LC) state is also probable. The fact that the naphthalimide ligand, bonded as *N,O*-chelate, shows emissions at a higher energy, is in good agreement with this explanation as it suggests a high contribution of the imidate to the excited state. The quantum yields are between 0.36 and 0.81%. So, three important structural features of imidate complexes must be taken into account to understand the luminescence properties of them both in the solid state and in acetonitrile solution (298 and 77 K). One is related to the presence of macrocyclic ligand which imposes the rigid structure characteristic of these complexes.

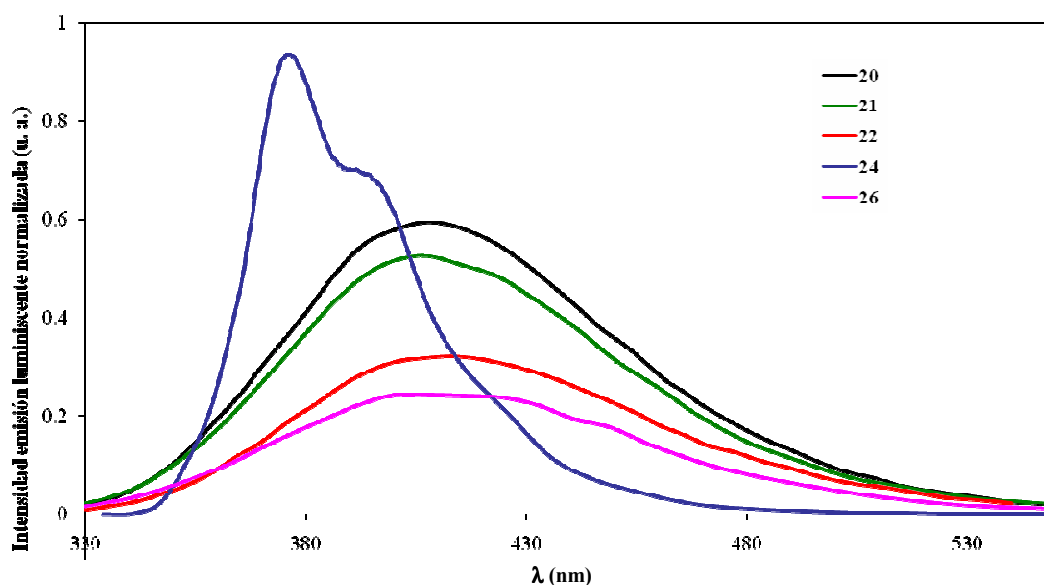


Figure 11. Emission spectra for compounds **20–22**, **24** and **26** in acetonitrile solution at 298 K.

This fact slightly influences luminescence properties. The most important structural feature is the imidate substituent nature. We can distinguish two kinds of substituents: aliphatic (**17**, **18**, **20** and **21**) and aromatic (**19**, **22**, **23-26**). Thus, from these data, the alkyl substituents impose only a small variation on emission wavelengths and quantum yields compared to aryl derivatives. In acetonitrile solution we observed red shifted emission on going from 298 to 77 K in complexes **17**, **18**, **20**, **21**, **22**, **25** and **26**.

Interestingly, as shown in table 3.8, complex **19** shows a second band at higher energy (375 nm) with decreasing temperature (figure 12). This is likely to be related to the apparent rigidity (luminescent rigidochromism) observed in its one dimensional structure in the solid state (see above).

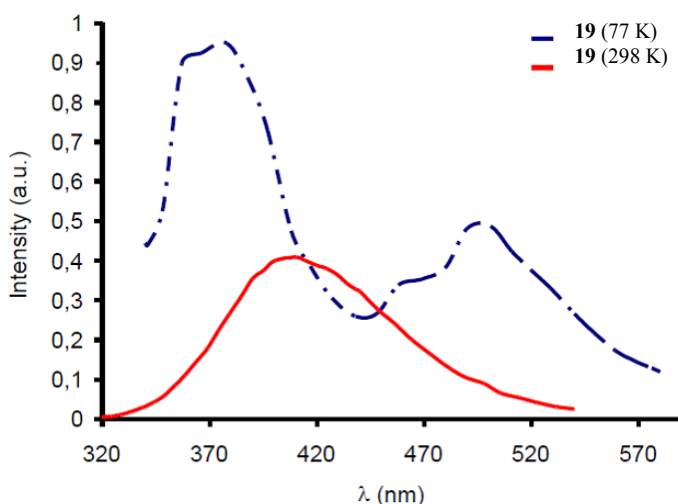


Figure 12. Emission spectra of complex **19** in acetonitrile solution at r.t. and 77 K.

However, emission maxima in complexes **23** and **24** remain at the same wavelength when temperature is turning down, showing higher energy emission maxima. In all cases, an increase in intensity is observed on cooling to 77 K. The observed emissions in the solid state are not significantly different from those observed in solution (figure 13).

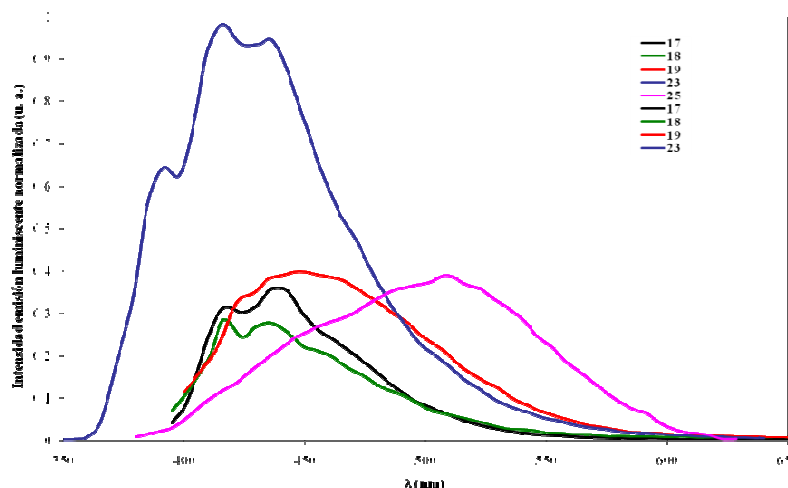


Figure 13. Emission spectra for compounds **17**, **18**, **19**, **23** and **25** in the solid state at r.t.

However, these emissions are influenced by the different structural arrangements of the imidate ligands. Thus, at room temperature, derivatives **17–22** show unstructured emission in the 435–460 nm range, which undergo a red-shift on cooling for **17**, **18**, **20** and **21**. As shown in table 3.8, page 98, complexes **25** and **26** show a band at lower energy 508 nm and curiously, in derivatives **19**, **22**, **25** and **26** the observed emission maximum in the solid state at 77 K is blue-shifted with respect to that seen at room temperature. Therefore, complexes **25** and **26** are thermochromic shifting from green to blue emission upon cooling to 77 K (figure 14).

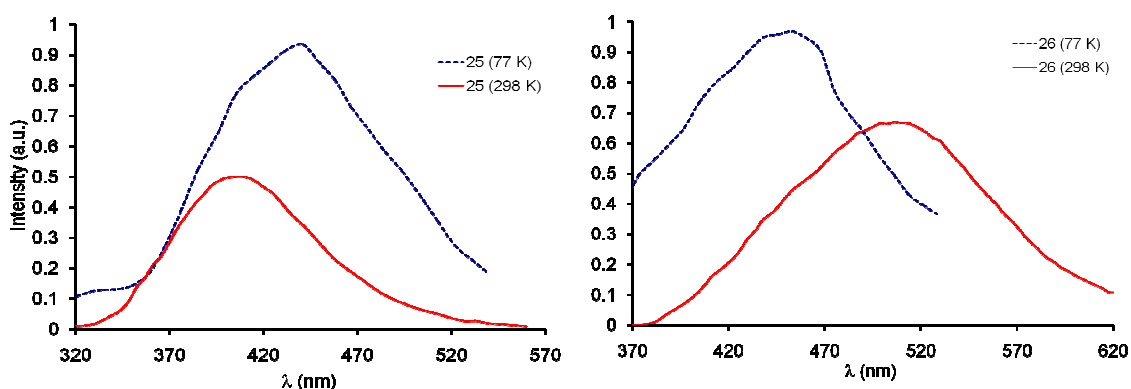


Figure 14. Emission spectra of complex **25** (left) in acetonitrile solution at room temperature and 77 K and complex **26** (right) in the solid state at room temperature and 77 K.

The blue-shift is also observed for the structured emission of complex **23**. Therefore, in the solid state, emission maxima of compounds with aliphatic imidates

show a significant red shift on going towards 77 K, just like take place in solution (figure 15).

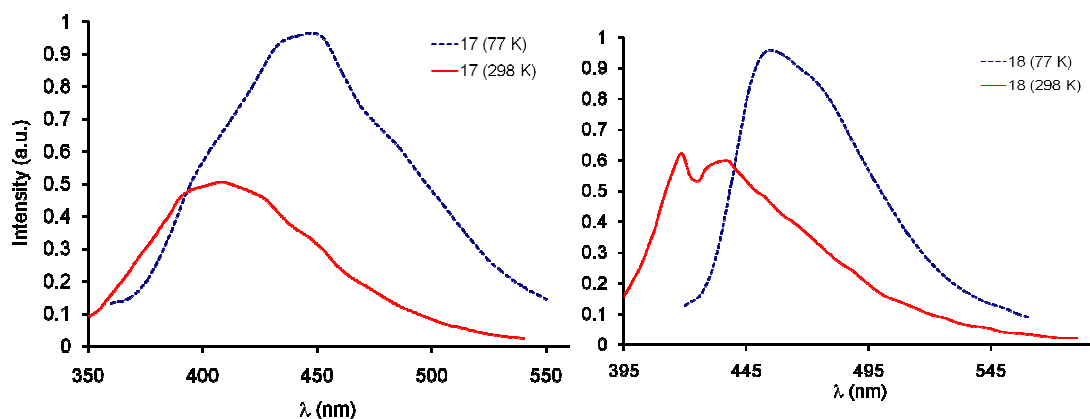


Figure 15. Emission spectra of complex **17** (left) in acetonitrile solution at room temperature and 77 K and complex **18** (right) in the solid state at room temperature and 77 K.

Nevertheless, in compounds **19**, **22**, **25** and **26** with aromatic ligands, we observed blue shifted emission, against their behaviour in solution (figure 14). These features are indicative of a luminescent rigidochromism with decreasing temperature in aromatic imidates. An additional aspect is the different coordination mode of ligands: naphthalimide behaves like *N,O*-chelate ligand, whereas succinimide, glutarimide and pyromellitic diimide act as monodentate *N*-donor ligands. Chelate imidates present structured bands with higher energies than complexes with monodentate ligands. Complexes with saccharinate present a different behaviour, *N*-donor in **19** and *O*-donor in **22**, in this last case the emissions appear at lower energies in solid state both at room temperature and 77 K.

References

- ¹ M.N. Kopylovich, M. Haukka, A.M. Kirillov, V.Y. Kukushkin, A.J.L. Pombeiro, *Inorg. Chem. Commun.*, **2008**, *11*, 117-120.
- ² (a) J.W. Tye, Z. Weng, A.M. Johns, C.D. Incarvito, J.F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 9971-9983. (b) J. Esteban, P. Hirva, P. Lahuerta, M. Martínez, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 8776-8784. (c) M. Barberis, F. Estevan, P. Lahuerta, J. Pérez-Prieto, M. Sanaú, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 4226-4229. (d) D.S. Tyson, A.D. Carbaugh, F. Ilhan, J. Santos-Pérez, M.A. Meador, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 6595-6596. (e) I.J.S. Fairlamb, A.R. Kapdi, A.F. Lee, G. Sánchez, G. López, J.L. Serrano, L. García, J. Pérez, E. Pérez, *Dalton Trans.*, **2004**, 3970-3981. (f) S. Aoki, D. Kagata, M. Shiro, K. Takeda, E. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 13377. (g) S.J.

- Berners Price, M.J. DiMartino, D.T. Hill, R. Kuroda, M.A. Mazid, P.J. Sadler, *Inorg.Chem.*, **1985**, 24, 3425. (h) A. Shaver, H. Boily, A.M. Lebuis, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 6356.
- ³ (a) H. Adams, N.A. Bailey, T.N. Briggs, J.A. McCleverty, H.M. Colquhoun, D.J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1986**, 1, 813; (b) I. Dubuc, M.A. Dubois, F. Bélanger-Gariépy, D. Zargarian, *Organometallics*, **1999**, 18, 30-35; (c) T. Ikariya, S. Takizawa, M. Shirado, S. Yoshikawa, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, 171, C47; (d) G. Carturan, V. Belluco, M. Graziani, *J. Organomet. Chem.*, **1976**, 112, 243.
- ⁴ I.J.S. Fairlamb, R.J.K. Taylor, J.L. Serrano, G. Sánchez, *New J. Chem.*, **2006**, 30, 1695-1704.
- ⁵ (a) C.M. Crawforth, I.J.S. Fairlamb, R.J.K. Taylor, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 461-465. (b) I.J.S. Fairlamb, A.R. Kapdi, J.M. Lynam, R.J.K. Taylor, A.C. Whitwood, *Tetrahedron*, **2004**, 60, 5711-5718. (c) J. Ruiz, C. Vicente, N. Cutillas, J. Pérez, *Dalton Trans.*, **2005**, 1999. (d) J.L. Serrano, Y. Zheng, J.R. Dilworth, G. Sánchez, *Inorg. Chem. Commun.*, **1999**, 2, 407.
- ⁶ O. Segnitz, M. Winter, R.A. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 4733-4739.
- ⁷ (a) J.W.L. Martin, J.H. Johnston, N.F. Curtis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1978**, 68-76; (b) A. Escuer, R. Vicente, J. Ribas, *Polyhedron*, **1992**, 11, 453.
- ⁸ J.L. Serrano, I.J.S. Fairlamb, G. Sánchez, L. García, J. Pérez, J. Vives, G. López, C. M. Crawforth, R.J.K. Taylor, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 2706-2715.
- ⁹ (a) M.D. Santana, G. García, J. Pérez, E. Molins, G. López, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5701; (b) M.D. Santana, G. García, A.A. Lozano, G. López, J. Tudela, J. Pérez, L. García, L. Lezama, T. Rojo, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 1738; (c) M.D. Santana, A.A. Lozano, G. García, G. López, J. Pérez, *Dalton Trans.*, **2005**, 104; (d) M.D. Santana, G. García, G. López, A. Lozano, C. Vicente, L. García, J. Pérez, *Polyhedron*, **2007**, 26, 1029.
- ¹⁰ G. Valle-Bourrouet, L.W. Pineda, L.R. Favello, R. Lusa, T. Weyhermueller, *Polyhedron*, **2007**, 26, 4470-4478.
- ¹¹ V.T. Yilmaz, S. Guney, O. Andac, W.T.A. Harrison, *Polyhedron*, **2002**, 21, 2393-2402.
- ¹² O.V. Quinzani, S. Tarrulli, C. Marcos, S.G. Granda, E.J. Baran, *Z.Anorg.Allg.Chem.*, **1999**, 625, 1848.
- ¹³ M.D. Santana, A. Rufete, G. Sánchez, G. García, G. López, J. Casabó, E. Molins, C. Miravittles, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 255, 21.
- ¹⁴ (a) R.H. Holm, C.J. Hawkins, *NMR of Paramagnetic Molecules*, ed. G.N. La Mar, W. Horrocks and R.H. Holm Jr., Academic Press, New York, **1973**, p. 243-332; (b) A. Dei, M. Wicholas, *Inorg. Chim. Acta*, **1989**, 166, 151.
- ¹⁵ A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J.V. Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349.
- ¹⁶ R.M.K. Deng, K.B. Dillon, A.E. Goeta, M.S. Sekwale, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 361, 1542-1546.
- ¹⁷ A.B.P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, **1984**, p. 513-520.
- ¹⁸ C.C. Phifer, D.R. McMillin, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1329-1333.

4. Benzazolate complexes. Optical sensors in the determination of metal ions

4.1. Introduction

The design and synthesis of fluorescent sensors for the recognition of cations with biological and environmental interest are becoming one of the most challenging realms, not only from the viewpoint of chemistry but also from their potential applications.¹ Thus, 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.² Moreover, it is still a challenge to develop chemosensors that can discriminate zinc from cadmium,³ because both of them are in the same group and have similar properties, what usually cause similar spectral changes after interacting with chemosensors.

Copper is not only a significant metallic pollutant but also an essential element for living organisms.⁴ Deficiency of copper or zinc can lead to growth or metabolism disorders. Mercury is one of the heavy metals more contaminant with chemical and physical complex properties.⁵ It is well-known that their ions tend to bioaccumulate in organisms causing dangerous intoxications.⁶ 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,⁷ zinc,⁸ cadmium⁹ and mercury,¹⁰ 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.¹¹ 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.^{41a,c} 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 reports¹² 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.^{42b}

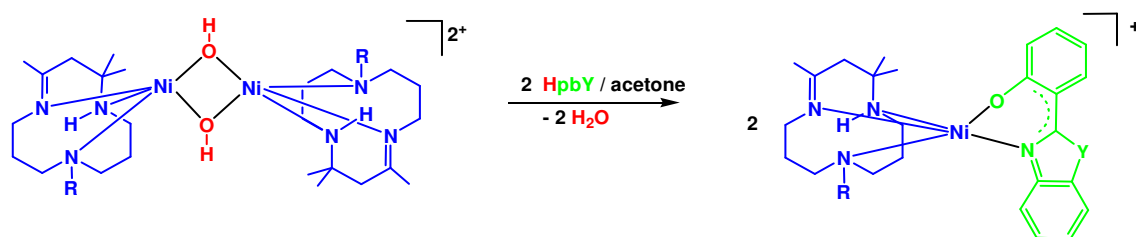
In this chapter, we report the syntheses, crystal structures, and luminescent properties of pentacoordinate Ni(II) complexes of aromatic N,O-chelate ligands, namely benzazoles, in general, [Hpbm, 2-(2'-hydroxyphenyl)benzimidazole, Hpbx, 2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole, and Hpbt, 2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole]. Extensive spectroscopic characterization and study of photophysical properties is also presented.

The electronic transitions in the photoluminescent process, as well as the spectral variations along with the effect of complexation and/or substitution effect of different heteroatoms, have been studied. Moreover our aspirations for the pentacoordinate Ni(II) complexes described in this chapter were to target the metal mono- and di-cations of physiological and toxicological importance, Zn(II), Cd(II), Hg(II) and Cu(II). The aim was to synthesize functional luminescent complexes, which display variable response in the presence of a given cation.

4.2. Results and Discussion

4.2.1. Synthesis and Characterization

The complexes under investigation $[\text{Ni}(\text{mcN}_3)(\text{pbY})](\text{PF}_6)$ (**27-32**) were synthesized by acid-basic reaction between $[\text{Ni}(\text{mcN}_3)(\mu\text{-OH})_2](\text{PF}_6)_2$ ¹³ and the corresponding benzazole in acetone at room temperature, as depicted in scheme 3.



Complex		Ligand (HpbY)	Y
R = H	R = Me		
27	30	2-(2'-hydroxyphenyl)-1H-benzimidazole (Hpbm)	NH
28	31	2-(2'-hydroxyphenyl)benzoxazole (Hpbx)	O
29	32	2-(2'-hydroxyphenyl)benzothiazole (Hpbt)	S

Scheme 3. Preparation of complexes **27-32**.

In separate experiments, the corresponding benzazole (0.232 mmol) was added to a solution of $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(\mu\text{-OH})_2](\text{PF}_6)_2$ (100 mg, 0.116 mmol) in acetone (20 cm^3). The reaction mixture was stirred at room temperature for 2 h. The solution was concentrated to approximately 5 cm^3 and Et_2O (25 cm^3) was added. The resulting precipitate was filtered and the green solid was washed with several aliquots of diethyl ether and vacuum-dried to give the expected complexes **27-29**. The powder isolated in each case was air stable.

The experimental procedure was similar to that described above using $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(\mu\text{-OH})_2](\text{PF}_6)_2$ (100 mg, 0.112 mmol) and the corresponding benzazole (0.224 mmol) in acetone (20 cm^3) to prepare complexes **30-32**. The green powder isolated in each case was air stable.

Compounds **27-32** were characterised by IR and ^1H NMR spectroscopies, absorption and fluorescence measurements. The ^1H NMR spectra of complexes **27-32** exhibit sharp isotropically shifted signals from 350 ppm (down field) to -35 ppm (up field), in acetonitrile solution. The spectra show the resonance line pattern observed for the $\text{N}_3\text{-mc}$ ligands that was assigned on the basis of previous studies of nickel macrocyclic complexes.¹⁴ A representative proton NMR spectrum for complex **27** is shown in figure 16. The eight resonance signals due to α -methylene protons shift downfield whereas the six resonance signals for β -methylene protons shift upfield with regard to the diamagnetic position because of a dominant spin polarization mechanism.¹⁵ The isotropically shifted ^1H NMR signals observed for the methyl groups (2-Me, 4-Me(a, b) and 9-Me-N) can be initially assigned by inspection of their peak areas.

The complete assignment of these isotropically shifted signals required an application of two-dimensional ^1H NMR techniques (figure 17). A magnitude $\{^1\text{H}\text{-}^1\text{H}\}$ COSY spectrum of **29** recorded at 20 °C (figure 18), clearly shows cross signals between the resonances at -5.6 and 5.3 ppm and also between resonances at 1.2, 3.4 and 5.3 ppm.

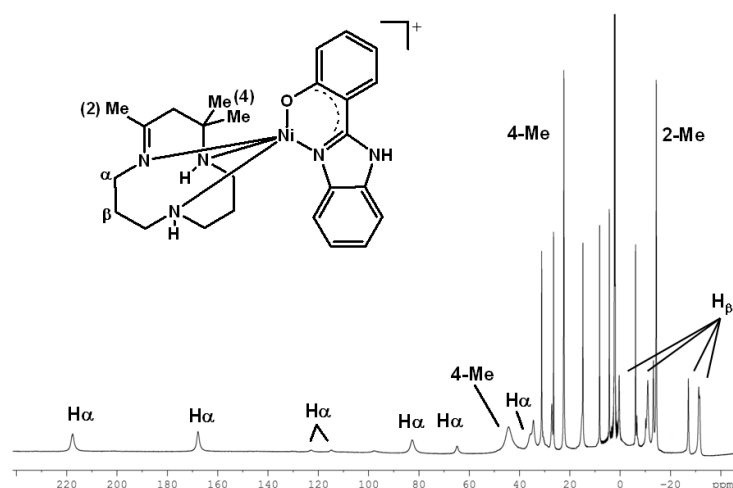


Figure 16. ^1H NMR spectrum of **27** (in CD_3CN solution at r.t.).

These signals can be assigned to H_1 (-5.6), H_2 (5.3), H_3 (1.2) and H_4 (3.4) protons of the benzazolate ligand, respectively (figure 18, right). $\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$ COSY spectrum of **29** also shows cross signals between resonances at 9.1 and 11.6 ppm which are assigned to H_5 and H_6 protons, respectively. Furthermore, cross signals between resonances at 11.6, 23.6 and 28.4 ppm are observed; these signals are assigned to H_6 , H_7 and H_8 protons, respectively (figure 18, left). All assignments are consistent with $\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$ COSY spectra of complexes **27**, **30** and **31**.

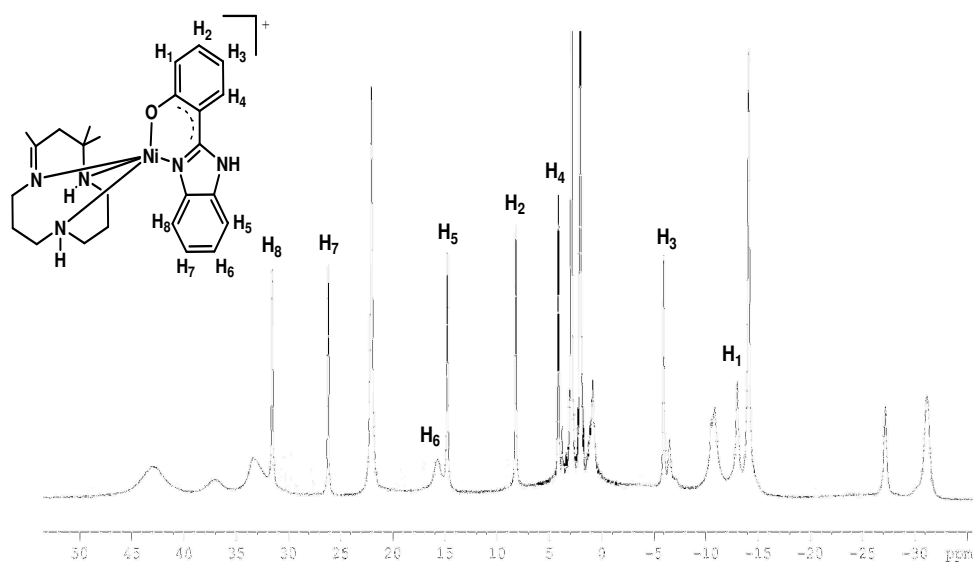


Figure 17. Portion of the ^1H NMR spectrum of **27** (in CD_3CN solution at r.t.), only the relevant region to assign benzazolate resonances is shown.

All the resonances of the heterocyclic moiety are downfield to TMS in accordance with a dominant σ - delocalization pattern of spin density consistent with the ground state of Ni(II). However, the shift direction alternation of the phenolate protons is characteristic if the π -contact shift is dominant. The net spin density in the d_π orbitals could be polarized by the unpaired electrons in the $d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2} orbitals via spin-orbit coupling. A similar behaviour has been observed elsewhere.^{44e,f}

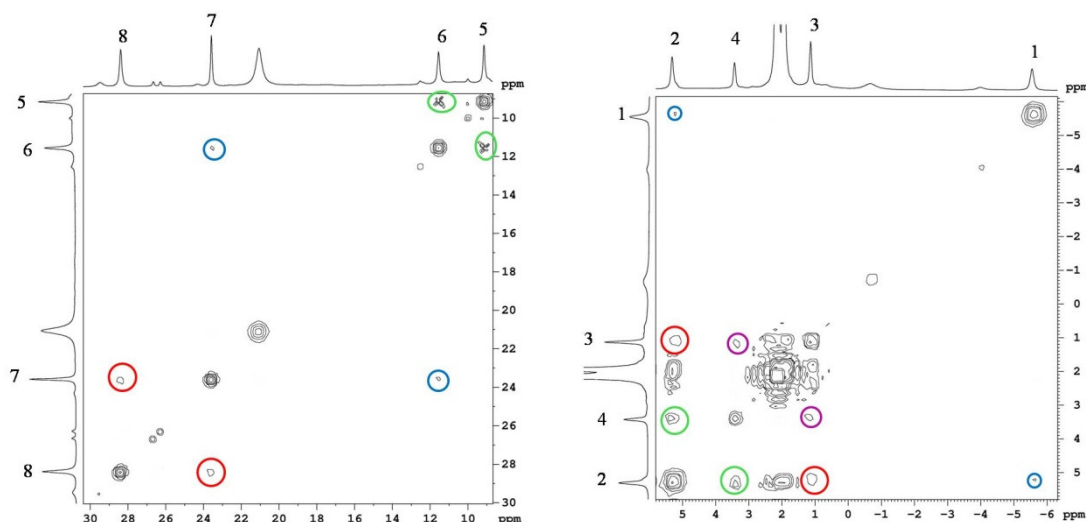


Figure 18. Portions of the $\{^1\text{H}-^1\text{H}\}$ COSY spectrum of **29** recorded at 20 °C in CD_3CN solution.

4.2.2. Crystal Structures

The crystal structures of the cations of complexes **27** and **28** are shown in figure 19, whereas selected bond lengths and bond angles are in table 4.5, page 122. The coordination geometry around the nickel atom is distorted square pyramidal for **27** and **28**; this can be ascertained by the Addison's τ parameter.¹⁶ This parameter shows a value of 0.34 and 0.45 for complexes **27** and **28** respectively. The three nitrogen atoms of the macrocyclic ligand constitute a trigonal face of the pyramid. The O1 and N4 atoms from the benzazolate and two nitrogens (N1 and N2) of the macrocycle form the basal plane.

The nickel ion lies above this plane and it is displaced 0.216(3) Å (**27**) and 0.306(2) Å (**28**) toward the N(3) nitrogen, which constitutes the axial donor. The Ni–N distances (2.058–2.039 Å,) lie within the range reported in complexes containing the

{Ni(N₃-mc)} moiety.¹⁷ The dihedral angles between the phenolate and heterocycle moieties of **27** and **28** are 19.69(19)° and 26.49(9)°, respectively, therefore away from planarity. In these complexes, there are some intra and intermolecular hydrogen bonding in the structures of **27** and **28** (see table 4.6, page 124).

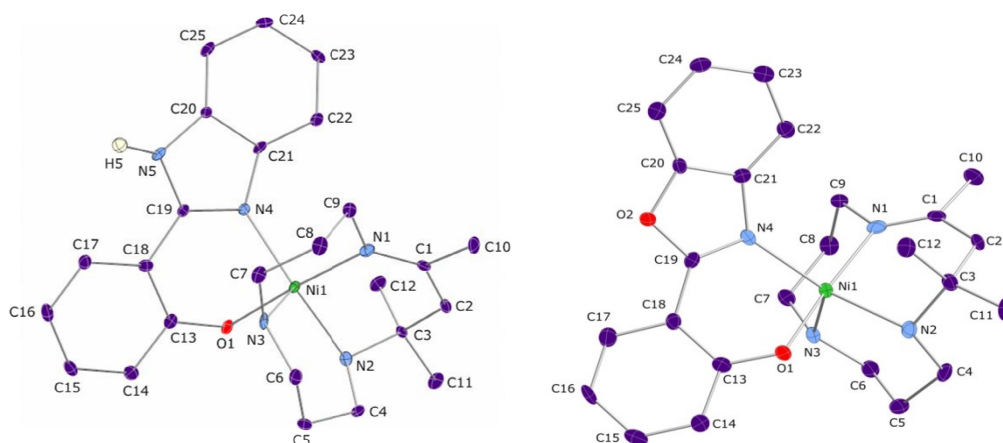


Figure 19. Thermal ellipsoid view of the cation of complexes **27** (left) and **28** (right) (ellipsoids at 50% probability level) with atom-labeling scheme.

4.2.3. Absorption and Diffuse-Reflectance Spectra

Table 4.6 (page 124), summarizes the absorption properties of the complexes **27-32**. As shown in table 4.6, the highest energy absorption bands of powdered samples of **27-32** appear between 320-380 nm, such transitions can be assigned to $\pi - \pi^*$ transitions of the benzazolate ligands.^{42c,18} The bands in the visible region (578 - 605 nm) are assigned to transitions MC. Absorption spectra in solution (MeCN) display transition associated with the coordinate ligands together with a low-intensity band between 597-630 nm with extinction coefficients from 110 to 240 L mol⁻¹ cm⁻¹ that is assigned to spin allowed transition MC and it is consistent with pentacoordinate geometry around nickel(II).¹⁹ Higher energy features (<400 nm) are assigned to intra-ligand transitions from benzazolates. The bands around 287- 385 nm for all complexes are associated with the $\pi - \pi^*$ transitions in the benzazolate ligands.²⁰ 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.

4.2.4. Emission Spectra

All the complexes studied are moderately blue-luminescent at room temperature and at 77 K, in the solid state as well as in solution. Emission spectra in acetonitrile solution at room temperature of **27-32** display a broad structureless band in the range of 430-470 nm (table 4.7, page 124, figure 20). 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. It has been reported that the deprotonation and coordination of organic ligands to metal ions can reduce the energy gaps between the HOMOs and LUMOs.²¹ According to the energy-gap law²², the luminescence of **27-32** should be red-shifted, compared with their corresponding ligands.

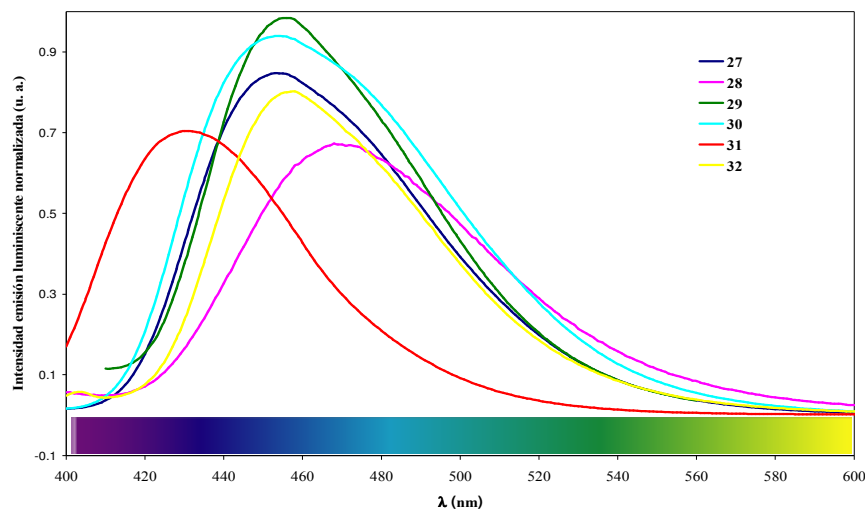


Figure 20. Emission spectra for compounds **27-32** in acetonitrile solution at 298 K.

4.2.5. Ion Sensing Properties

To obtain an insight into the binding properties of **27**, **28** and **29** with metal ions, the changes of the fluorescence properties of **27-29** (10^{-5} M) were investigated after addition of a range of 1 equiv. cations including Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} and Ag^+ in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{EtOH}$ (10:1) solution (10^{-5} M) at 20 °C. The metal ions that were investigated can be divided into three groups. Group 1 consisted of Na^+ , K^+ , Mg^{2+} ,

Ba^{2+} , Cd^{2+} and Ag^{+} , where a slight decrease in the fluorescence response was observed; groups 2 and 3 are formed by Zn^{2+} , Hg^{2+} and Cu^{2+} which display quenching or enhanced fluorescence response depending of the sensor used because of the different heteroatoms in the same site of the aromatic ring. The fluorescence response of selected metal ions with sensors **27**, **28** and **29** are shown in figures 21 to 23.

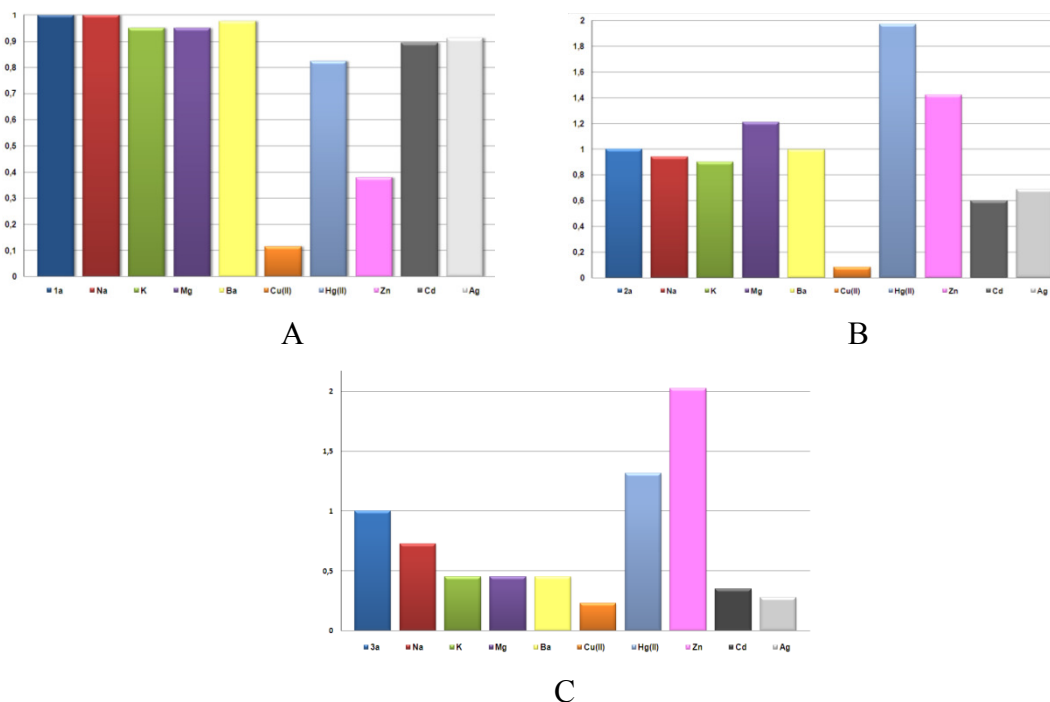


Figure 21. Fluorescence response of sensor **27** (10^{-5} M) in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{EtOH}$ (10:1) solution upon addition of 1 equiv. metal ions (A). Fluorescence response of sensor **28** (10^{-5} M) in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{EtOH}$ (10:1) solution upon addition of 1 equiv. metal ions (B). Fluorescence response of sensor **29** (10^{-5} M) in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{EtOH}$ (10:1) solution upon addition of 1 equiv. metal ions (C).

The chemosensory behavior of **27** is depicted in figure 21A: the $\text{CH}_3\text{CN}/\text{EtOH}$ (10:1) solution (10^{-5} M) of **27** displayed a remarkable fluorescent emission quenching when Zn^{2+} or Cu^{2+} was added; by contrast, when Hg^{2+} or Zn^{2+} was added into the solution of **28** (or **29**) there was an emission increase, and upon addition of Cu^{2+} into the solution of **28** (or **29**) a significant fluorescent emission quenching was observed (figures 21B and 21C). By contrast, relatively insignificant spectral changes were observed upon addition of most of the other metal ions, so it can be concluded that **27**, **28** and **29** have a high selectivity for recognition of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Hg^{2+} . The sensitivity of fluorescence emission response of **27**, **28** and **29** toward Zn^{2+} , Hg^{2+} and Cu^{2+} was

subsequently examined under the same condition with various metal ion concentrations (figures 22 to 24).

The coordination mode of **27** to Zn^{2+} was investigated by fluorescence titration in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{EtOH}$ (10:1). Luminescence intensity at 455 nm decreases linearly with the Zn^{2+} concentration up to a mole ratio ($\text{27}/\text{Zn}^{2+}$) of 1:1 (figure 22). These results suggest that **27** in solution could form 1:1 complex with Zn^{2+} . The luminescence emission spectra of sensor-complexes **28** (figure 23) and **29** (figure 24) with Zn^{2+} displayed enhanced fluorescence response, accompanied by blue-shift in wavelength for **28**. The intensity luminescence increases linearly with the concentration of Zn^{2+} up to a mole ratio ($\text{28}/\text{Zn}^{2+}$) and ($\text{29}/\text{Zn}^{2+}$) of 1:1.

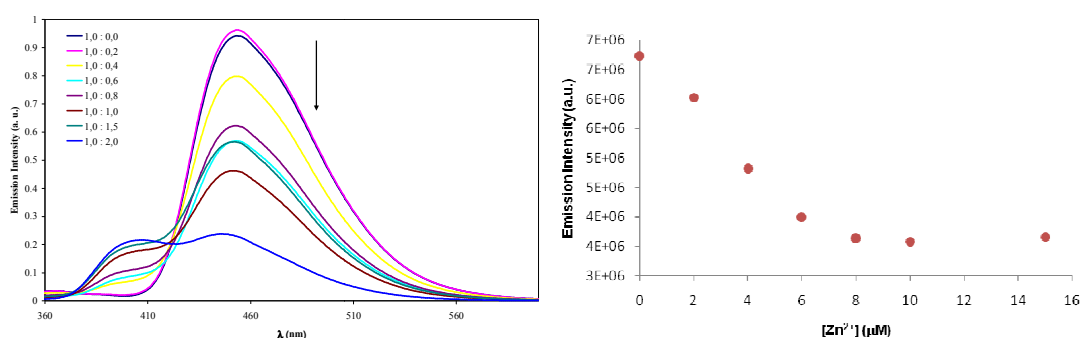


Figure 22. Luminescence emission of complex **27** (10^{-5} M) in the presence of different concentration of ZnClO_4 .

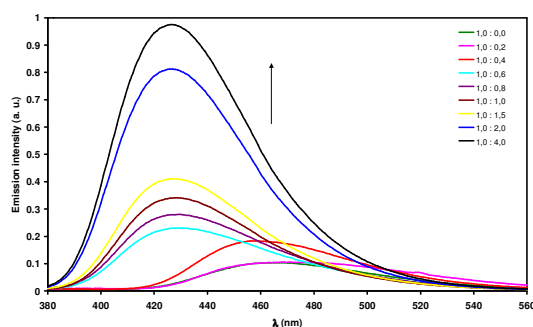


Figure 23. Luminescence emission of complex **28** (10^{-5} M) in the presence of different concentration of ZnClO_4 .

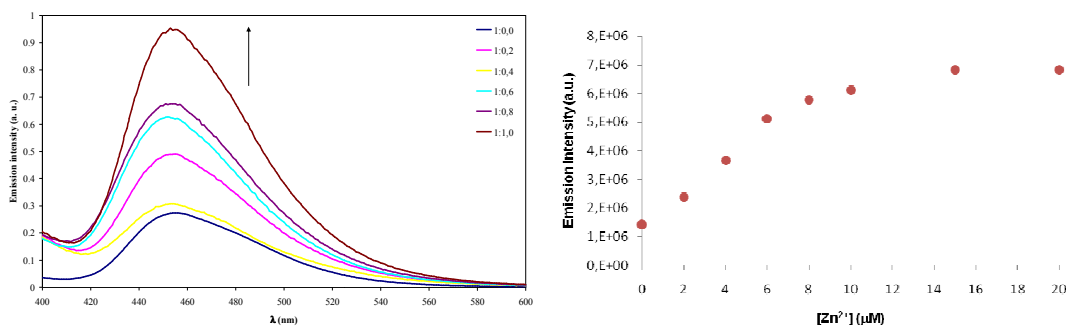


Figure 24. Luminescence emission of complex **29** (10^{-5} M) in the presence of different concentration of ZnClO_4 .

Moreover, a strong decrease of the emission intensity was observed upon addition of Cu^{2+} . The fluorescence response of Cu^{2+} with **27** is shown in figure 25. Complex-sensors **28** and **29** exhibited similar responses: when Cu^{2+} was added into solutions of them, a significant fluorescent emission quenching was observed. After addition of 0.6 equivalents of Cu^{2+} the fluorescence intensity at 455 nm of **27** was reduced to 65 % of the initial one, and after addition of 2 equivalents the fluorescence intensity at 455 nm of **27** was reduced to 1.5 %. After addition of 2 equivalents of Cu^{2+} the fluorescence intensity of **28** at 470 was reduced to 0.8 % of the initial one. Hence, **27**, **28** and **29** can be used as turn-off molecular probes toward Cu^{2+} . Luminescence intensity decreases linearly with the concentration of Cu^{2+} up to a mole ratio ($\text{27}/\text{Cu}^{2+}$) of 1:1 (figure 25). These results suggest that **27** in solution could form 1:1 complex with Cu^{2+} .

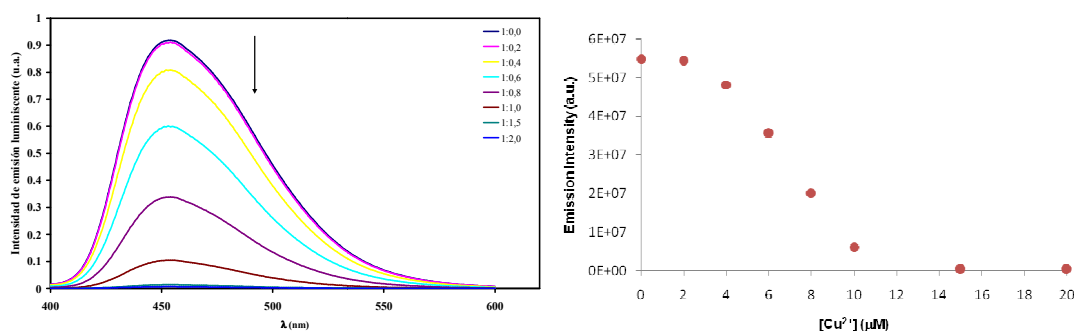


Figure 25. Luminescence emission of complex **27** (10^{-5} M) in the presence of different concentration of $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$.

As shown in table 4.10, page 129, all complexes **27**, **28** and **29** have low level fluorescence intensities, but after addition of 1 equivalent of Hg^{2+} the fluorescence intensity of **28** and **29** is increased by about 4 fold. The fluorescence emission spectra of complexes **28** and **29** with Hg^{2+} (figure 26) displayed enhanced of the fluorescence responses, accompanied by a blue-shift in wavelength with Hg^{2+} for **29**.

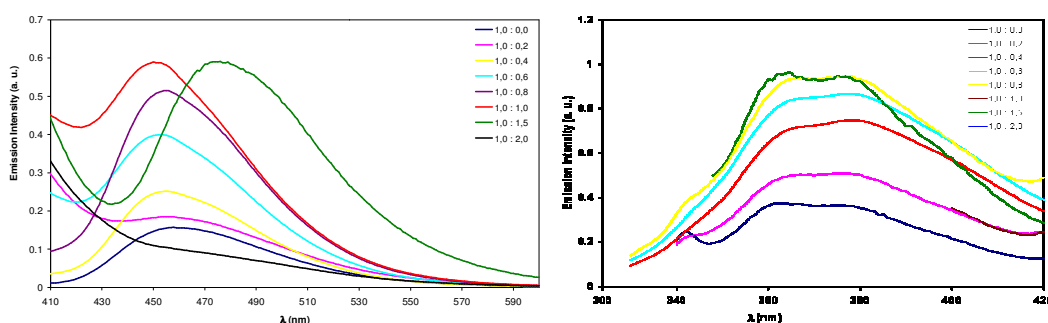


Figure 26. Emission intensity of complexes **28** (10⁻⁵ M) (left) and **29** (10⁻⁵ M) (right) in the presence of different concentrations of $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

References

- ¹ (a) J.P. Desvergne, A.W. Czarnik in *Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecular Recognition*, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, The Netherlands, **1997**, 492; (b) P.D. Beer, P. Schmitt, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1997**, *1*, 475; (c) A.P. de Silva, H.Q.N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A.J.M. Huxley, C.P. McCoy, J.T. Rademacher, T.E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515.
- ² (a) B.L. Vallee, K.H. Falchuk, *Physiol. Rev.* **1993**, *73*, 79–118; (b) J.M. Berg, Y. Shi, *Science*, **1996**, *271*, 1081–1085; (c) K.H. Falchuk, *Mol. Cell. Biochem.* **1998**, *188*, 41–48; (d) G.K. Andrews, *Biometals*, **2001**, *14*, 223–237; (e) J.J.R. Frausto da Silva, R.J.P. Williams in *The Biological Chemistry of the Elements*, Oxford University Press, New York, **2001**, pp. 315–335; (f) Z.H. Dai, X.D. Xu, J.W. Canary, *Chem. Commun.* **2002**, 1414–1415; (g) Z.K. Wu, Y.F. Zhang, J.S. Ma, G.Q. Yang, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3140–3142; (h) M. Dhanasekaran, S. Negi, Y. Sugiura, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 45–52; (i) A.C. Miu, O. Benga, P.A. Adlard, A.I. Bush, *J. Alzheimer's Dis.* **2006**, *10*, 145–163; (j) S.F. Sousa, P.A. Fernandes, M.J. Ramos, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1378–1385; (k) D.D. Mott, M. Benveniste, R.J. Dingledine, *J. Neurosci.* **2008**, *28*, 1659–1671; (l) E.L. Que, D.W. Domaille, C.J. Chang, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 4328–4360.
- ³ (a) E.M. Nolan, S.J. Lippard, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8310–8317; (b) E.M. Nolan, S.C. Burdette, J.H. Hervey, S.A. Hilderbrand, S.J. Lippard, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2624–2635; (c) S. Aoki, D. Kagata, M. Shiro, K. Takeda, E. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13377–13390; (d) N.C. Lim, J.V. Schuster, M.C. Porto, M. A. Tanudra, L. Yao, H. C. Freake, C.

Brückner, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2018–2030; (e) R. Parkesh, T. C. Lee, T. Gunnlaugsson, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 310–317.

⁴ (a) K. Balamurugan, W. Schaffner, *Biochim. Biophys. Acta, Mol. Cell Res.* **2006**, *1763*, 737–746; (b) B.-E. Kim, T. Nevitt, D. J. Thiele, *Nat. Chem. Biol.* **2008**, *4*, 176–185.

⁵ W. Kaim, B. Schwederski in *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the chemistry of life an Introduction and Guide*, Wiley-Interscience, New York, **1991**.

⁶ (a) P. Grandjean, P. Weihe, R.F. White, F. Debes, *Environ. Res.* **1998**, *77*, 165. (b) T. Takeuchi, N. Morikawa, H. Matsumoto, Y. Shiraishi, *Acta Neuropathol.* **1962**, *2*, 40. (c) M. Harada, *Crit. Rev. Toxicol.* **1995**, *25*, 1.

⁷ S.P. Wu, K.J. Du, Y.M. Sung, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4363–4368.

⁸ (a) M. Taki, J.L. Welford, T.V. O'Halloran, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 712–713; (b) C.C. Woodroffe, A.C. Won, S.J. Lippard, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3112–3120; (c) A. Ajayaghosh, P. Carol, S. Sreejith, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14962–14963; (d) K. Kiyose, H. Kojima, Y. Urano, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6548–6549; (e) L. Zhang, S. Dong, L. Zhu, *Chem. Commun.* **2007**, 1891–1893; (f) S. Sumalekshmy, M.M. Henary, N. Siegel, P.V. Lawson, Y.G. Wu, K. Schmidt, J.L. Brédas, J.W. Perry, C.J. Fahrni, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11888–11889; (g) K. Komatsu, Y. Urano, H. Kojima, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13447–13454; (h) L. Xue, C. Liu, H. Jiang, *Chem. Commun.* **2009**, 1061; (i) X. Zhou, B. Yu, Y. Guo, X. Tang, H. Zhang, W. Liu, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4002–4007; (j) X. Lu, W. Zhu, Y. Xie, X. Li, Y. Gao, F. Li, H. Tian, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8355 – 8364; (k) Z. Xu, K.H. Baek, H.N. Kim, J. Cui, X. Qian, D.R. Spring, I. Shin, J. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 601–610; (l) K. Hanaoka, Y. Muramatsu, Y. Urano, T. Terai, T. Nagano, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 568 – 572.

9

¹⁰ (a) X.F. Guo, X.H. Qian, L.H. Jia, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2272; (b) J.V. Ros-Lis, M.D. Marcos, R. Martínez-Manez, K. Rurack, J. Soto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4405; (c) X.J. Zhu, S.T. Fu, W.K. Wong, J.P. Guo, W.Y. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3150; (d) A. Coskun, E.U. Akkaya, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14474. (e) E.M. Nolan, S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5910; (f) H. Yang, Z.G. Zhou, K.W. Huang, M.X. Yu, F.Y. Li, T. Yi, C.H. Huang, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4729; (g) J.H. Huang, Y.F. Xu, X.H. Qian, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2167; (h) H. Yang, J. Qian, L. Li, Z. Zhou, D. Li, H. Wu, S. Yang, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 1755; (i) D.M. Nguyen, A. Frazer, L. Rodriguez, K.D. Belfi, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 3472–3481; (j) M. Kumar, N. Kumar, V. Bhalla, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5170.

¹¹ (a) A. Kumar, S.S. Sun, A.J. Lees, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 922; (b) J. Otsuki, T. Akasaka, K. Araki, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 32; (c) M.H. Keefe, K.D. Benkenstein, J.T. Hupp, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *205*, 201; (d) V.W.W. Yam, K.K.W. Lo, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *184*, 157; (e) R.A. Kirgan, B.P. Sullivan, D.P. Rillema, *Top. Curr. Chem.*, **2007**, *281*, 45, (f) L.A. Mullice, S.J.A. Pope, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5908.

¹² (a) H.S. Nalwa, L.S. Rohwer, A.J. Heeger, Eds. *Handbook of Luminescence, Display Materials, and Devices*; American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, CA, **2003**; and references cited therein. (b) S.L. Zheng, J.P. Zhang, X.M. Chen, Z.L. Huang, Z.Y. Lin, W.T. Wong, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3888; (c) Y.P. Tong, S.L. Zheng, X.M. Chen, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4270.

- ¹³ a) J.W.L. Martin, J.H. Johnston, N.F. Curtis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 68-76; (b) A. Escuer, R. Vicente, J. Ribas, *Polyhedron*, **1992**, *11*, 453-456.
- ¹⁴ (a) M.D. Santana, G. García, J. Pérez, E. Molins, G. López, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5701-5703; (b) J. Pérez, L. García, A.G. Orpen, M.D. Santana, P. Saez, G. García, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 726-731; (c) M.D. Santana, G. García, A.A. Lozano, G. López, J. Tudela, J. Pérez, L. García, L. Lezama, T. Rojo, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1738-1746; (d) M.D. Santana, G. García, M. Julve, F. Lloret, J. Pérez, M. Liu, F. Sanz, J. Cano, G. López, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2132-2140; (e) M.D. Santana, A.A. Lozano, G. García, G. López, J. Pérez, *Dalton Trans.* **2005**, 104-109; (f) J. Ruiz, M.D. Santana, A. Lozano, C. Vicente, G. García, G. López, J. Pérez, L. García, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3049-3056.
- ¹⁵ (a) R.H. Holm, C.J. Hawkins in *NMR of Paramagnetic Molecules: Principles and Applications*, eds. G.N. La Mar, W. Horrocks, Jr., R.H. Holm, Academic Press, New York, **1973**, p. 243-332; (b) A. Dei, M. Wicholas, *Inorg. Chim. Acta.* **1989**, *166*, 151-154; (c) I. Bertini, C. Luchinat in *NMR of Paramagnetic Molecules in Biological Systems*, Benjamin & Cummings, Menlo Park, CA, **1986**.
- ¹⁶ A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J.V. Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349-1356.
- ¹⁷ A.A. Lozano, M. Sáez, J. Pérez, L. García, L. Lezama, T. Rojo, G. López, G. García, M.D. Santana, *Dalton Trans.* **2006**, 3906-3911.
- ¹⁸ M.M. Henary, C.J. Fahrni, *J. Phys. Chem.* **2002**, *106*, 5210-5220.
- ¹⁹ A.B.P. Lever, *Inorganic electronic spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, **1984**, p. 513-520.
- ²⁰ I. Claustro, G. Abate, E. Sánchez, J.H. Acquaye, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *342*, 29-36.
- ²¹ (a) S.L. Zheng, J.P. Zhang, X.M. Chen, Z.L. Huang, Z.Y. Lin, W.T. Wong, *Chem.-Eur. J.* **2003**, *9*, 3888; (b) S.L. Zheng, J.H. Yang, X.L. Yu, X.M. Chen, W.T. Wong, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 830.
- ²² N.J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, Sausalito, CA, **1991**.

5. Mono- and dicarboxylate complexes. Study of optical and magnetic properties

5.1. Introduction

Design and synthesis of transition metal complexes with carboxylate ligands are very important in coordination chemistry, due to these complexes have many applications in synthesis of molecular magnets, catalysis, supramolecular chemistry and biological systems.¹

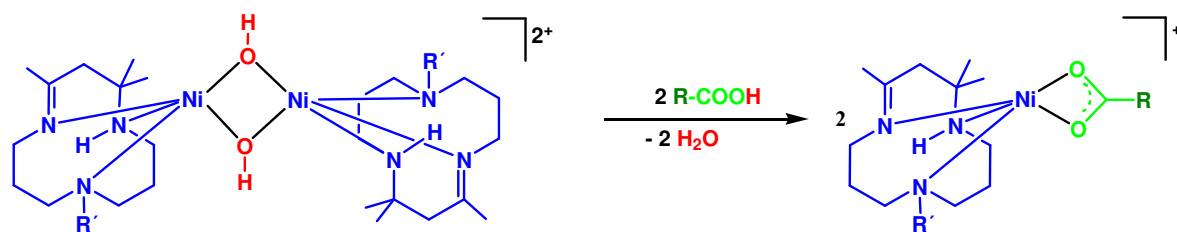
The carboxylate anion can adopt different bonding modes, acting as monodentate ligand, asymmetric chelate or symmetric and bridging as mono- or bidentate ligand.² In addition, it is noteworthy that the hydrogen bonds play an important role in bioinorganic chemistry and crystal engineering, because of their influence in molecular organization.³ In general, carboxylate complexes of 3d elements, including several derivatives of Ni (II) are very important in biochemistry.

5.2. Results and Discussion of Monocarboxylate Complexes

5.2.1. Synthesis and Characterization

The complexes under investigation $[\text{Ni}(\text{mcN}_3)(\text{OOC-R})](\text{PF}_6)$ (**33-40**) were synthesized by acid-basic reaction between $[\text{Ni}(\text{mcN}_3)(\mu\text{-OH})]_2(\text{PF}_6)_2$ ⁴ and the corresponding monocarboxylic acid in acetone at room temperature, as depicted in scheme 4.

Compounds **33-40** were characterised by IR and ¹H NMR spectroscopies, absorption and luminescent measurements. The ¹H NMR spectra of complexes **33-40** exhibit sharp isotropically shifted signals from 309 ppm (down field) to -37 ppm (up field), in acetone or acetonitrile solution. The spectra show the resonance line pattern observed for the N₃-mc ligands that was assigned on the basis of previous studies of nickel macrocyclic complexes.⁵ The isotropically shifted ¹H NMR signals observed for the methyl groups (2-Me, 4-Me(a, b) and 9-Me-N) can be initially assigned by inspection of their peak areas.



Complex		R(COOH)
R' = H	R' = Me	
33	37	4-aminosalicylic acid
34	38	5-aminosalicylic acid
35	39	2-pyrazinecarboxylic acid
36	40	4-pyrazolecarboxylic acid

Scheme 4. Preparation of complexes **33-40**.

The assignment of resonances from alkyl or aryl carboxylate ligand of complexes **33-40** was performed based on the relative intensity of the signals, assuming that these resonances must be less displaced from their diamagnetic positions than those of the protons of macrocycles, since substituents are furthest from the paramagnetic center.

IR spectra show bands in the region $1585\text{--}1530\text{ cm}^{-1}$, corresponding to the stretching vibration of carbonyl group $\nu(\text{C}=\text{O})$. In addition, **33**, **34**, **37** and **38** show the band associated with stretching vibration $\nu(\text{OH})$ at 3605 cm^{-1} , as well as the stretching vibration $\nu(\text{NH}_2)$ of aminosalicylate ligands and deformation vibration δ of amino group (NH_2) about 1620 cm^{-1} , which is overlapped with the vibration $\nu(\text{C}=\text{N})$ from macrocycle.

5.2.2. Crystal Structures

Crystal structures of the cations of complexes **37**, **38** and **40** are shown in figures 27-29 and selected bond lengths and bond angles in table 5.5, page 157. The coordination geometry around the nickel atom is slightly distorted square pyramidal for the three complexes; this can be ascertained by the Addison's τ parameter,⁶ which shows a value of 0.016, 0.126 y 0.123 for complexes **37**, **38** and **40**, respectively. The three nitrogen atoms of the macrocyclic ligand constitute a trigonal face of the pyramid. The O1 and O2 atoms from

the carboxylate and two nitrogens (N1 and N2) of the macrocycle form the basal plane. The nickel ion lies above this plane and is displaced 0.321(1) (**37**), 0.365(2) (**38**) and 0.326(2) (**40**) toward the N(3) nitrogen, which constitutes the axial donor. The Ni–N distances (2.047–1.978 Å) lie within the range reported in complexes containing the {Ni(N₃-mc)} moiety.⁷

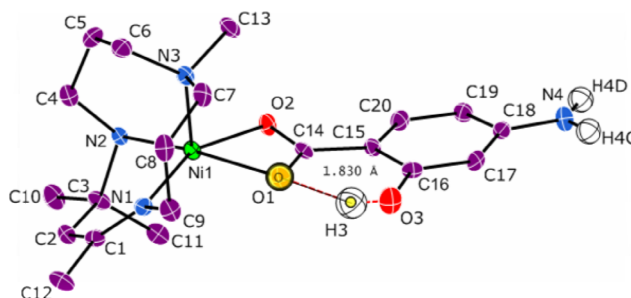


Figure 27. Thermal ellipsoid view of the cation of complex **37** (ellipsoids at 50% probability level) with atom-labeling scheme.

In these complexes, different supramolecular interactions by hydrogen bonding play a very important role in construction of three-dimensional topologies. In **37**, an intramolecular interaction by hydrogen bond between H3 from alcohol group and the carboxylate oxygen O1 is observed, being the two atoms at 2.573(4) Å. Moreover, H4D from amino group of 4-aminosalicylate form intermolecular hydrogen bridges with O2 from carboxylate group, resulting in two-dimensional zigzag chains. This is a weak interaction, being the atoms at 3.118(4) Å (see table 5.6, page 159).

In **38** there is also an intramolecular interaction by hydrogen bond between H3 and O1, but weaker than in **37**, H3 and O1 atoms are located at 2.604(3) Å. The molecules of complex **38** form dimers through intermolecular interactions by hydrogen bonds between H4C from amino group of 5-aminosalicylate and O2 from carboxylate. The distance between these two atoms is 3.385 (5) Å, larger than the intermolecular bonds of the molecules of complex **37**.

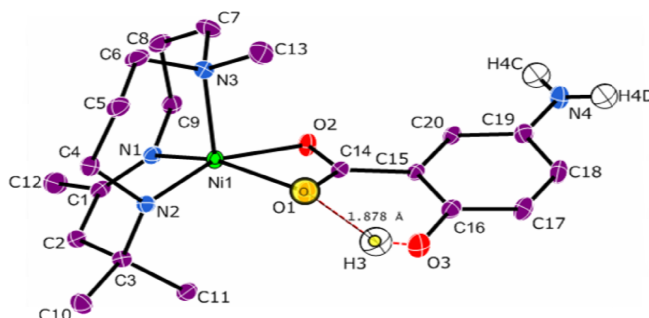


Figure 28. Thermal ellipsoid view of the cation of complex **38** (ellipsoids at 50% probability level) with atom-labeling scheme.

In **40** intramolecular interactions do not exist. However, intermolecular hydrogen bond between H30 from pyrazole and O1 from carboxylate is observed, as well as between N2-H2 from macrocycle and N5 from pyrazole. Atoms H30...O1 and H2...N5 are at 2.841(6) and 2.988(6) Å, respectively, which are lower than those observed in aminosalicylate derivatives (**37** and **38**). Therefore, we can conclude that intermolecular interactions are stronger in **40** than in previous complexes.

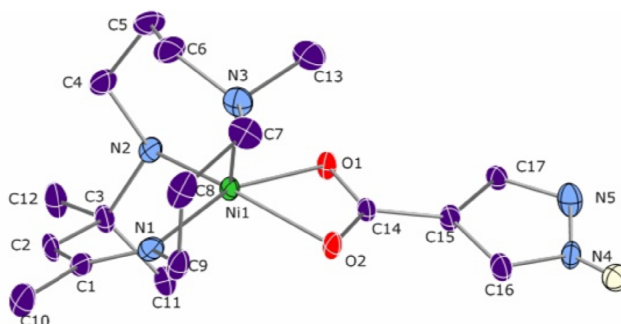


Figure 29. Thermal ellipsoid view of the cation of complex **40** (ellipsoids at 50% probability level) with atom-labeling scheme.

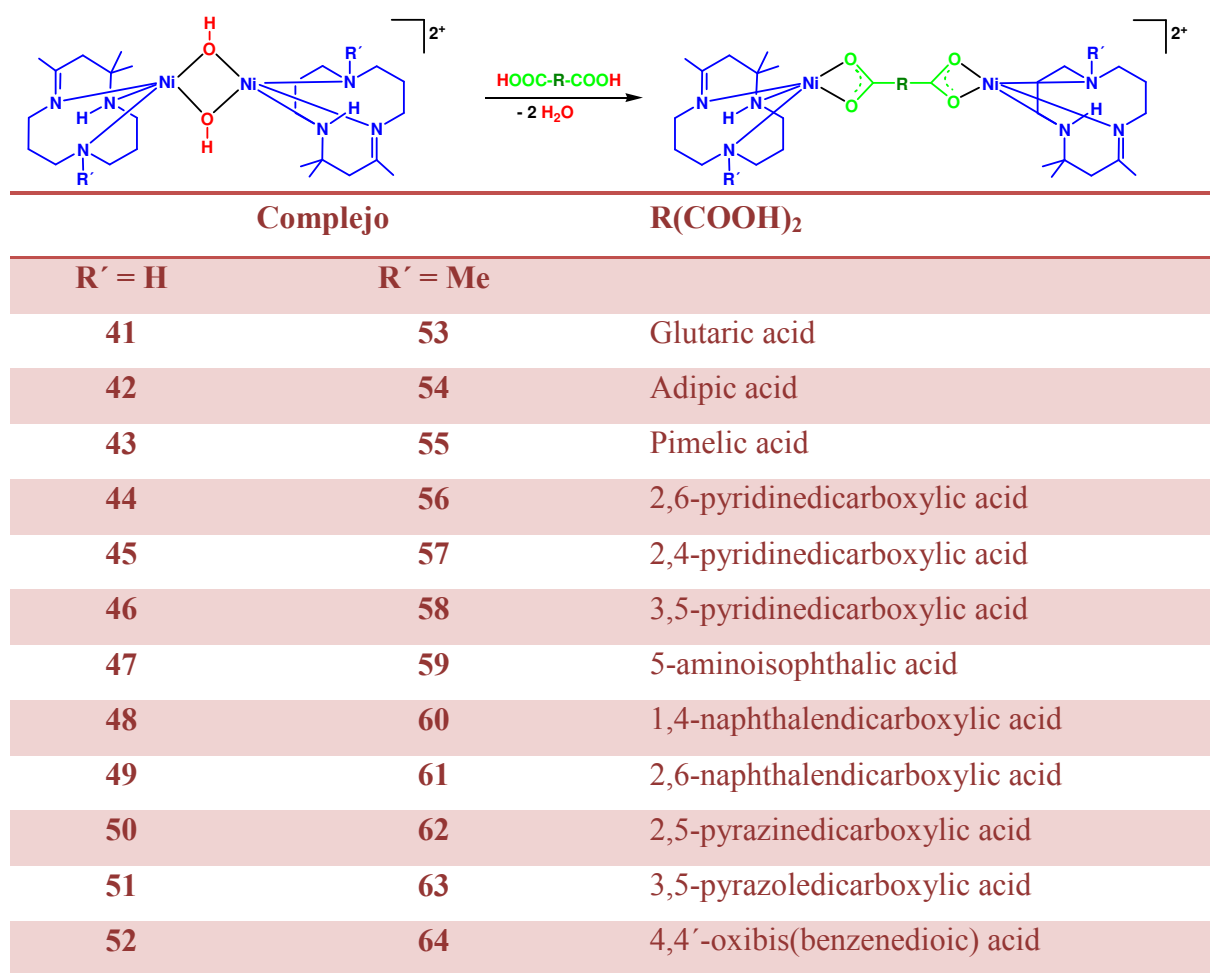
4.2.3. Absorption spectra

To determine photophysical properties of these compounds we have recorded absorption spectra in UV-Vis dilute acetone solutions at room temperature. Absorption spectra of complexes **33-40** are similar and show two d-d transitions with absorption maxima (λ_{max}) in the regions around 330-380 and 600-640 nm (table 5.7, page 161), which can be assigned to transitions $^3B_1(F) \rightarrow ^3E(F)$ and $^3B_1(F) \rightarrow ^3A_2, ^3E(P)$, respectively. λ_{max} and molar absorptivity values are in agreement with a pentacoordinated environment around nickel (II).^{5,8}

5.3. Results and Discussion of Dicarboxylate Complexes

5.3.1. Synthesis and Characterization

From the same reaction scheme used for the synthesis of dicarboxylate complexes, when the hydroxocomplexes of nickel(II) $[(\text{mcN}_3)\text{Ni}(\mu\text{-OH})]_2(\text{PF}_6)_2$ react with alkyl or aryl dicarboxylic acids in the molar ratio 1:1 in acetone at room temperature, deprotonation of these acids occurs generating the corresponding dicarboxylate anions, which give rise to new dinuclear complexes, as well as the subsequent formation of two molecules of water, as depicted in scheme 5.



Scheme 5. Preparation of complexes **41-64**.

Compounds **41-64** were characterised by IR and ^1H NMR spectroscopies, absorption, luminescent and magnetic measurements. ^1H NMR spectroscopy has been shown to be a powerful tool for the characterisation of five-coordinated nickel(II)

complexes.^{5,8} ^1H -NMR spectra show the resonance line pattern observed for the $\text{Me}_3\text{-mcN}_3$ ligand that has been assigned on the basis of previous studies of nickel N_3 -macrocycle complexes.^{5,8} The isotropically shifted ^1H NMR signals observed for the methyl groups (2-Me, 4-Me(a, b) and 9-Me-N) can be initially assigned by inspection of their peak areas (table 5.10, page 171).

The assignment of resonances from alkyl or aryl dicarboxylate ligand of complexes **41-64** (table 5.11, page 172) was performed based on the relative intensity of the signals, assuming that these resonances must be less displaced from their diamagnetic positions than those of the protons of macrocycles, since substituents are further from the paramagnetic center.

IR spectra of dicarboxylate complexes show signals from macrocycles ($\text{Me}_3\text{-mcN}_3$) and ($\text{Me}_4\text{-mcN}_3$) as well as the corresponding hexafluorophosphate anion. IR spectra also show the presence of dicarboxylate ligands, as seen in these bands in the region $1600\text{-}1520\text{ cm}^{-1}$ corresponding to the stretching vibration of carbonyl group $\nu(\text{C=O})$, see table 5.9, page 168.

5.3.2. Crystal Structures

To confirm the structural identities of the described dicarboxylate nickel(II) complexes, we tried to grow single crystals from ether diffusion into saturated acetone solutions. Although all complexes could be crystallised by this method, single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained only for **41**, **49**, **54**, **55** and **58**. Structural views of these complexes are shown in figures 30 and 31. Key bond lengths and angles for all five complexes are shown in tables 5.12 and 5.14, pages 176 and 183, respectively.

Although the five structures containing aliphatic and aryl dicarboxylates have different space groups, coordination geometry around the nickel atom is square pyramidal in all cases, slightly distorted in **41**, **49**, **55** and **58** and almost perfect in **54**, where the values of Addison's parameter τ are 0.040 (Ni1) and 0.020 (Ni2) for **41**, 0.138 for **49**, 0.000 for **54**, 0.024 for **55**, and 0.064 (Ni1) and 0.069 (Ni2) for **58**.

In complex **41**, O1 and O2 atoms from carboxylate group and N1 and N2 atoms from macrocycle- N_3 form the basal plane in Ni1, while the apical position is occupied by

N3 atom from macrocycle. Ni1 atom lies 0.328 (3) Å above this plane. Likewise, the basal plane in Ni2 is formed by O3, O4, N4 and N5 atoms, being N6 atom in the apical position. Ni2 lies 0.309 (3) Å above the basal plane. In **54** and **55**, O1 and O2 atoms from carboxylate and two nitrogens (N1 and N2) from macrocycle form the basal plane. The nickel ion lies above this plane and is displaced 0.358(1) (**54**) and 0.394(2) (**55**) toward the N(3) nitrogen, which constitutes the axial donor. The Ni–N distances (2.047–1.978 Å) lie within the range reported in complexes containing {Ni(N₃-mc)} moiety.⁸ Intermolecular hydrogen bonds interactions giving rise to different supramolecular structures are observed in **41**, **54**, **55** and **58** (see table 5.13, page 181).

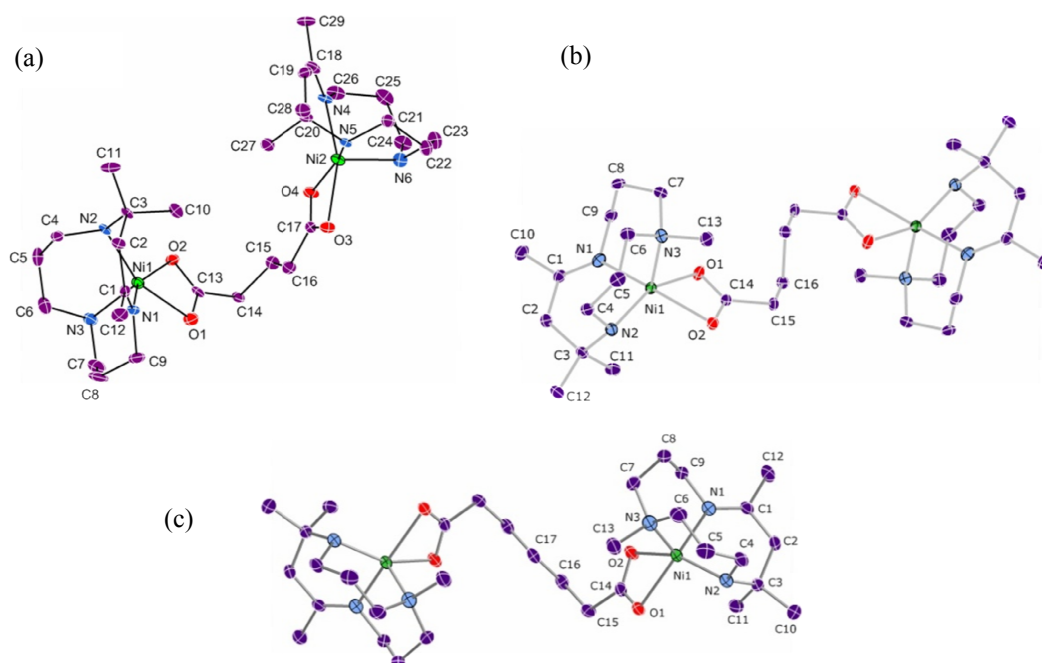


Figure 30. Thermal ellipsoid view of the cation of complexes **41** (a), **54** (b) and **55** (c) (ellipsoids at 50% probability level) with atom-labeling scheme. Symmetry transformations used to generate equivalent atoms in **54**: $-x, -y, -z + 1$; **55**: $-x + 1, y, -z + 3/2$.

Complex **49** shows symmetry, therefore we only have to define one of the basal planes. This plane is formed by O1 and O2 from carboxylate group and N1 and N2 from macrocycle-N₃, while the apical position is occupied by the N3 atom from macrocycle. Ni atom lies 0.282(1) Å above the plane formed by the ligands donor atoms.

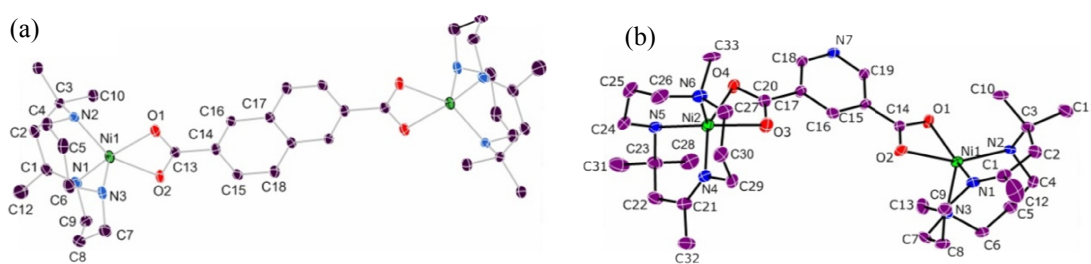


Figure 31. Thermal ellipsoid view of the cation of complexes **49** (a) and **58** (b) (ellipsoids at 50% probability level) with atom-labeling scheme. Symmetry transformations used to generate equivalent atoms in **49**: $-x, -y, -z$.

In complex **58** there is no symmetry, so we have to define the basal planes around the two nickel atoms. Ni1 basal plane is the same as in the previous complex, where Ni1 atom lies 0.261(3) Å above this plane. Ni2 basal plane is formed by O3, O4, N4 and N5, being N6 atom in the apical position. The Ni2 atom is located at 0.391(2) Å above the basal plane formed by these atoms.

5.3.3. Absorption Spectra

The UV visible-absorption spectra in acetone solutions at room temperature have been recorded for all complexes, (Table 5.15, page 186).

Absorption spectra of complexes **41-64** are similar to those of monocarboxylate complexes and show two d-d transitions with absorption maxima (λ_{max}) in the regions around 330-380 and 600-640 nm. As well λ_{max} values and molar absorptivities are consistent with a pentacoordinated environment around nickel(II).⁵⁸

5.3.4. Emission Spectra. Ion Sensing Properties

The study of luminescent properties for all mono- and dicarboxylate nickel complexes has been completed, obtaining satisfactory results only for **33**, **34**, **37**, **38**, **47** and **59**. All complexes show an intense luminescent emission in the blue region in acetonitrile solutions at room temperature (see table 5.17, page 187).

As well as we did in *Chapter IV* with benzazolate complexes, we study luminescent properties of these complexes in presence of different M^+ and M^{2+} cations of biological and/or environmental interest, in order to investigate if these carboxylate complexes could be used as luminescent sensors for detecting one or more of these M^+ and M^{2+} cations (see figure 5.32, page 191).

The results of this study show that complexes **33** and **37** are more sensitive for the detection of Mg^{2+} and K^+ . The latter produces inhibition of fluorescence emission at ~ 450 nm and increase of signal intensity at ~ 370 nm. Complexes **34** and **38** are better to detect Zn^{2+} and Cd^{2+} , since we observe an increase in the intensity of the emission band in presence of Zn^{2+} and a decrease, reaching almost to inhibition, of the emission band in presence of Cd^{2+} . Finally, complexes **47** and **59** show a greater sensitivity in the detection of Na^+ , Ba^{2+} and Cu^{2+} . In the presence of Na^+ and Cu^{2+} inhibition of the fluorescent signal is observed, whereas in the presence of Ba^{2+} a pronounced shift of the emission band to lower energy area occurs.

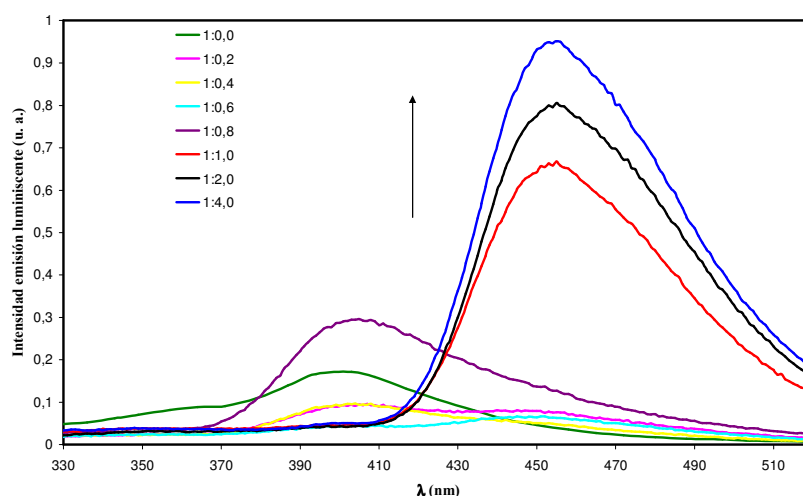


Figure 32. Luminescent intensity of complex **59** in the presence of different Ba^{2+} concentrations at room temperature.

5.3.5. Magnetic Properties

Magnetic properties of complexes **41**, **47**, **54** and **55** have been determined. We have chosen three aliphatic compounds (**41**, **54** and **55**) with different number of C atoms in the bridge to study the influence of the length of the bridge over the magnetic interactions, and a compound with aromatic groups (**47**) to see the effect of resonance. We have studied the thermal evolution of magnetic behavior of all samples in the range 5-300 K. Nevertheless,

in the curves shown in this chapter are only plotted the data below 100 K since behavior above this temperature is purely paramagnetic. In all cases, the shape of the curves is practically the same. In curves representing susceptibility versus temperature any detectable anomaly is not observed, so it will not be shown here.

As can be seen in the thermal dependence of the inverse magnetic susceptibility (figure 33), data can be fit satisfactorily to a Curie-Weiss law, $\chi_m = C_m / (T - \theta)$, for temperatures above 30 K. The values of the calculated Curie constants (C_m) are: 2.36, 2.28, 2.44, 2.49 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ and Weiss temperatures θ are: -1.6, -1.6, -1.7, -1.5 K, respectively. The values of calculated Curie constants are in good agreement with that expected for systems containing two paramagnetic ions Ni (II) per formula unit, with slightly higher values than expected for free ions as a result of a spin-orbit coupling with λ negative. Small θ values indicate that some, if any, magnetic interactions must be very weak and of antiferromagnetic nature.

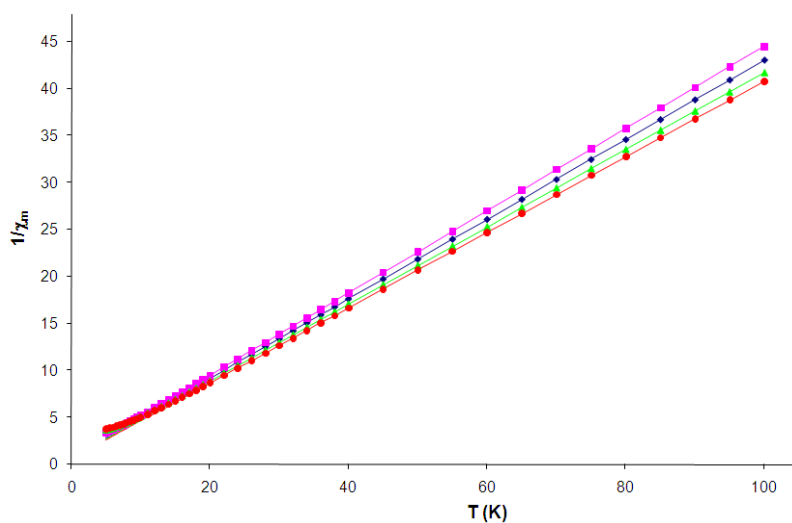


Figure 33. Thermal dependence of χ_m^{-1} for complexes **41** (blue), **47** (pink), **54** (green) and **55** (red). The solid lines corresponding to the χ_m^{-1} curves correspond to the expected Curie-Weiss behavior.

In all cases product $\chi_m T$ (proportional term to the effective magnetic moment, $\mu_{\text{eff}} = \text{SQR}(8\chi_m T)$) decreases with decreasing temperature until reduced to about 50% of its value at room temperature; this decrease mainly occurring below 20 K. Such behavior is consistent with small values of Weiss temperatures aforementioned.

An analytical expression describing the thermal dependence of magnetic susceptibility of a dimer $S=1$, as corresponds to Ni(II) ions, can be deduced using Van Vleck equation,⁹ only regarding the isotropic contribution to the exchange parameter (Heisenberg Hamiltonian) and the absence of magnetic anisotropy in individual ions (isotropic g value). Thus, considering a spin Hamiltonian: $H=-2JS_1S_2$ and taking into account the energies of the ground state and first excited states, together with their population which depends on the temperature and the magnetic coupling magnitude, we obtain the following expression to the magnetic molar susceptibility of a dimer $S=1$:

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

where $x=J/kT$, J is the intradimeric exchange parameter, N is Avogadro's number, β the Bohr magneton and k the Boltzmann constant.

Experimental data of magnetic susceptibility fitted by equation [1] allow us to determine the values for J/k and g factors for complexes **41**, **47**, **54** and **55**:

$$J/k = -0.95 \text{ cm}^{-1}; g = 2.18; R = 9.5 \cdot 10^{-5} \text{ (41)}$$

$$J/k = -0.84 \text{ cm}^{-1}; g = 2.14; R = 6.9 \cdot 10^{-5} \text{ (47)}$$

$$J/k = -1.09 \text{ cm}^{-1}; g = 2.23; R = 1.7 \cdot 10^{-4} \text{ (54)}$$

$$J/k = -1.21 \text{ cm}^{-1}; g = 2.26; R = 2.8 \cdot 10^{-4} \text{ (55)}$$

R is the correlation coefficient, and is defined by $R = \sum [\chi_m^{\text{exp}} - \chi_m^{\text{calc}}]^2 / \sum [\chi_m^{\text{exp}}]^2$.

As shown in figure 34, fits are not completely satisfactory, although they are useful to estimate an upper limit on the values of exchange constants.

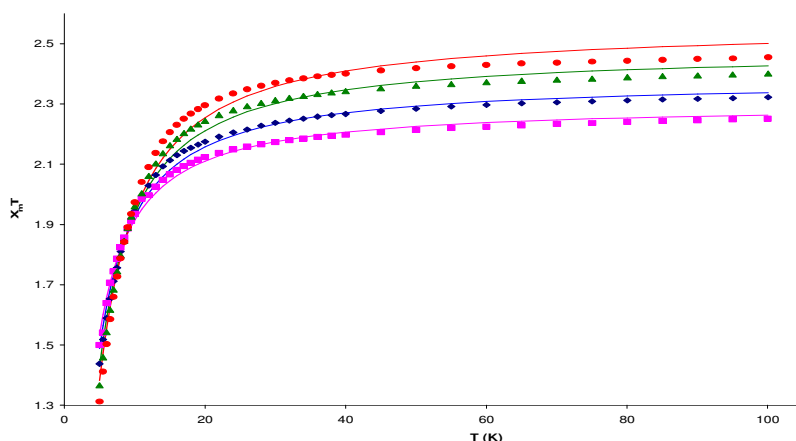


Figure 34. Thermal dependence of $\chi_m T$ for complexes **41** (blue), **47** (pink), **54** (green) and **55** (red). The solid lines correspond to $\chi_m T$ curves fitted by Van Vleck equation.

Equation [1] has been adjusted to consider the influence of interdimeric interactions (J') assessed by molecular field approximation. The resulting expression is:

$$\chi_m' = \frac{\chi_m}{1 - \frac{2z'J'\chi_m}{Ng^2\beta^2}} \quad [2]$$

being z' the number of nearest magnetic ions surrounding the considered ion. The use of this term improves the fits quality, as suggested by reduction of agree factors. However, the parameters obtained:

$$J/k = -1.24 \text{ cm}^{-1}; z'J'/k = +0.33 \text{ cm}^{-1}; g = 2.17; R = 6.5 \cdot 10^{-6} \quad (41)$$

$$J/k = -1.10 \text{ cm}^{-1}; z'J'/k = +0.28 \text{ cm}^{-1}; g = 2.20; R = 9.1 \cdot 10^{-6} \quad (47)$$

$$J/k = -1.44 \text{ cm}^{-1}; z'J'/k = +0.42 \text{ cm}^{-1}; g = 2.20; R = 3.6 \cdot 10^{-6} \quad (54)$$

$$J/k = -1.61 \text{ cm}^{-1}; z'J'/k = +0.57 \text{ cm}^{-1}; g = 2.23; R = 2.1 \cdot 10^{-6} \quad (55)$$

are not acceptable for several reasons:

- 1) In all cases, J' positive values are obtained (ferromagnetic interaction) very rare in this type of links.
- 2) There are no significant differences between the fits of systems with H bonds and those without, and J' magnitude should be sensitive to this situation.
- 3) Molecular field approximation is no longer valid when J' value is greater than 10% of J value.

Moreover, the observed magnetic behavior could not be due to the presence of magnetic interactions but to the magnetic anisotropy introduced by a zero-field splitting arising from spin-orbit coupling that breaks the ground state $^3A_{2g}$ degeneracy. This situation is quite common in non-Kramer ions, and particularly in systems $S=1$ like Ni (II) or V (III), for which D parameter values up to 20 cm^{-1} have been observed.

This hypothesis is supported by the fact that all these compounds are "EPR silent" in both X-band and Q-band in the temperature range 4-300 K. At high temperatures, and did not involve a Kramer ion, spin-lattice relaxation time is too short and, therefore, signals get wider to avoid their detection. At lower temperature achieved in a conventional EPR spectrometer (4 K), only diamagnetic ground state would be populated if D values are greater than 1 cm^{-1} and, thus, it is not usual to observe any signs in EPR spectra.

It is relatively easy to determine, from Van Vleck's equation, a mathematical expression that allows us to describe thermal dependence of the magnetic susceptibility of $S=1$ spin with magnetic anisotropy arising from the zero-field splitting and in the absence of exchange interactions.

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

where $x = D/kT$.

The best fit of the experimental curves to the above equation is obtained with parameters:

$$D/k = -10.84 \text{ cm}^{-1}; g = 2.14; R = 1.4 \cdot 10^{-4} \quad (41)$$

$$D/k = -9.73 \text{ cm}^{-1}; g = 2.10; R = 1.4 \cdot 10^{-4} \quad (47)$$

$$D/k = -11.95 \text{ cm}^{-1}; g = 2.18; R = 8.6 \cdot 10^{-5} \quad (54)$$

$$D/k = -12.79 \text{ cm}^{-1}; g = 2.21; R = 3.5 \cdot 10^{-5} \quad (55)$$

but, as shown in figure 35, it is not entirely satisfactory, although we use to set an upper limit to D parameter.

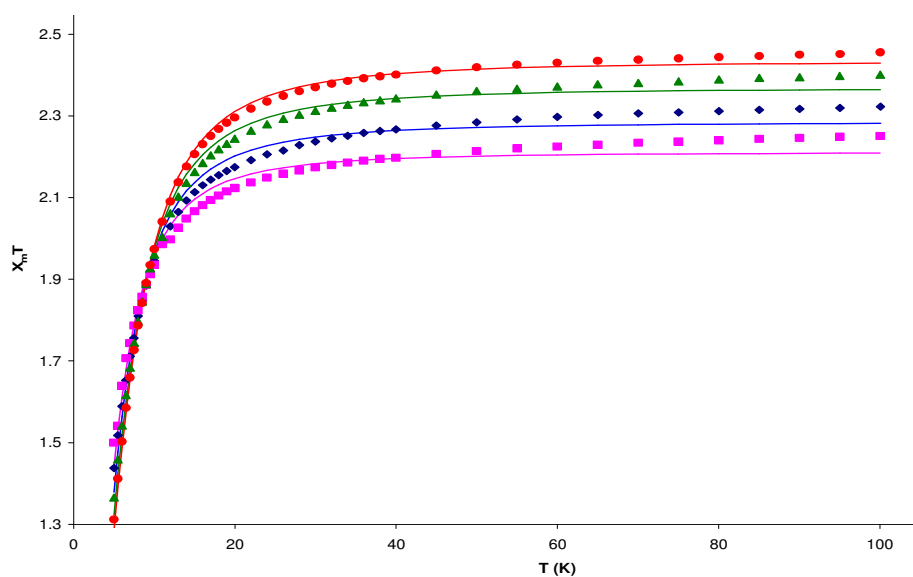


Figure 35. Thermal dependence of $\chi_m T$ for complexes **41** (blue), **47** (pink), **54** (green) and **55** (red). The solid lines correspond to $\chi_m T$ curves fitted by Van Vleck equation.

It is evident that the magnetic behavior observed corresponds to a sum of both effects, interactions and exchange splitting at zero field. Both effects were considered simultaneously by Ginsberg and colleagues, who deduced an analytical expression based on the following Hamiltonian:

$$\mathbf{H} = -2JS_1S_2 - D(S_1z_2 + S_2z_2) - g\beta H(S_1 + S_2) - z'J'S<S>$$

where the nickel(II) ion is assumed to be magnetically isotropic. J is the usual intradimeric exchange parameter and D is the zero-field splitting of the single ion ground state, with a positive value corresponding to the $M_s=0$ value lying below the $M_l=\pm 1$ doublet.

Initially, the mean field correction term to the Hamiltonian was also included to consider the possible interdimer contacts, parameterized by $z'J'$. However, as the introduction of reasonable $z'J'$ values does not improve the quality of the fits this term was finally set to zero to avoid an excessive number of adjustable parameters. The best-fit parameters obtained by minimizing the reliability R factor are:

$$J/k = -0.56 \text{ cm}^{-1}; D/k = -7.44 \text{ cm}^{-1}; g = 2.17; R = 4.8 \cdot 10^{-6} \text{ (41)}$$

$$J/k = -0.52 \text{ cm}^{-1}; D/k = -6.39 \text{ cm}^{-1}; g = 2.13; R = 9.4 \cdot 10^{-6} \text{ (47)}$$

$$J/k = -0.49 \text{ cm}^{-1}; D/k = -9.38 \text{ cm}^{-1}; g = 2.20; R = 3.4 \cdot 10^{-6} \text{ (54)}$$

$$J/k = -0.33 \text{ cm}^{-1}; D/k = -11.19 \text{ cm}^{-1}; g = 2.22; R = 2.2 \cdot 10^{-6} \text{ (55)}$$

As shown in figure 36, the calculated curves reproduce very well the magnetic data in the whole temperature range investigated.

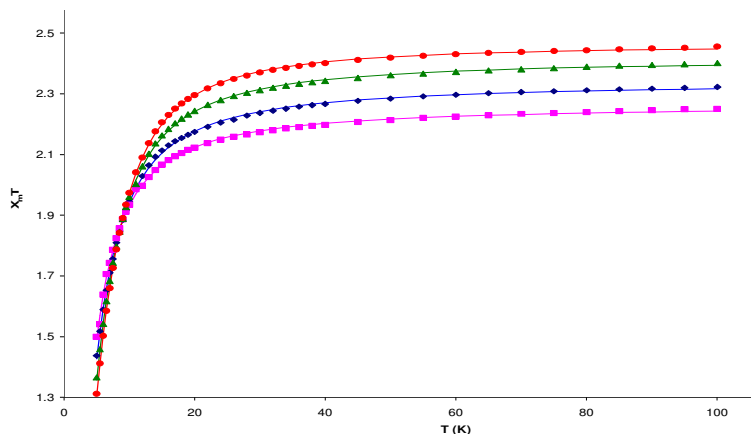


Figure 36. Thermal dependence of $\chi_m T$ for complexes **41** (blue), **47** (pink), **54** (green) and **55** (red). The solid lines correspond to $\chi_m T$ curves fitted by Ginsberg equation.

The g values obtained from fitting are in good agreement with those from Curie constants. The calculated J parameters are extremely low and negative, as expected due to the large exchange pathways via phosphate groups. But, according to the above results, it appears that the magnetic behaviour of these pentacoordinate Ni(II) dimers is dominated by the magnetic anisotropy of the single ions instead of the exchange interactions. The calculated D values are relatively large, and its effect on the magnetic susceptibility curves is more pronounced than the one due to the isotropic intradimeric exchange

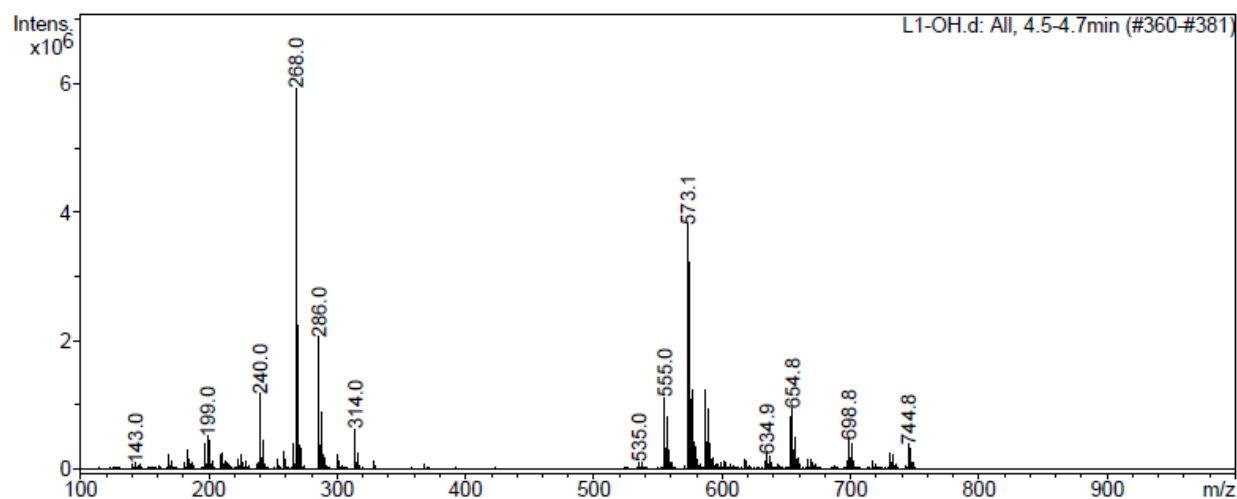
A positive value of the single-ion zero-field splitting implies depopulation to a diamagnetic ground state and, consequently, the decreases of the magnetic effective moment at low temperatures. The same effect is derived from the negative molecular field correction used to account for the isotropic exchange interaction with nearest neighbours ($z'J'$). Evidently, these two effects interfere. However, several authors have pointed out that even the D and $z'J'$ values estimated using the Ginsberg equation are strongly correlated between them, they do not, significantly, affect the J parameters. However, we must recognize that the powder susceptibility curves do not have enough resolution to provide a unique and undoubted solution for the fit. Other sets of parameters with slightly lower values of J and higher values of D (with the J_{\max} and D_{\max} limits) can also give rise to acceptable agreements between experimental and calculated data. To determine unambiguously J and D values, EPR measures and/or magnetization in strong fields would be necessary.¹⁰ Nevertheless, we can compare J and D data obtained with those reported in the literature for other dinuclear pentacoordinated Ni(II) systems.

Regarding magnetic exchange interactions, its magnitude can be deduced depending in these compounds mainly on the Ni-Ni distance, i.e. the bridge length, being remarkable the little effect of electron delocalization on the aromatic bridge of compound **47**. In any case, observation of small and negative J values for these systems agree with Goodenough rules.¹¹ Zero field splitting parameter values are similar to others found in pentacoordinated Ni(II) systems.¹²

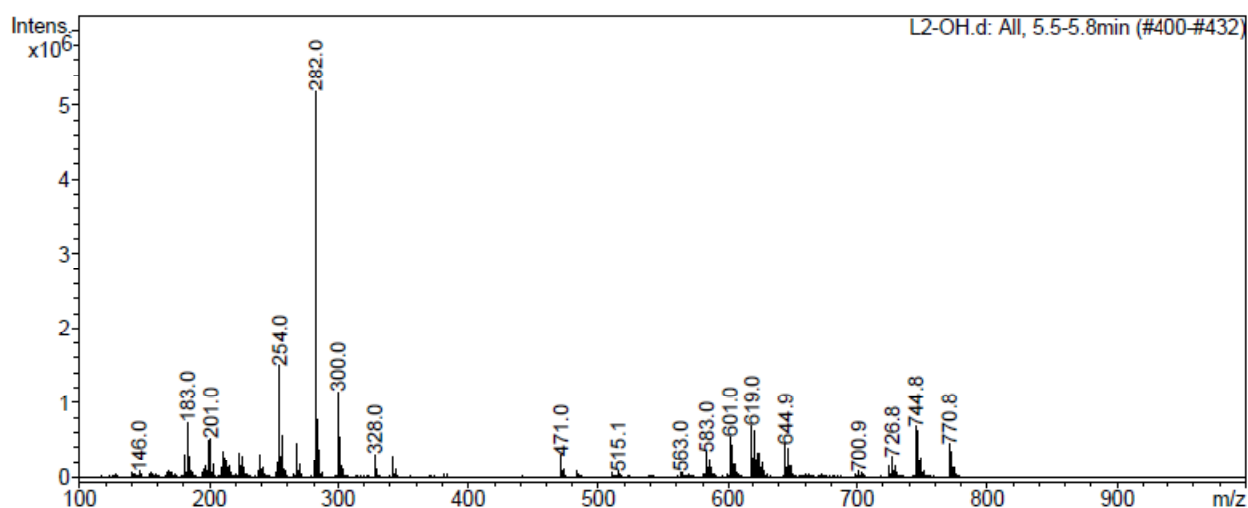
References

- ¹ (a) R.L. Rardin, W.B. Tolman, S.J. Lippard, *New. J. Chem.*, **1991**, *15*, 417. (b) R.H. Holm, P. Kennepohl, E.I. Solomon, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 2239.
- ² R.L. Rardin, A. Bino, P. Poganiuch, W.B. Tolman, S. Liu, S.J. Lippard, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, **1990**, *129*, 812.
- ³ D.H. Busch, N.A. Stephenson, *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, *100*, 19.
- ⁴ (a) J.W.L. Martin, J.H. Johnston, N.F. Curtis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 68-76; (b) A. Escuer, R. Vicente, J. Ribas, *Polyhedron*, **1992**, *11*, 453-456.
- ⁵ (a) M.D. Santana, G. García, J. Pérez, E. Molins, G. López, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5701-5703; (b) J. Pérez, L. García, A.G. Orpen, M.D. Santana, P. Saez, G. García, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 726-731; (c) M.D. Santana, G. García, A.A. Lozano, G. López, J. Tudela, J. Pérez, L. García, L. Lezama, T. Rojo, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1738-1746; (d) M.D. Santana, G. García, M. Julve, F. Lloret, J. Pérez, M. Liu, F. Sanz, J. Cano, G. López, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2132-2140; (e) M.D. Santana, A.A. Lozano, G. García, G. López, J. Pérez, *Dalton Trans.* **2005**, 104-109; (f) J. Ruiz, M.D. Santana, A. Lozano, C. Vicente, G. García, G. López, J. Pérez, L. García, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3049-3056.
- ⁶ A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J.V. Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349-1356.
- ⁷ A.A. Lozano, M. Sáez, J. Pérez, L. García, L. Lezama, T. Rojo, G. López, G. García, M.D. Santana, *Dalton Trans.* **2006**, 3906-3911.
- ⁸ A.A. Lozano, M. Sáez, J. Pérez, L. García, L. Lezama, T. Rojo, G. López, G. García, M.D. Santana, *Dalton Trans.* **2006**, 3906-3911.
- ⁹ (a) J.H. van Vleck, *The Theory Electric and Magnetic Susceptibilities*, **1932**, Oxford University Press, Oxford. (b) F.E. Mabbs, D.J. Machin, *Magnetism and Transition Metal Complexes*, **1973**, Chapman and Hall, Londres.
- ¹⁰ (a) J.N. Rebilly, G. Charron, E. Riviere, R. Guillot, A.L. Barra, M.D. Serrano, J. van Slageren, T. Mallah, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1169-1177. (b) P.J. Desrochers, J. Telser, S.A. Zvyagin, A. Ozarowski, J. Krzystek, D.A. Vicic, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8930-8941. (c) R. Herchel, R. Boca, J. Krzystek, A. Ozarowski, M. Duran, J. van Slageren, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10306-10307.
- ¹¹ J.B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*. **1963**, Interscience: New York.
- ¹² L. López-Banet, M.D. Santana, G. García, L. García, J. Pérez, T. Rojo, L. Lezama, J. P. Costes, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 437-443.

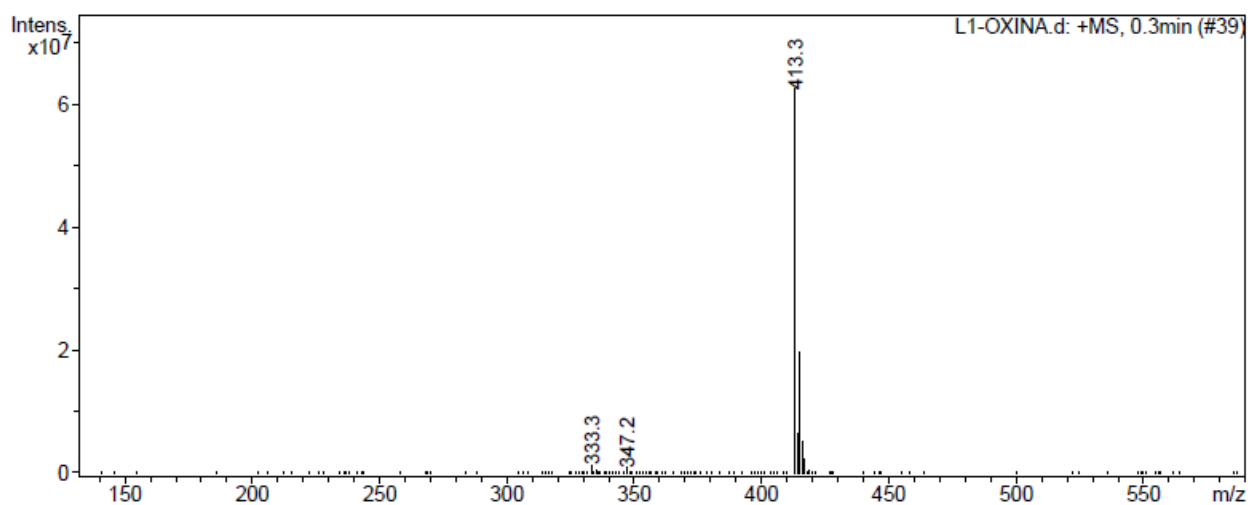
ANEXO A
Espectros de masas ESI



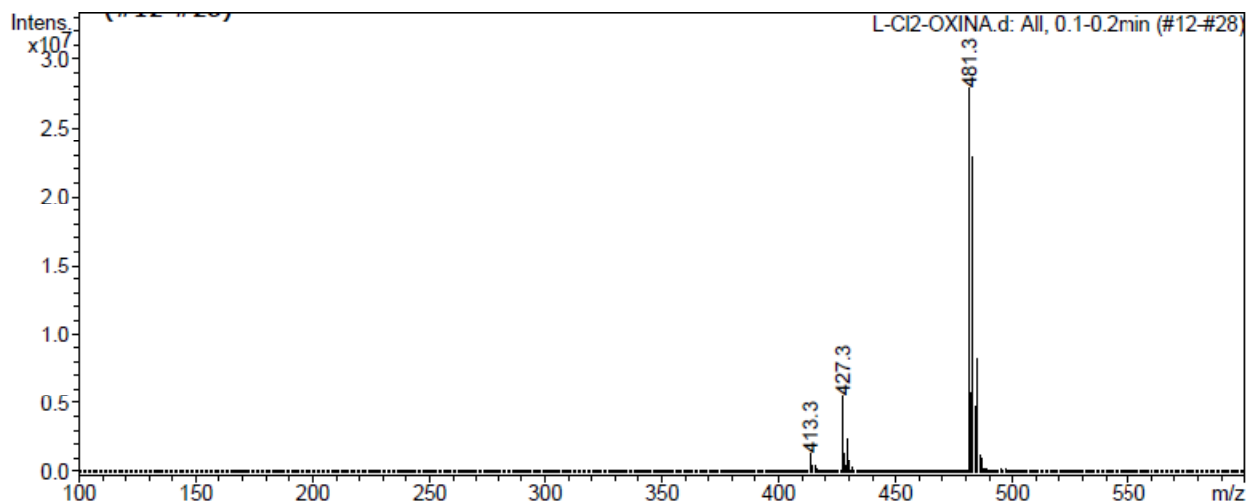
Espectro de masas ESI del complejo $[\text{Ni}_2(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)_2(\mu\text{-OH})_2](\text{PF}_6)_2$ 1.



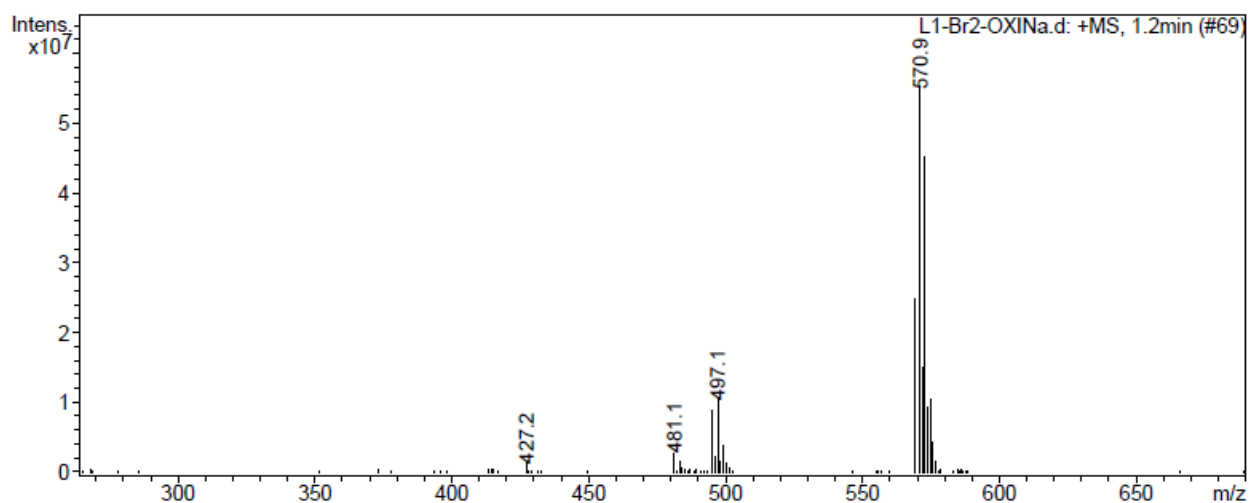
Espectro de masas ESI del complejo $[\text{Ni}_2(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)_2(\mu\text{-OH})_2](\text{PF}_6)_2$ 2.



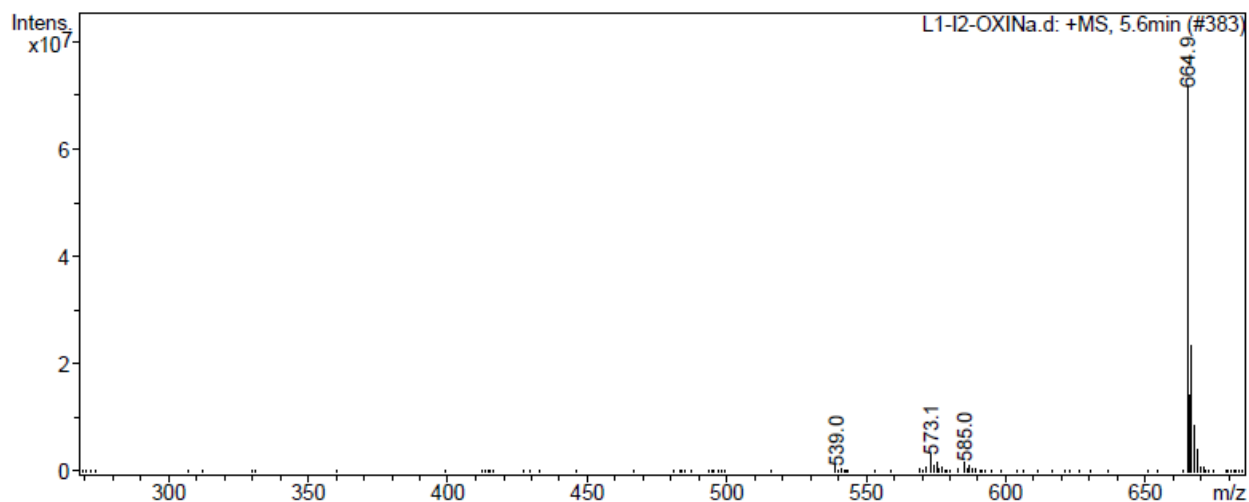
Espectro de masas ESI del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(8\text{-HQ})](\text{PF}_6)$ 3.



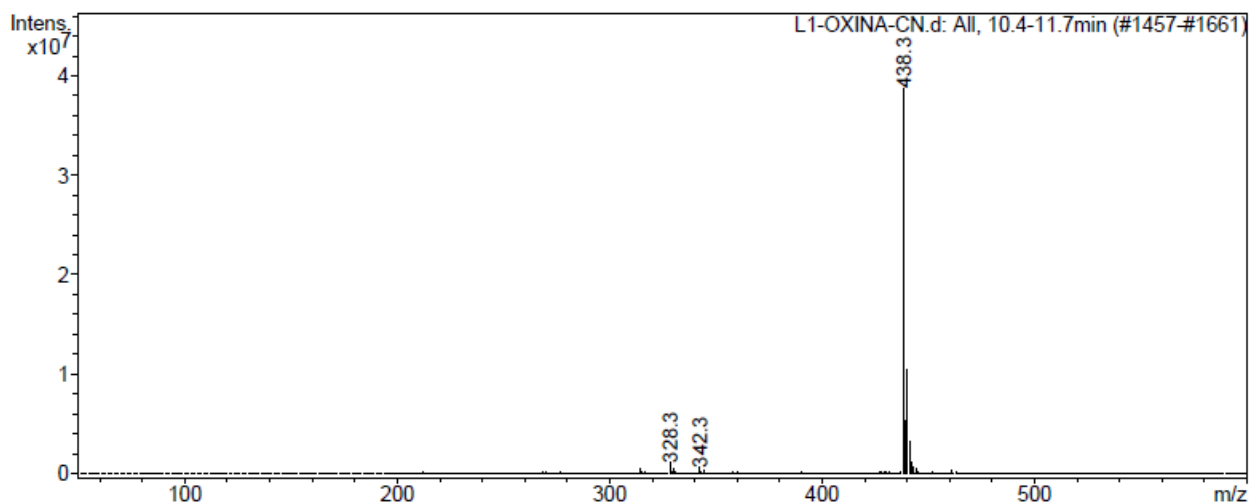
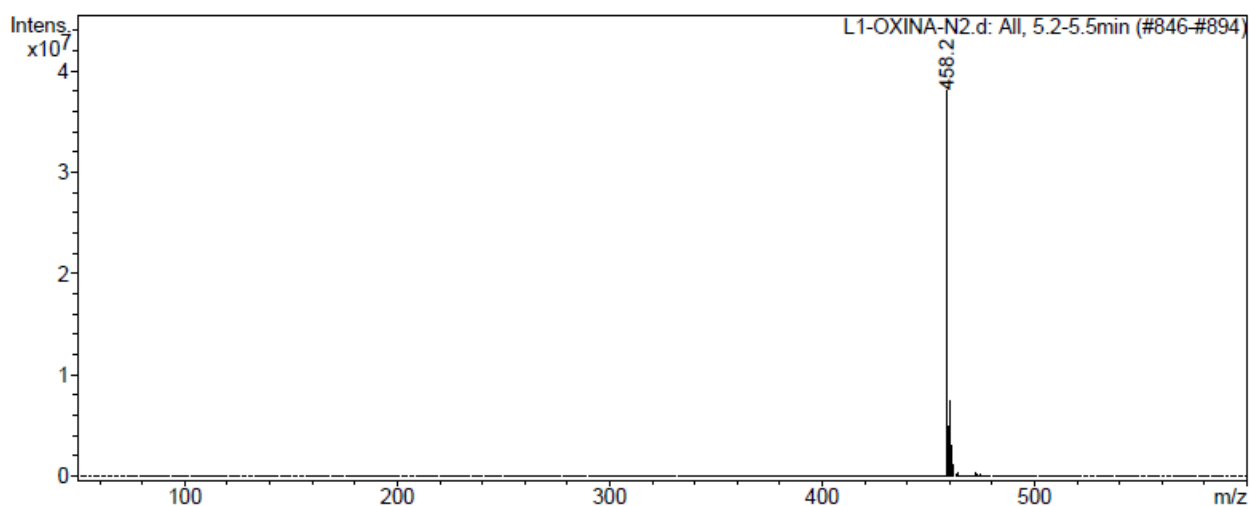
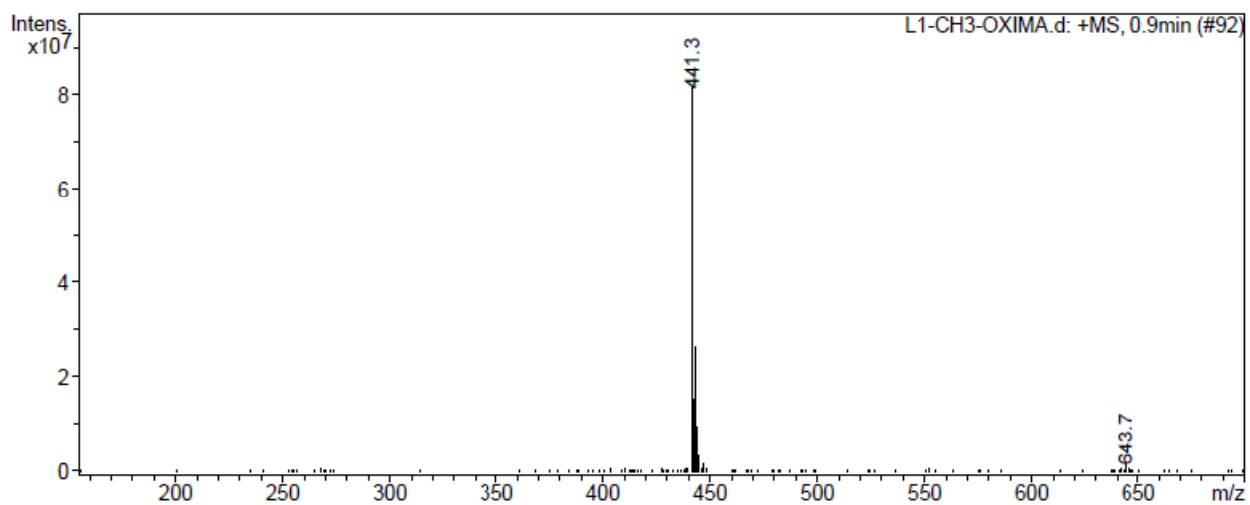
Espectro de masas ESI del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(5,7\text{-Cl}_2\text{-8-hq})](\text{PF}_6)$ 4.

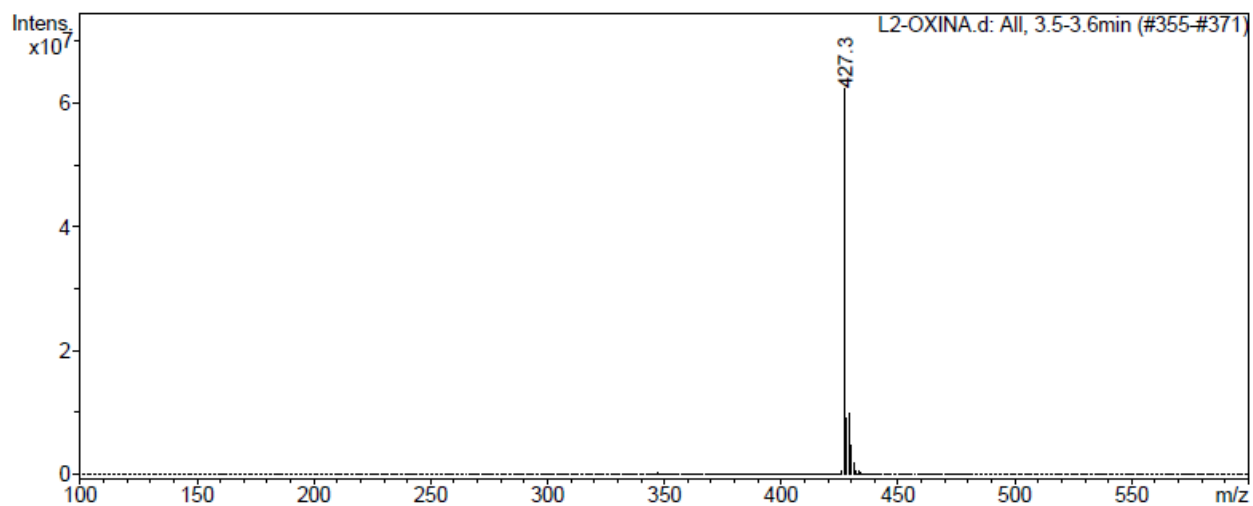


Espectro de masas ESI del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(5,7\text{-Br}_2\text{-8-hq})](\text{PF}_6)$ 5.

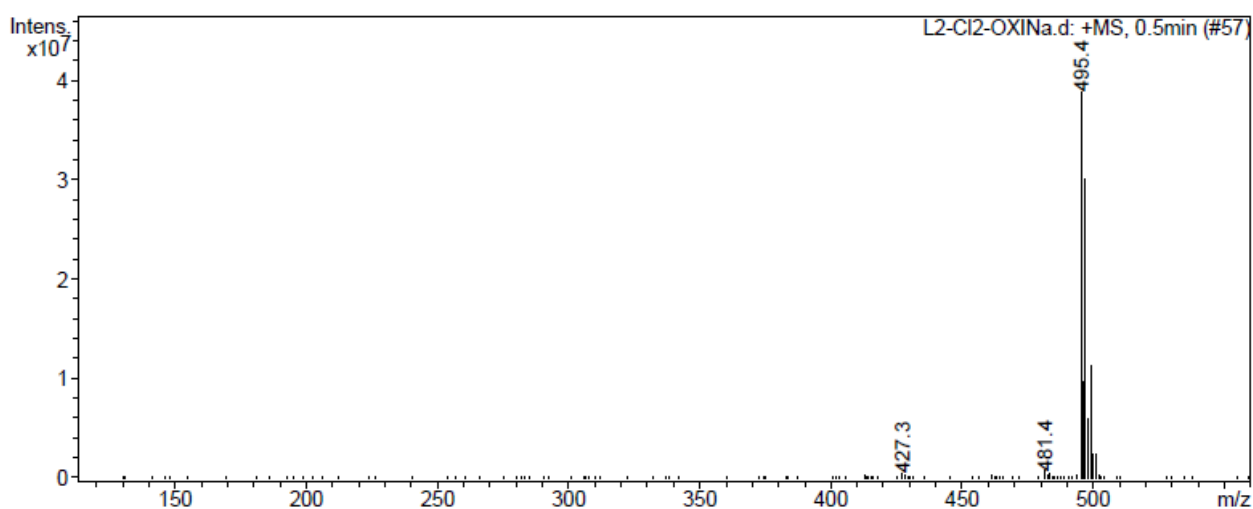


Espectro de masas ESI del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(5,7\text{-I}_2\text{-8-hq})](\text{PF}_6)$ 6.

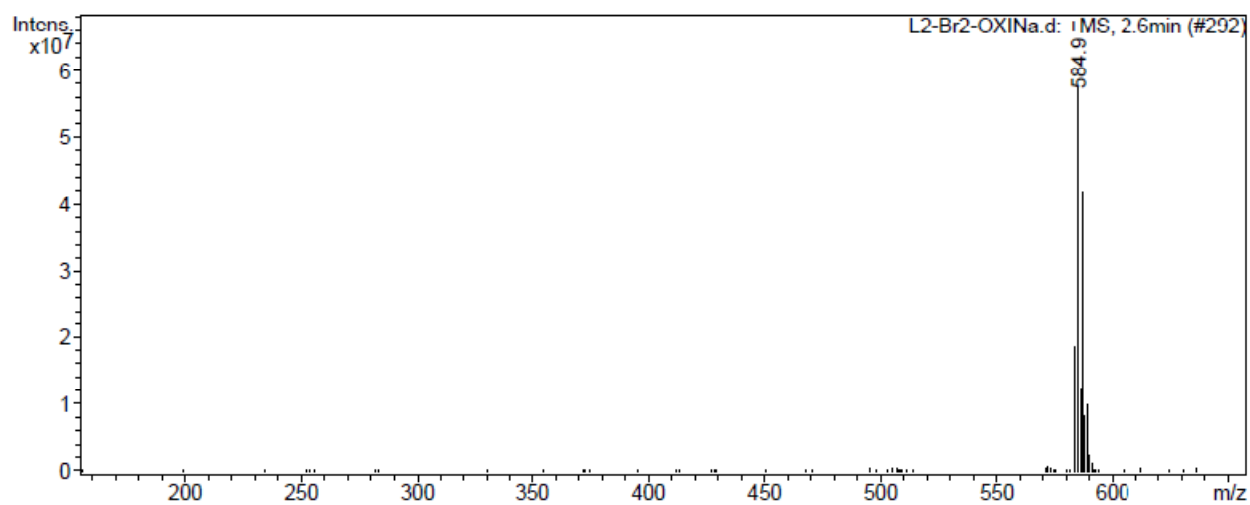
Espectro de masas ESI del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(2\text{-CN-8-hq})](\text{PF}_6)$ 7.Espectro de masas ESI del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(5\text{-NO}_2\text{-8-hq})](\text{PF}_6)$ 8.Espectro de masas ESI del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(5,7\text{-Me}_2\text{-8-hq})](\text{PF}_6)$ 9.



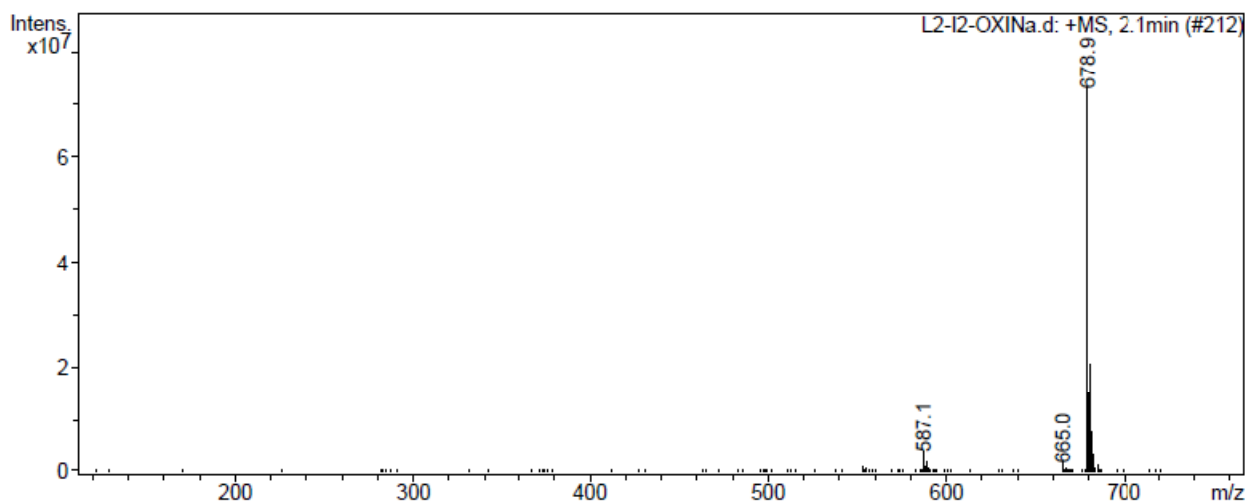
Espectro de masas ESI del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(8\text{-hq})](\text{PF}_6)$ 10.



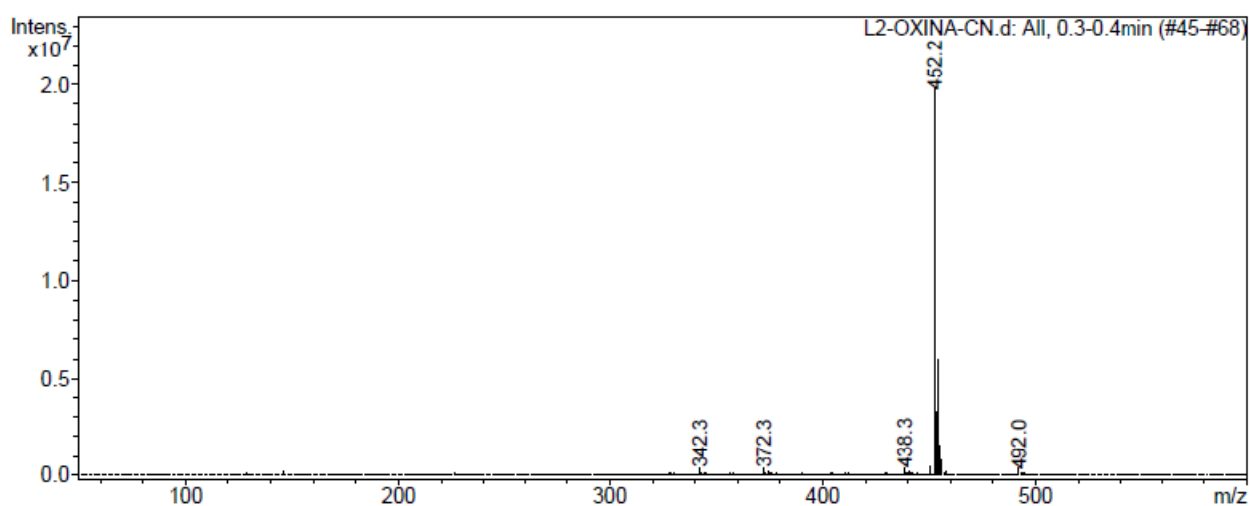
Espectro de masas ESI del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(5,7\text{-Cl}_2\text{-8-hq})](\text{PF}_6)$ 11.



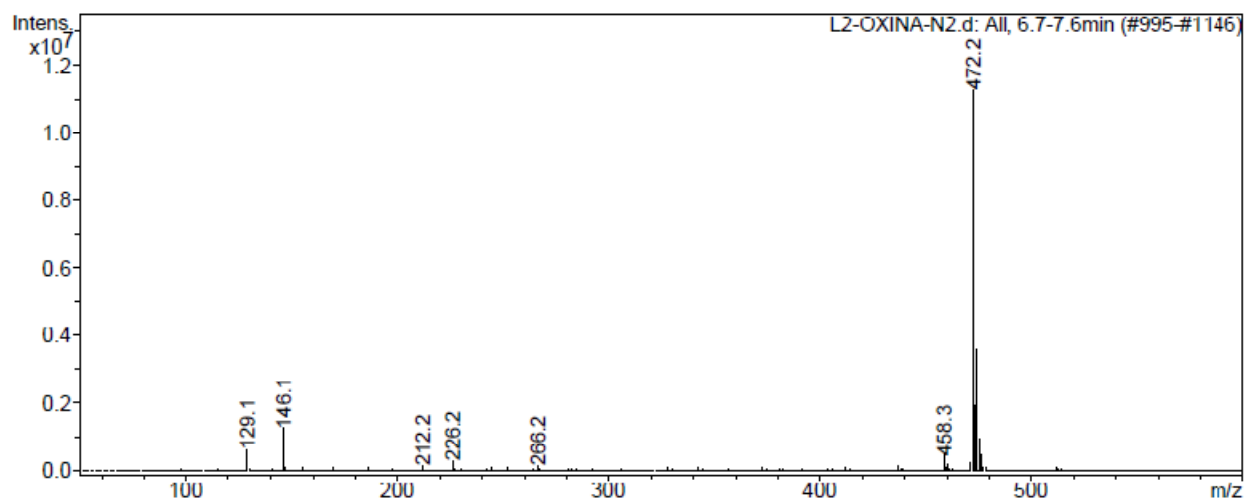
Espectro de masas ESI del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(5,7\text{-Br}_2\text{-8-hq})](\text{PF}_6)$ 12.



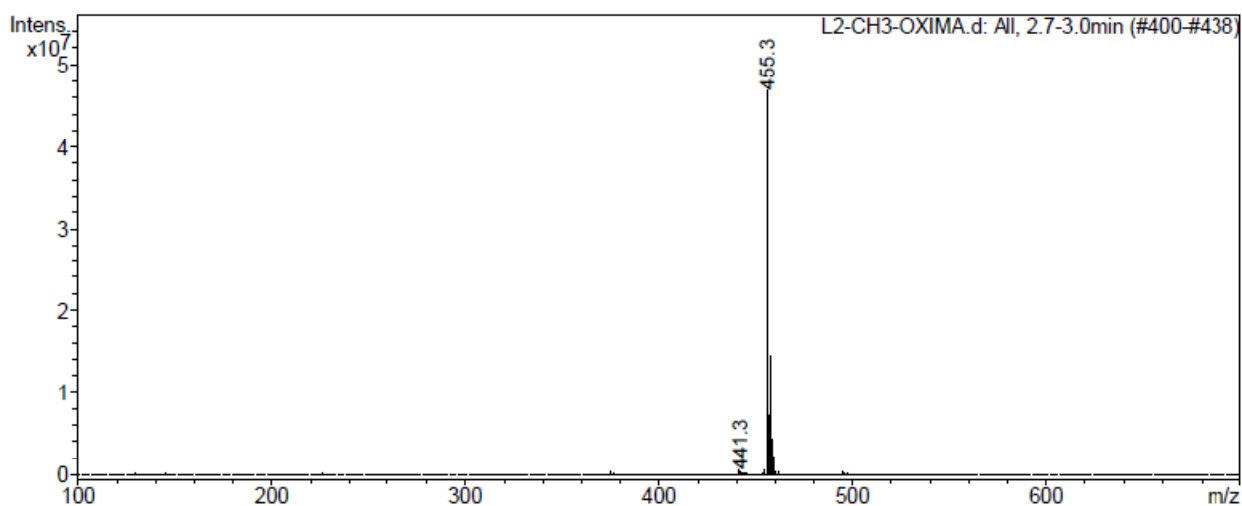
Espectro de masas ESI del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(5,7\text{-I}_2\text{-8-hq})](\text{PF}_6)$ 13.



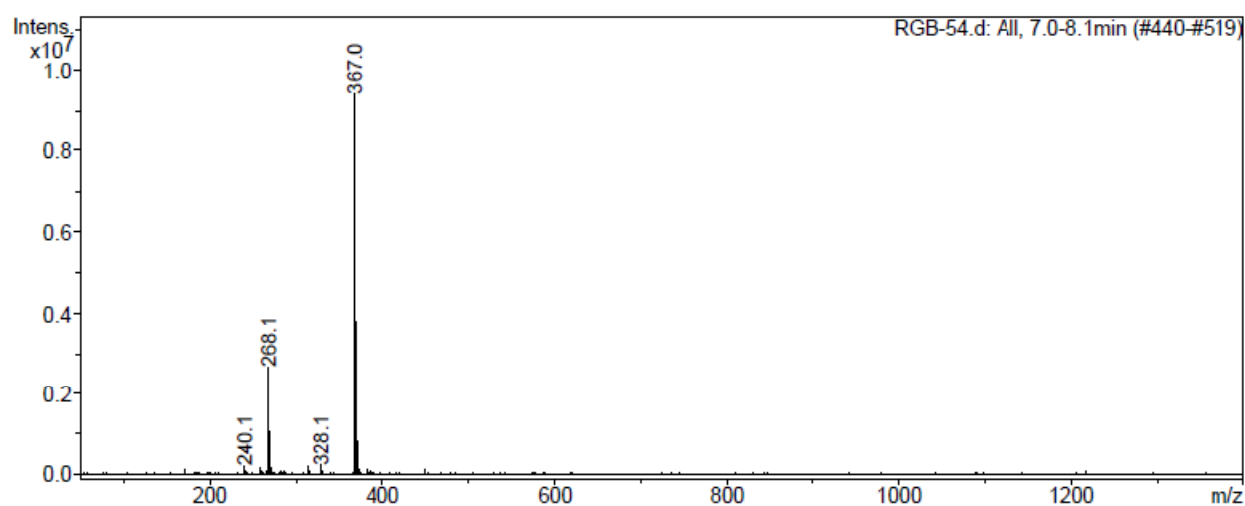
Espectro de masas ESI del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(2\text{-CN-8-hq})](\text{PF}_6)$ 14.



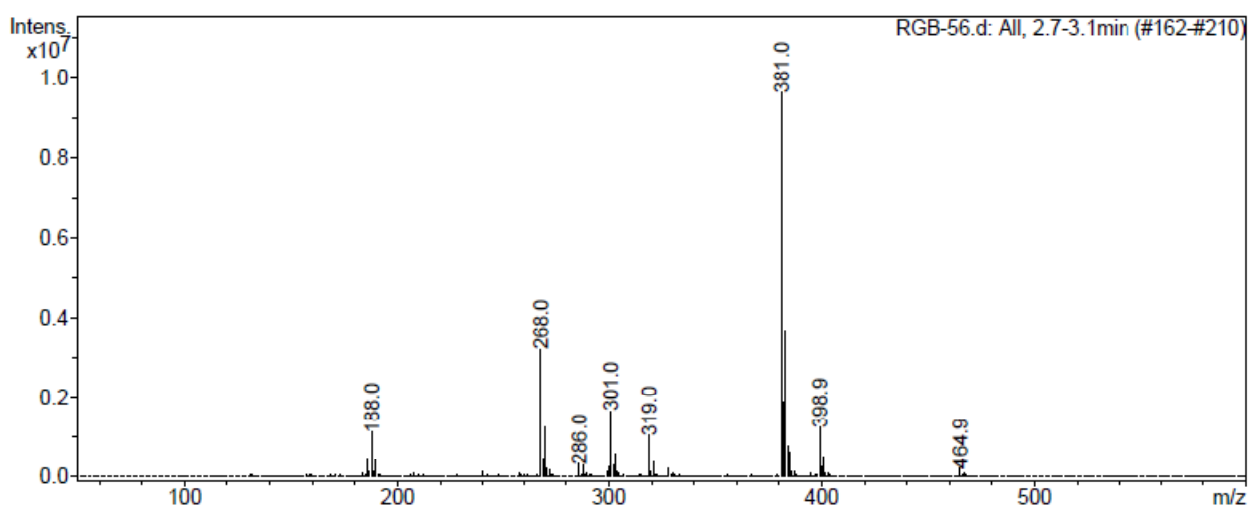
Espectro de masas ESI del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(5\text{-NO}_2\text{-8-hq})](\text{PF}_6)$ 15.



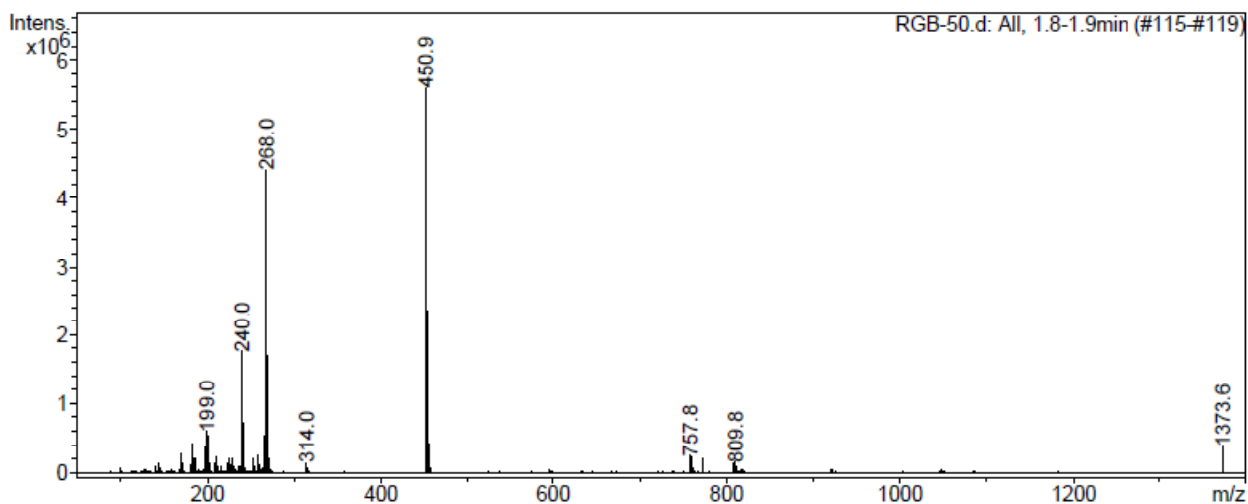
Espectro de masas ESI del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(5,7\text{-Me}_2\text{-8-hq})](\text{PF}_6)$ 16.



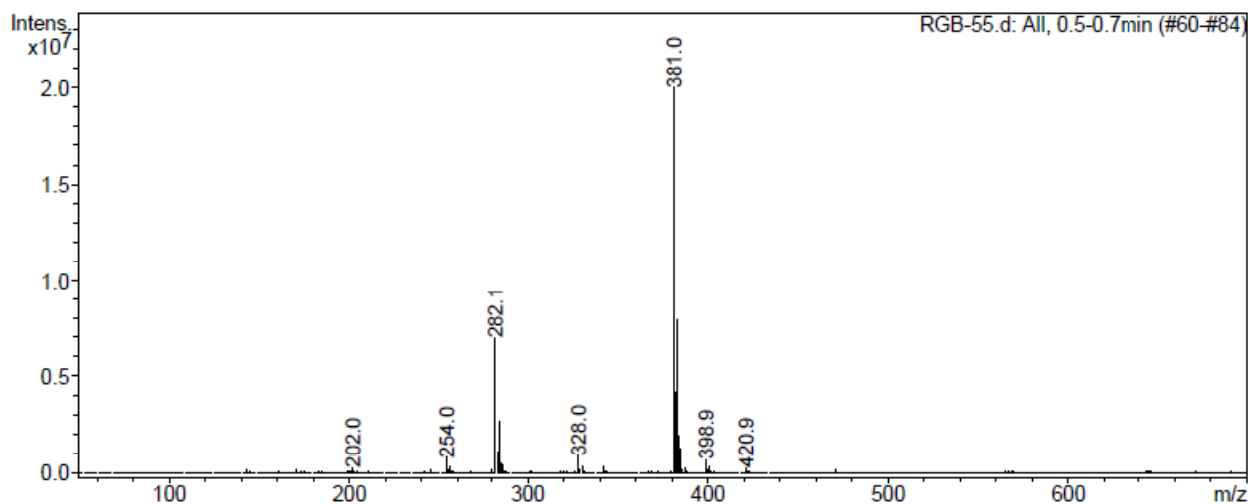
Espectro de masas ESI del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(\text{succi})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)$ 17.



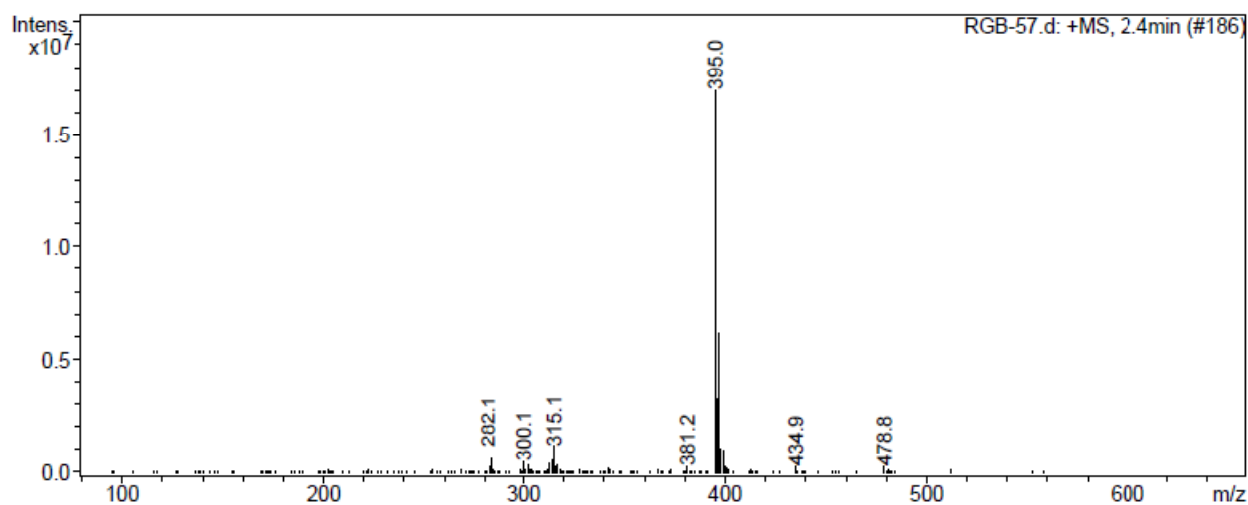
Espectro de masas ESI del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(\text{gluti})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)$ 18.



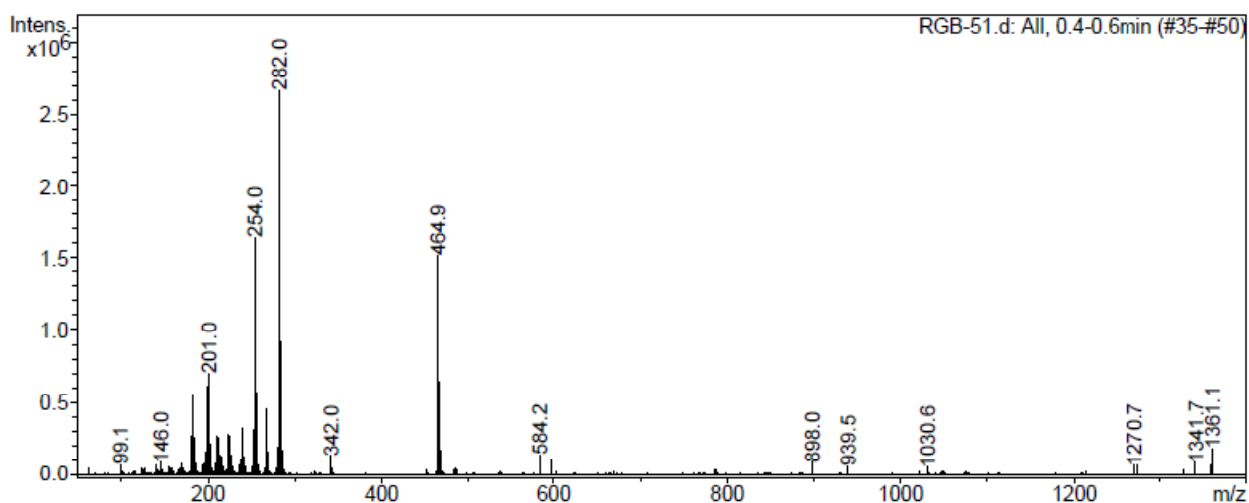
Espectro de masas ESI del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(\text{sac})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)$ **19**.



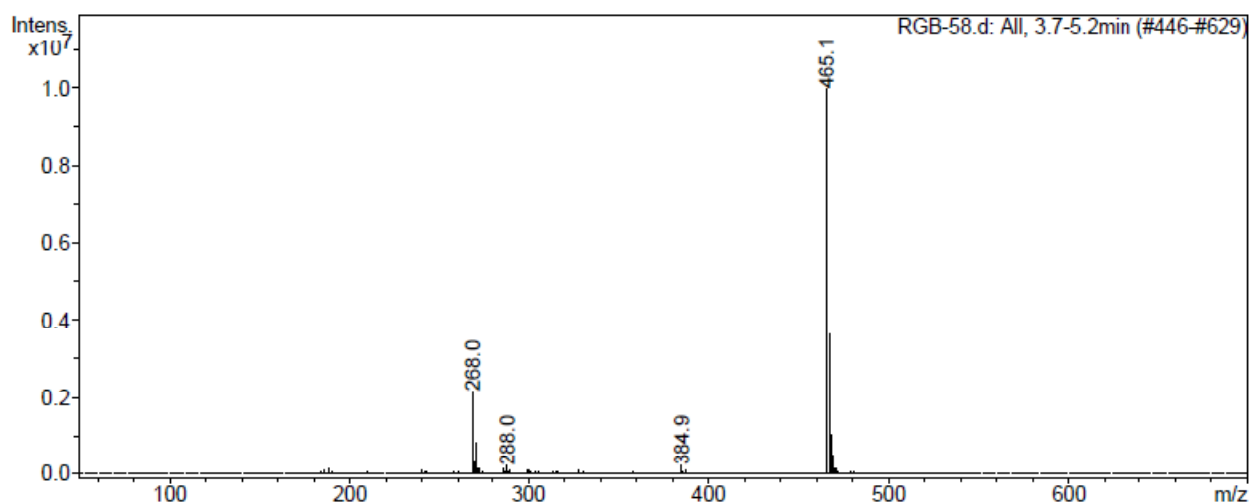
Espectro de masas ESI del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(\text{succi})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)$ **20**.



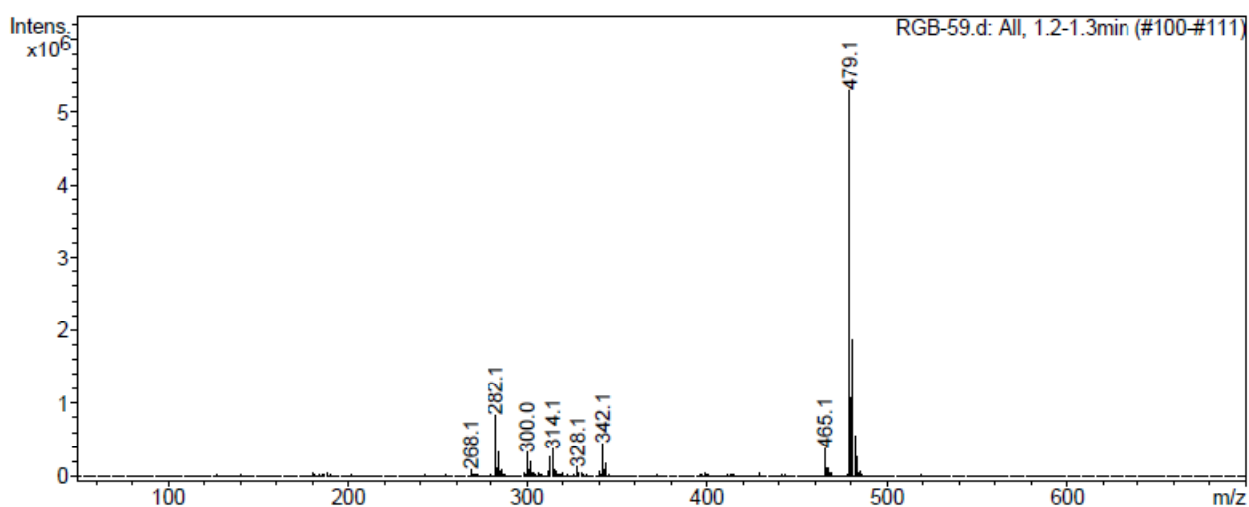
Espectro de masas ESI del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(\text{gluti})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)$ **21**.



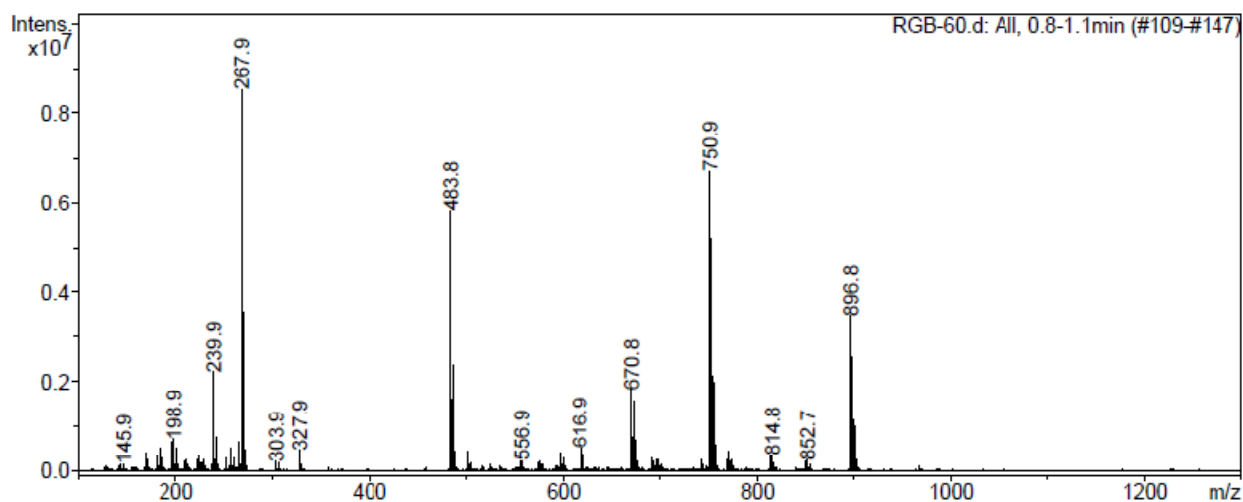
Espectro de masas ESI del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(\text{sac})(\text{OH}_2)](\text{sac})$ **22**.



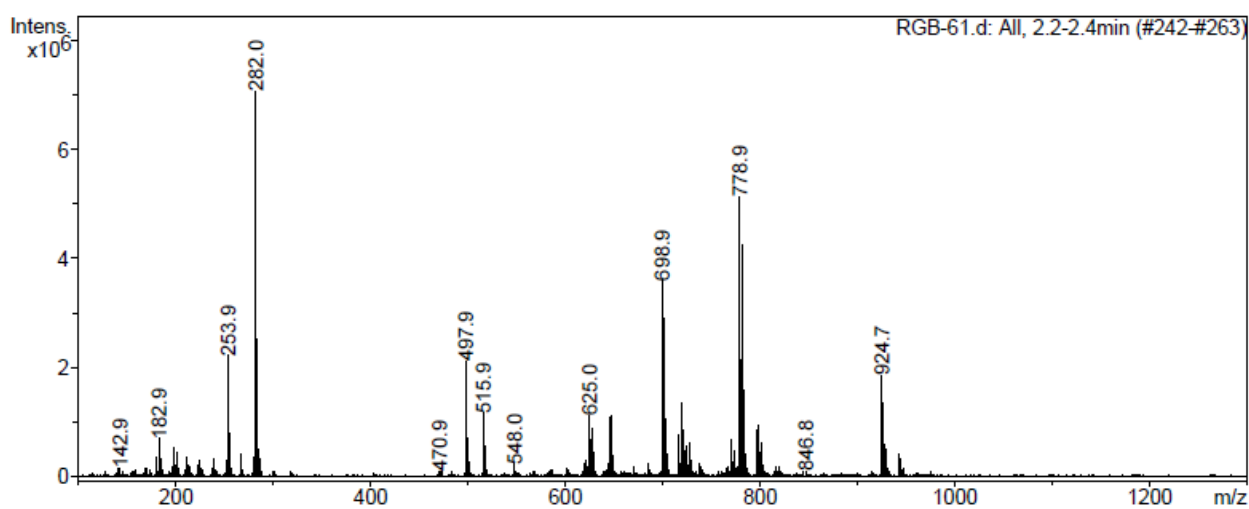
Espectro de masas ESI del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(1,8\text{-nafti})](\text{PF}_6)$ **23**.



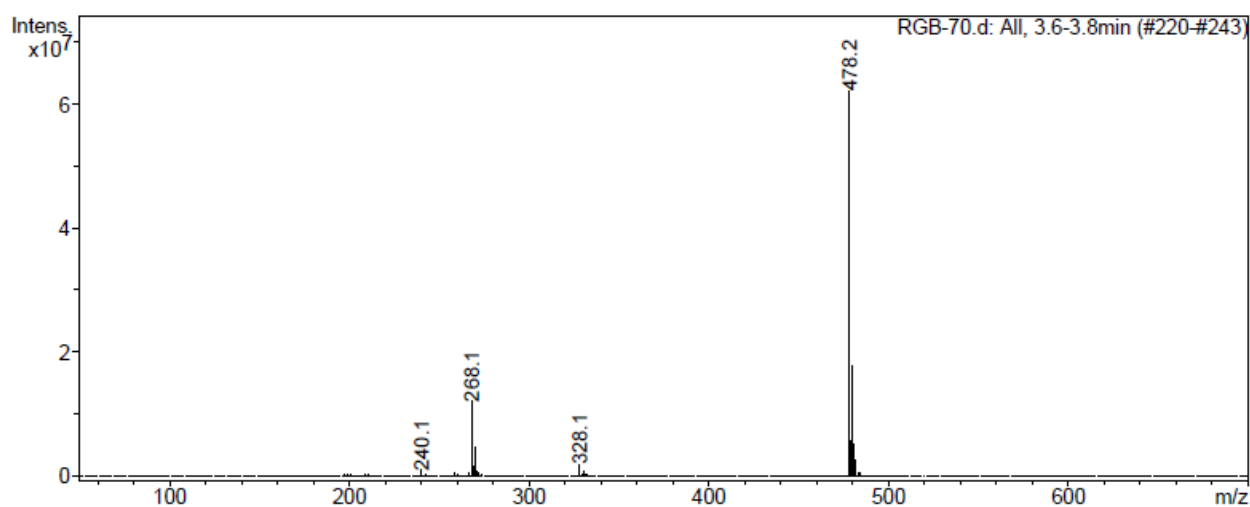
Espectro de masas ESI del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(1,8\text{-nafti})](\text{PF}_6)$ **24**.



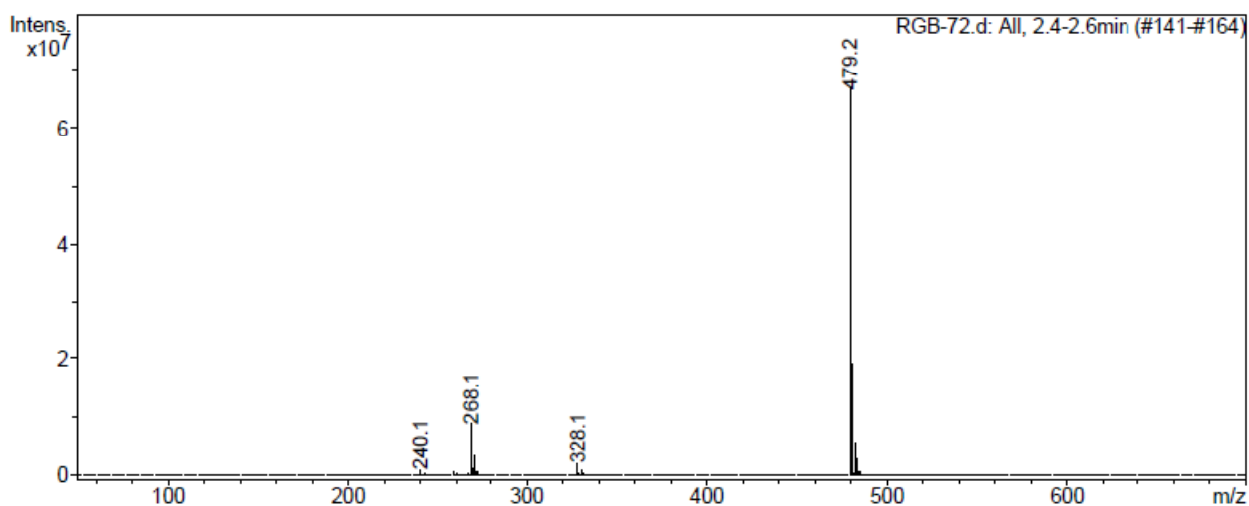
Espectro de masas ESI del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(\text{H}_2\text{O})_2](\mu\text{-pyrdi})\}(\text{PF}_6)_2$ **25**.



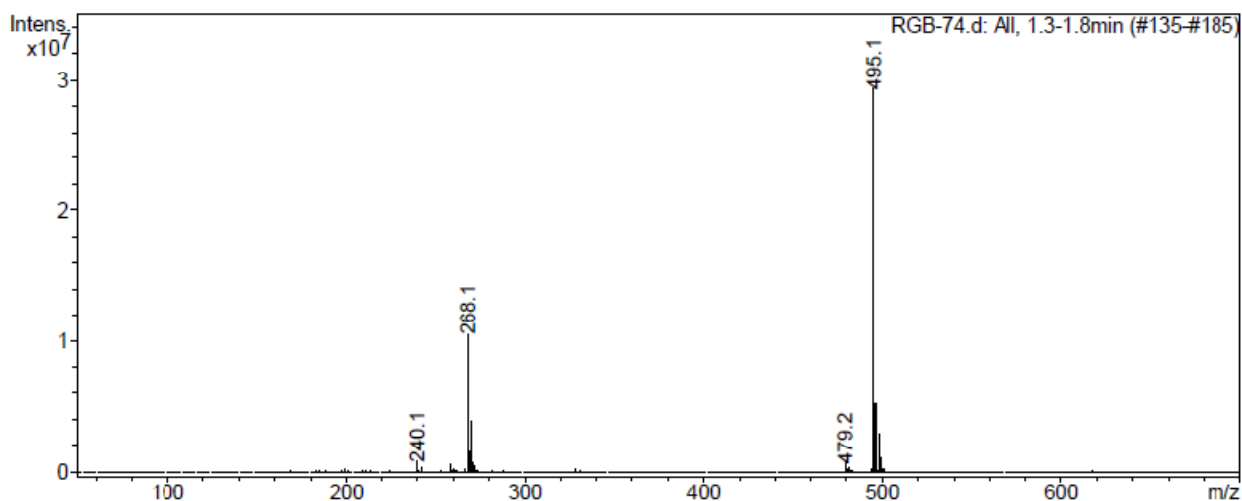
Espectro de masas ESI del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(\text{H}_2\text{O})_2](\mu\text{-pyrdi})\}(\text{PF}_6)_2$ **26**.



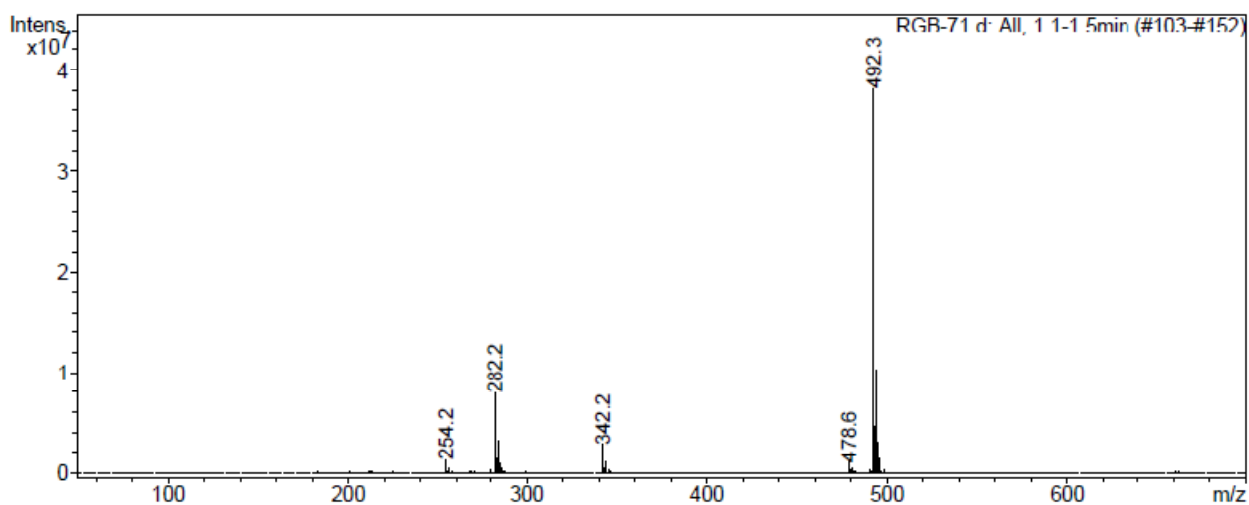
Espectro de masas ESI del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(\text{pbm})](\text{PF}_6)$ **27**.



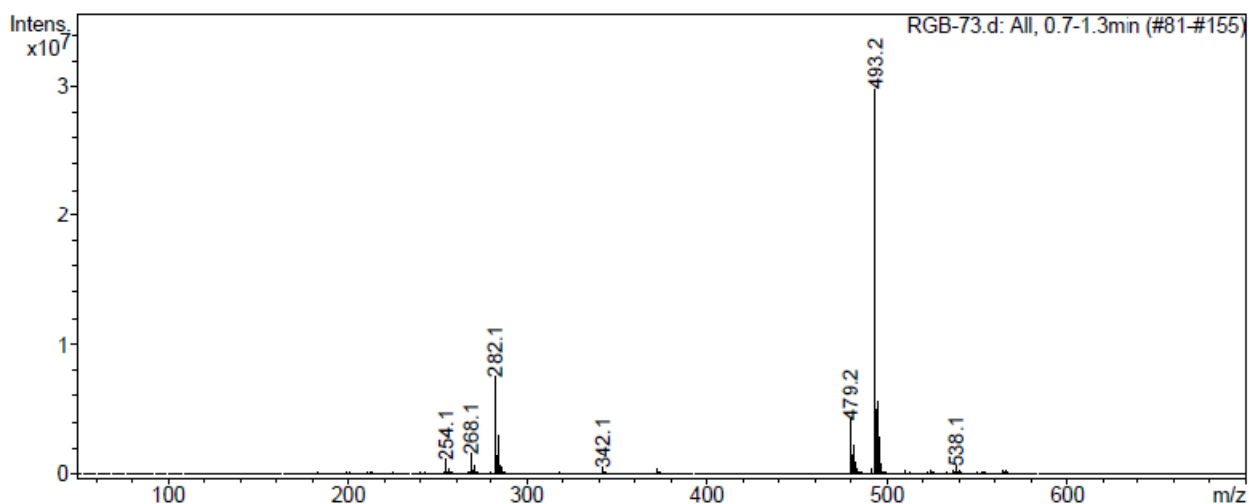
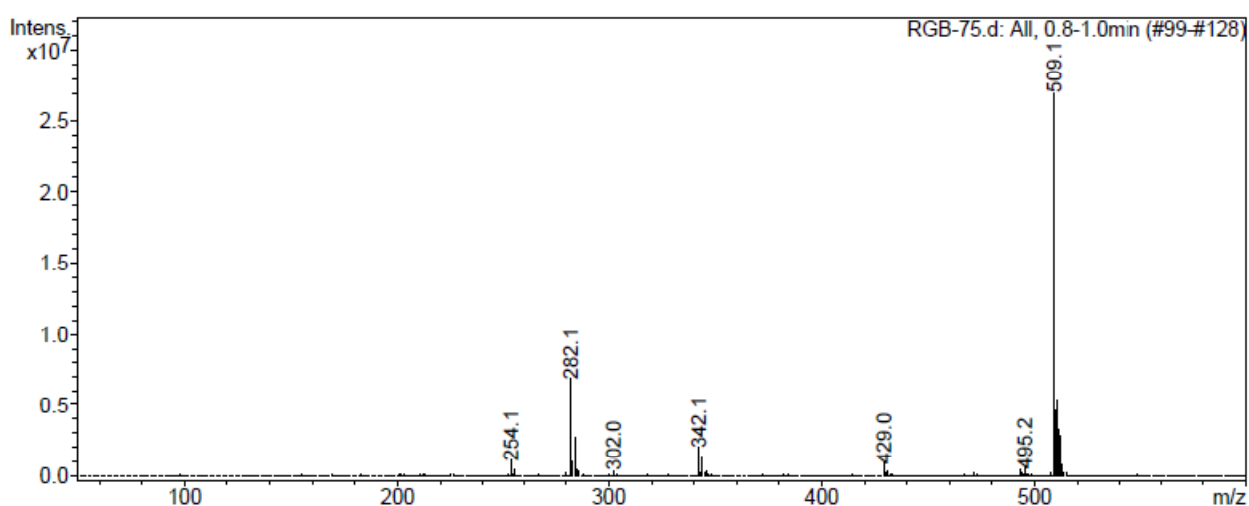
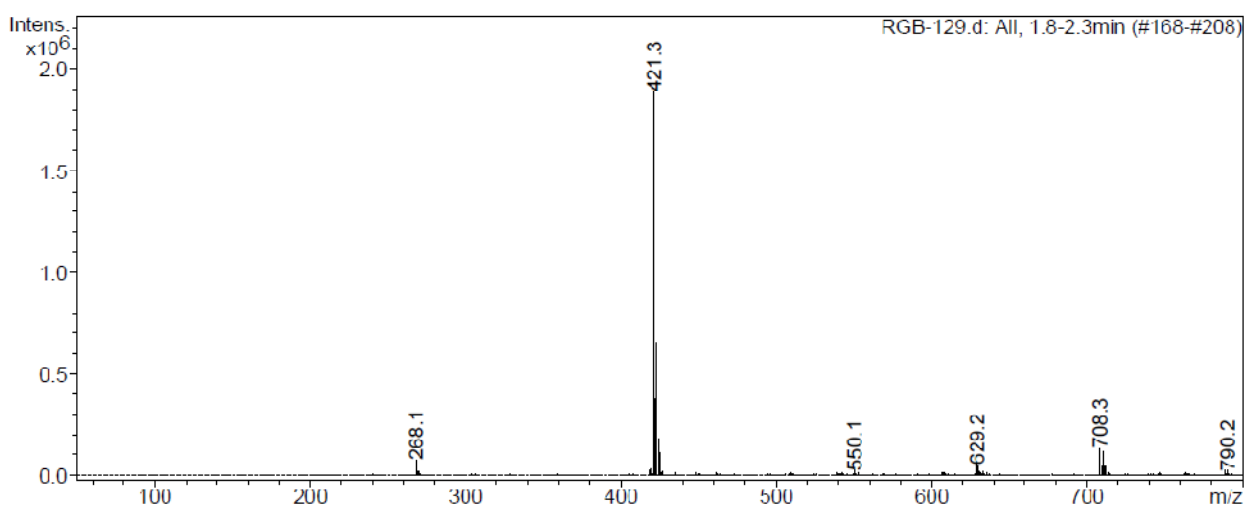
Espectro de masas ESI del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(\text{pbx})](\text{PF}_6)$ **28**.

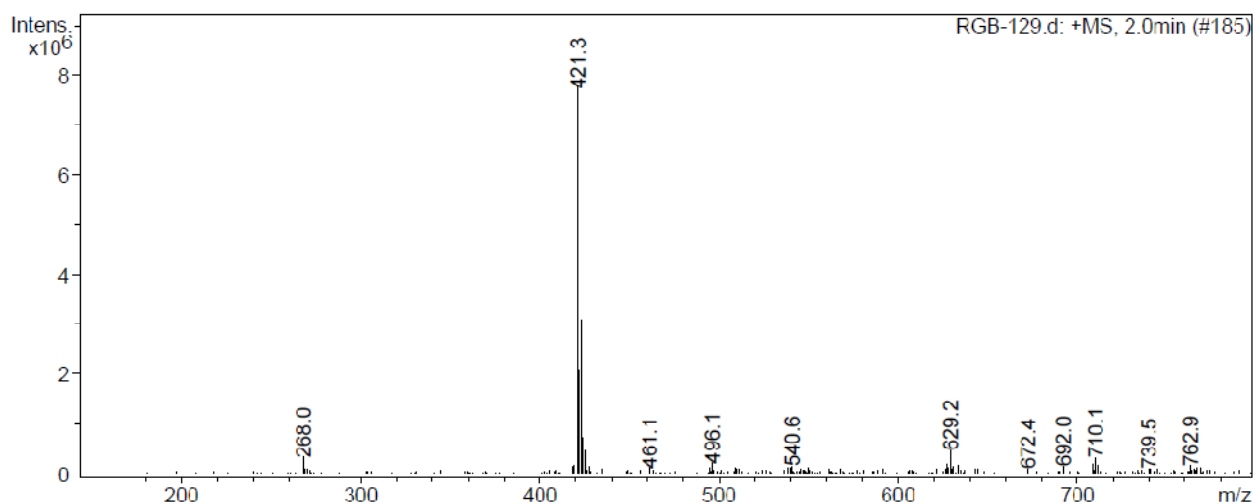


Espectro de masas ESI del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(\text{pbt})](\text{PF}_6)$ **29**.

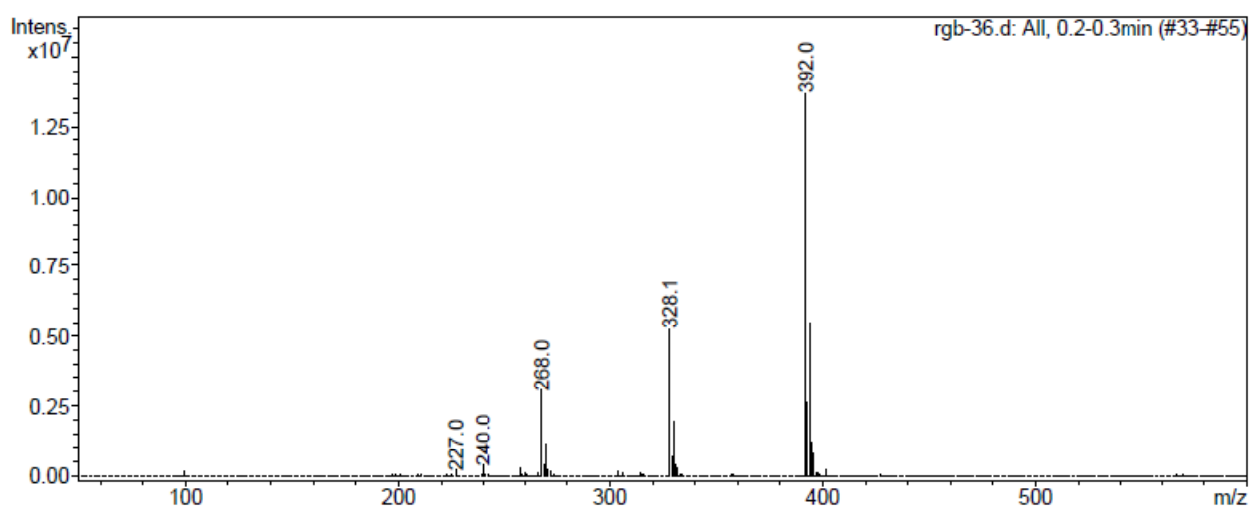


Espectro de masas ESI del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(\text{pbm})](\text{PF}_6)$ **30**.

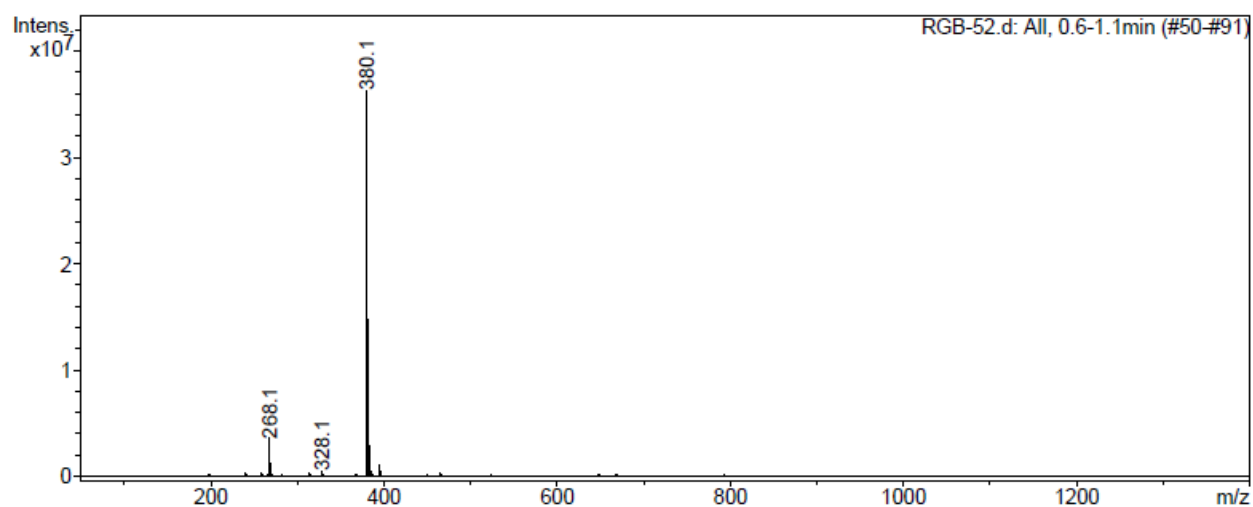
Espectro de masas ESI del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(\text{pbx})](\text{PF}_6)$ 31.Espectro de masas ESI del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(\text{pbt})](\text{PF}_6)$ 32.Espectro de masas ESI del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(4\text{-aminsal})](\text{PF}_6)$ 33.



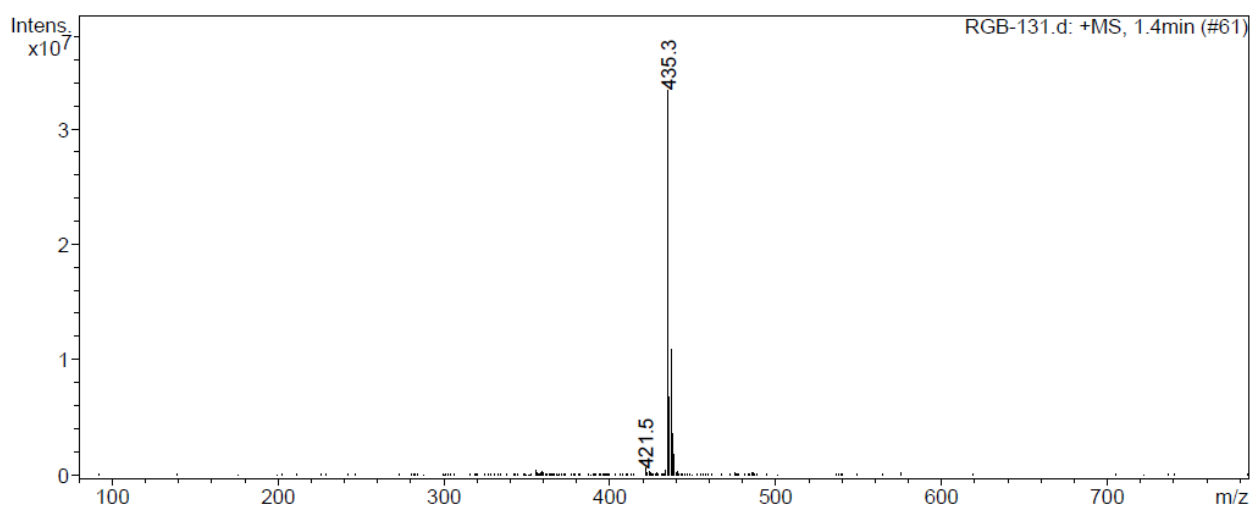
Espectro de masas ESI del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(5\text{-aminsal})](\text{PF}_6)$ **34**.



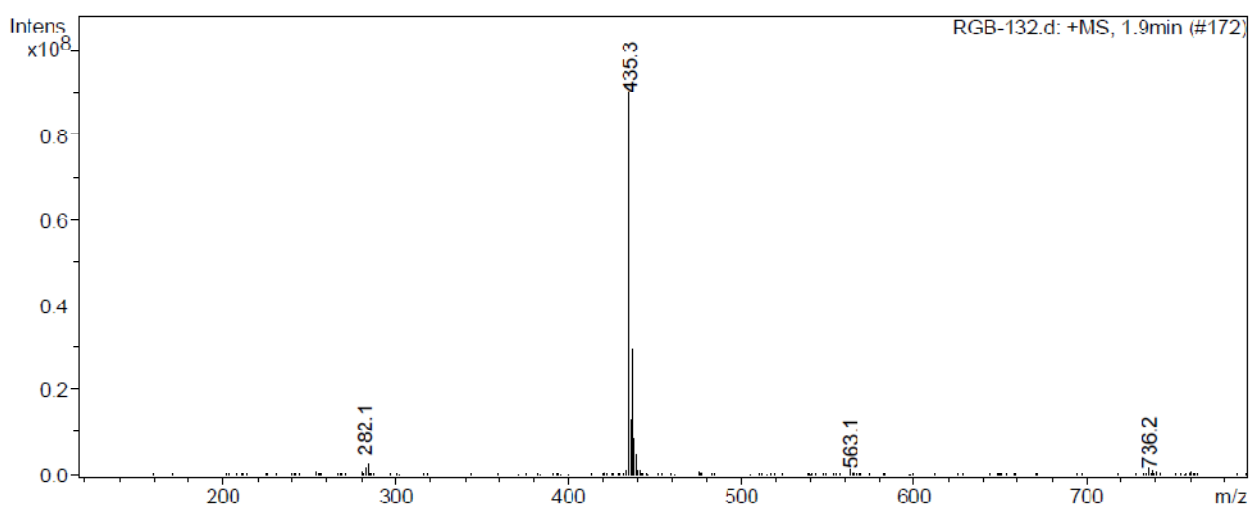
Espectro de masas ESI del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(2\text{-piracincarbox})](\text{PF}_6)$ **35**.



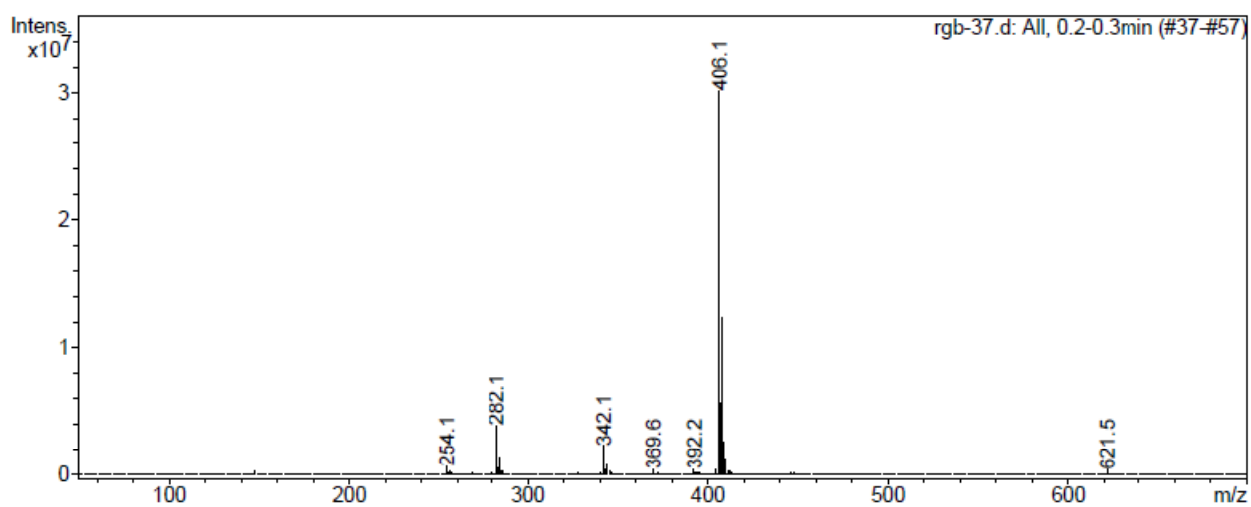
Espectro de masas ESI del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(4\text{-pirazolcarbox})](\text{PF}_6)$ **36**.



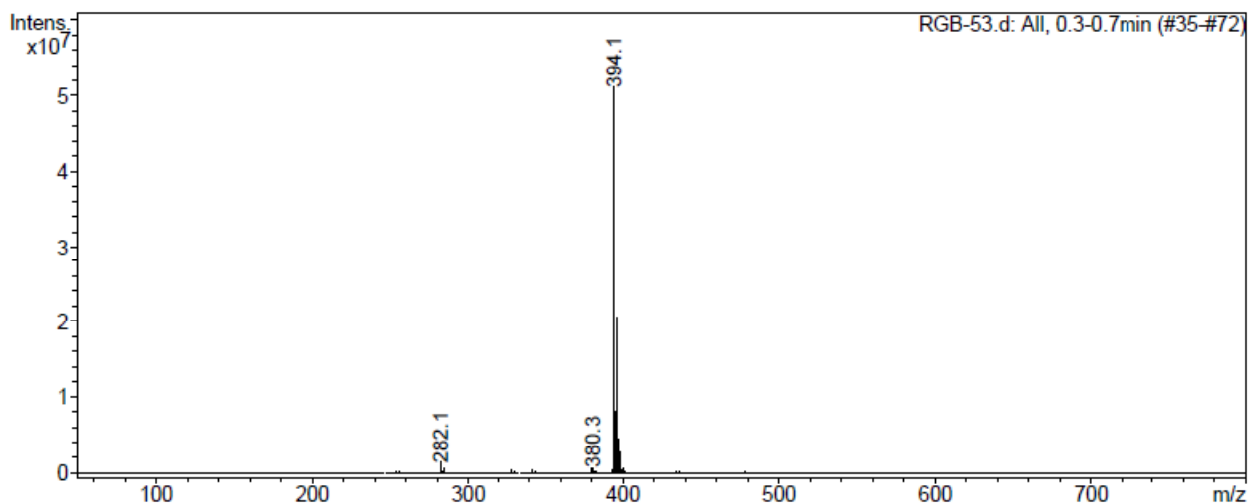
Espectro de masas ESI del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(4\text{-aminsal})](\text{PF}_6)$ **37**.



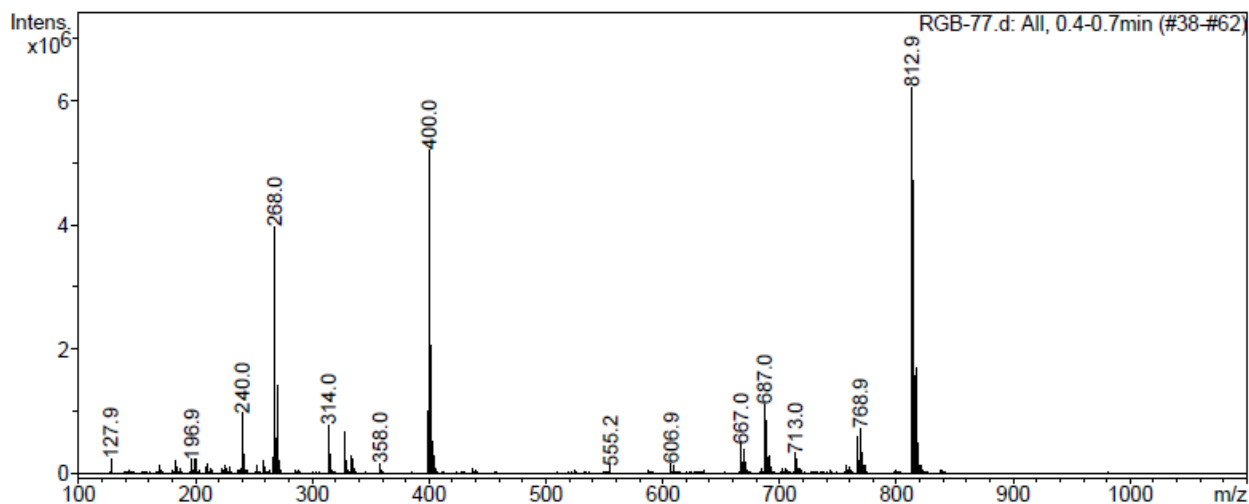
Espectro de masas ESI del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(5\text{-aminsal})](\text{PF}_6)$ **38**.



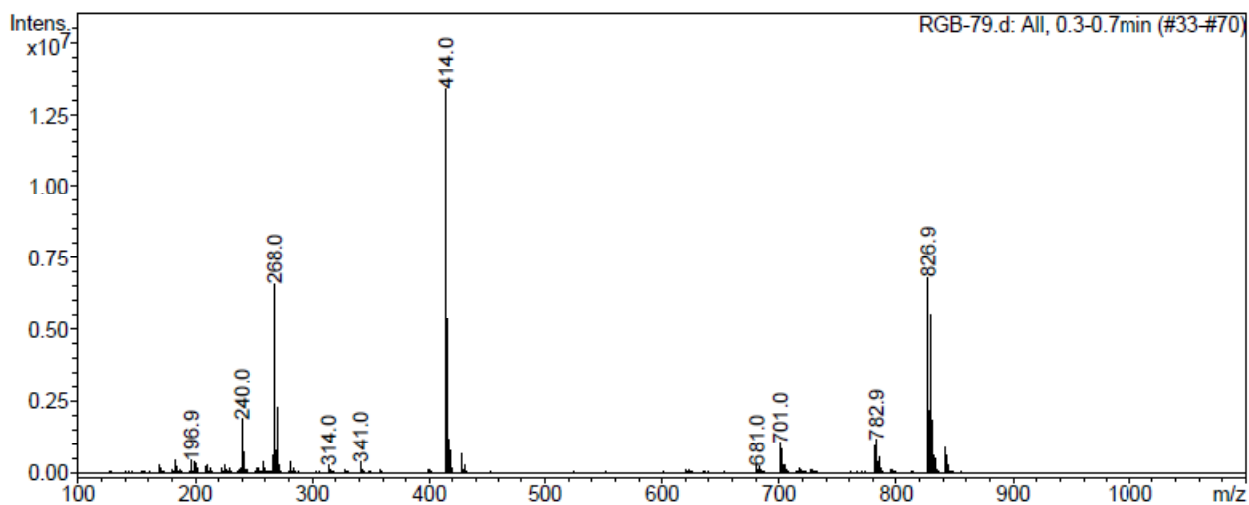
Espectro de masas ESI del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(2\text{-piracincarbox})](\text{PF}_6)$ **39**.



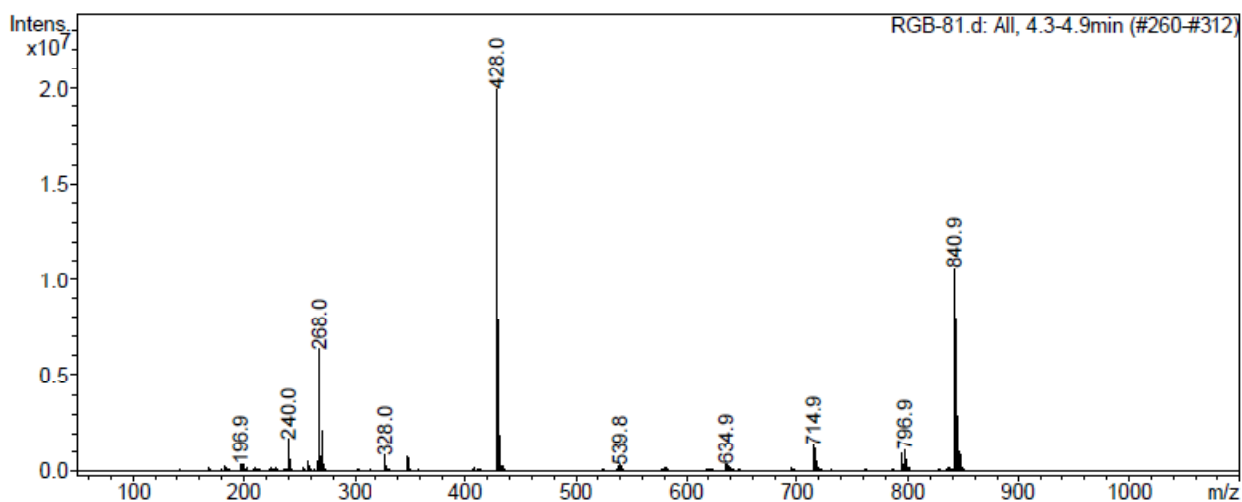
Espectro de masas ESI del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(4\text{-pirazolcarbox})](\text{PF}_6)$ **40**.



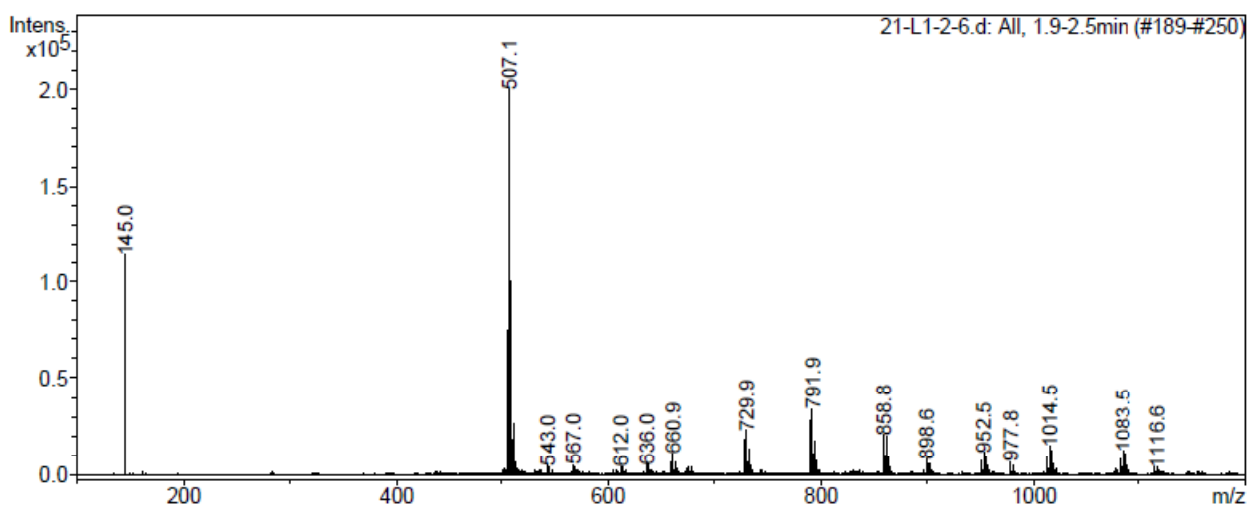
Espectro de masas ESI del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-glut})\}(\text{PF}_6)_2$ **41**.



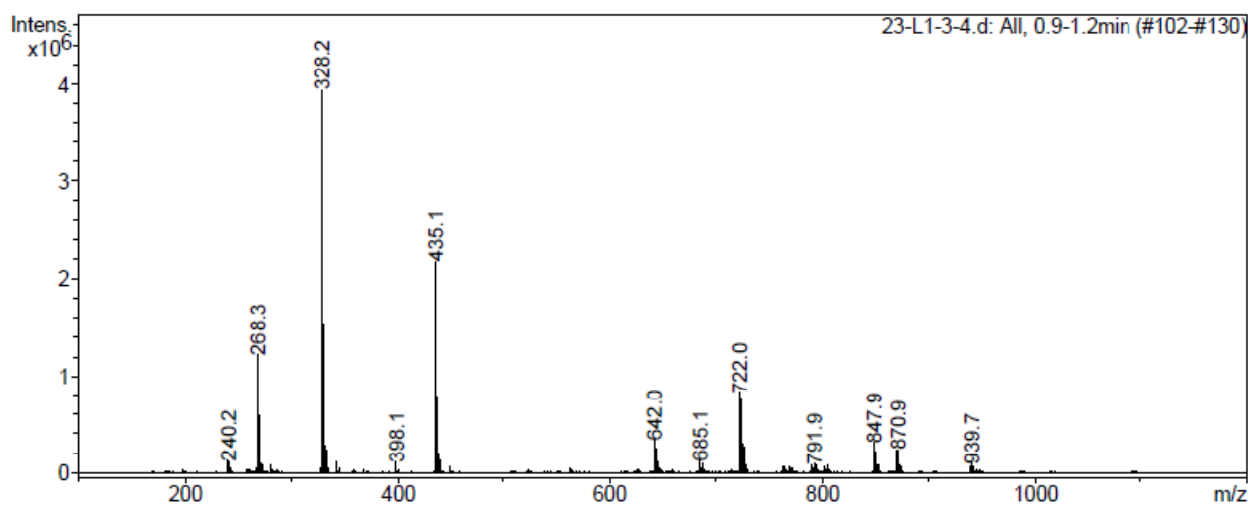
Espectro de masas ESI del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-adip})\}(\text{PF}_6)_2$ **42**.



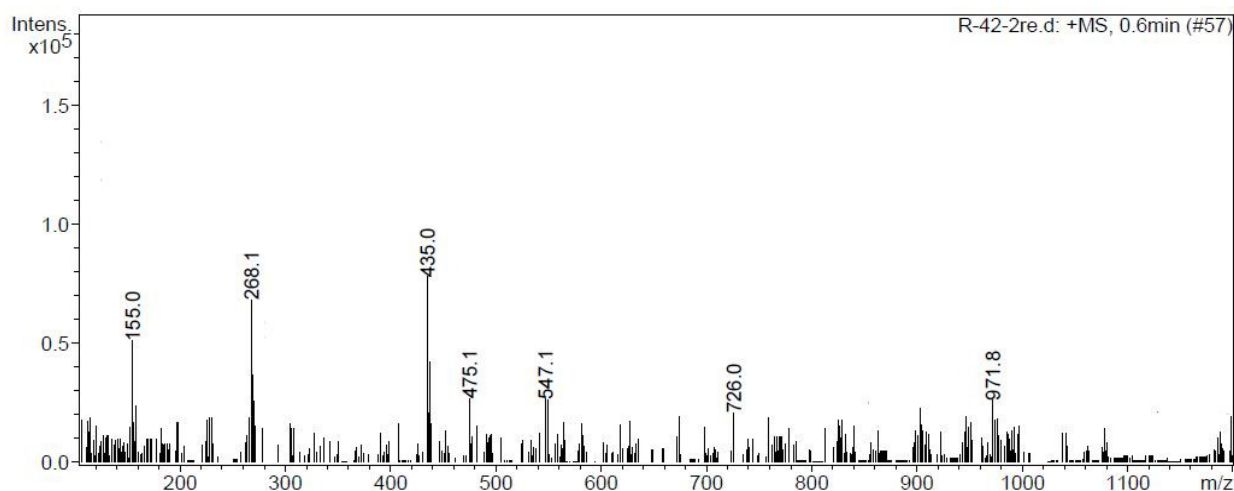
Espectro de masas ESI del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-pim})\}(\text{PF}_6)_2$ **43**.



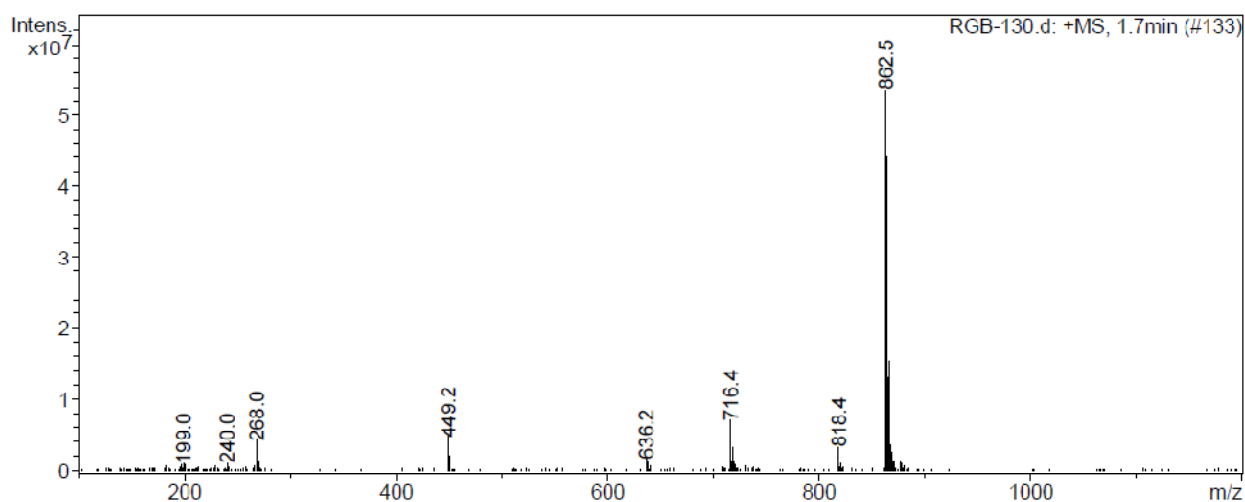
Espectro masas ESI del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-2,6-piridindicarbox})\}(\text{PF}_6)_2$ **44**.



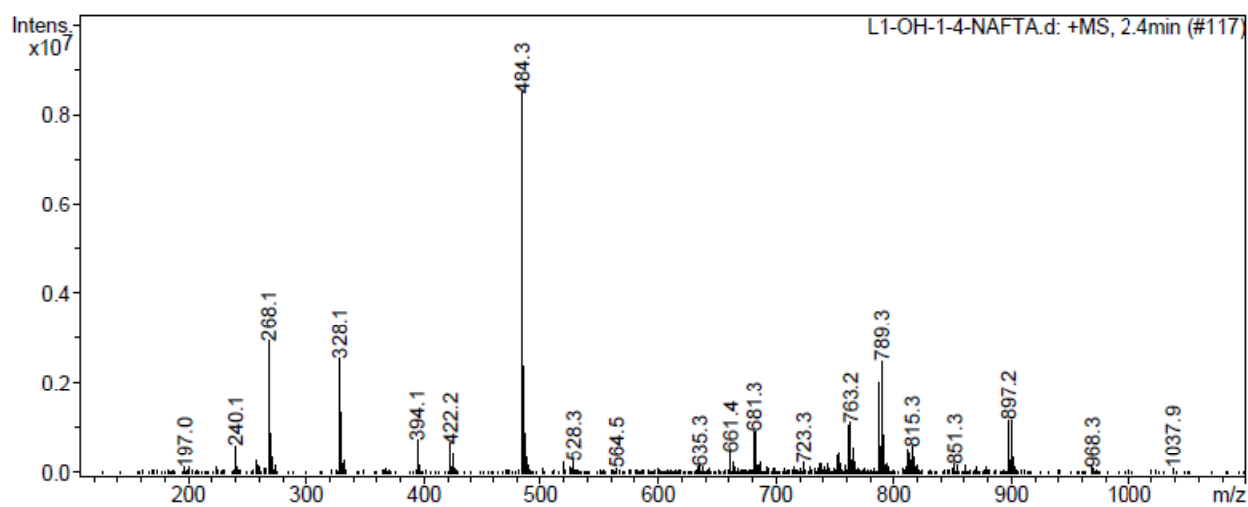
Espectro masas ESI del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-2,4-piridindicarbox})\}(\text{PF}_6)_2$ **45**.



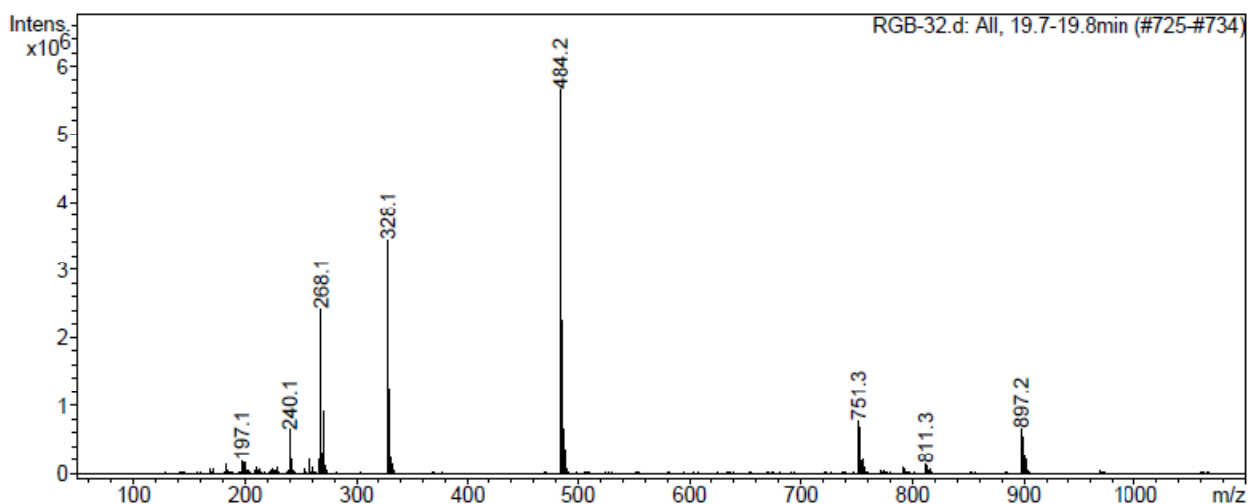
Espectro masas ESI del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-3,5-piridindicarbox})\}(\text{PF}_6)_2$ **46**.



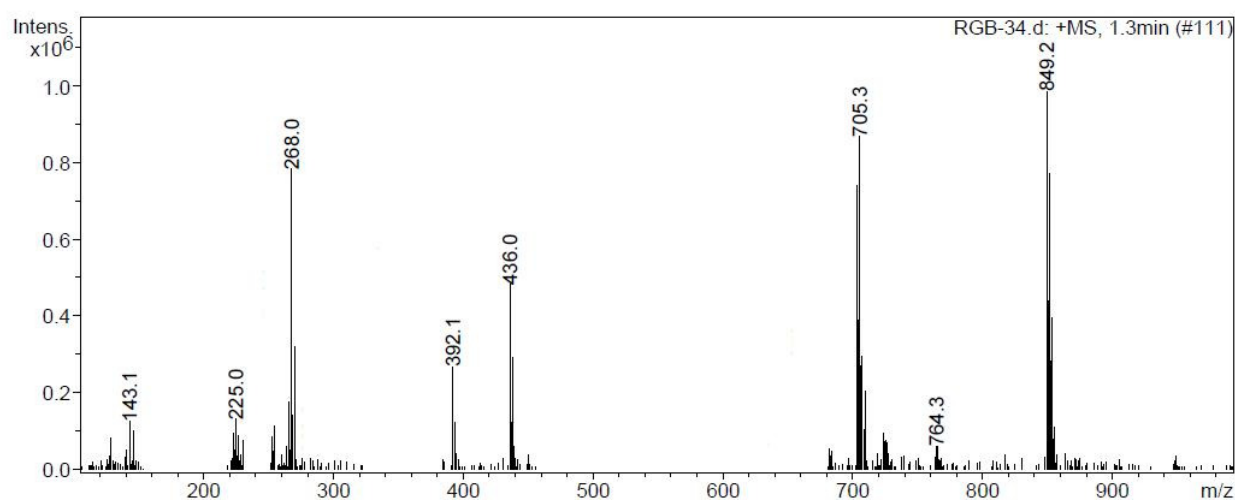
Espectro masas ESI del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-5-aminoisofal})\}(\text{PF}_6)_2$ **47**.



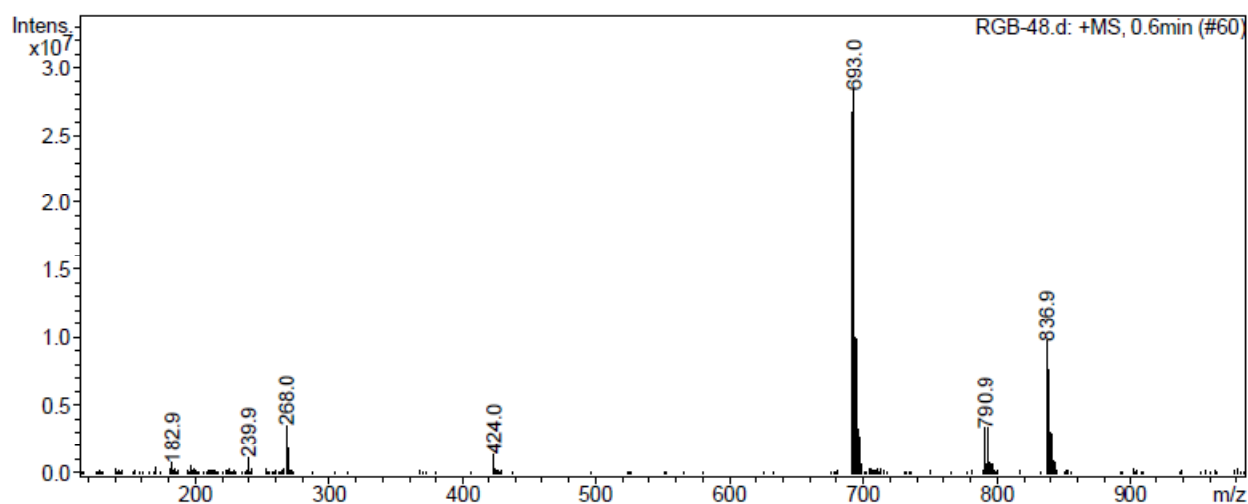
Espectro masas ESI del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-1,4-naftadicarbox})\}(\text{PF}_6)_2$ **48**.



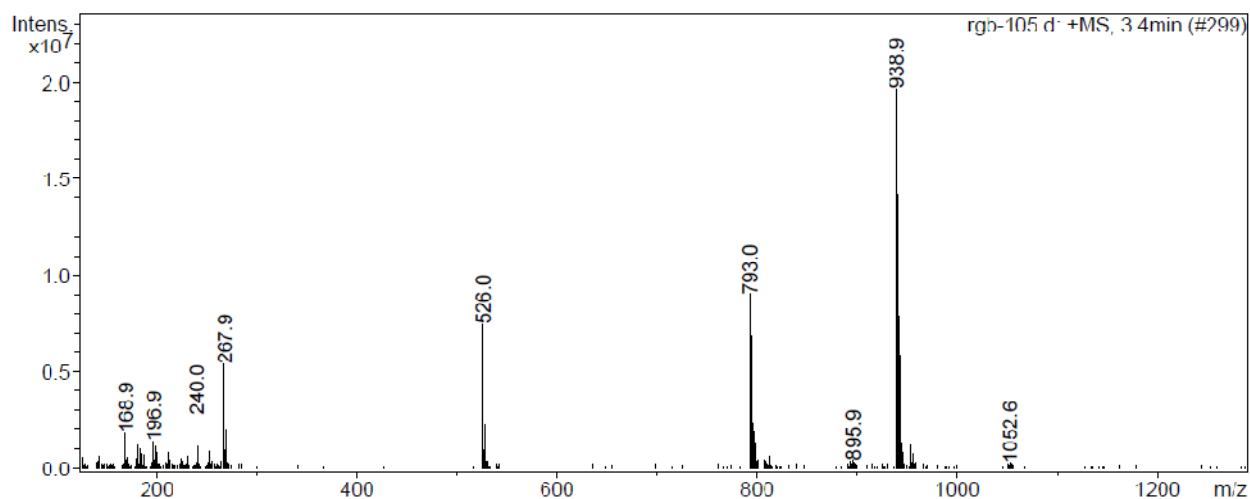
Espectro masas ESI del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-2,6-naftadicarbox})\}(\text{PF}_6)_2$ **49**.



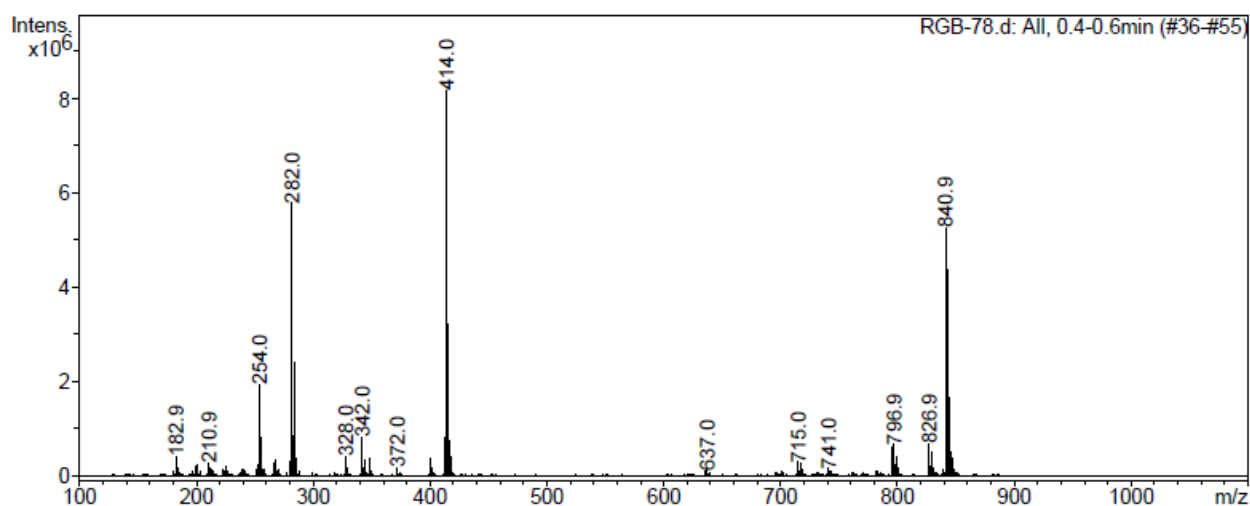
Espectro masas ESI del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-2,5-piracindicarbox})\}(\text{PF}_6)_2$ **50**.



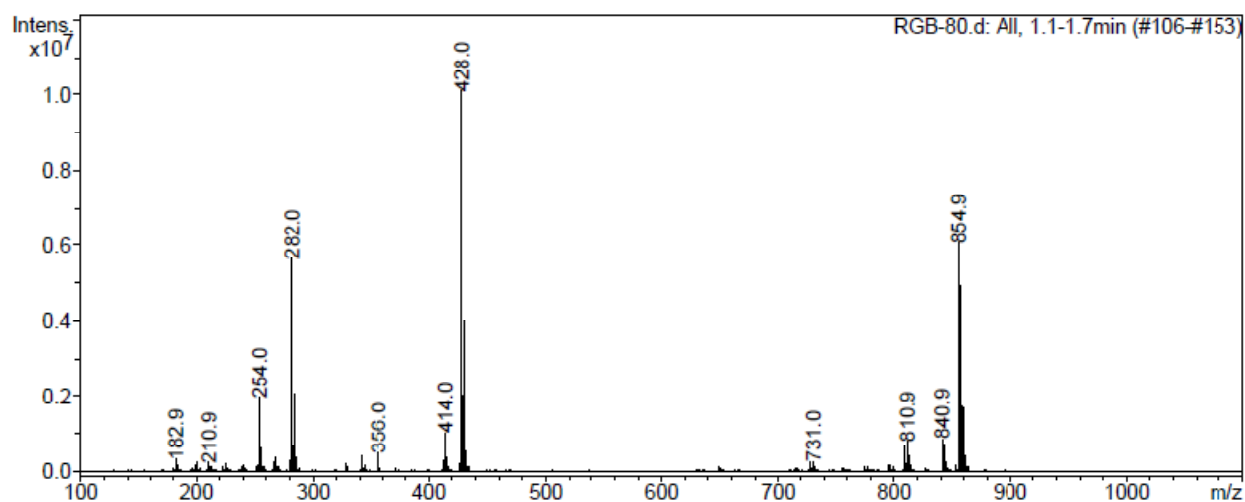
Espectro masas ESI del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-3,5-pirazoldicarbox})\}(\text{PF}_6)_2$ **51**.



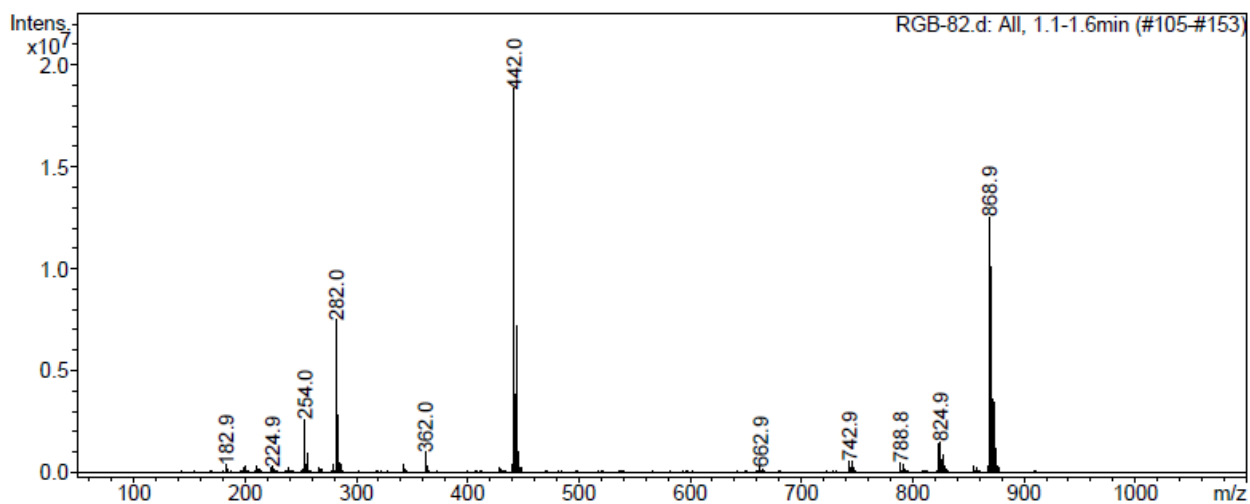
Espectro masas ESI del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-4,4'-oxibisbencen})\}(\text{PF}_6)_2$ **52**.



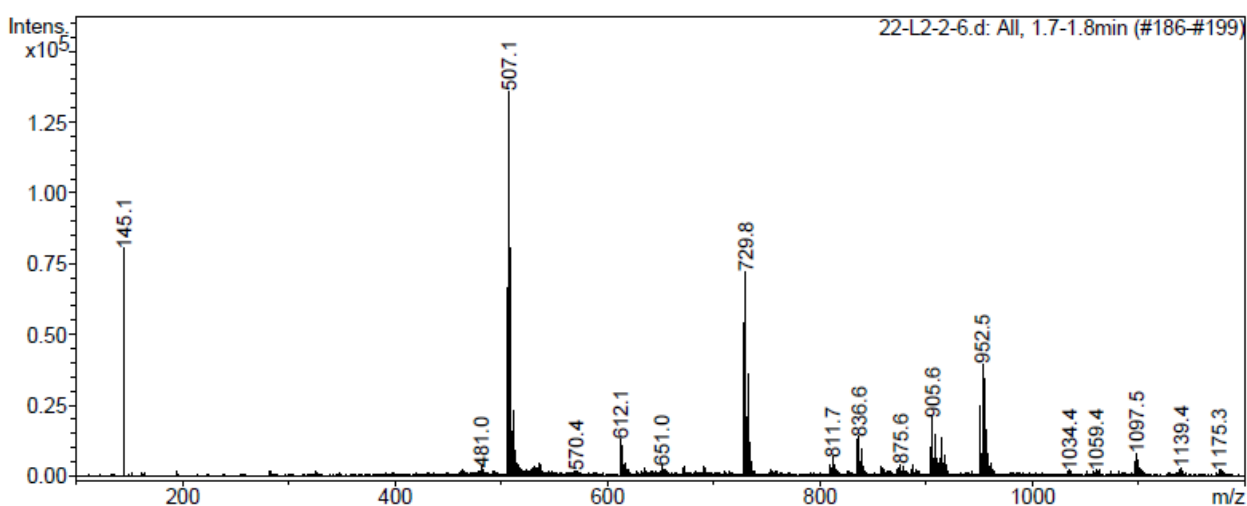
Espectro de masas ESI del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-glut})\}(\text{PF}_6)_2$ **53**.



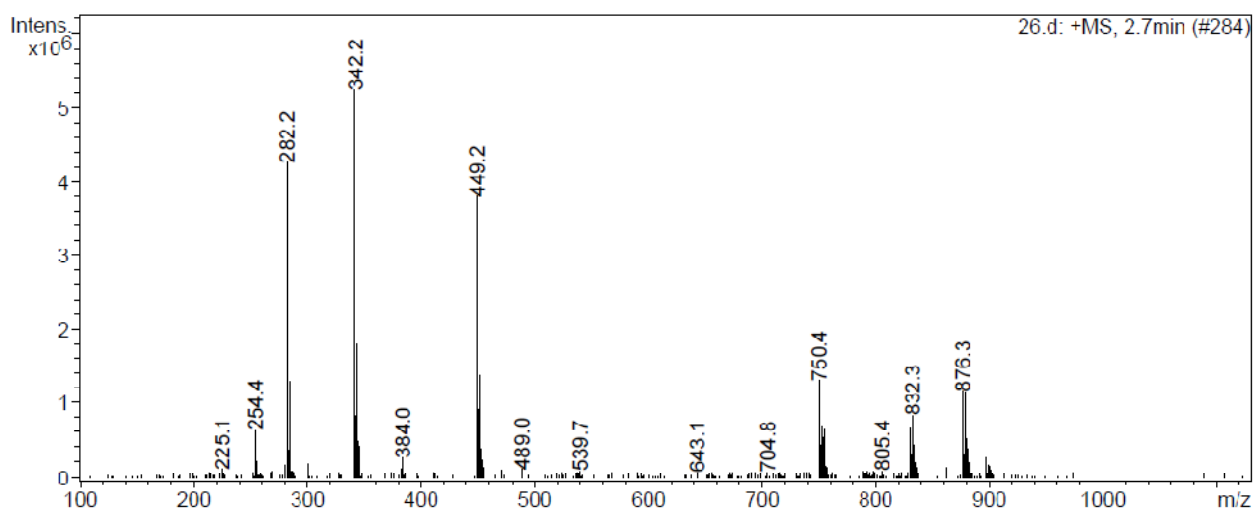
Espectro masas ESI del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-adip})\}(\text{PF}_6)_2$ **54**.



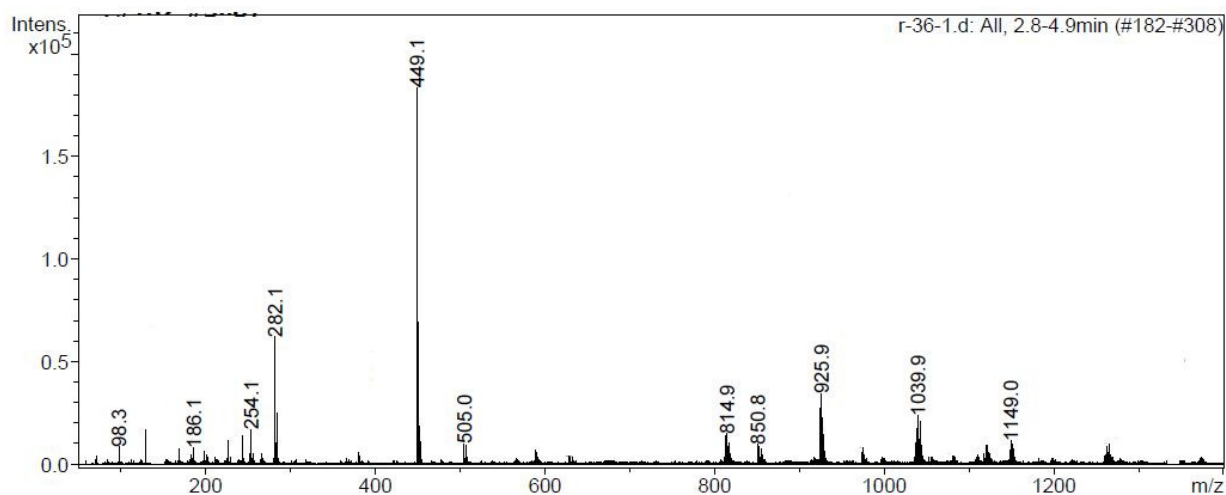
Espectro masas ESI del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-pim})\}(\text{PF}_6)_2$ **55**.



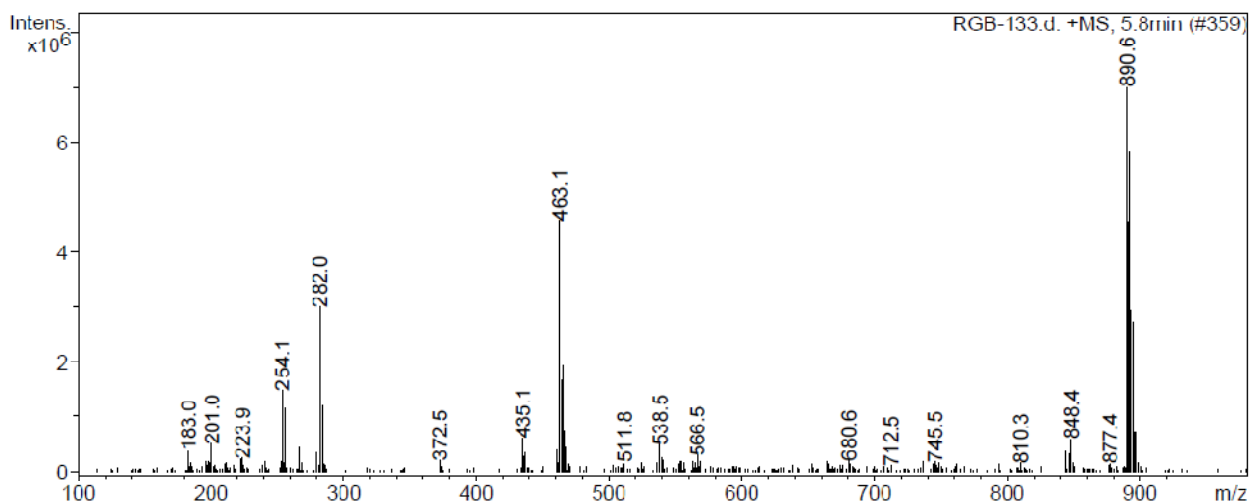
Espectro masas ESI del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-2,6-piridindicarbox})\}(\text{PF}_6)_2$ **56**.



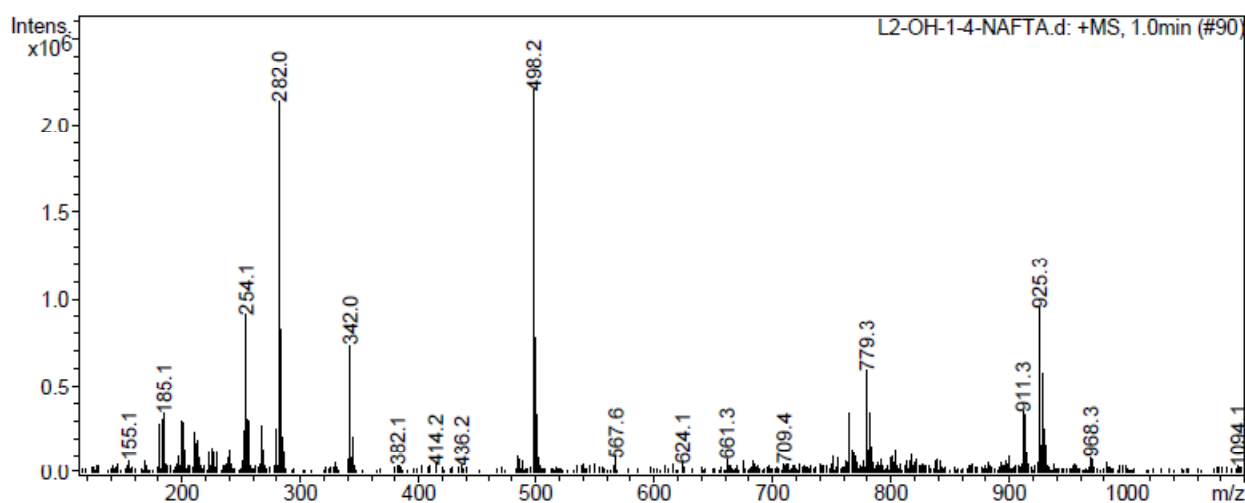
Espectro masas ESI del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-2,4-piridindicarbox})\}(\text{PF}_6)_2$ **57**.



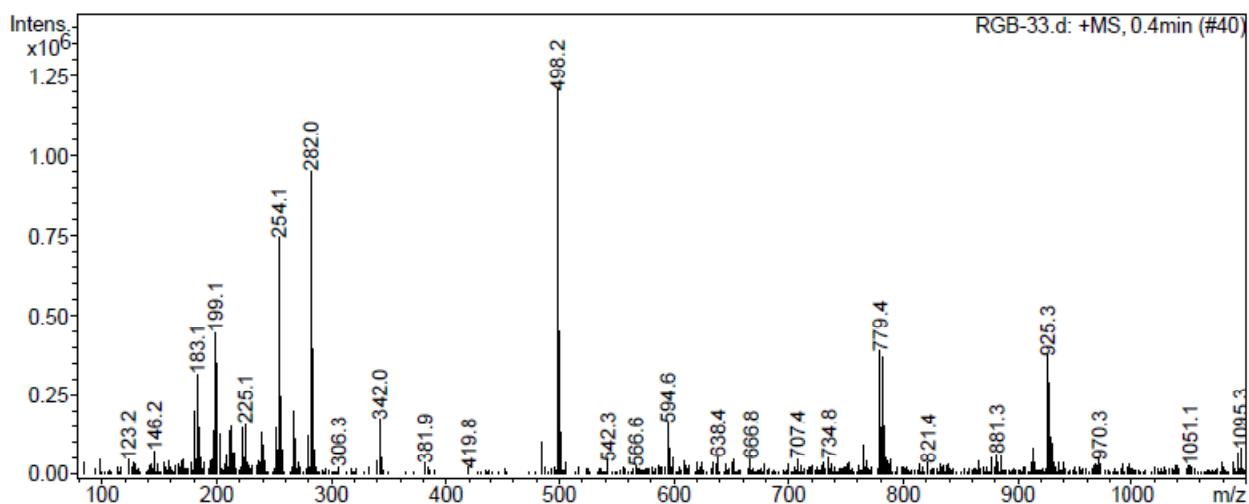
Espectro masas ESI del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-3,5-piridindicarbox})\}(\text{PF}_6)_2$ **58**.



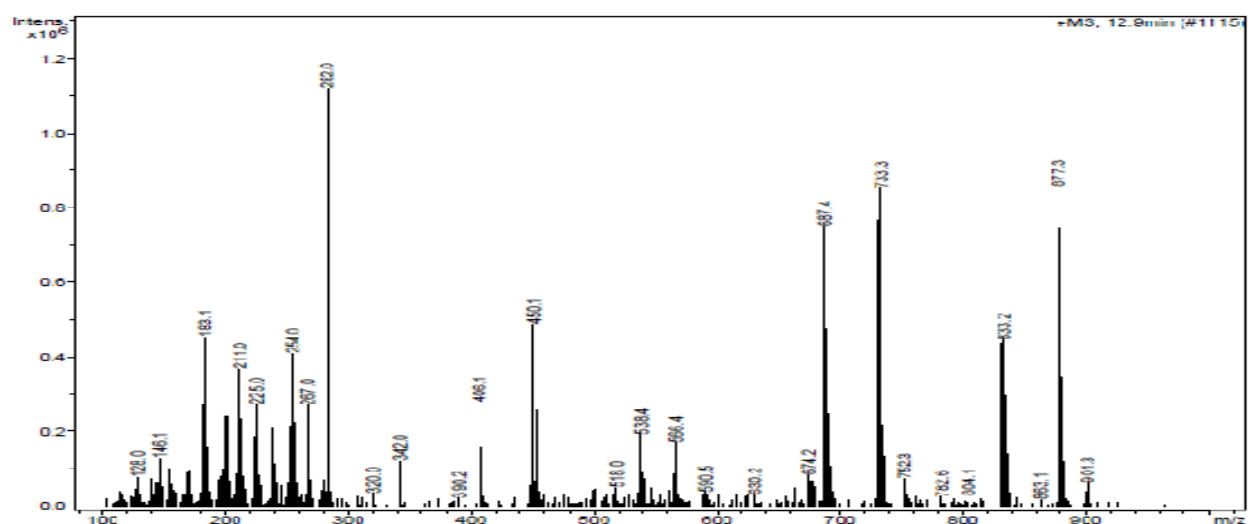
Espectro masas ESI del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-5-aminoisofal})\}(\text{PF}_6)_2$ **59**.



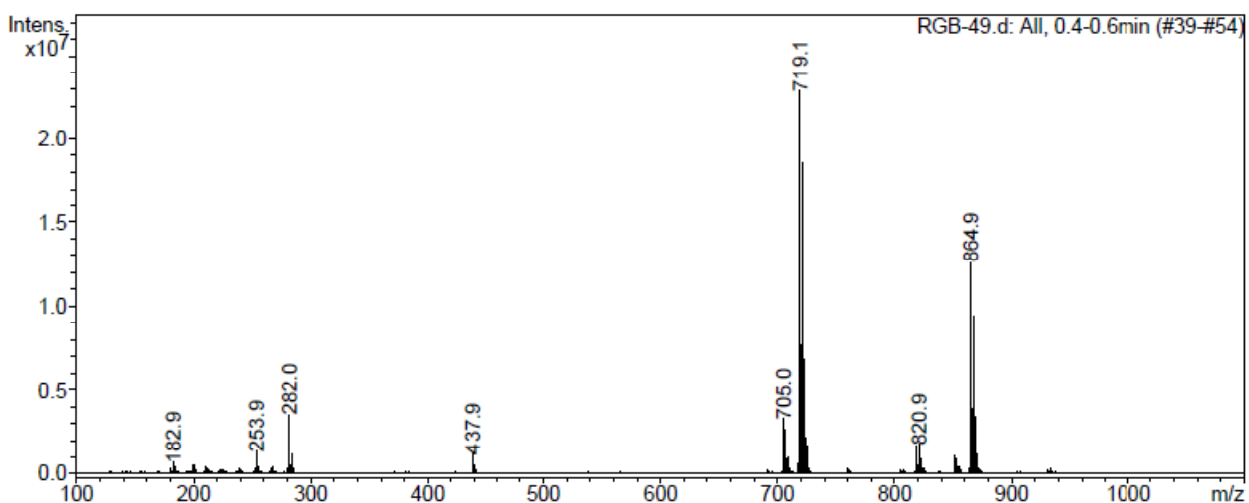
Espectro masas ESI del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-1,4-naftadicarbox})\}(\text{PF}_6)_2$ **60**.



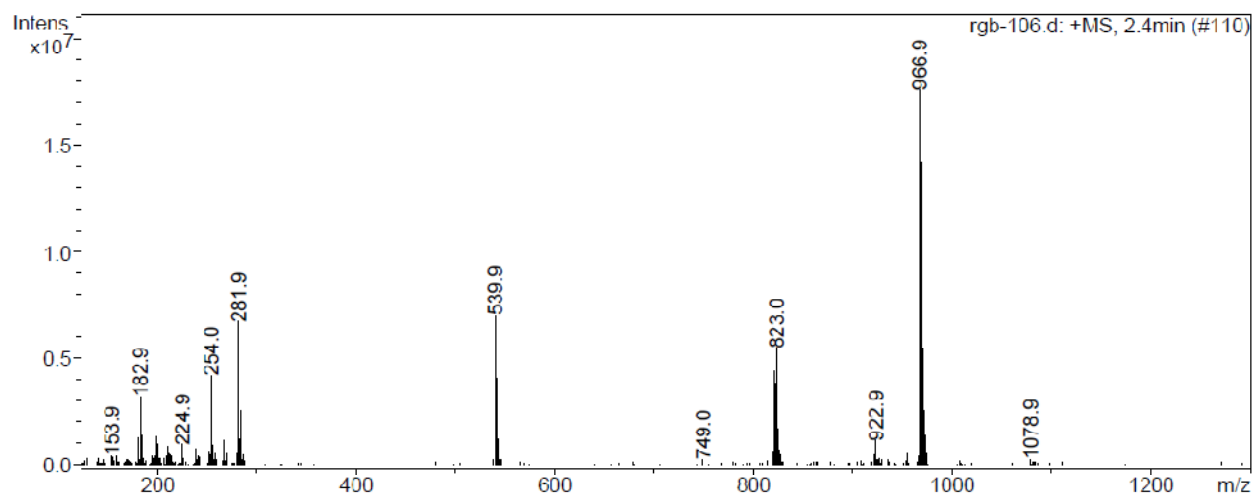
Espectro de masas ESI del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-2,6-naftadicarbox})\}(\text{PF}_6)_2$ **61**.



Espectro masas ESI del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-2,5-piracindicarbox})\}(\text{PF}_6)_2$ **62**.



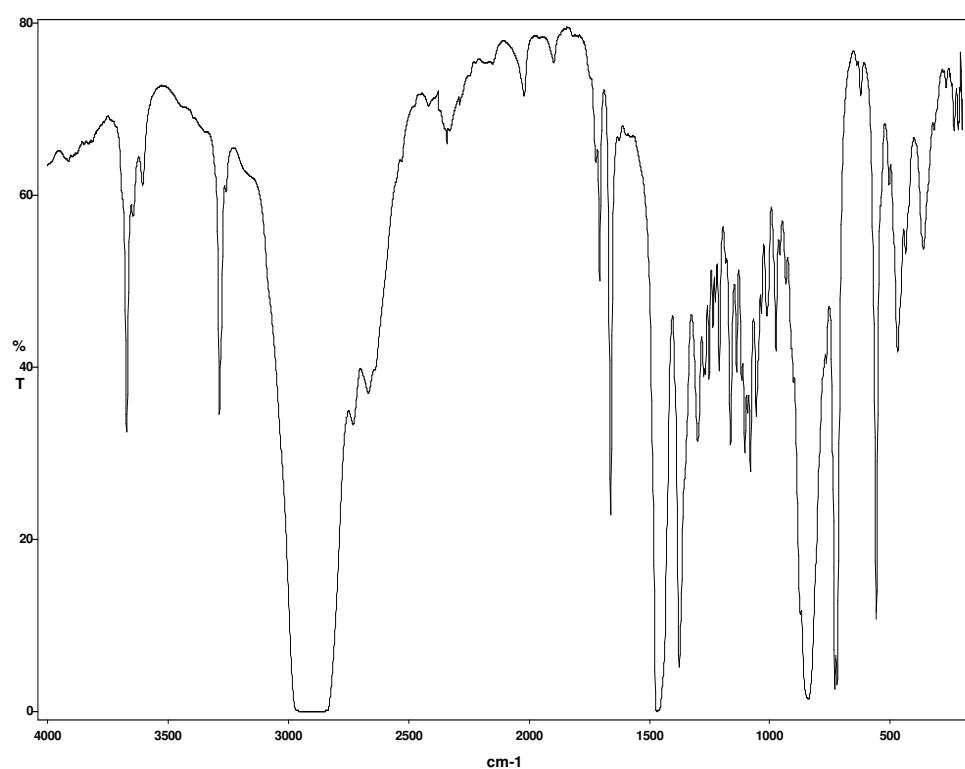
Espectro masas ESI del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-3,5-pirazoldicarbox})\}(\text{PF}_6)_2$ **63**.



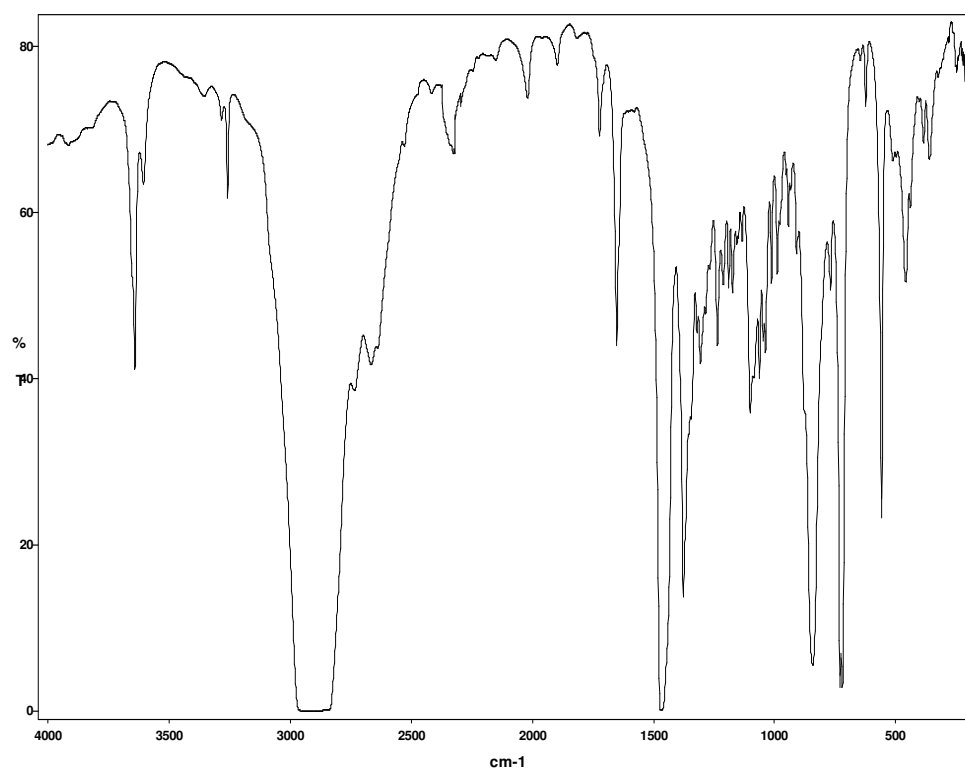
Espectro masas ESI del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-4,4'-oxibisbencen})\}(\text{PF}_6)_2$ **64**.

ANEXO B

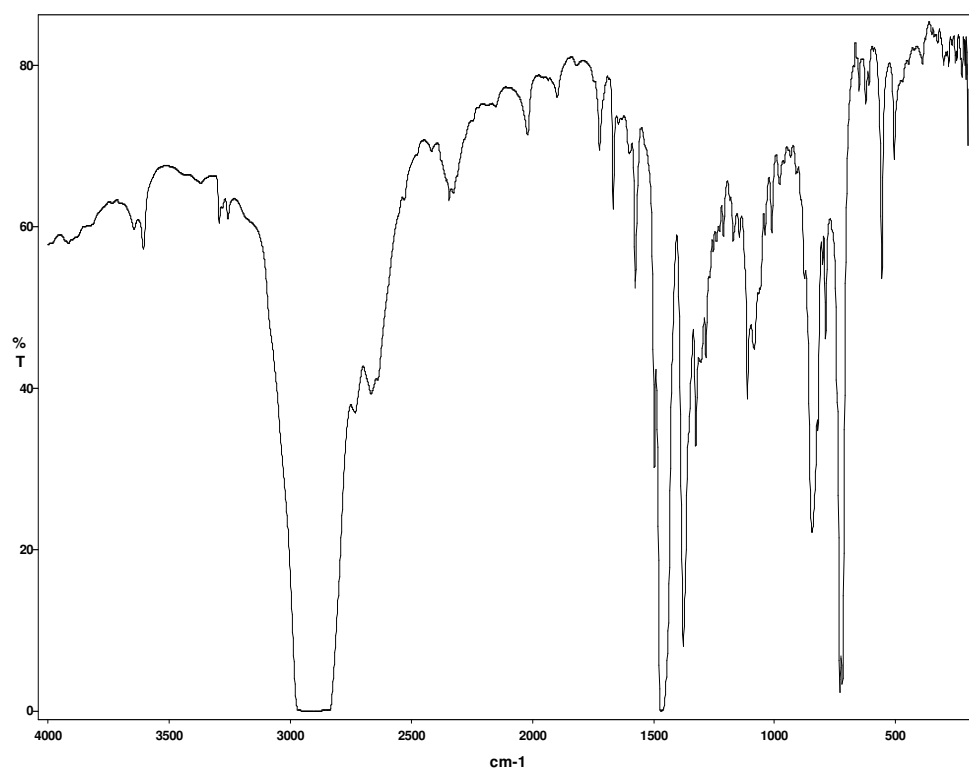
Espectros de IR



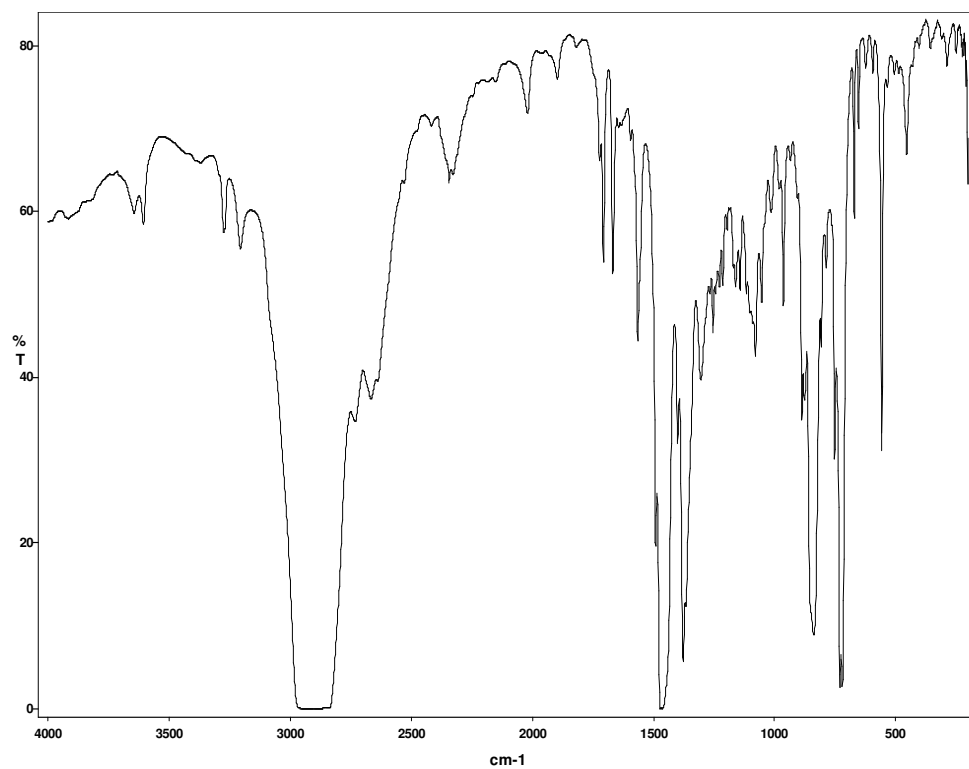
Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}_2(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)_2(\mu\text{-OH})]_2(\text{PF}_6)_2$ **1**.



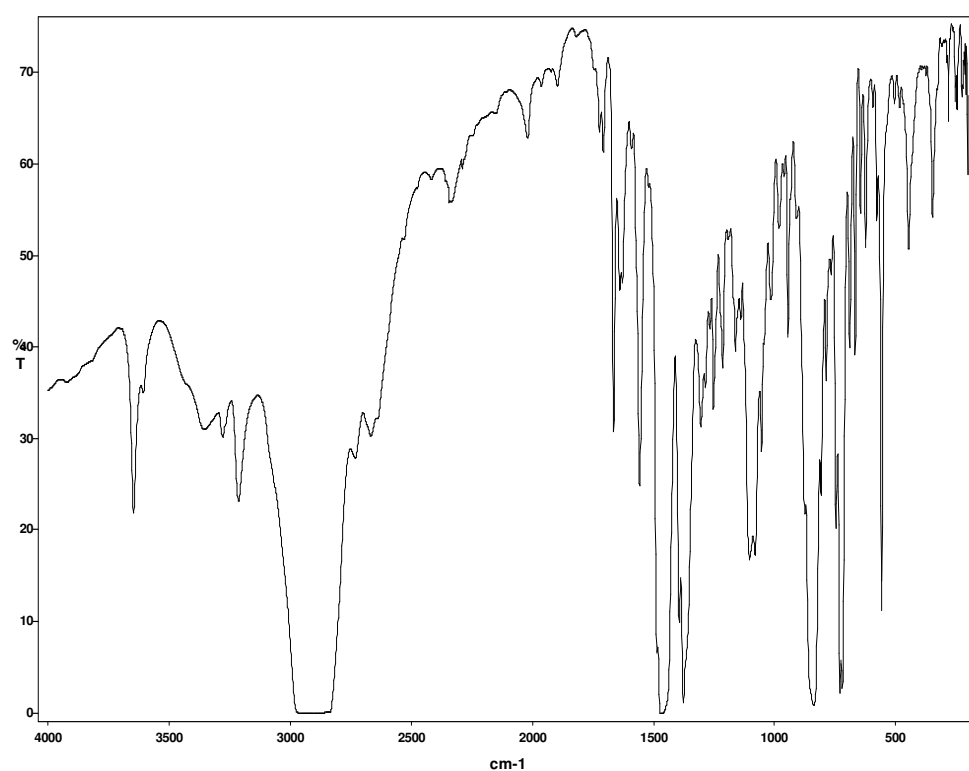
Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}_2(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)_2(\mu\text{-OH})]_2(\text{PF}_6)_2$ **2**.



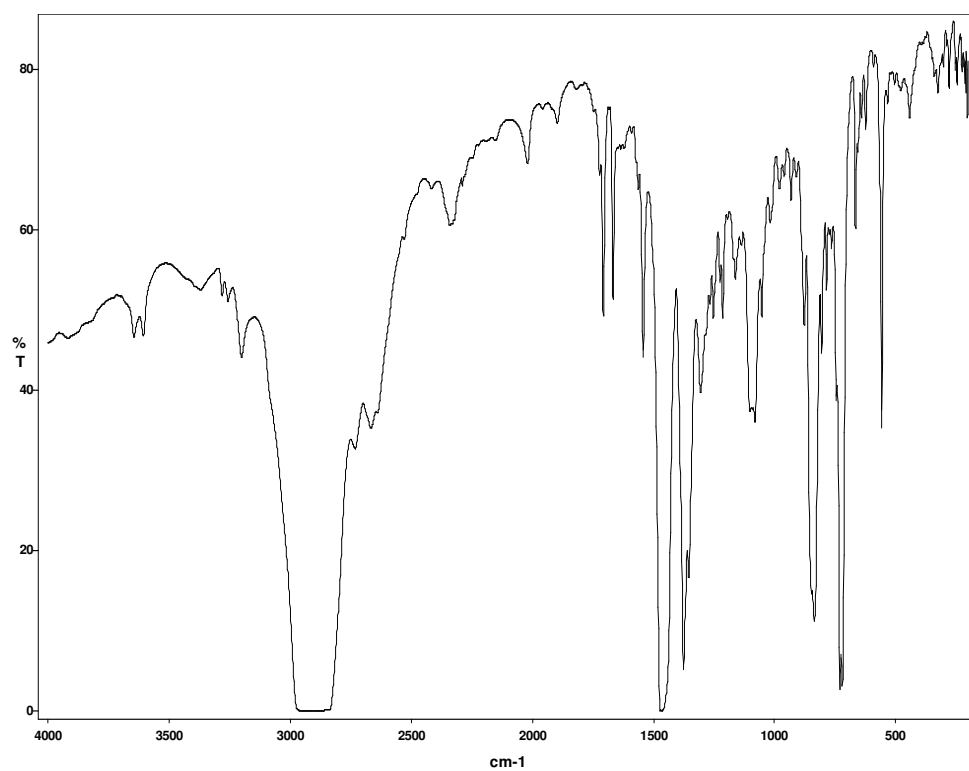
Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(8\text{-hq})](\text{PF}_6)$ **3**.



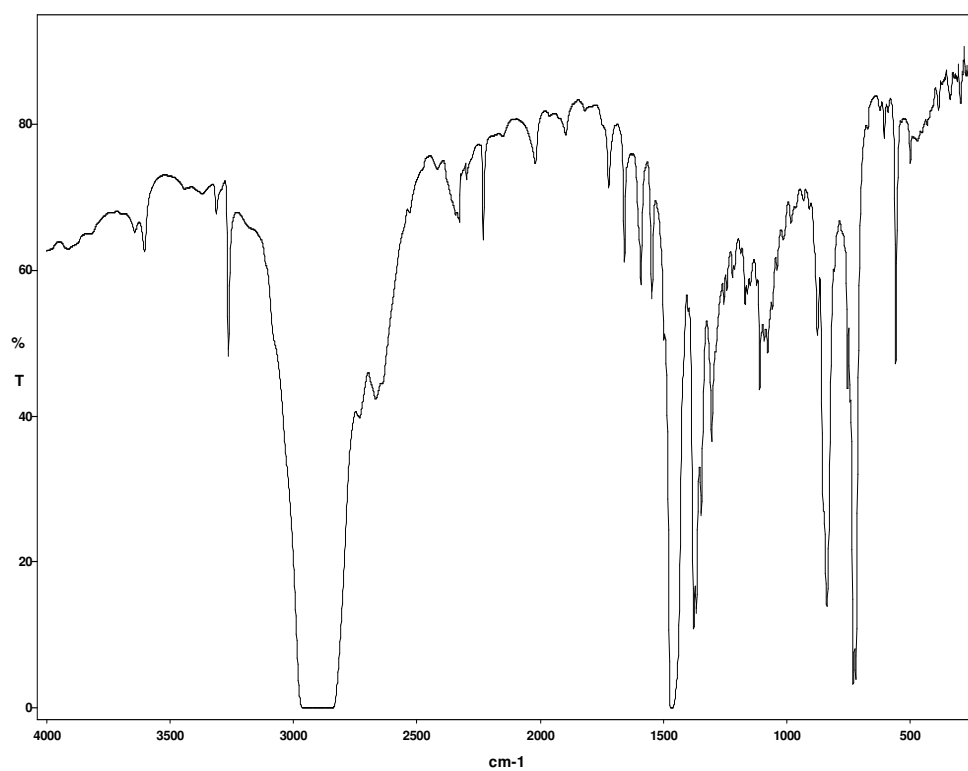
Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(5,7\text{-Cl}_2\text{-8-hq})](\text{PF}_6)$ **4**.



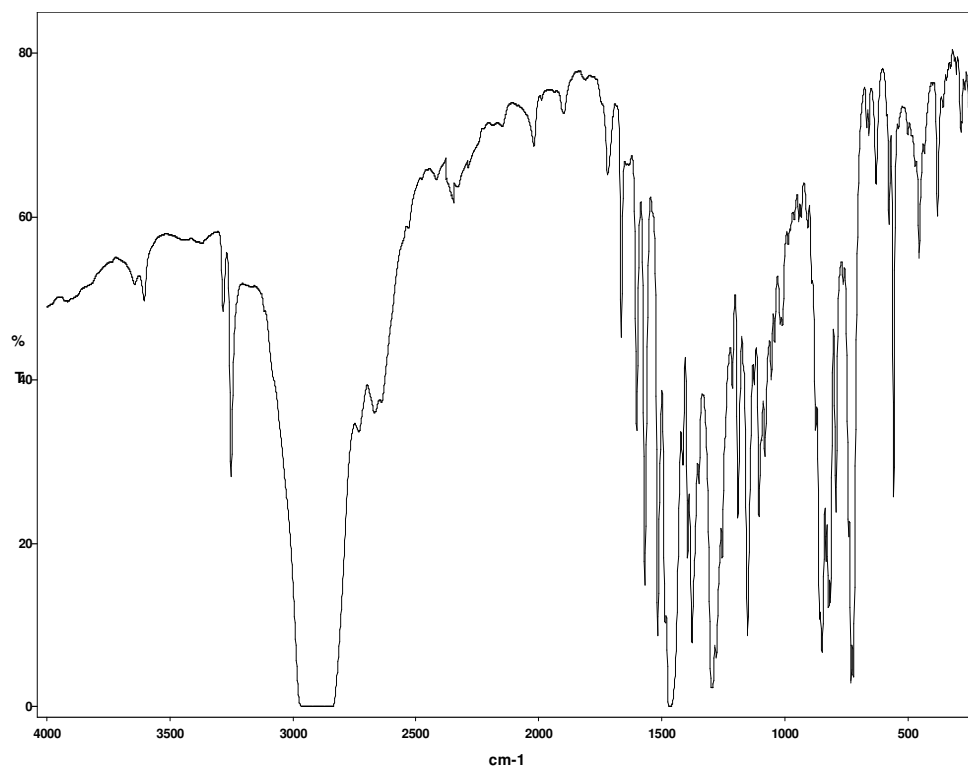
Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(5,7\text{-Br}_2\text{-8-hq})](\text{PF}_6)$ **5**.



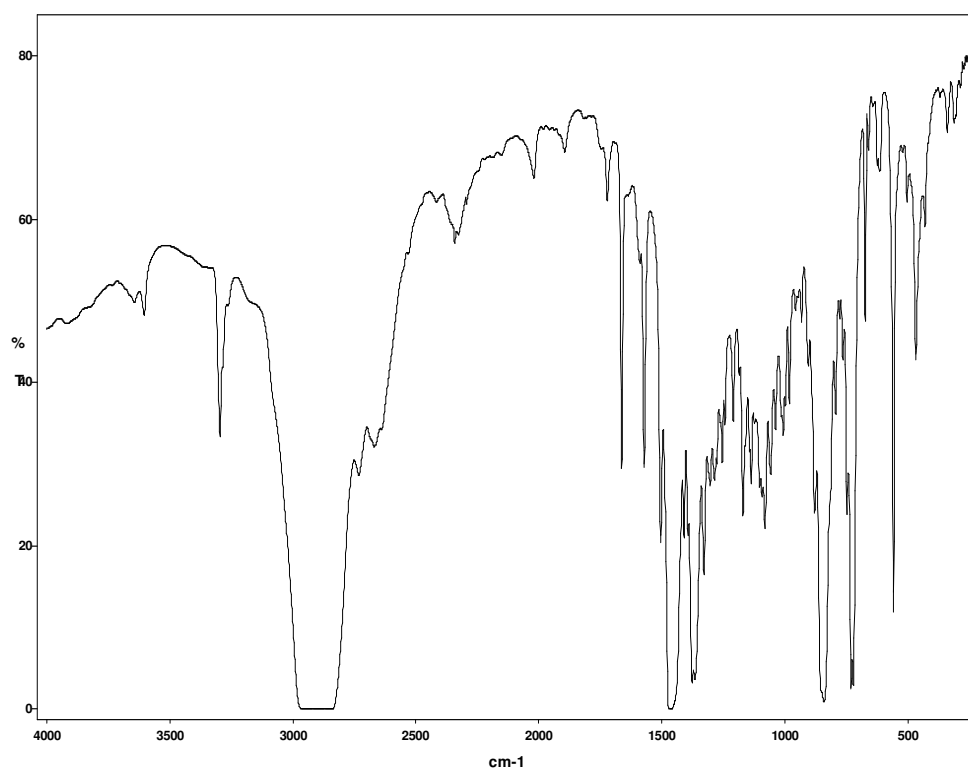
Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(5,7\text{-I}_2\text{-8-hq})](\text{PF}_6)$ **6**.



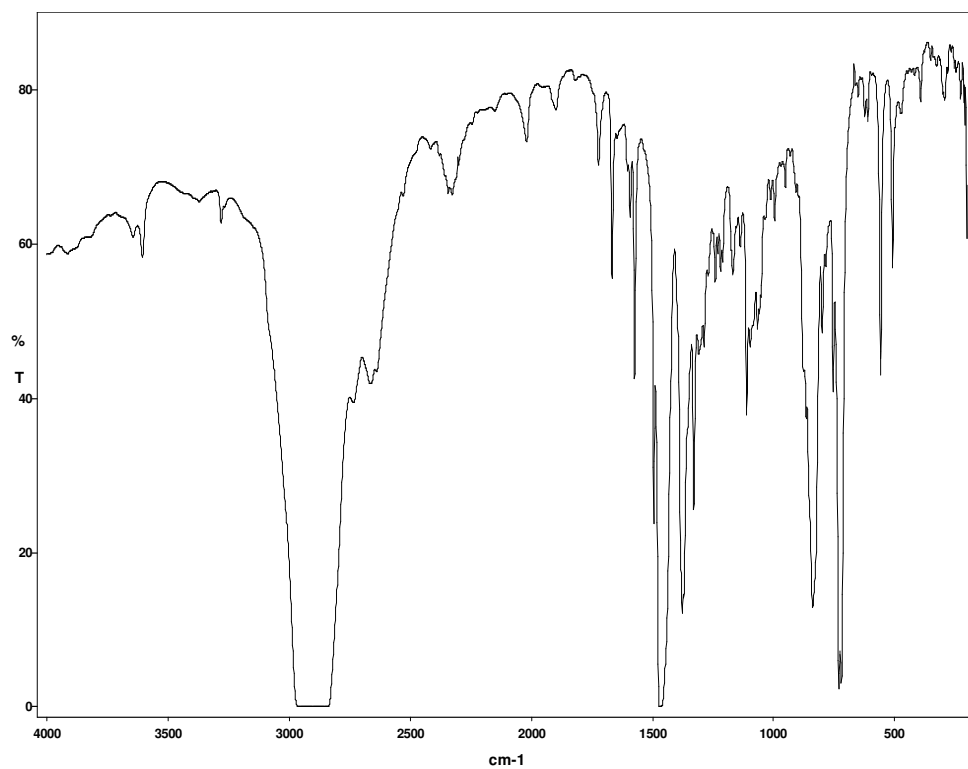
Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(2\text{-CN-8-hq})](\text{PF}_6)$ 7.



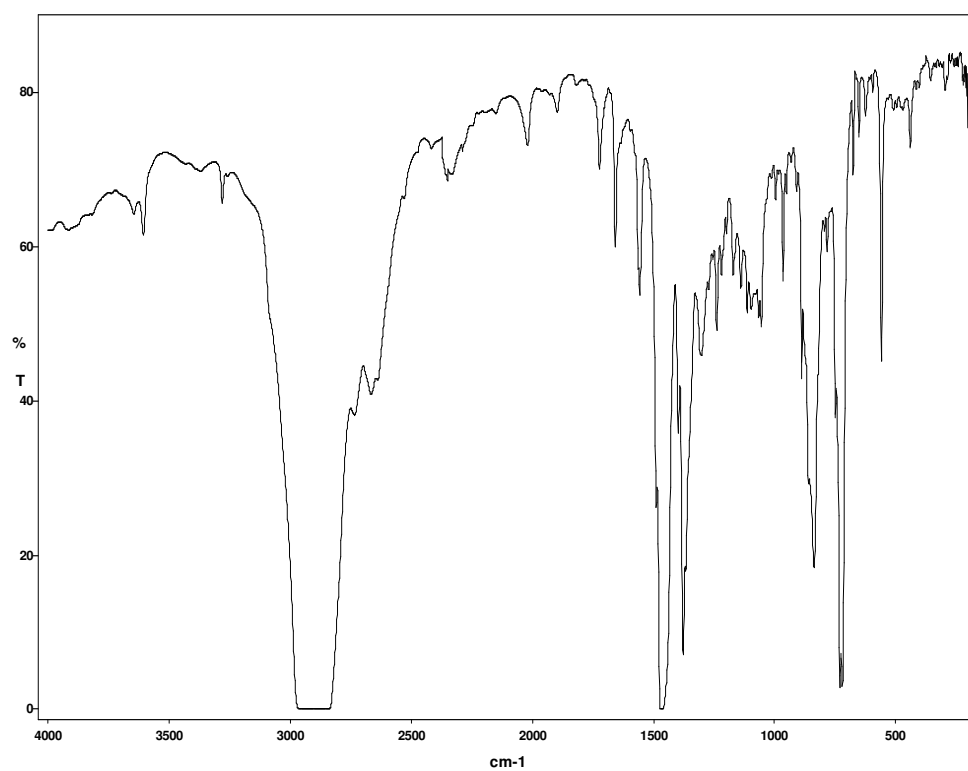
Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(5\text{-NO}_2\text{-8-hq})](\text{PF}_6)$ 8.



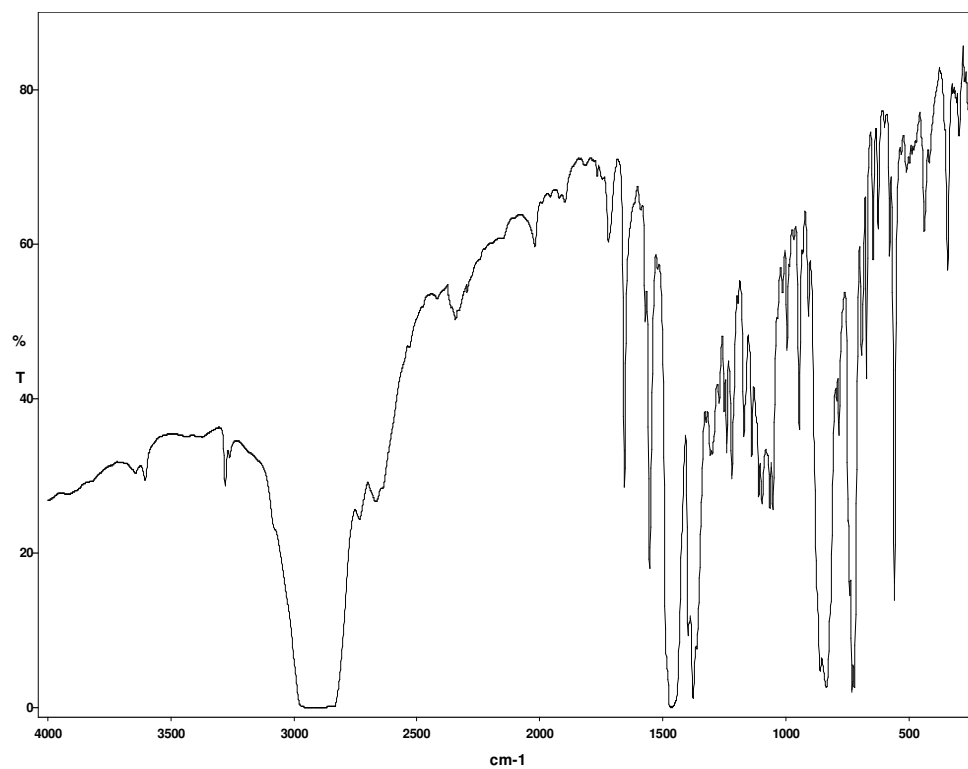
Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(5,7\text{-Me}_2\text{-8-hq})](\text{PF}_6)$ **9**.



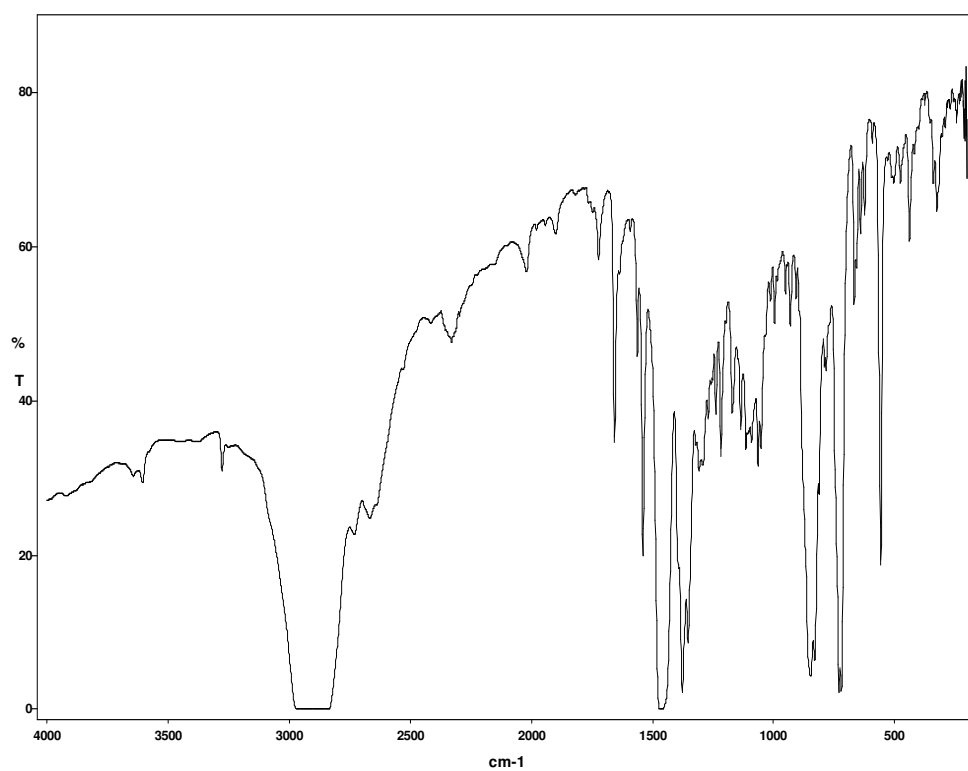
Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(8\text{-hq})](\text{PF}_6)$ **10**.



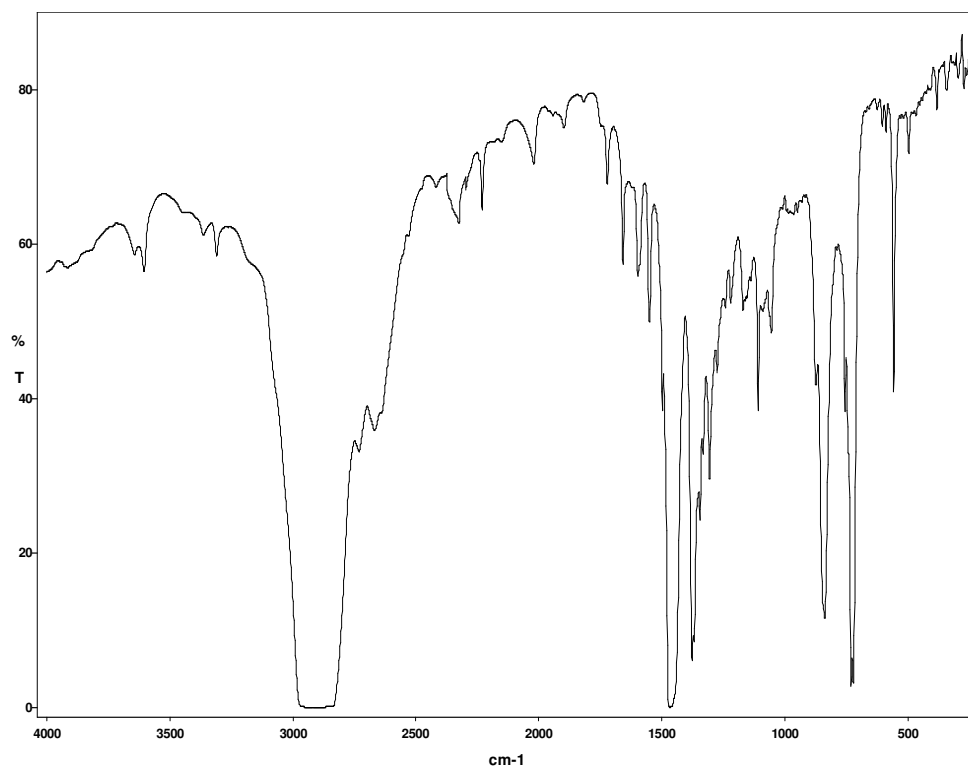
Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(5,7\text{-Cl}_2\text{-8-hq})](\text{PF}_6)$ **11**.



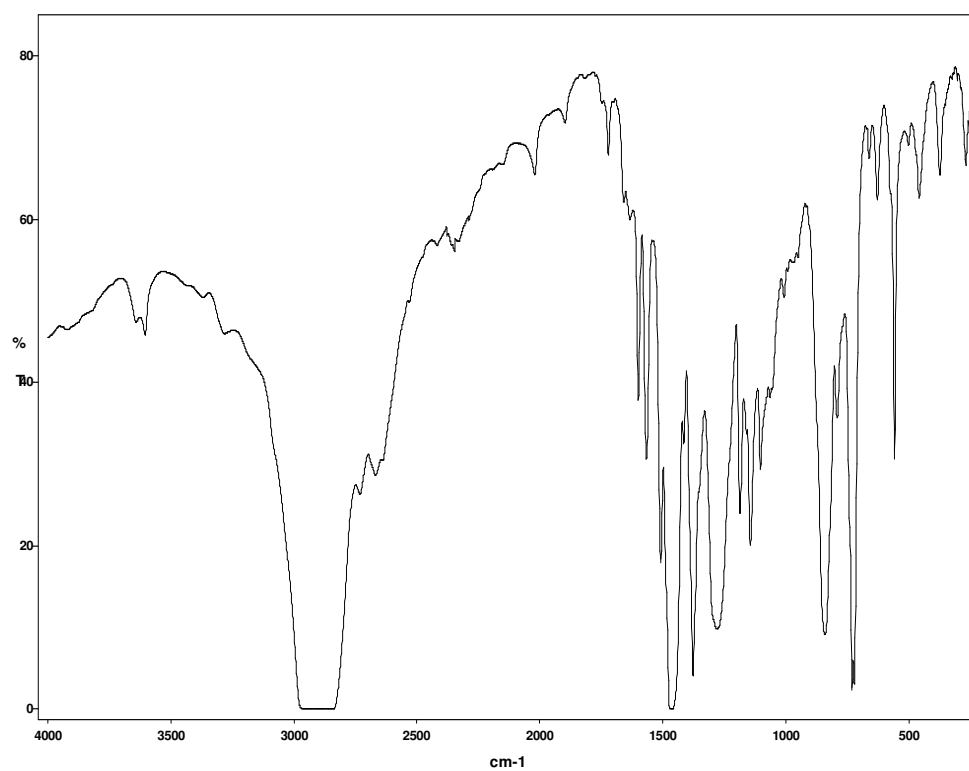
Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(5,7\text{-Br}_2\text{-8-hq})](\text{PF}_6)$ **12**.



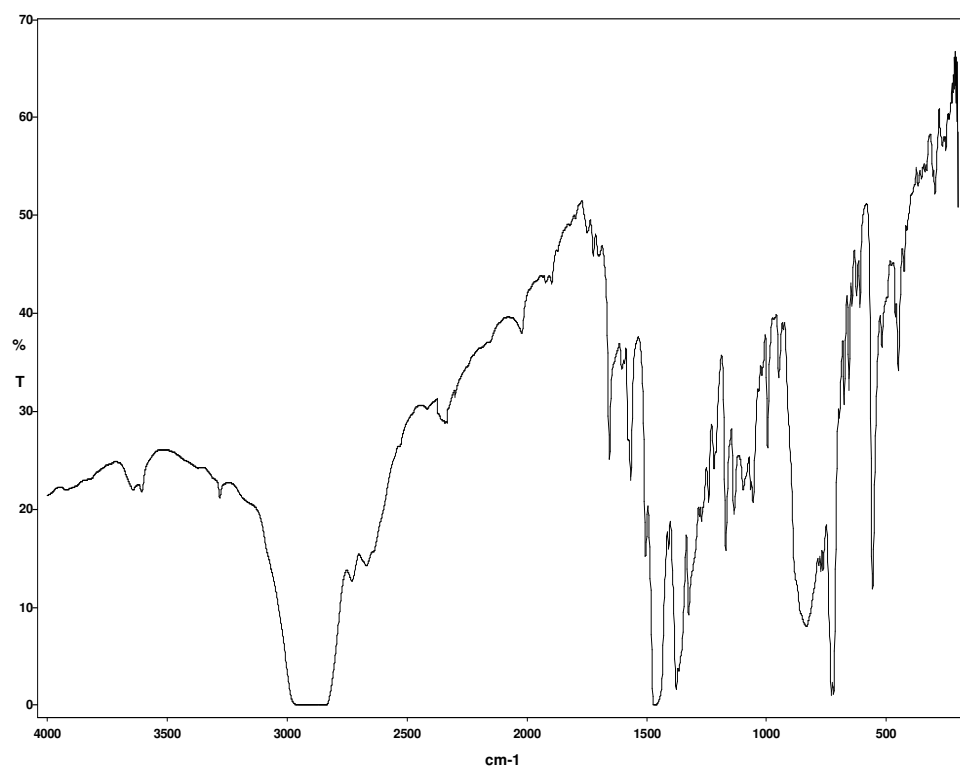
Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(5,7\text{-I}_2\text{-8-hq})](\text{PF}_6)$ **13**.



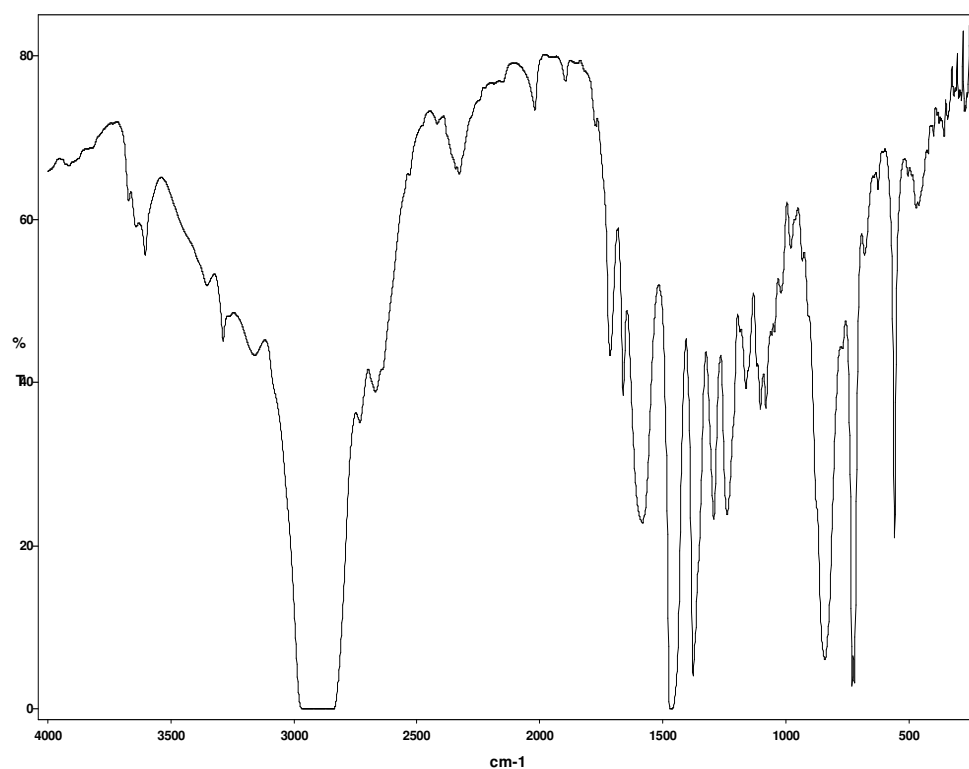
Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(2\text{-CN-8-hq})](\text{PF}_6)$ **14**.



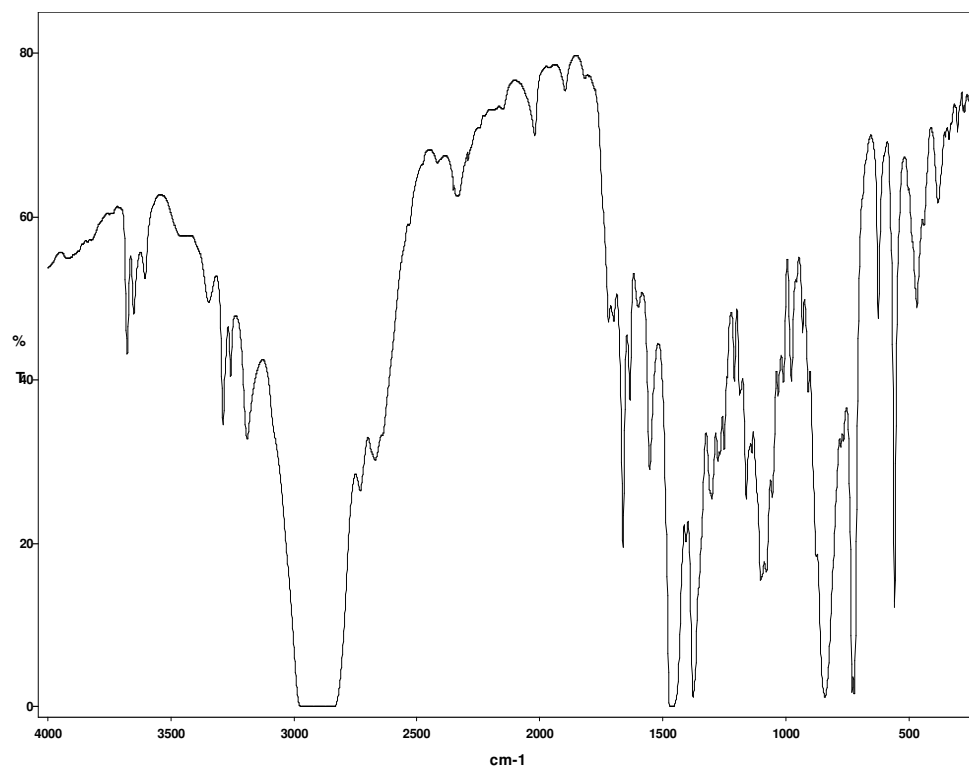
Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(5\text{-NO}_2\text{-8-hq})](\text{PF}_6)$ **15**.



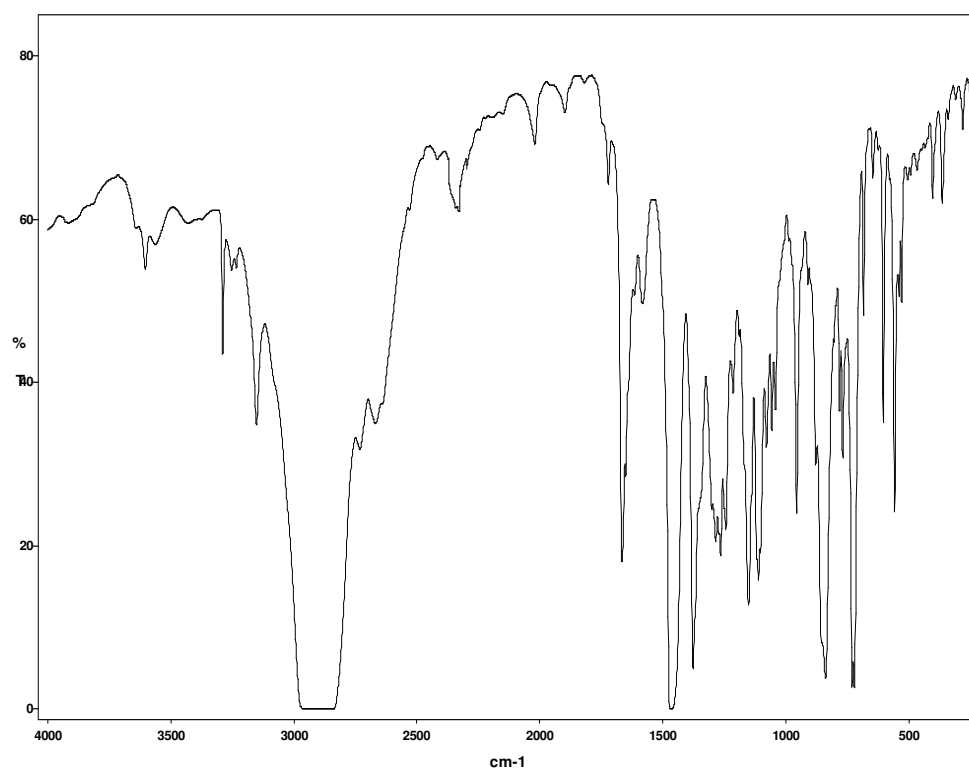
Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(5,7\text{-Me}_2\text{-8-hq})](\text{PF}_6)$ **16**.



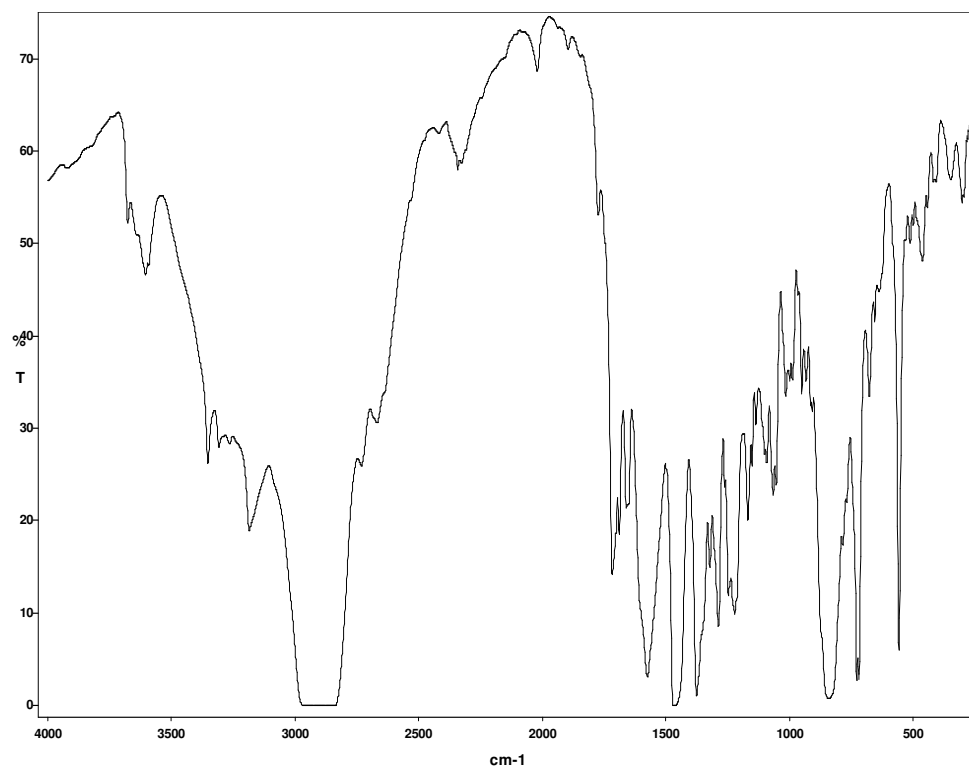
Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(\text{succi})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)$ **17**.



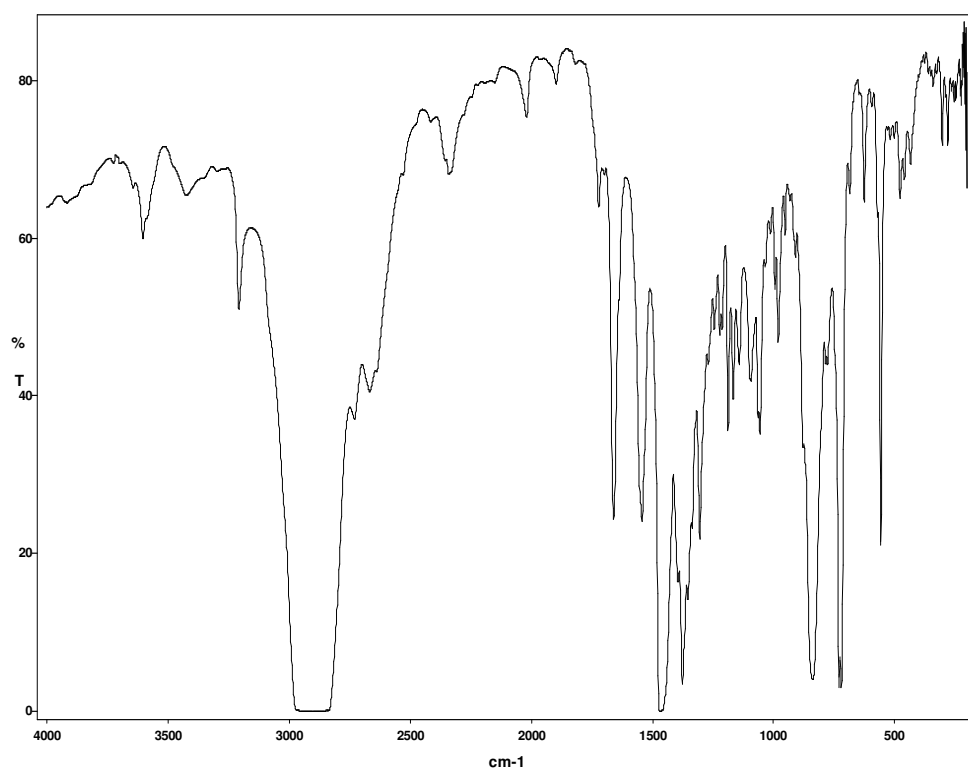
Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(\text{gluti})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)$ **18**.



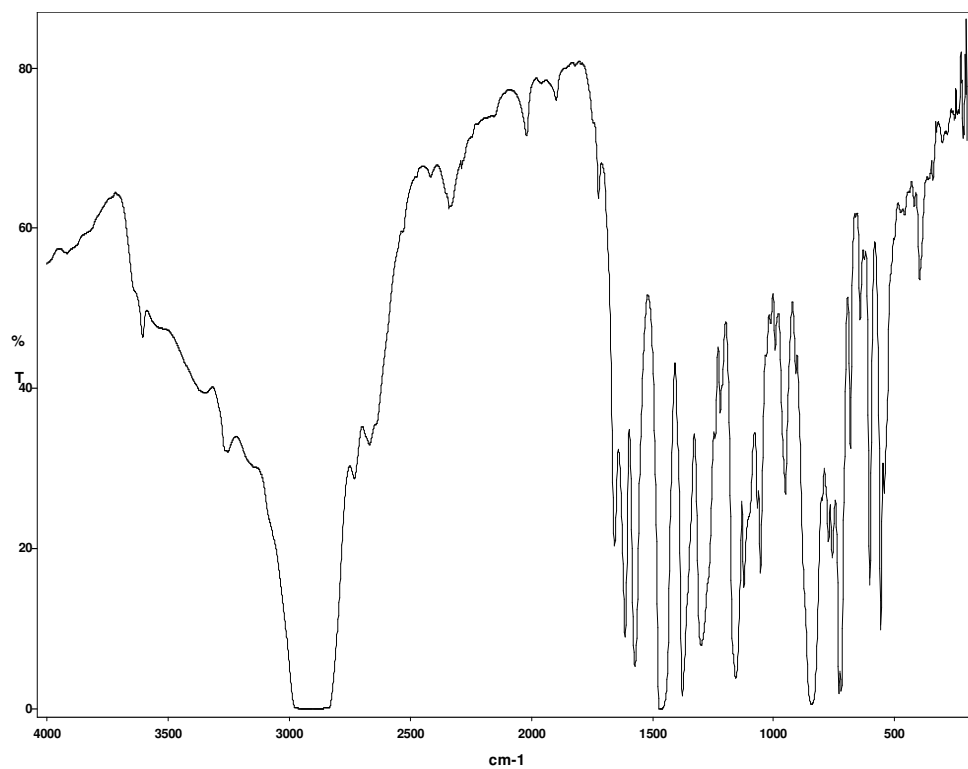
Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(\text{sac})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)$ **19**.



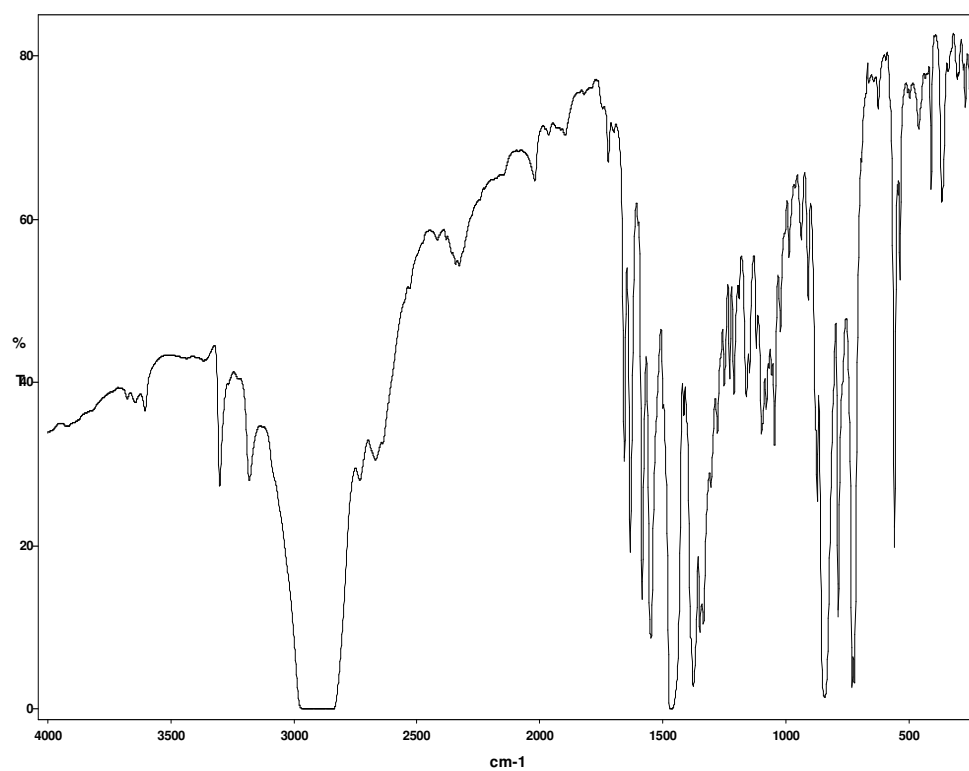
Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(\text{succi})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)$ **20**.



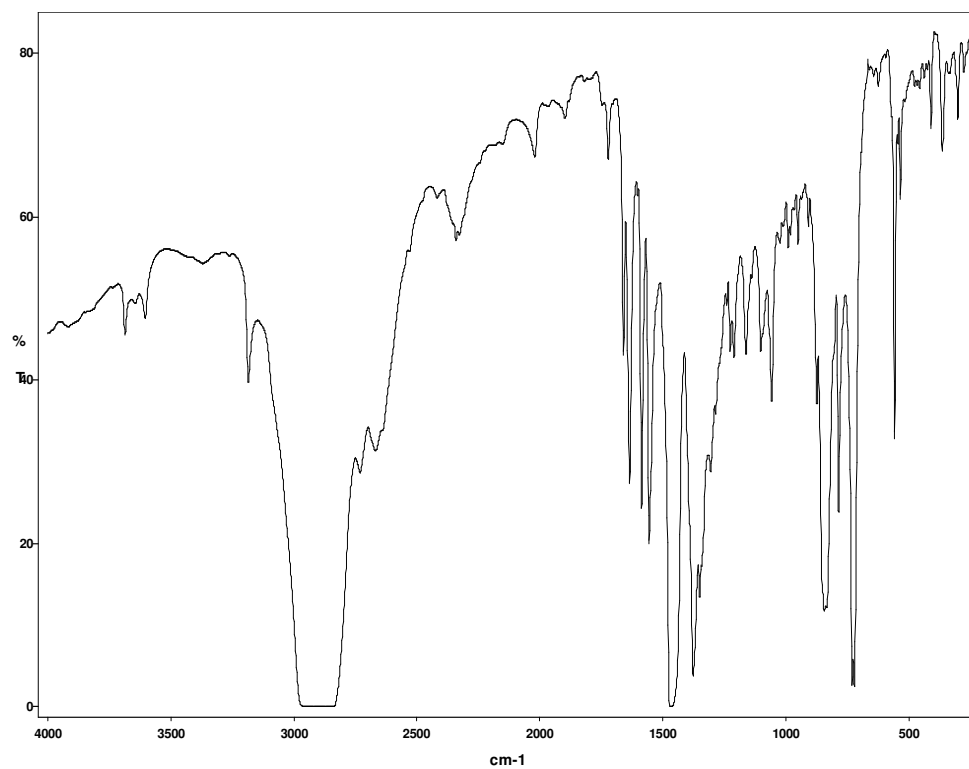
Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(\text{gluti})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)$ **21**.



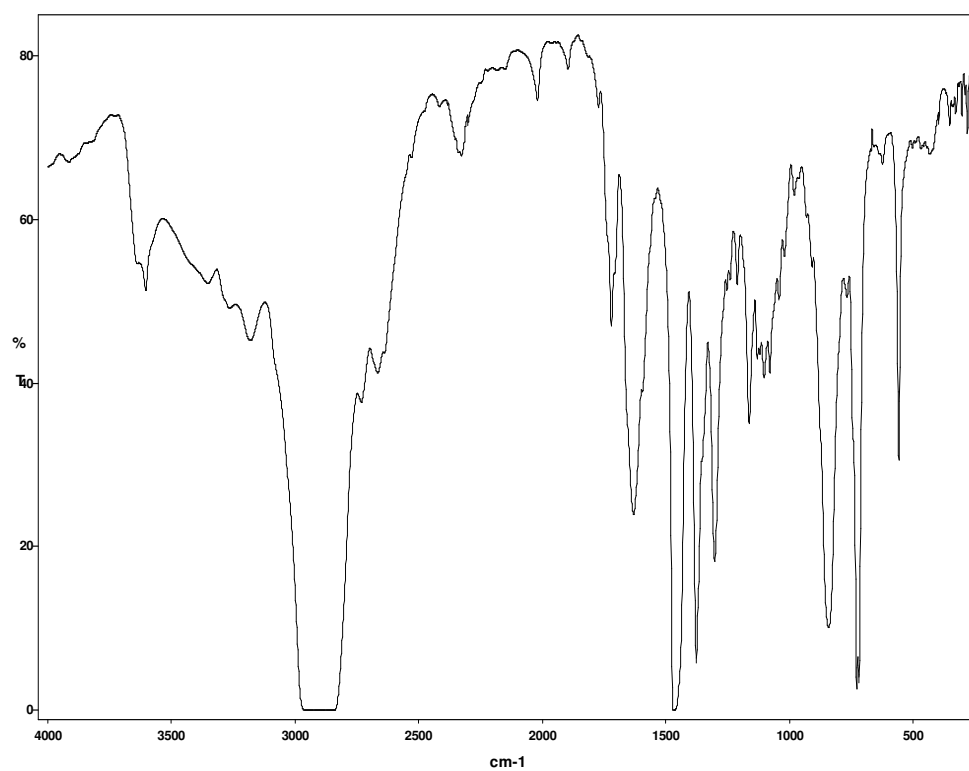
Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(\text{sac})(\text{OH}_2)](\text{sac})$ **22**.



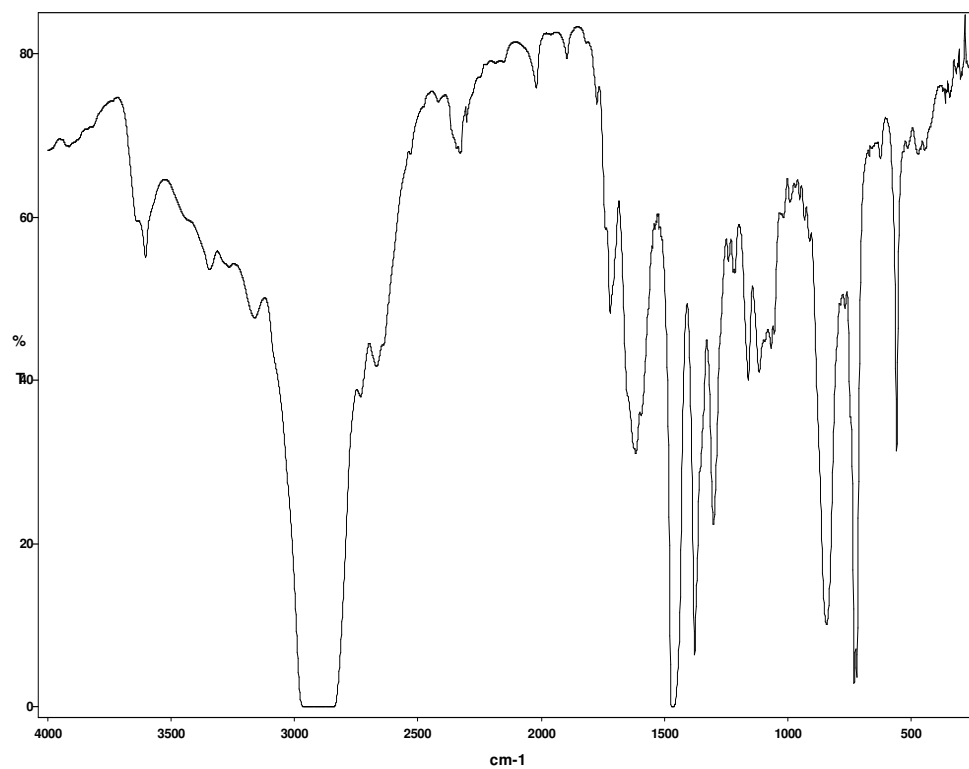
Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(1,8\text{-nafti})](\text{PF}_6)$ **23**.



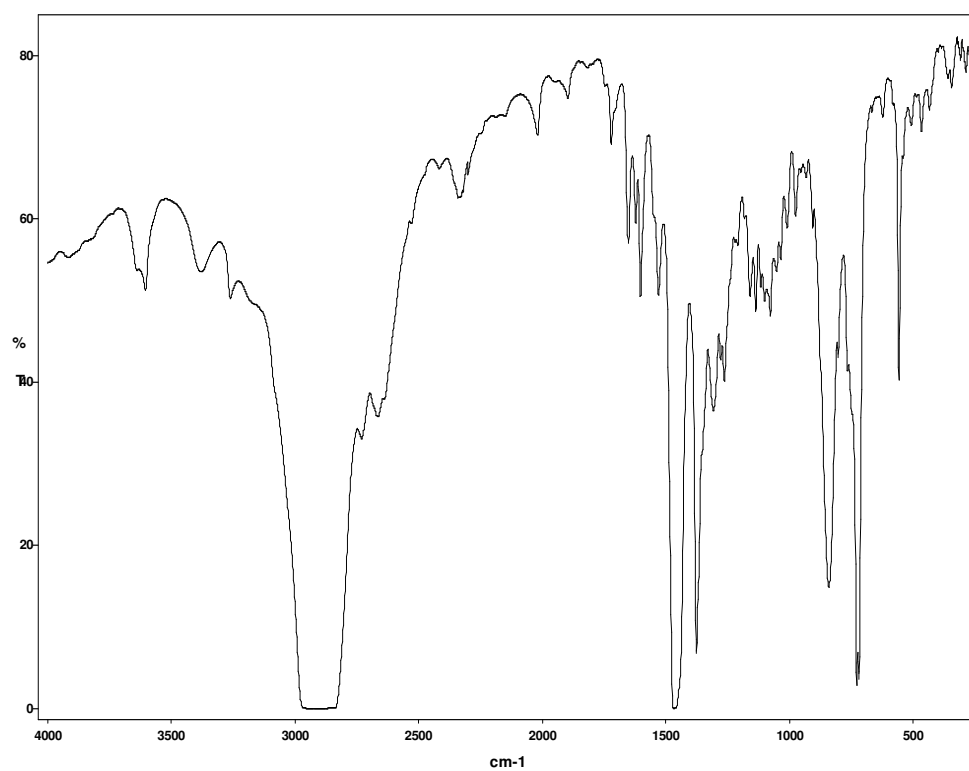
Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(1,8\text{-nafti})](\text{PF}_6)$ **24**.



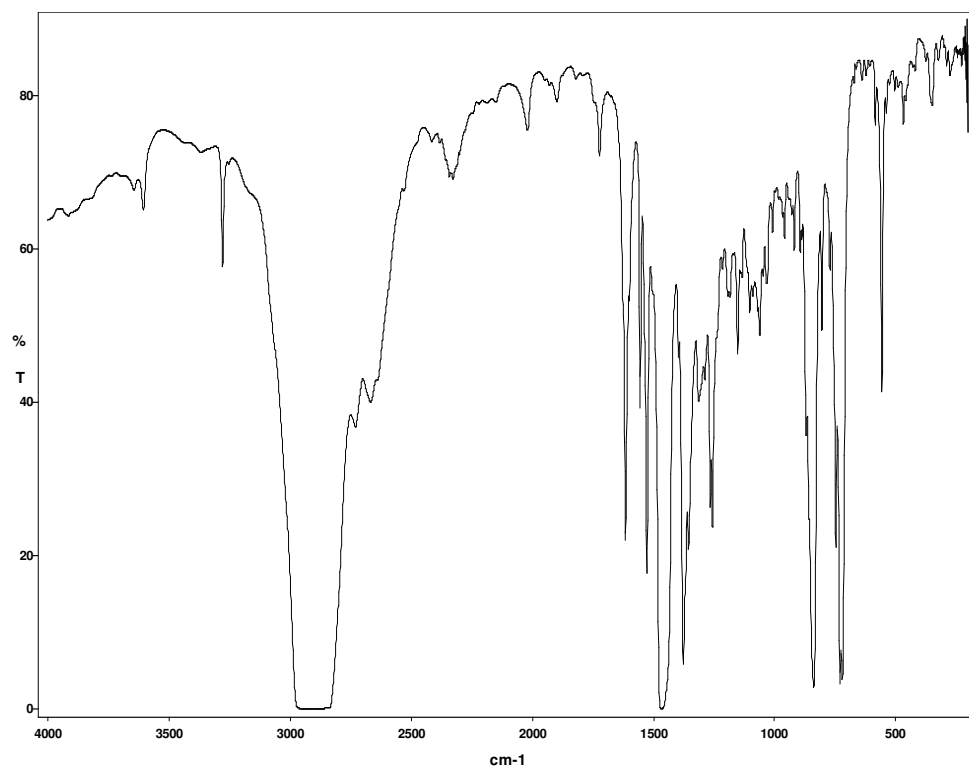
Espectro infrarrojo del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-pyr di})]\}(\text{PF}_6)_2$ **25**.



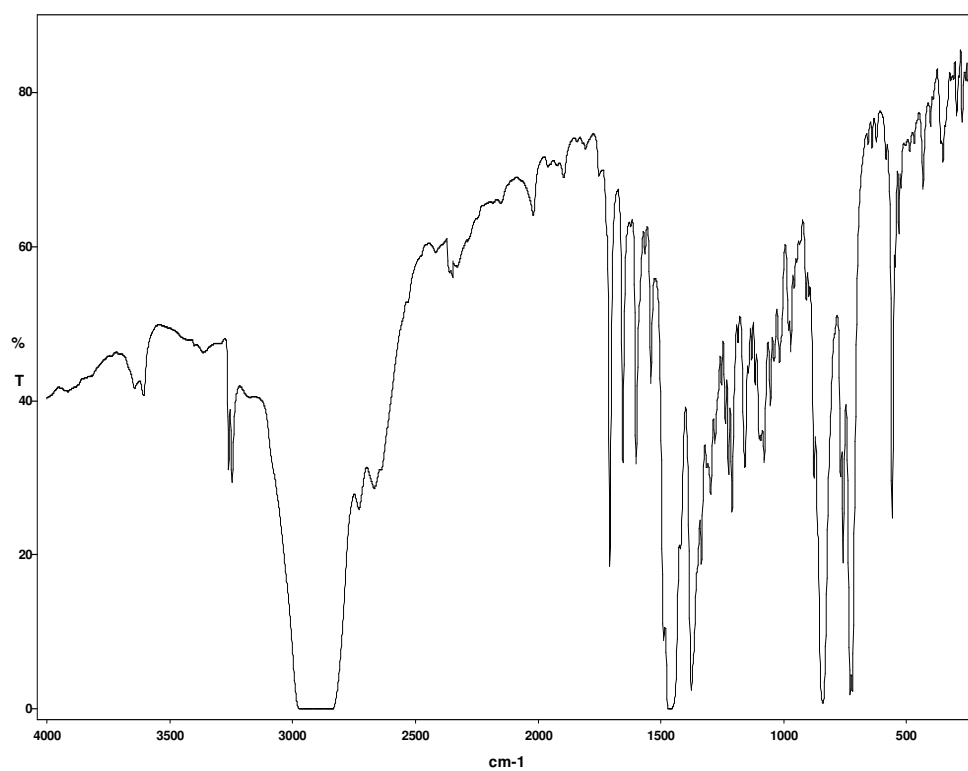
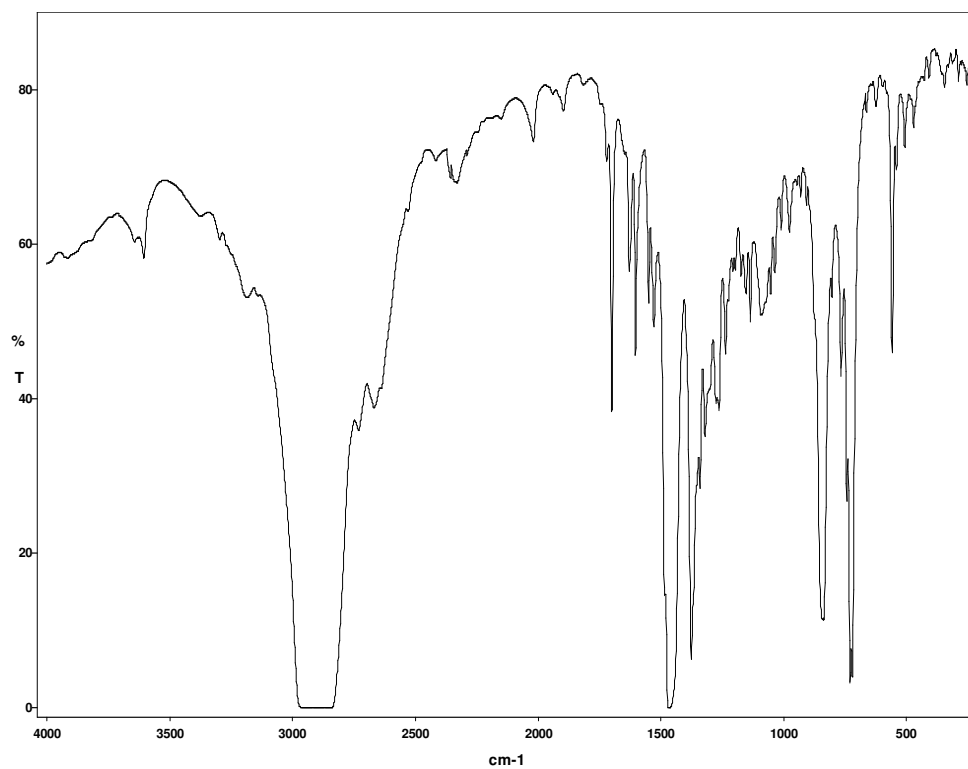
Espectro infrarrojo del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-pyr di})]\}(\text{PF}_6)_2$ **26**.

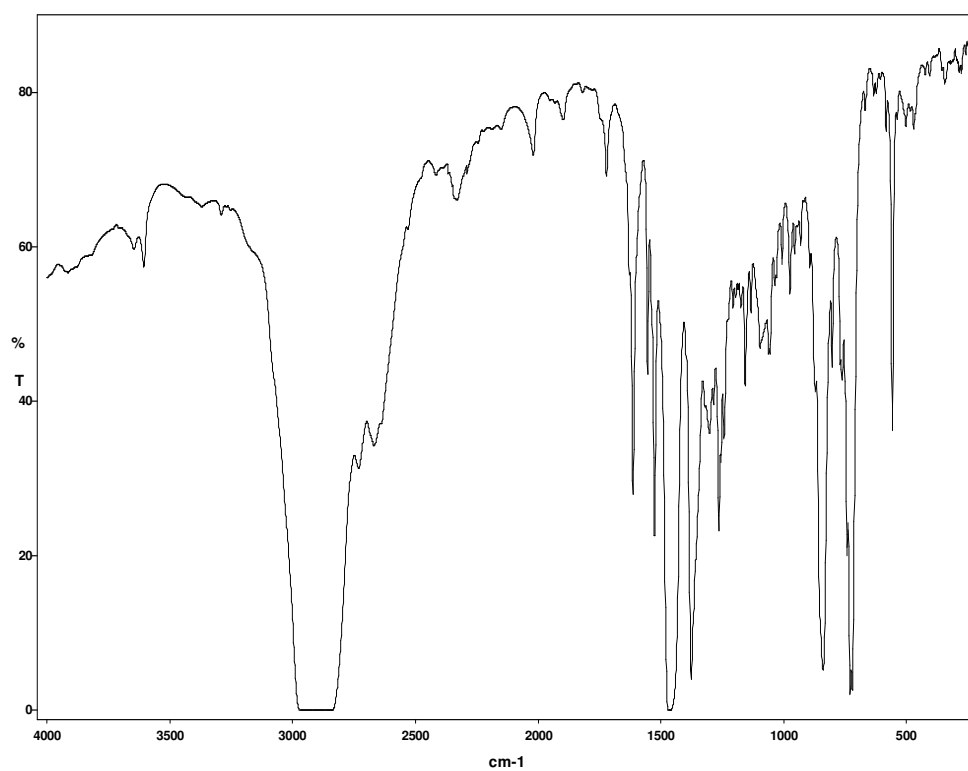


Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(\text{pbm})](\text{PF}_6)$ **27**.

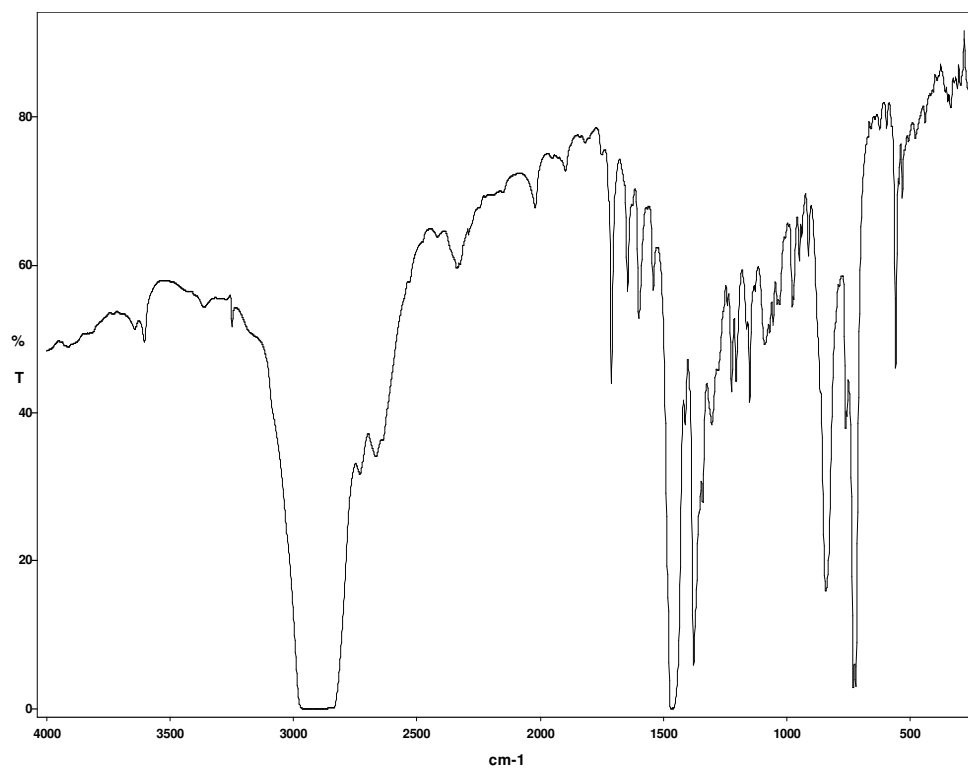


Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(\text{pbx})](\text{PF}_6)$ **28**.

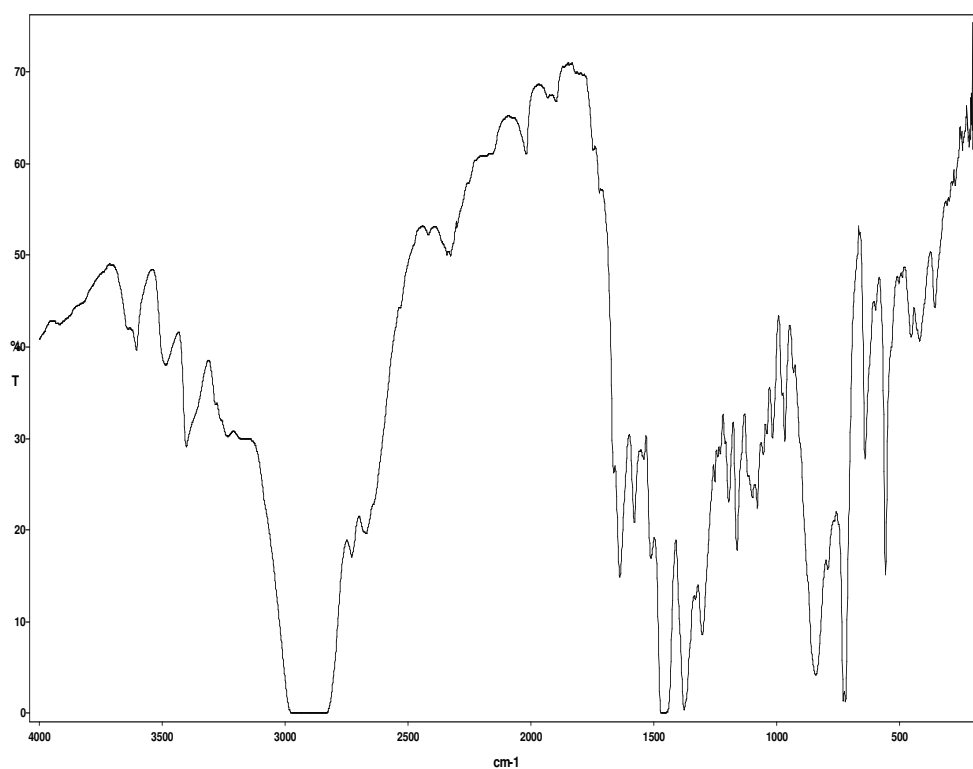
Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(\text{pbt})](\text{PF}_6)$ **29**.Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(\text{pbm})](\text{PF}_6)$ **30**.



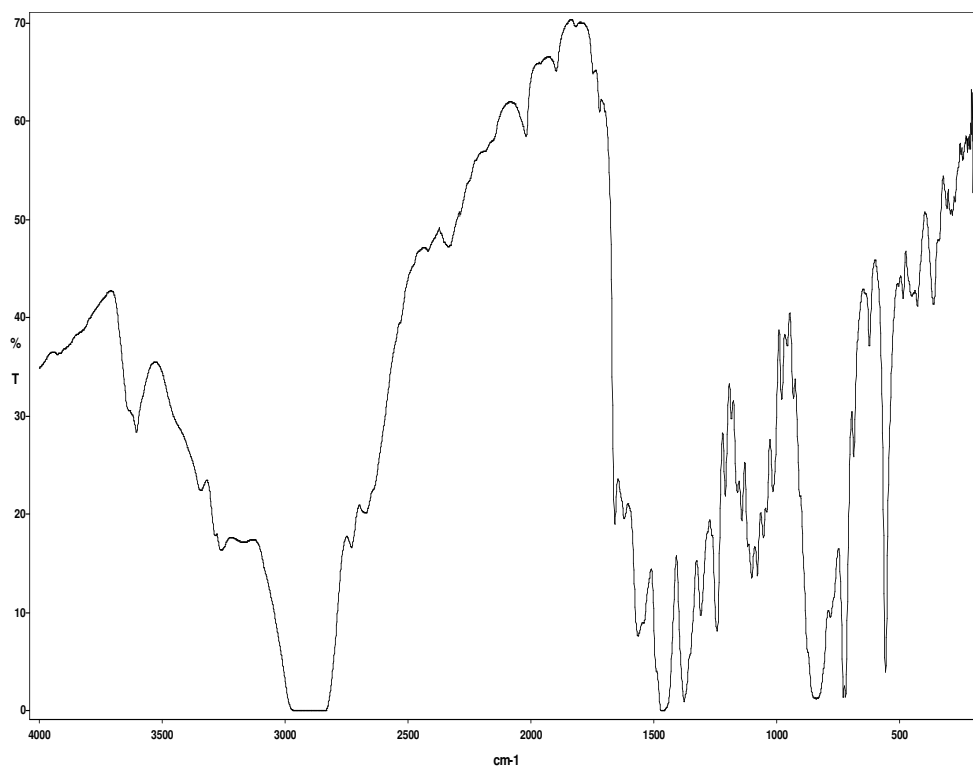
Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(\text{pbx})](\text{PF}_6)$ **31**.



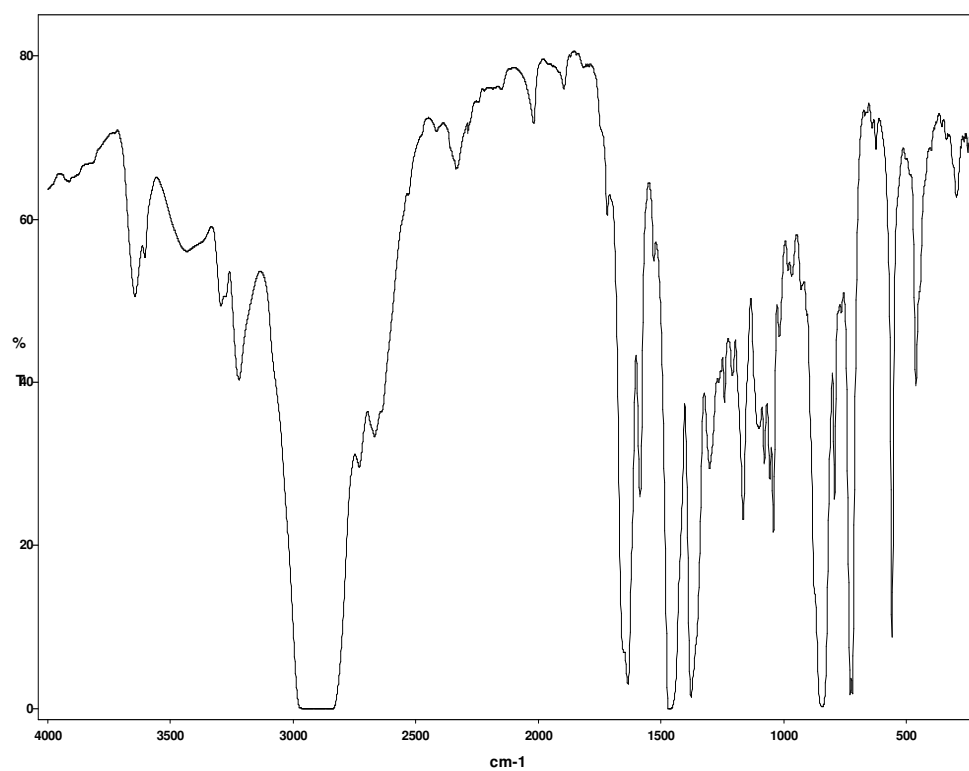
Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(\text{pbt})](\text{PF}_6)$ **32**.



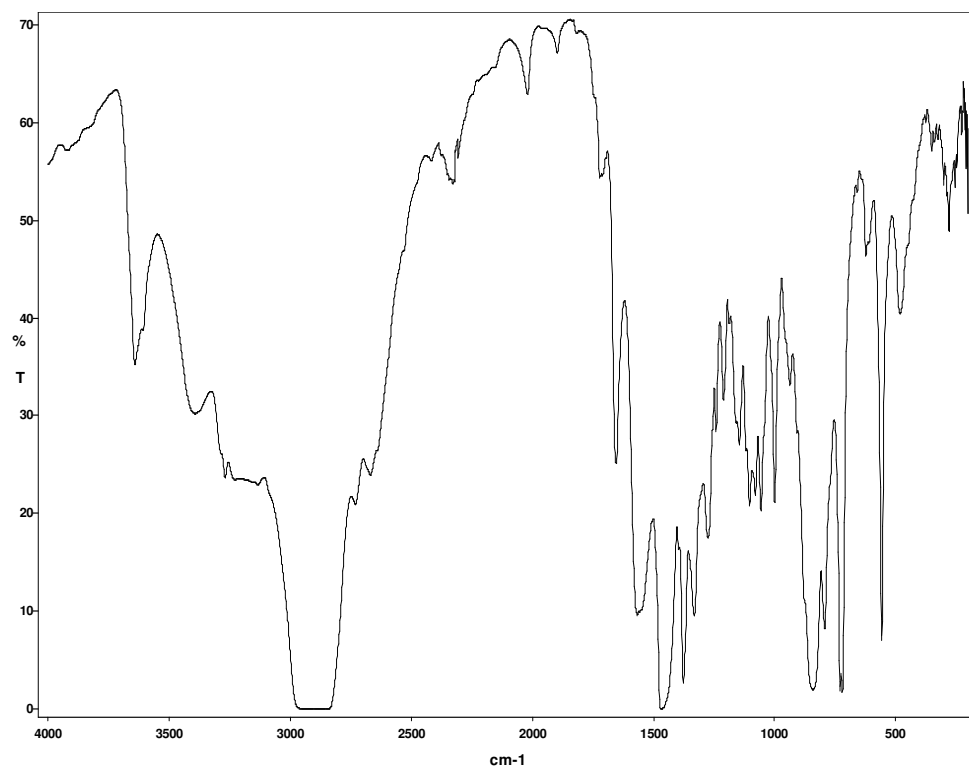
Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(4\text{-aminsal})](\text{PF}_6)$ **33**.



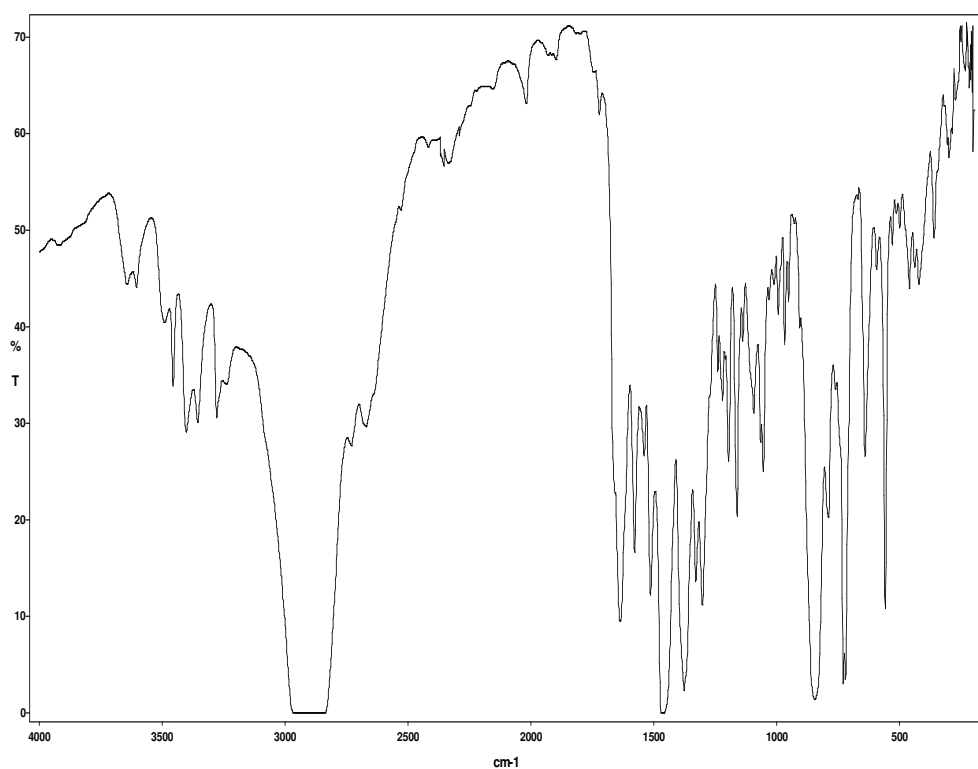
Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(5\text{-aminsal})](\text{PF}_6)$ **34**.



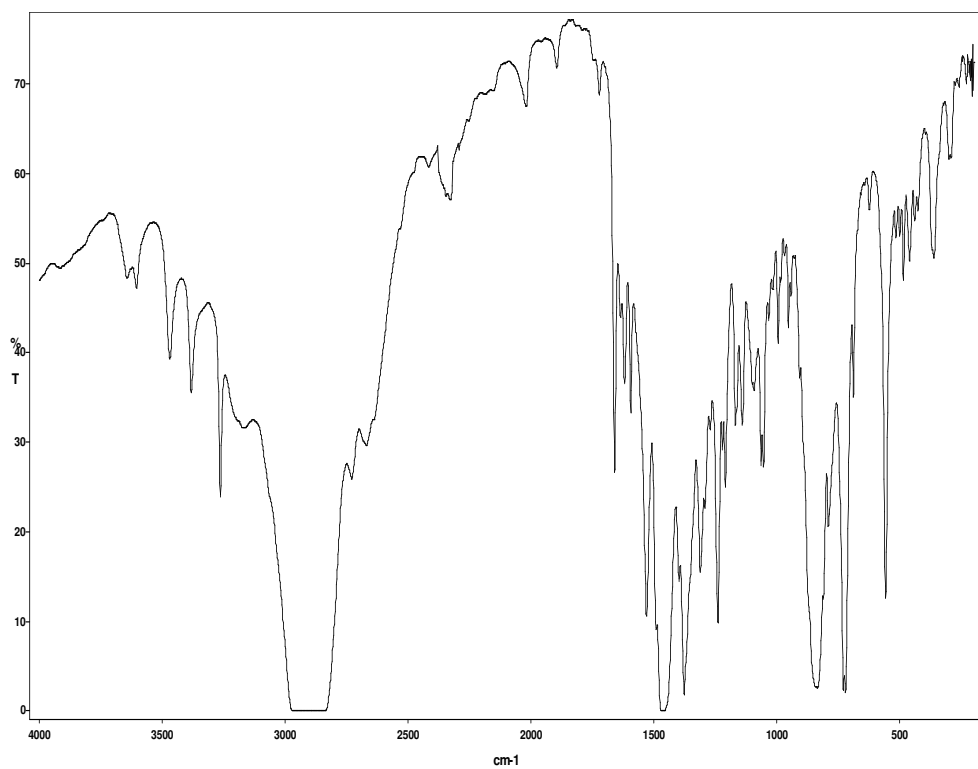
Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(2\text{-piracincarbox})](\text{PF}_6)$ **35**.



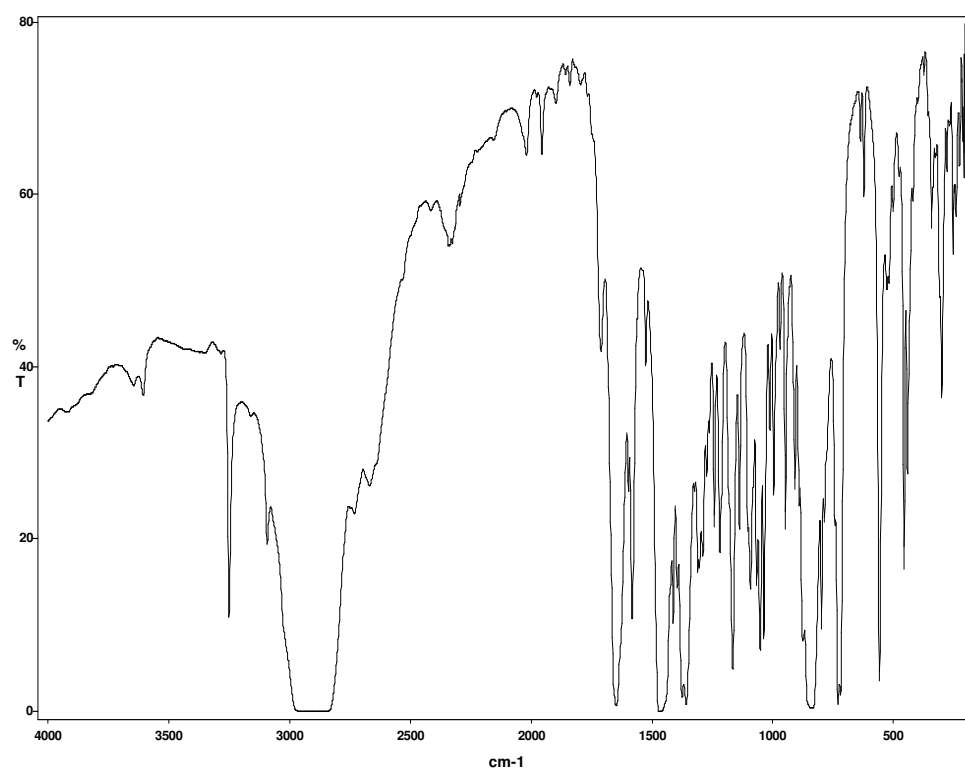
Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(4\text{-pirazolcarbox})](\text{PF}_6)$ **36**.



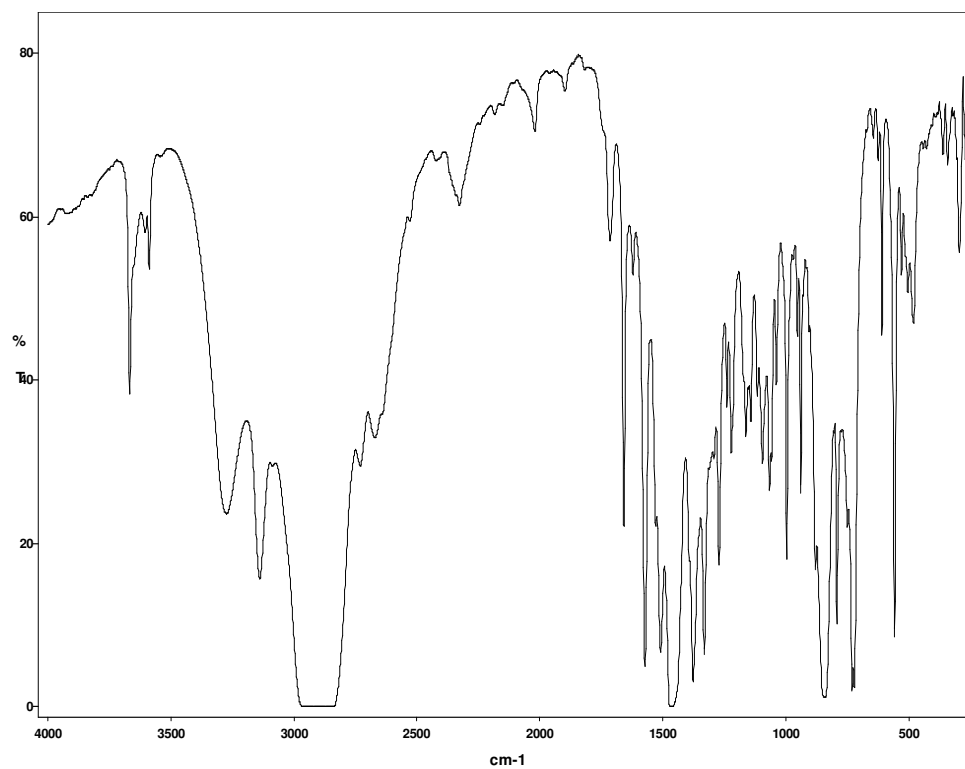
Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(4\text{-aminsal})](\text{PF}_6)$ **37**.



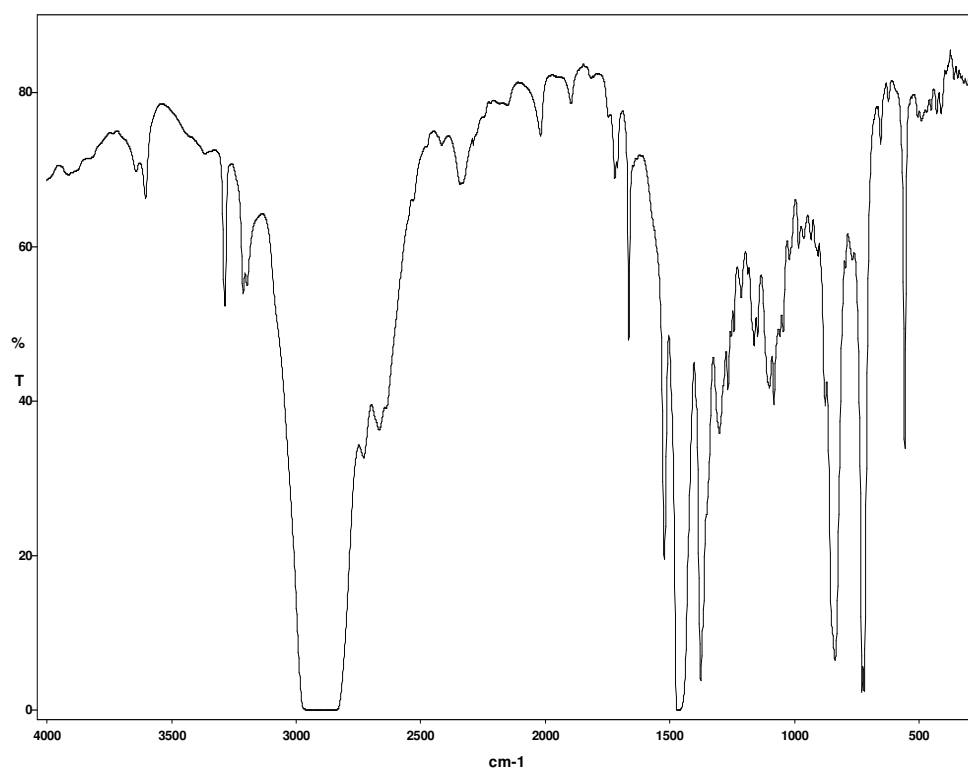
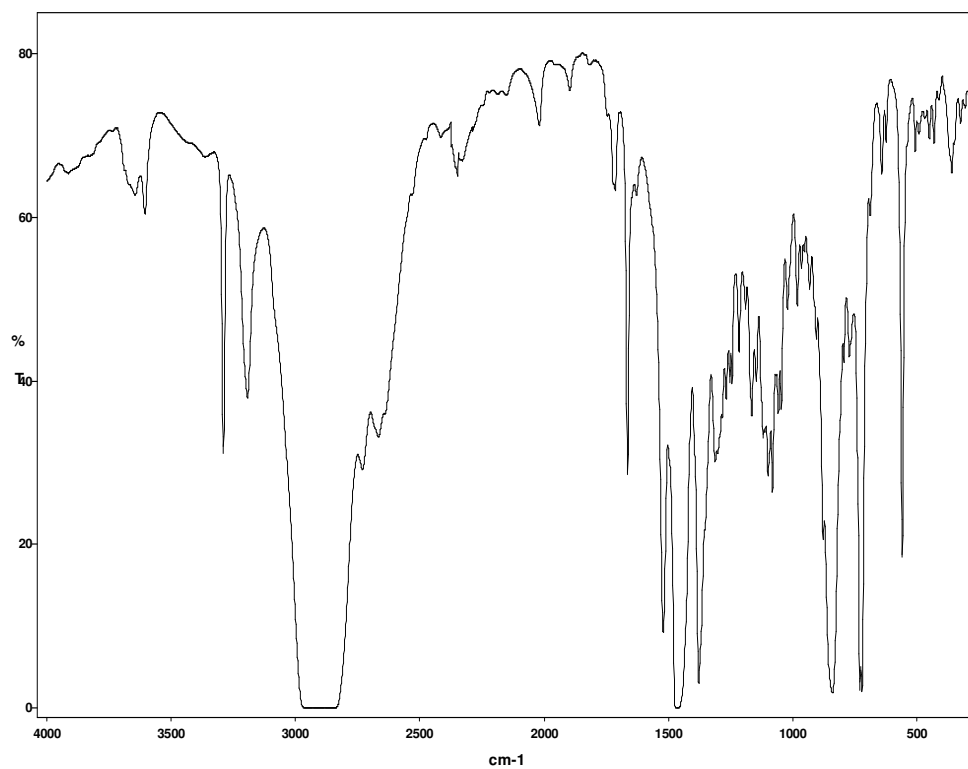
Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(5\text{-aminsal})](\text{PF}_6)$ **38**.

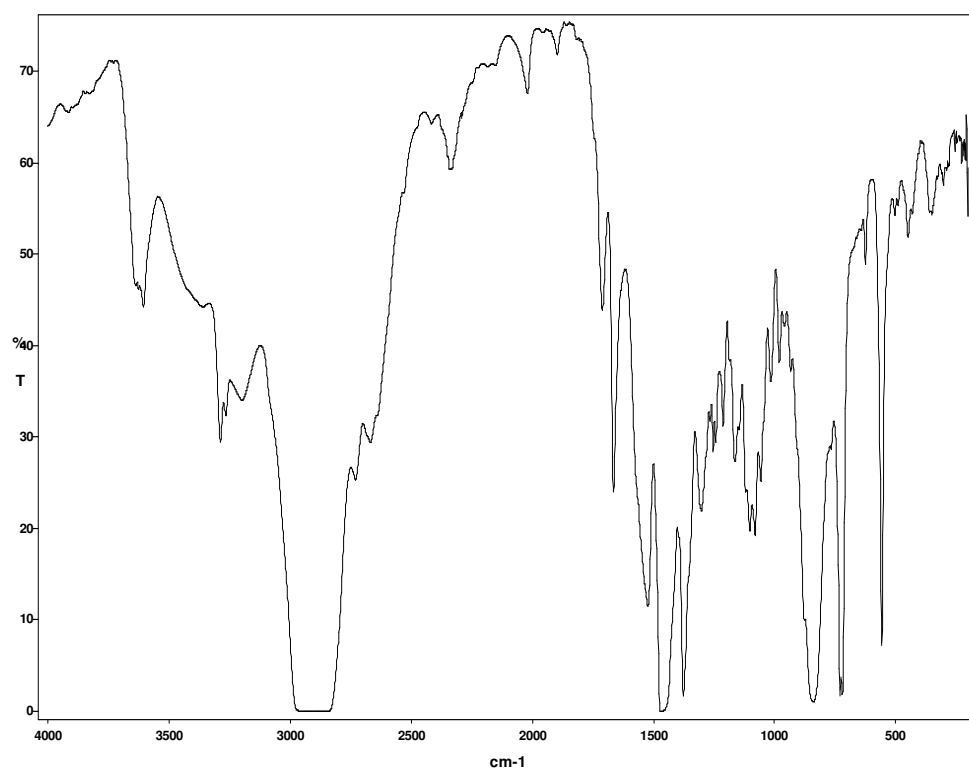


Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(2\text{-piracincarbox})](\text{PF}_6)$ **39**.

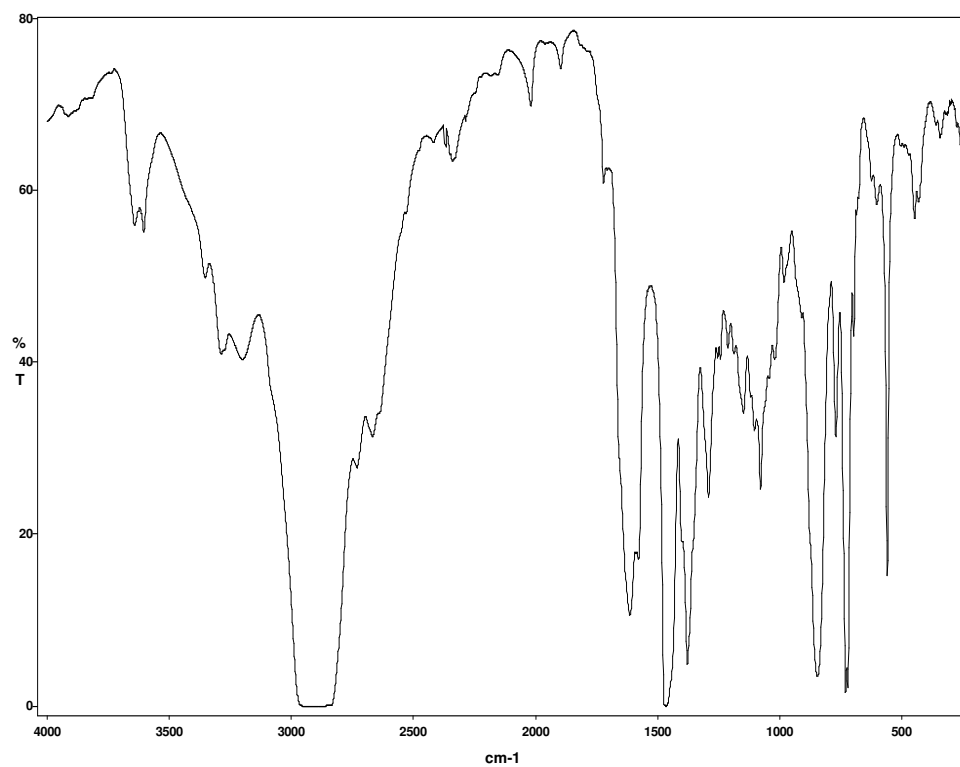


Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(4\text{-pirazolcarbox})](\text{PF}_6)$ **40**.

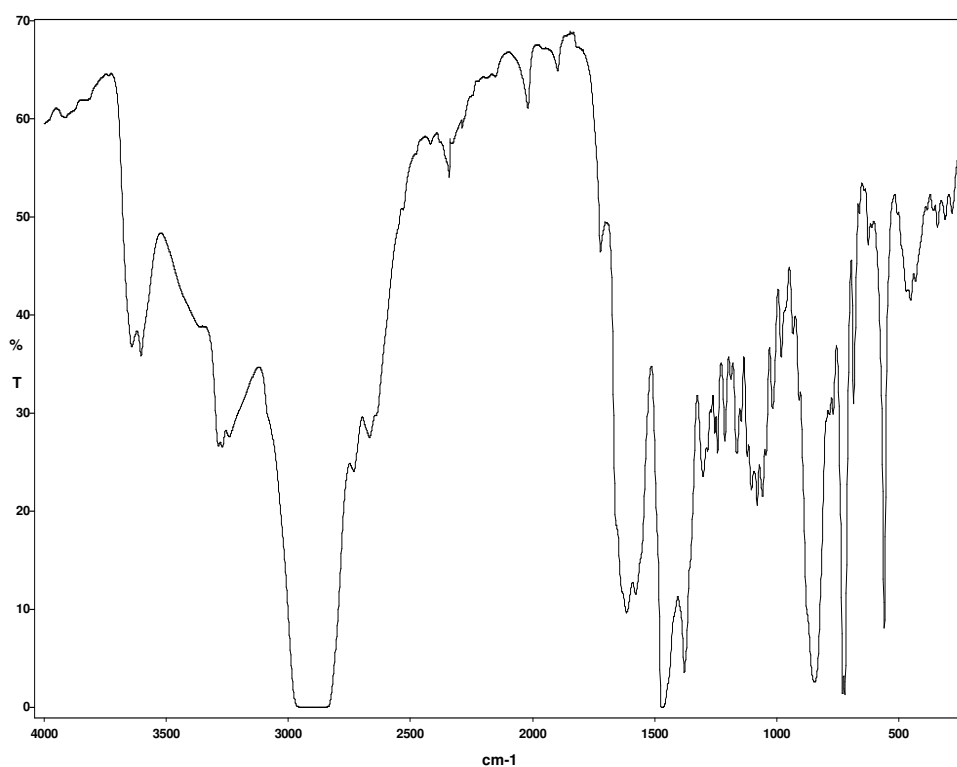
Espectro infrarrojo del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-glut})\}(\text{PF}_6)_2$ **41**.Espectro infrarrojo del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-adip})\}(\text{PF}_6)_2$ **42**.



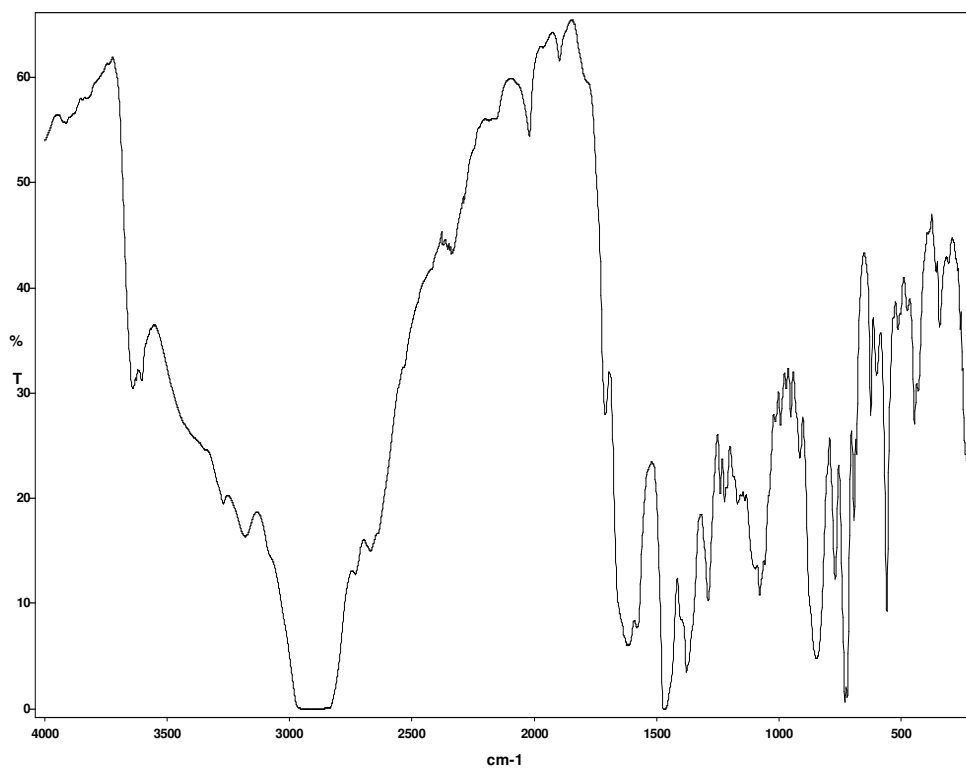
Espectro infrarrojo del complejo $\{[Ni(Me_3-mcN_3)]_2(\mu-pim)\}(PF_6)_2$ **43**.



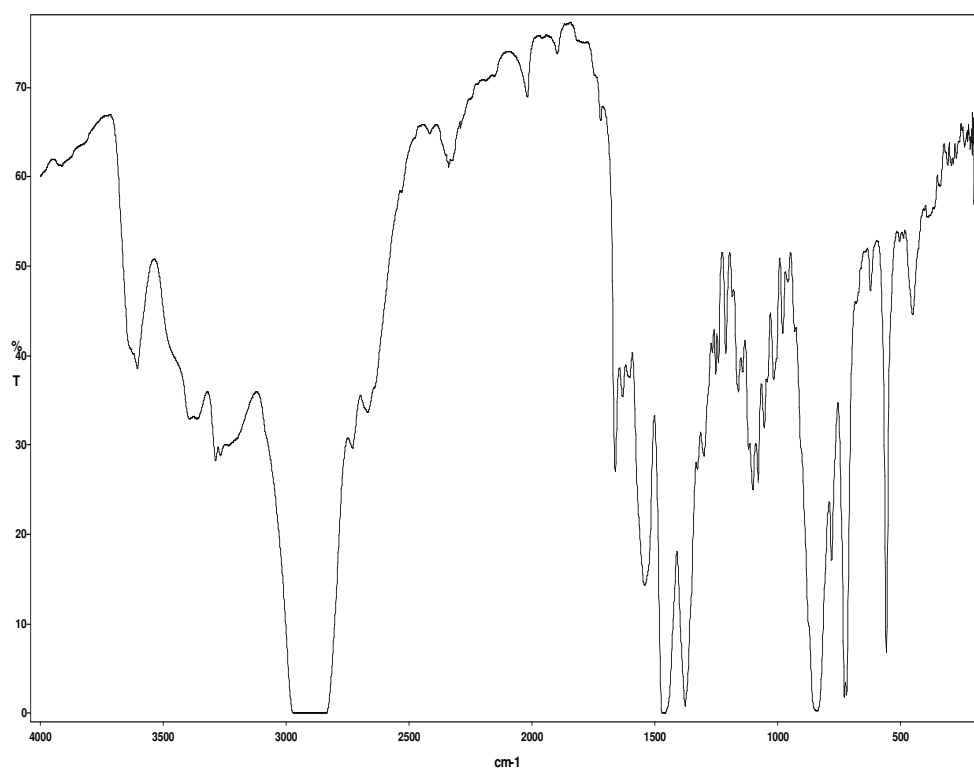
Espectro infrarrojo del complejo $\{[Ni(Me_3-mcN_3)]_2(\mu-2,6-piridindicarbox)\}(PF_6)_2$ **44**.



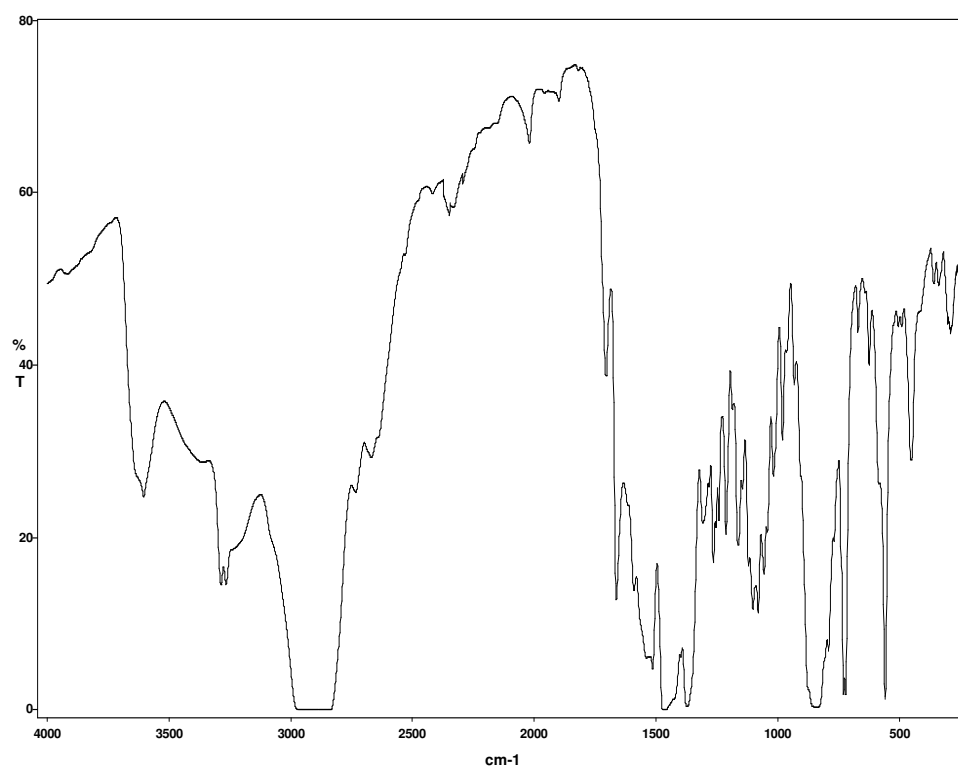
Espectro infrarrojo del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-2,4-piridindicarbox})\}(\text{PF}_6)_2$ **45**.



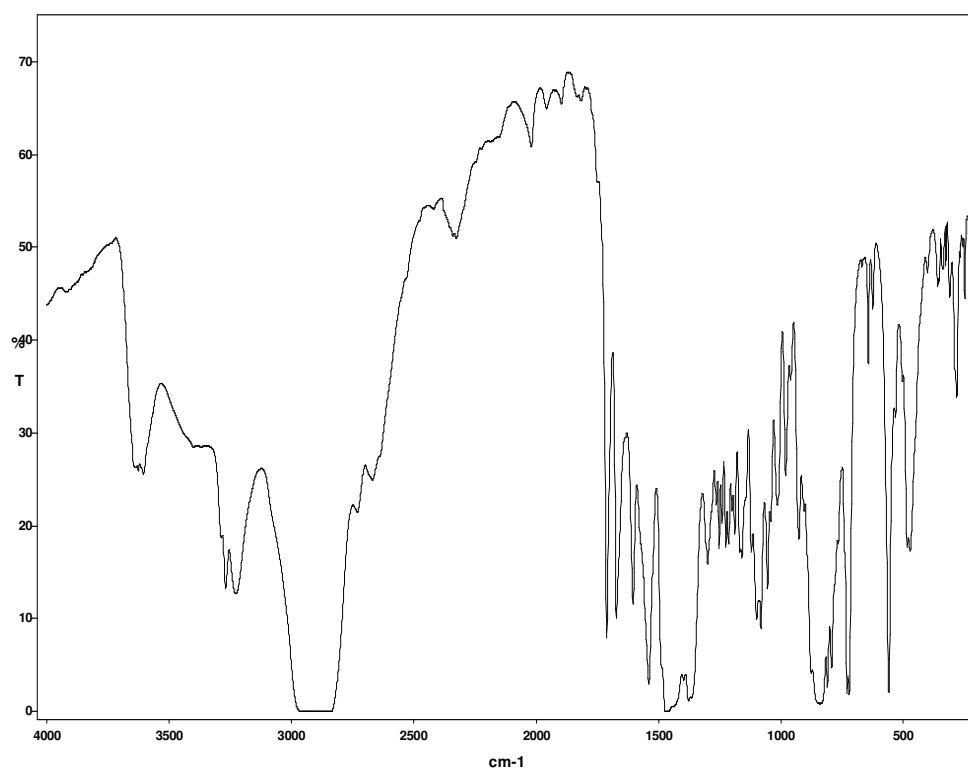
Espectro infrarrojo del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-3,5-piridindicarbox})\}(\text{PF}_6)_2$ **46**.



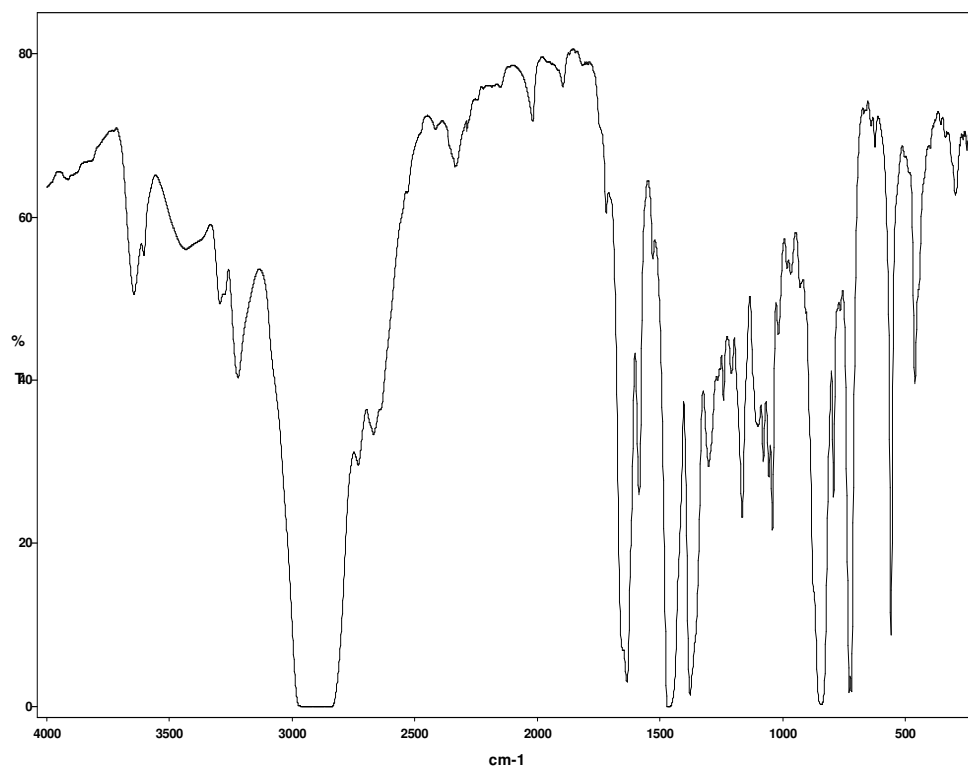
Espectro infrarrojo del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-5-aminoisofal})\}(\text{PF}_6)_2$ **47**.



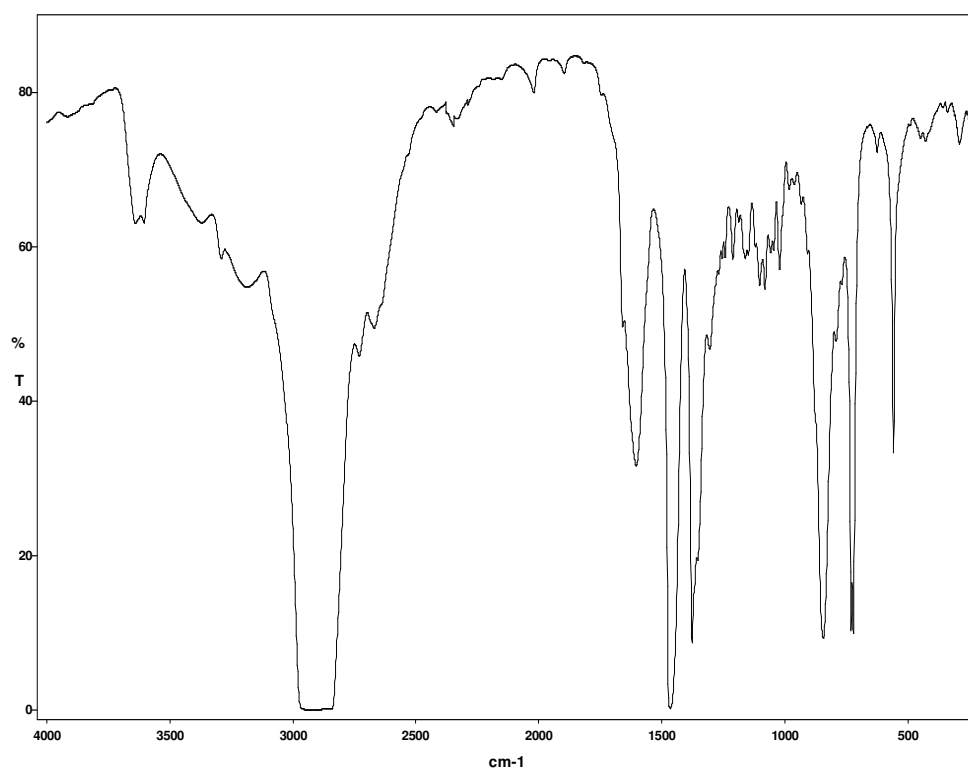
Espectro infrarrojo del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-1,4-naftadicarbox})\}(\text{PF}_6)_2$ **48**.



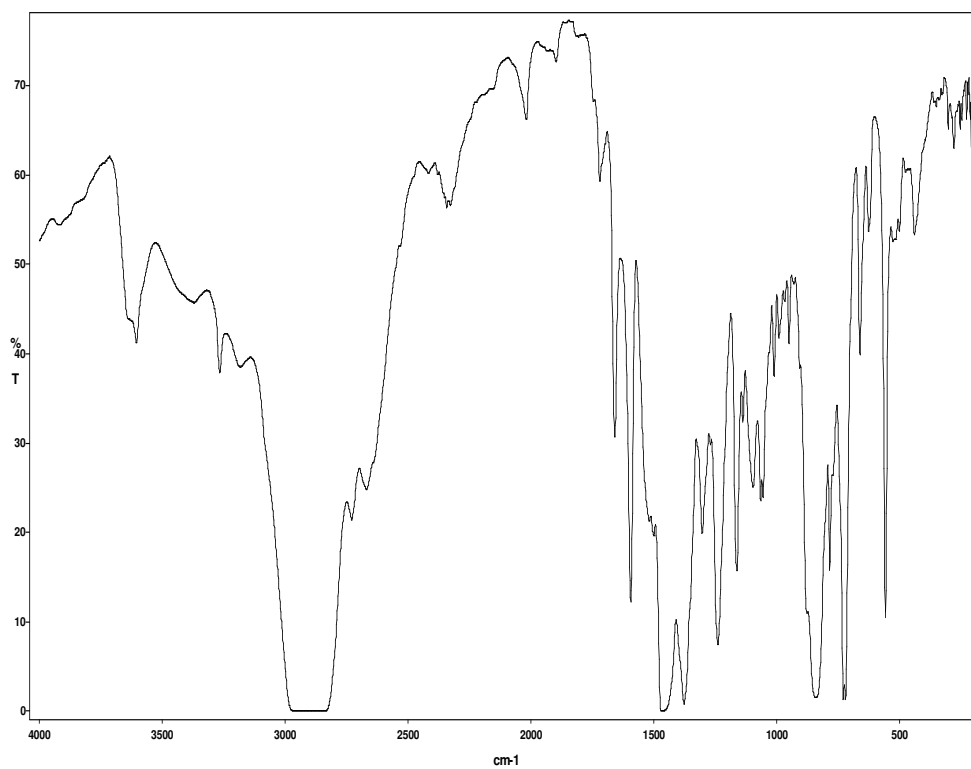
Espectro infrarrojo del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-2,6-naftadicarbox})\}(\text{PF}_6)_2$ **49**.



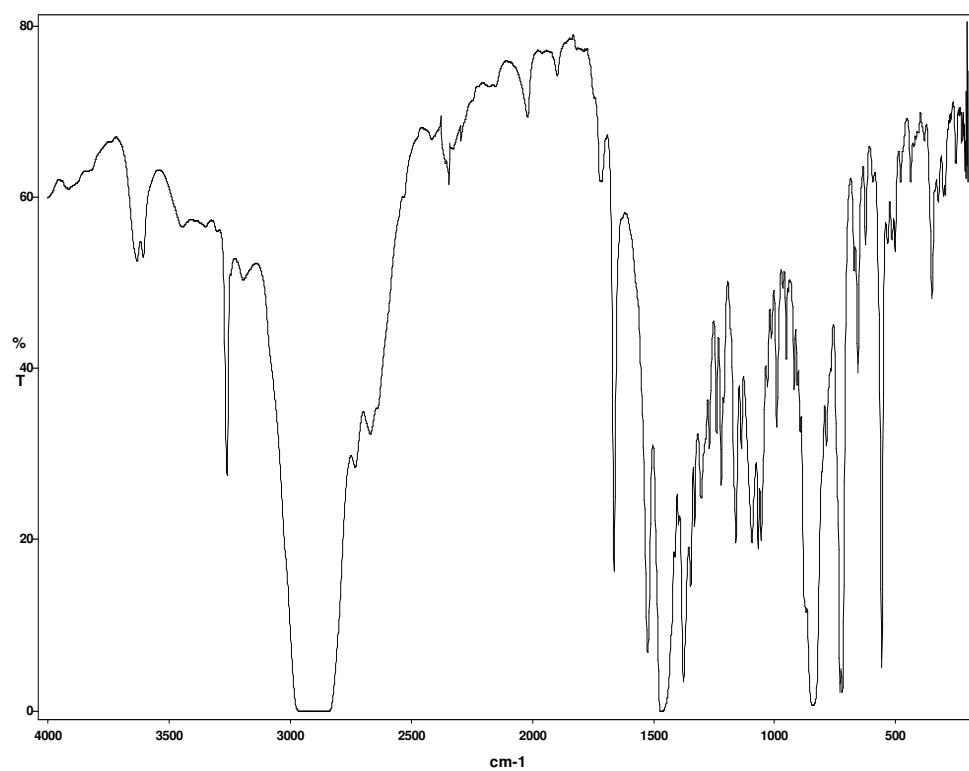
Espectro infrarrojo del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-2,5-piracindicarbox})\}(\text{PF}_6)_2$ **50**.



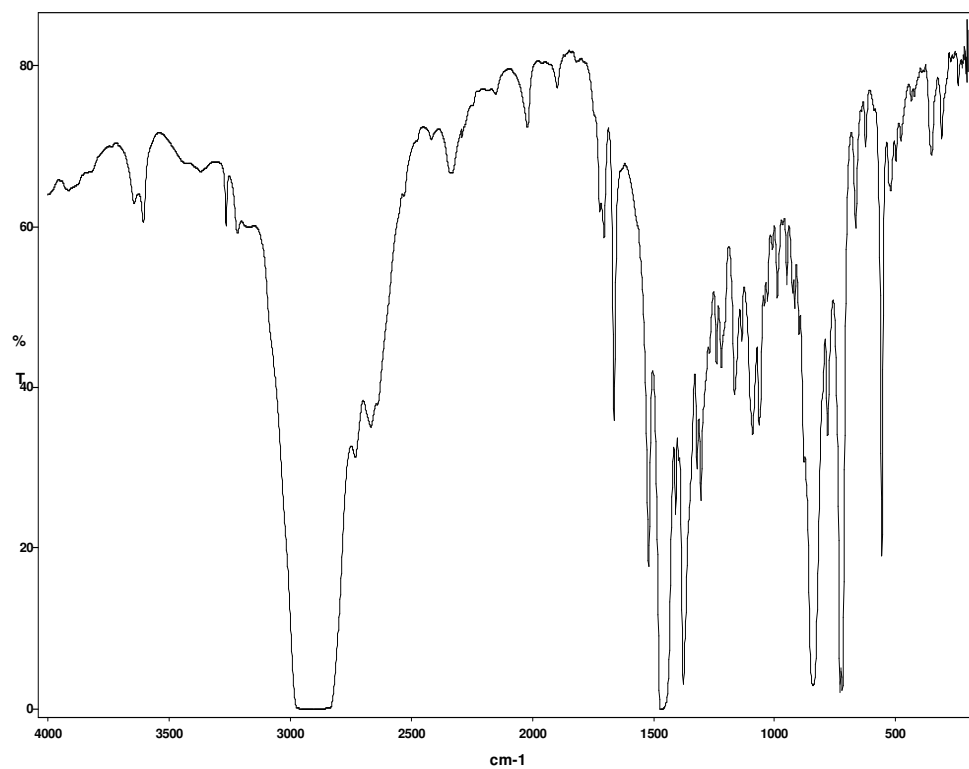
Espectro infrarrojo del complejo $\{[Ni(Me_3-mcN_3)]_2(\mu-3,5\text{-pirazoldicarbox})\}(PF_6)_2$ **51**.



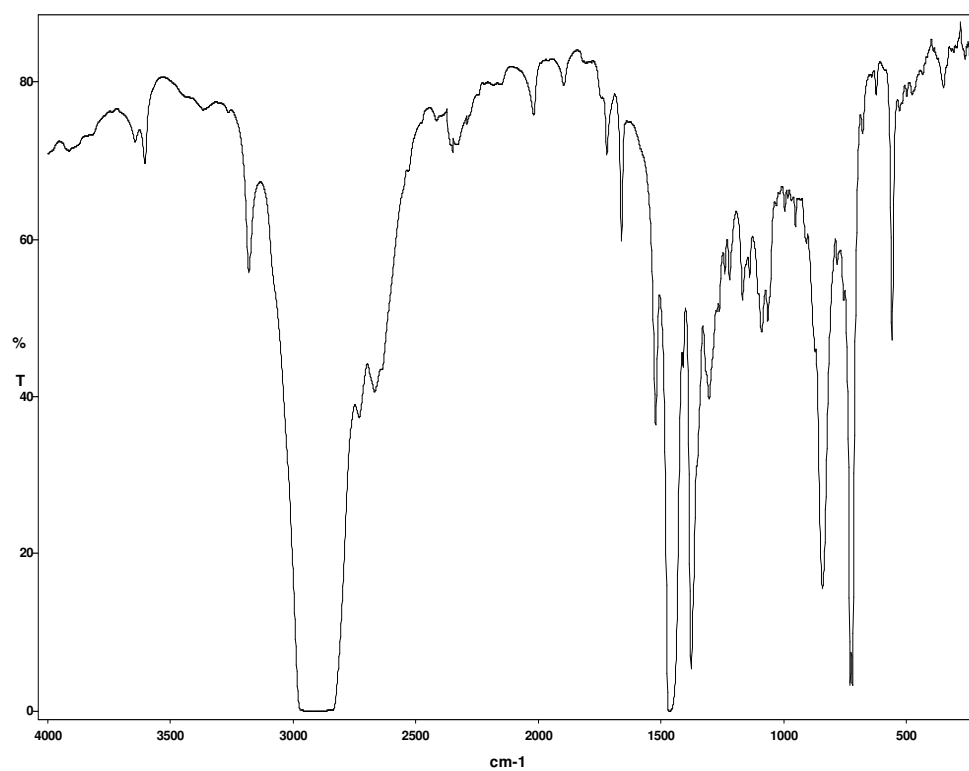
Espectro infrarrojo del complejo $\{[Ni(Me_3-mcN_3)]_2(\mu-4,4'\text{-oxibisbencen})\}(PF_6)_2$ **52**.



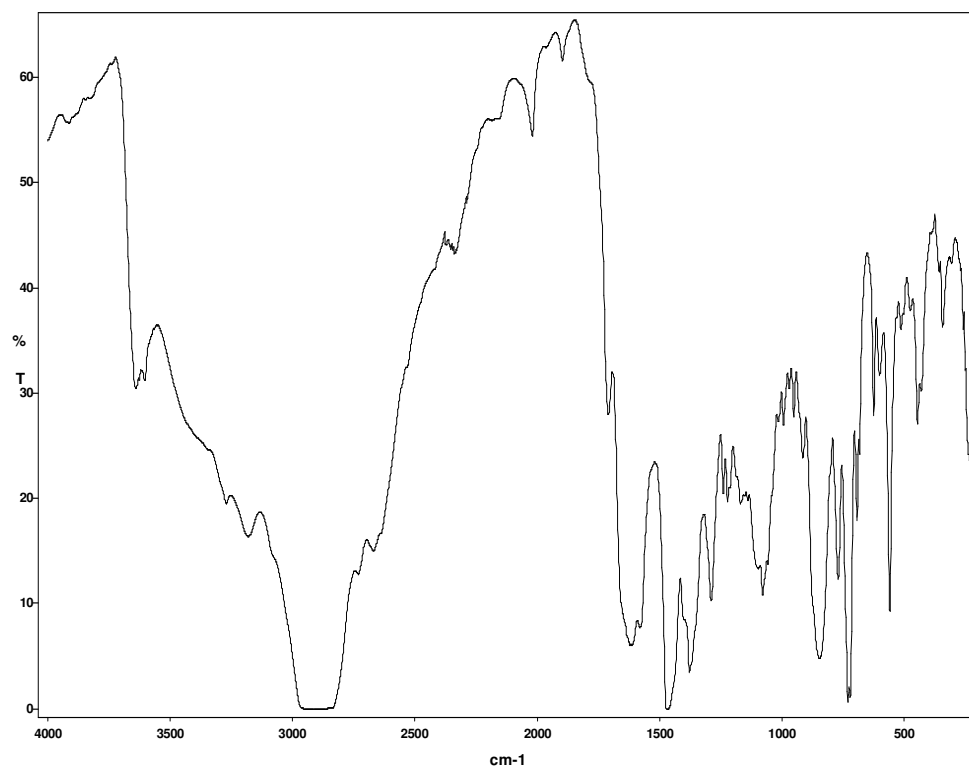
Espectro infrarrojo del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-glut})\}(\text{PF}_6)_2$ **53**.



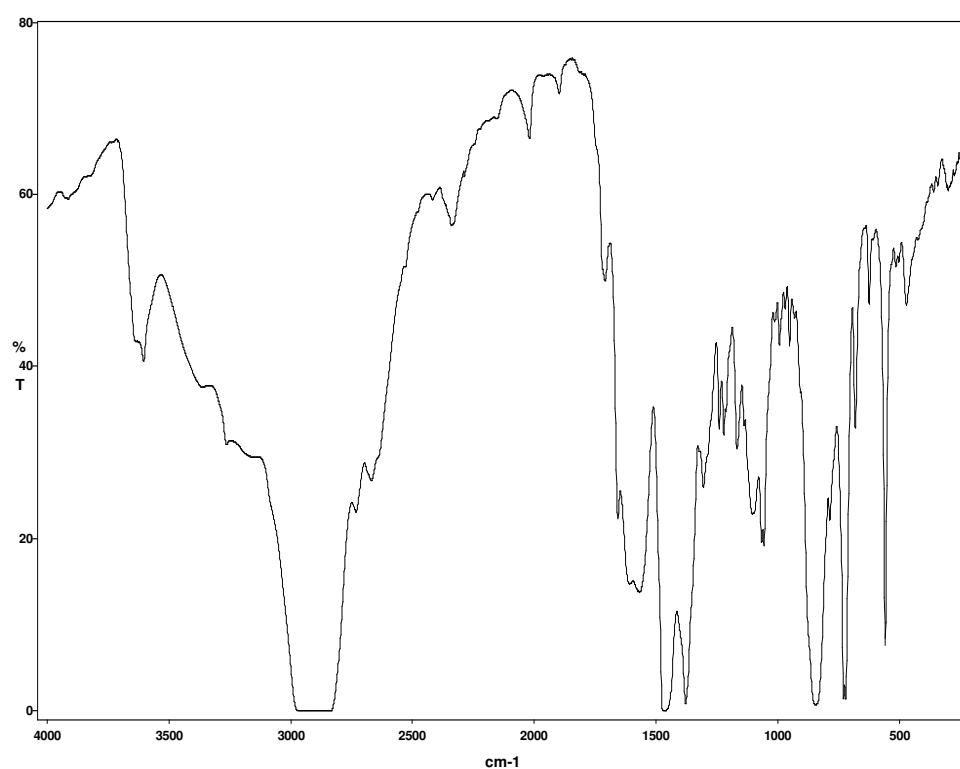
Espectro infrarrojo del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-adip})\}(\text{PF}_6)_2$ **54**.



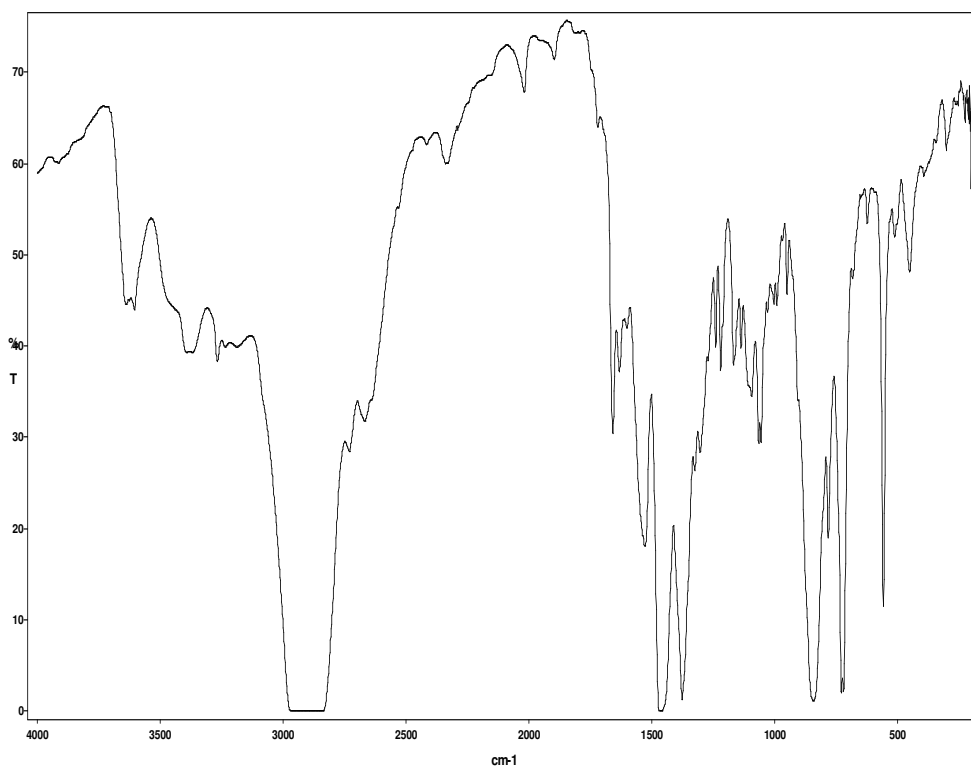
Espectro infrarrojo del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-pim})\}(\text{PF}_6)_2$ **55**.



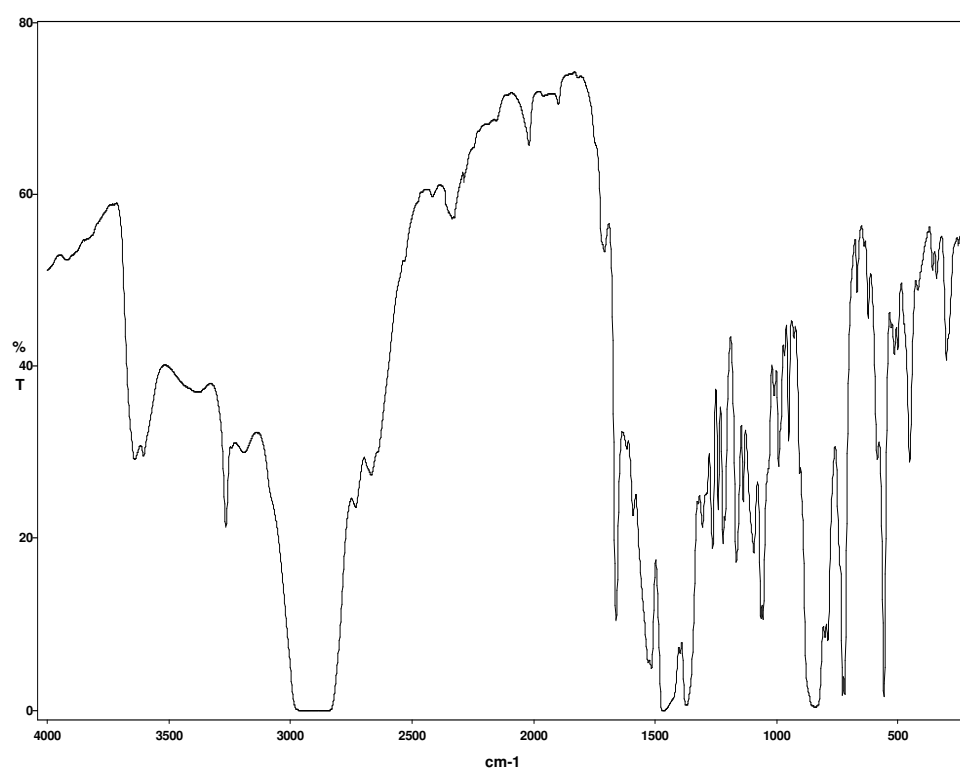
Espectro infrarrojo del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-2,6-piridindicarbox})\}(\text{PF}_6)_2$ **56**.



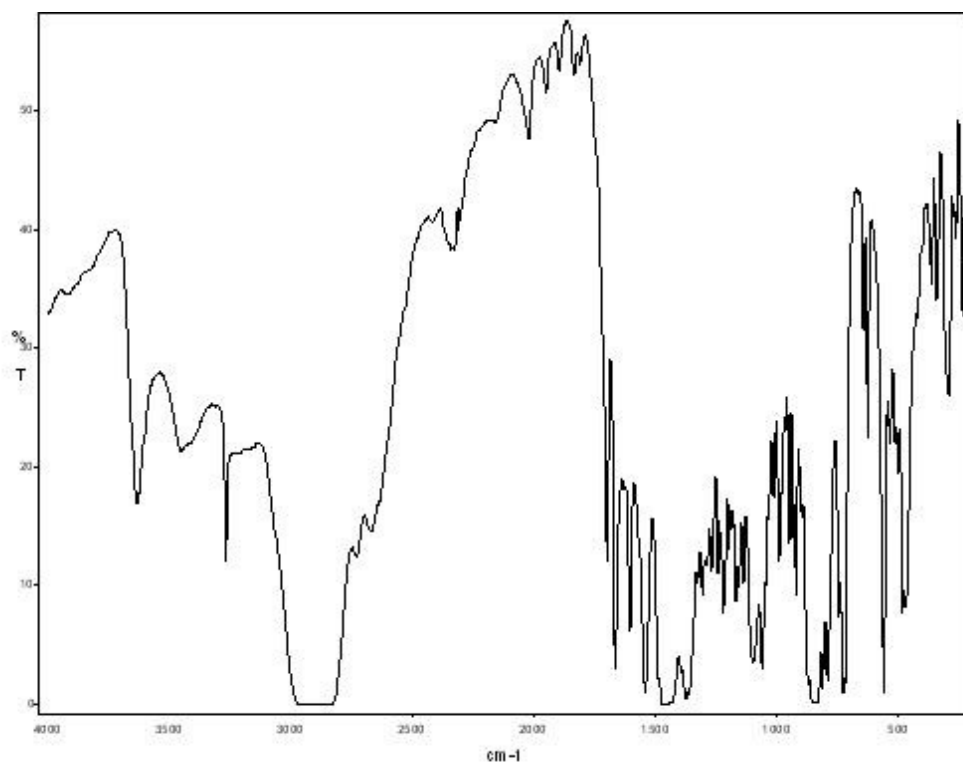
Espectro infrarrojo del complejo $\{[Ni(Me_4-mcN_3)]_2(\mu-2,4\text{-piridindicarbox})\}(PF_6)_2$ **57**.



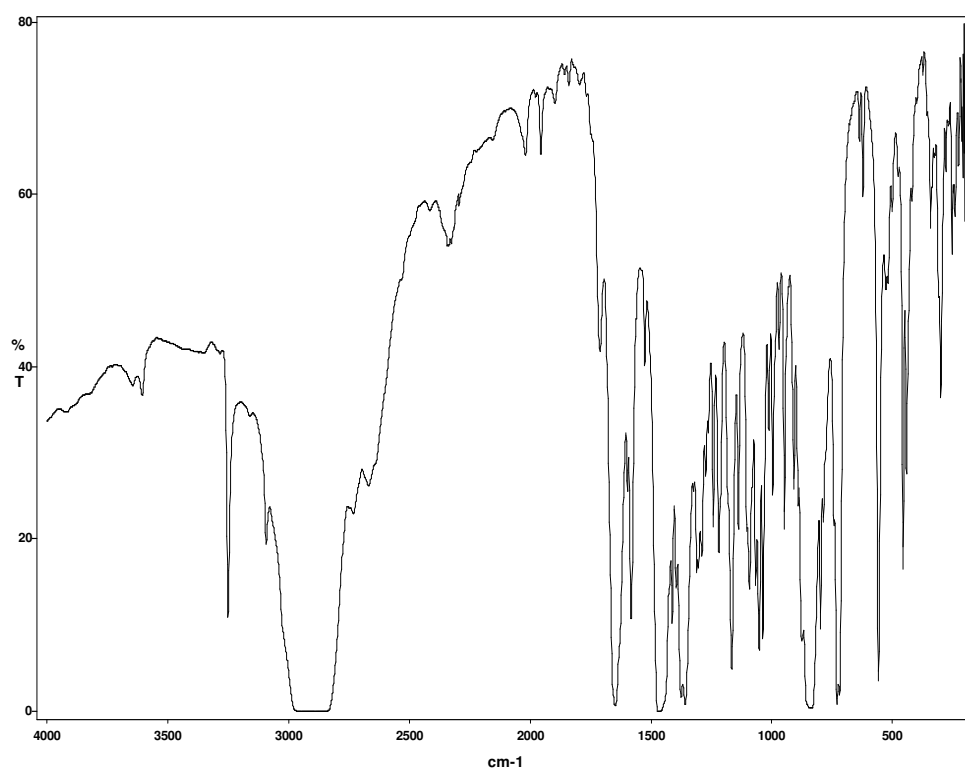
Espectro infrarrojo del complejo $\{[Ni(Me_4-mcN_3)]_2(\mu-5\text{-aminoisoftal})\}(PF_6)_2$ **59**.



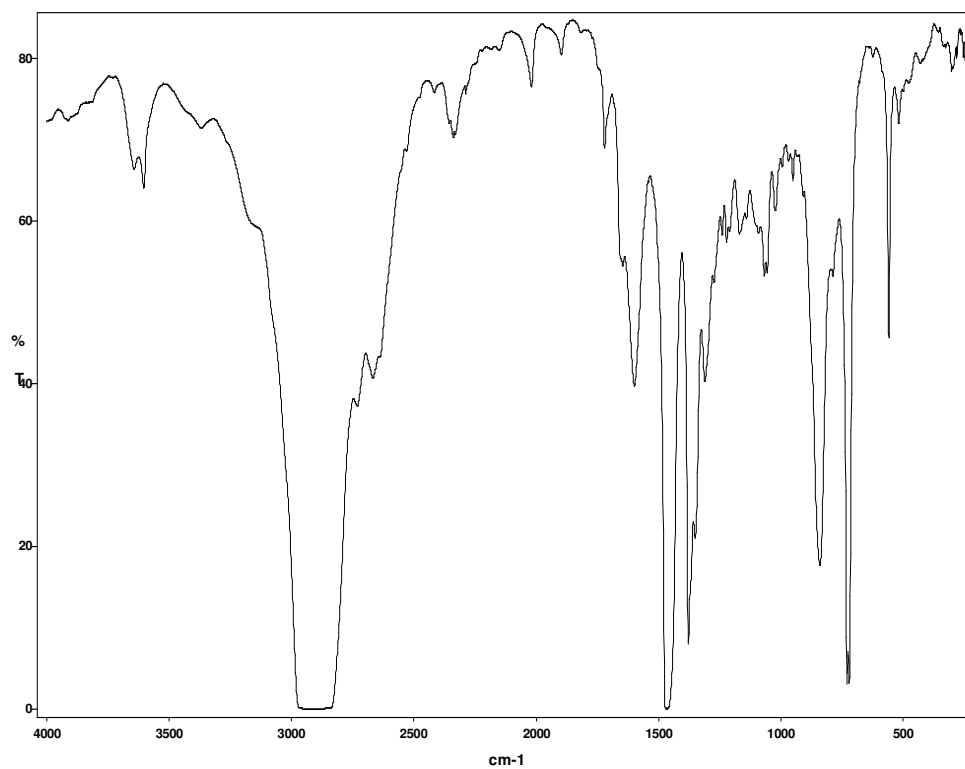
Espectro infrarrojo del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-1,4-naftadicarbox})\}(\text{PF}_6)_2$ **60**.



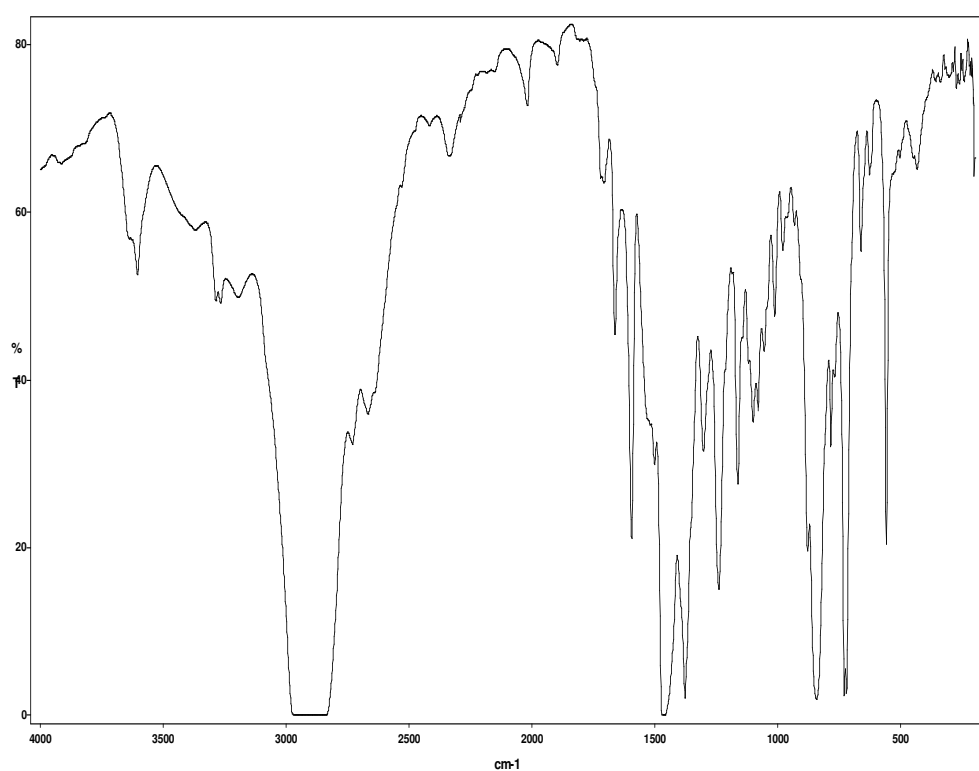
Espectro infrarrojo del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-2,6-naftadicarbox})\}(\text{PF}_6)_2$ **61**.



Espectro infrarrojo del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-2,5-piracindicarbox})\}(\text{PF}_6)_2$ **62**.

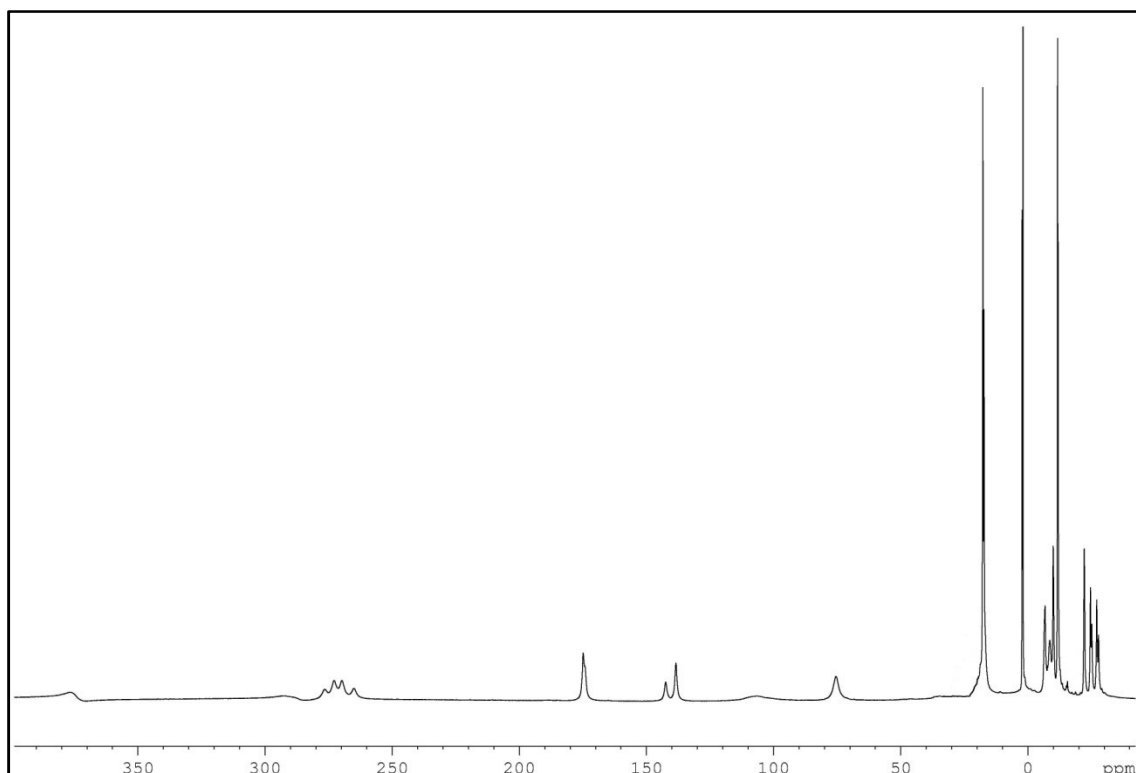


Espectro infrarrojo del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-3,5-pirazoldicarbox})\}(\text{PF}_6)_2$ **63**.

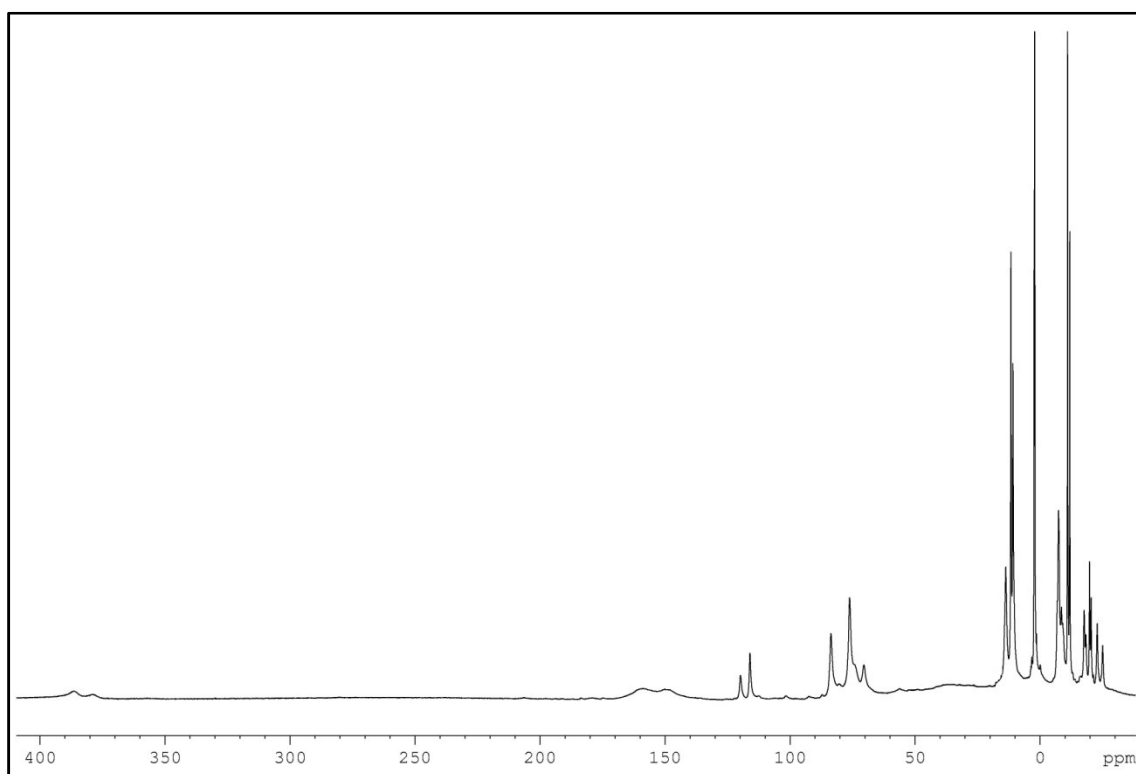


Espectro infrarrojo del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-4,4'-oxibisbencen})\}(\text{PF}_6)_2$ **64**.

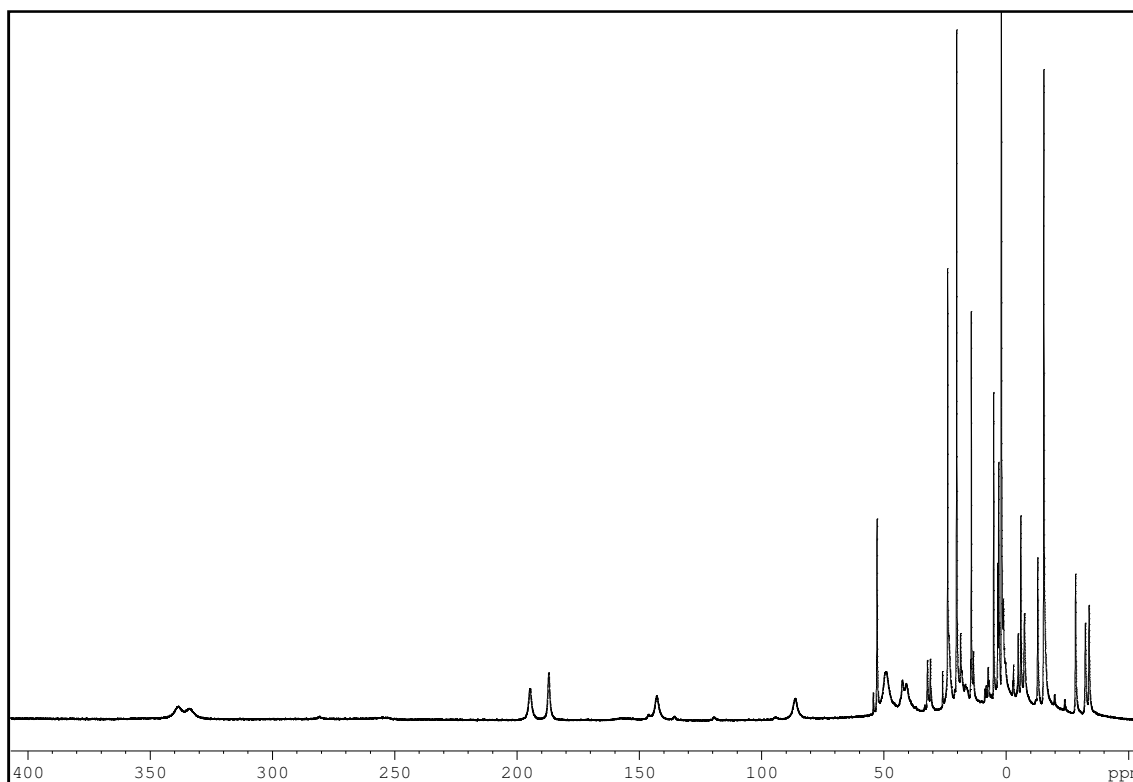
ANEXO C
Espectros de RMN



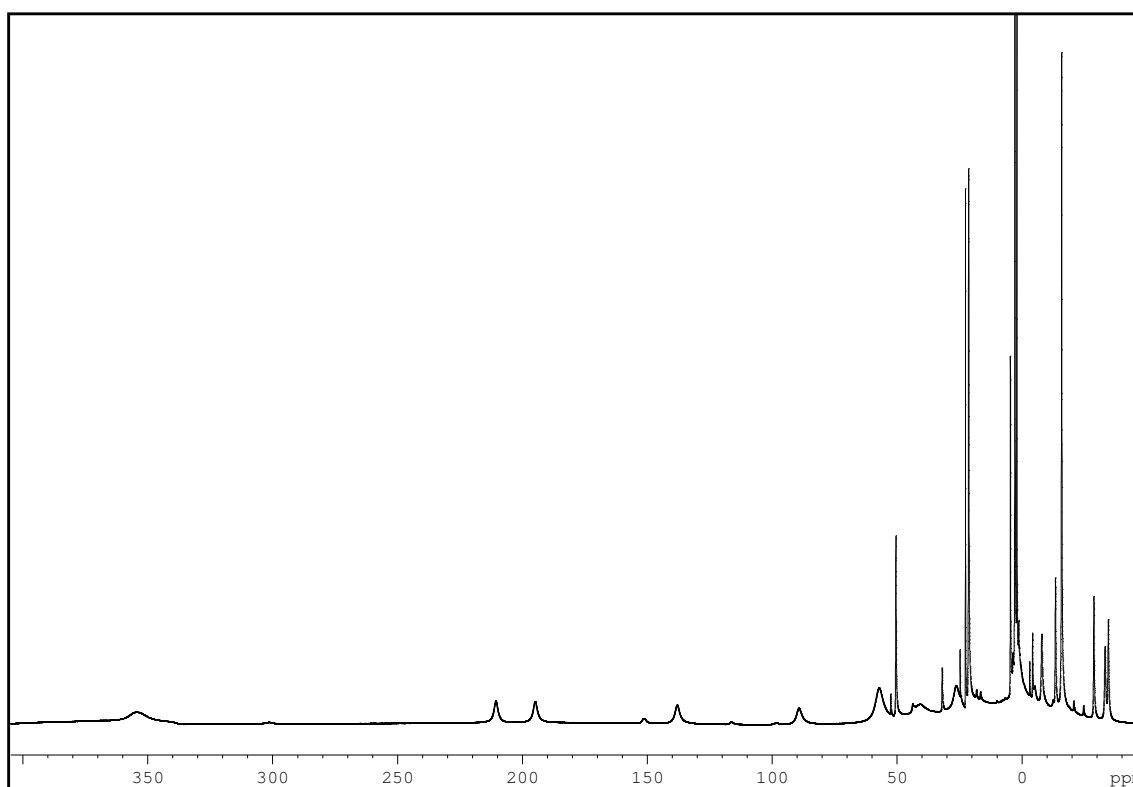
Espectro de RMN de protón del hidroxocomplejo $[(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)\text{Ni}\mu(\text{OH})]_2(\text{PF}_6)_2$ **1**.



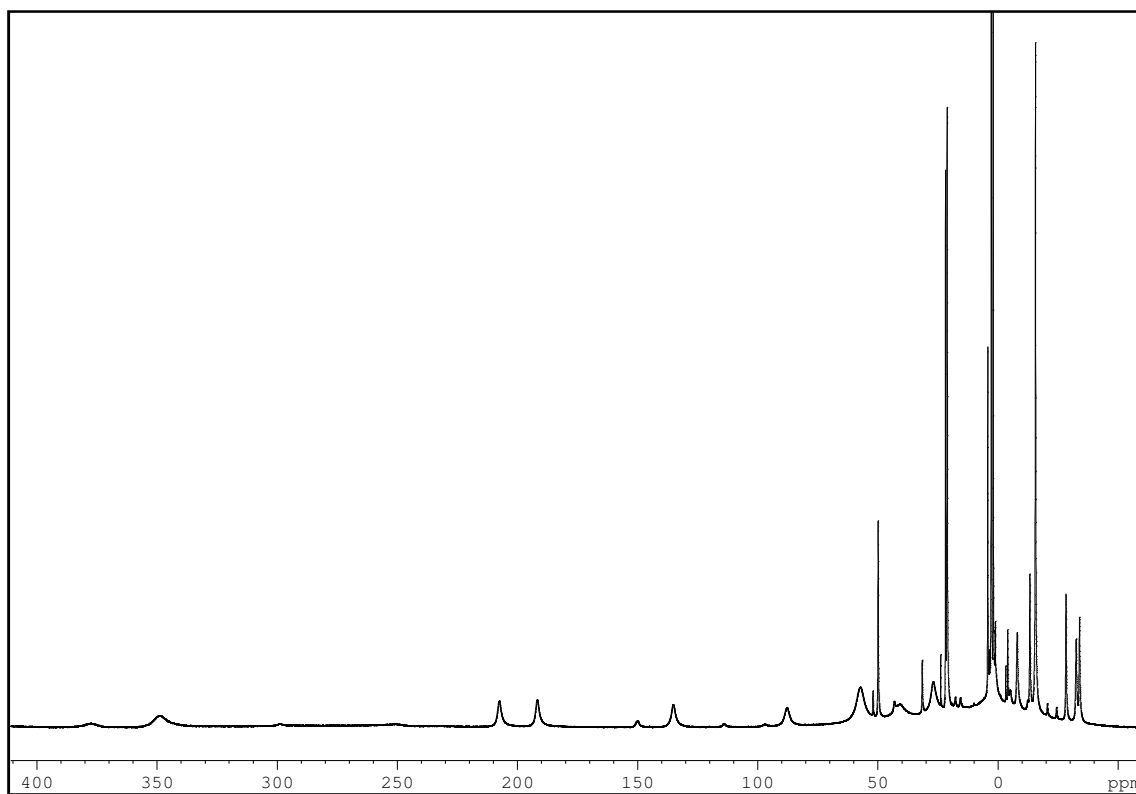
Espectro de RMN de protón del hidroxocomplejo $[(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)\text{Ni}\mu(\text{OH})]_2(\text{PF}_6)_2$ **2**.



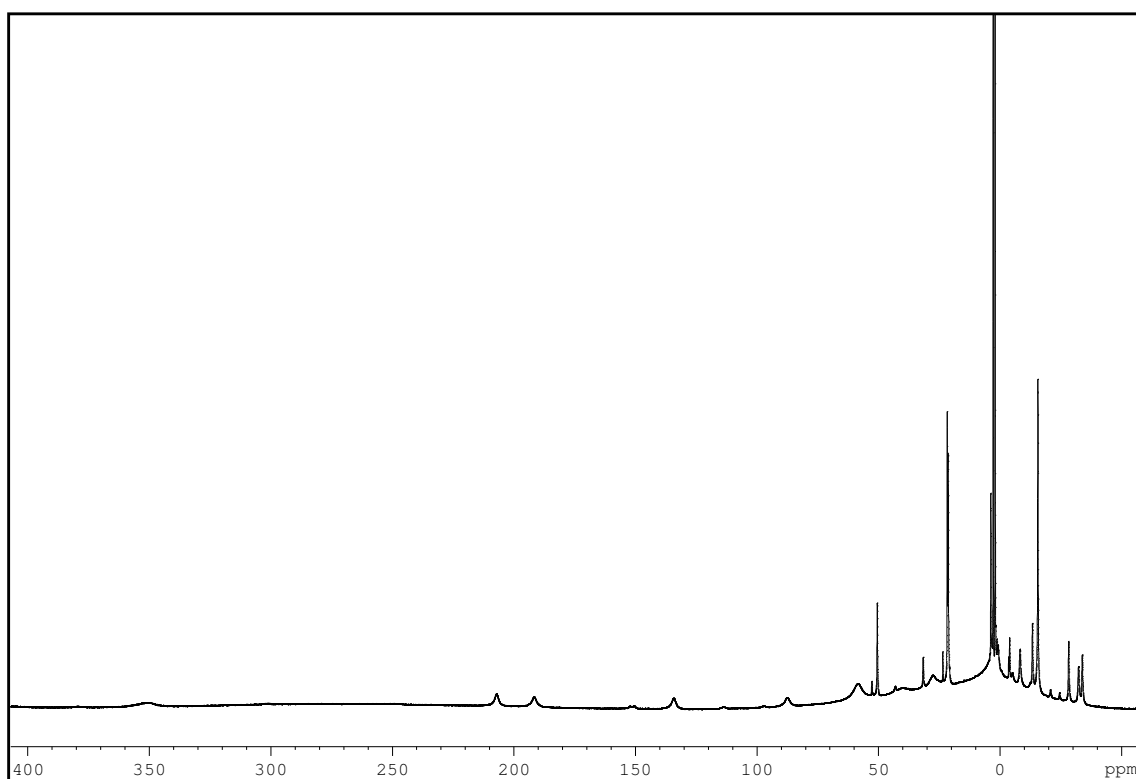
Espectro de RMN de protón del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(8\text{-HQ})](\text{PF}_6)$ **3**.



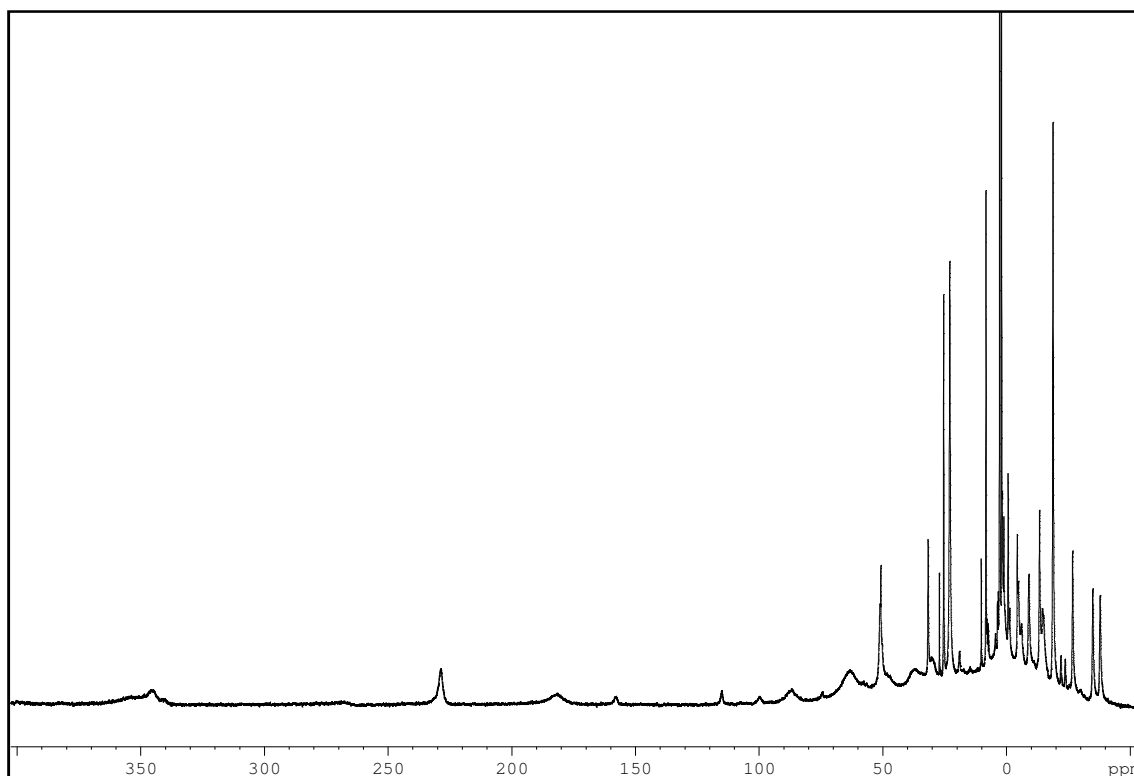
Espectro de RMN de protón del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(5,7\text{-Cl}_2\text{-8-hq})](\text{PF}_6)$ **4**.



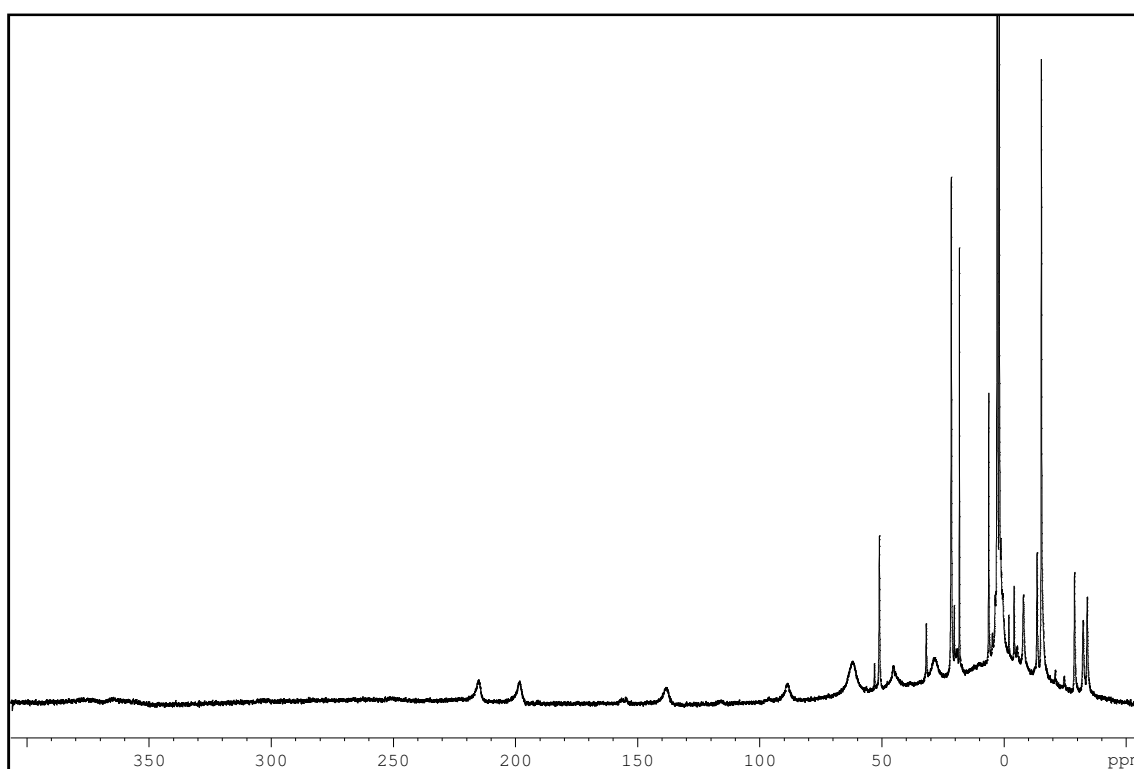
Espectro de RMN de protón del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(5,7\text{-Br}_2\text{-8-hq})](\text{PF}_6)$ **5**.



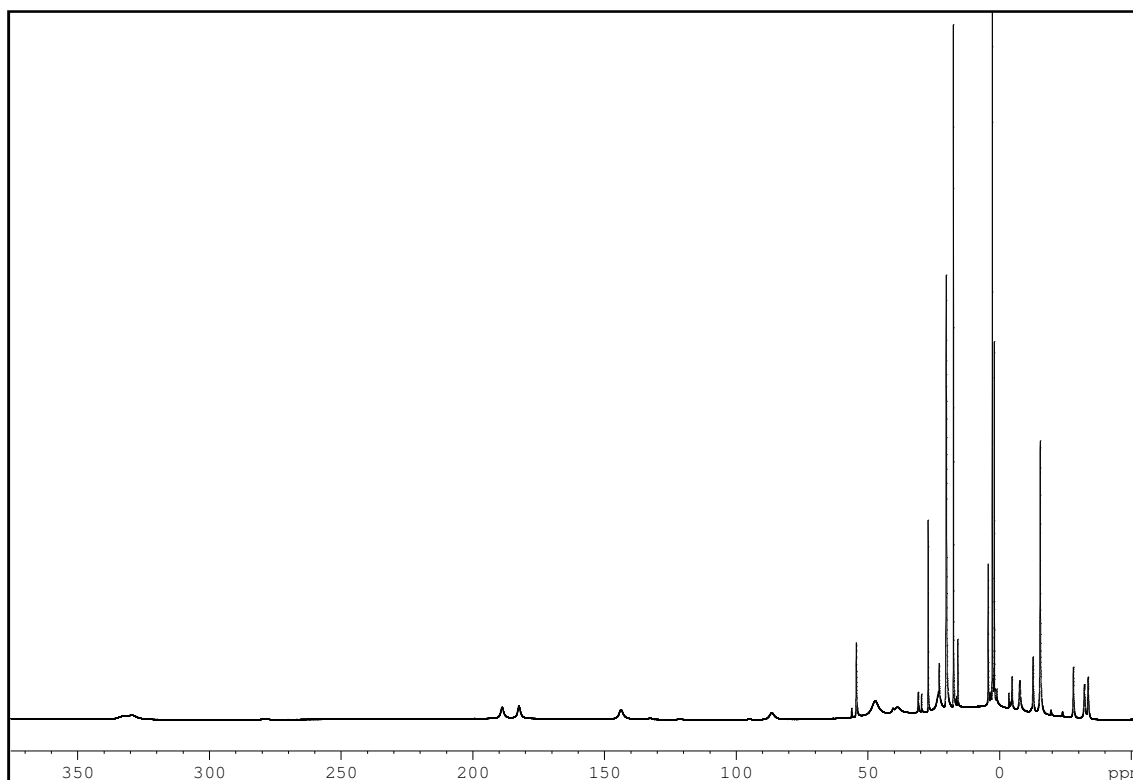
Espectro de RMN de protón del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(5,7\text{-I}_2\text{-8-hq})](\text{PF}_6)$ **6**.



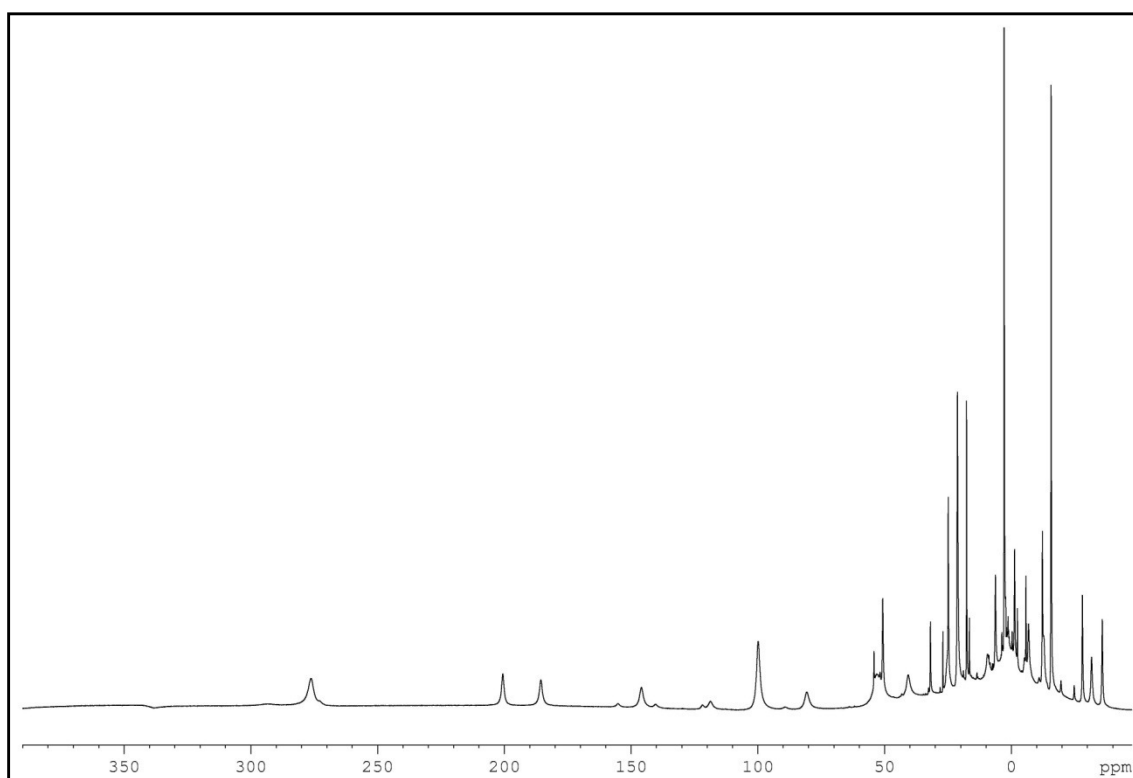
Espectro de RMN de protón del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(2\text{-CN-8-hq})](\text{PF}_6)$ **7**.



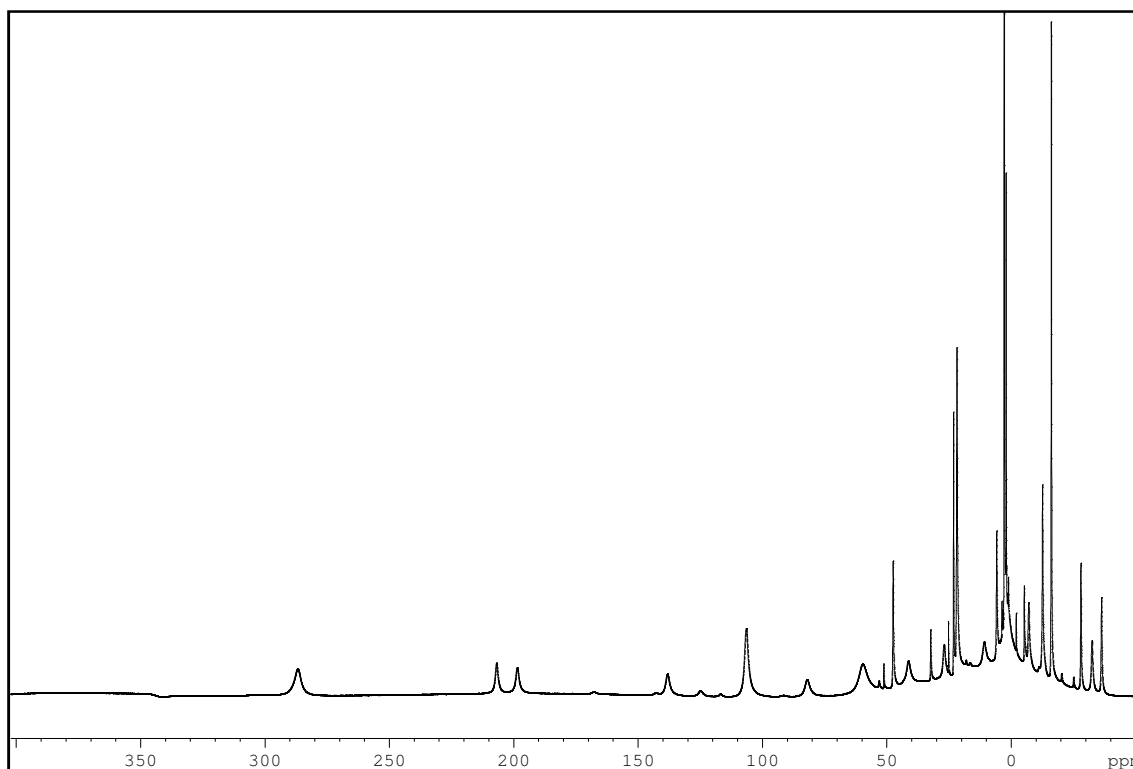
Espectro de RMN de protón del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(5\text{-NO}_2\text{-8-hq})](\text{PF}_6)$ **8**.



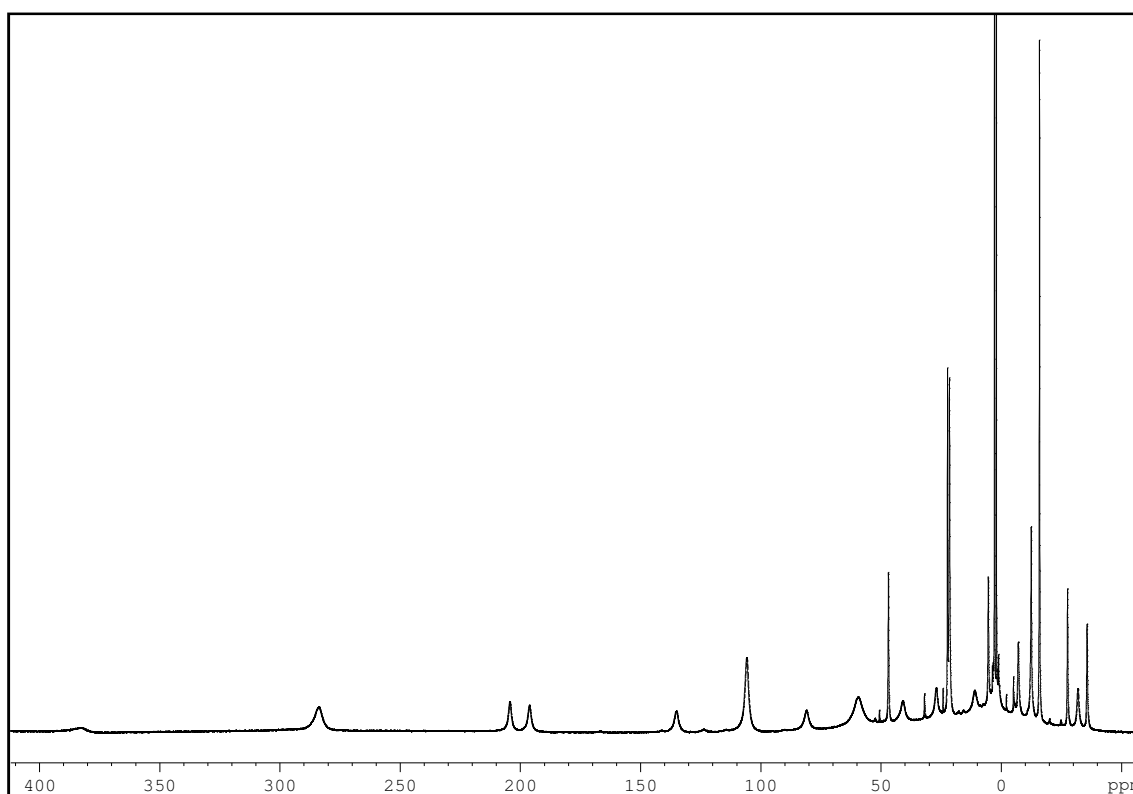
Espectro de RMN de protón del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(5,7\text{-Me}_2\text{-8-hq})](\text{PF}_6)$ **9**.



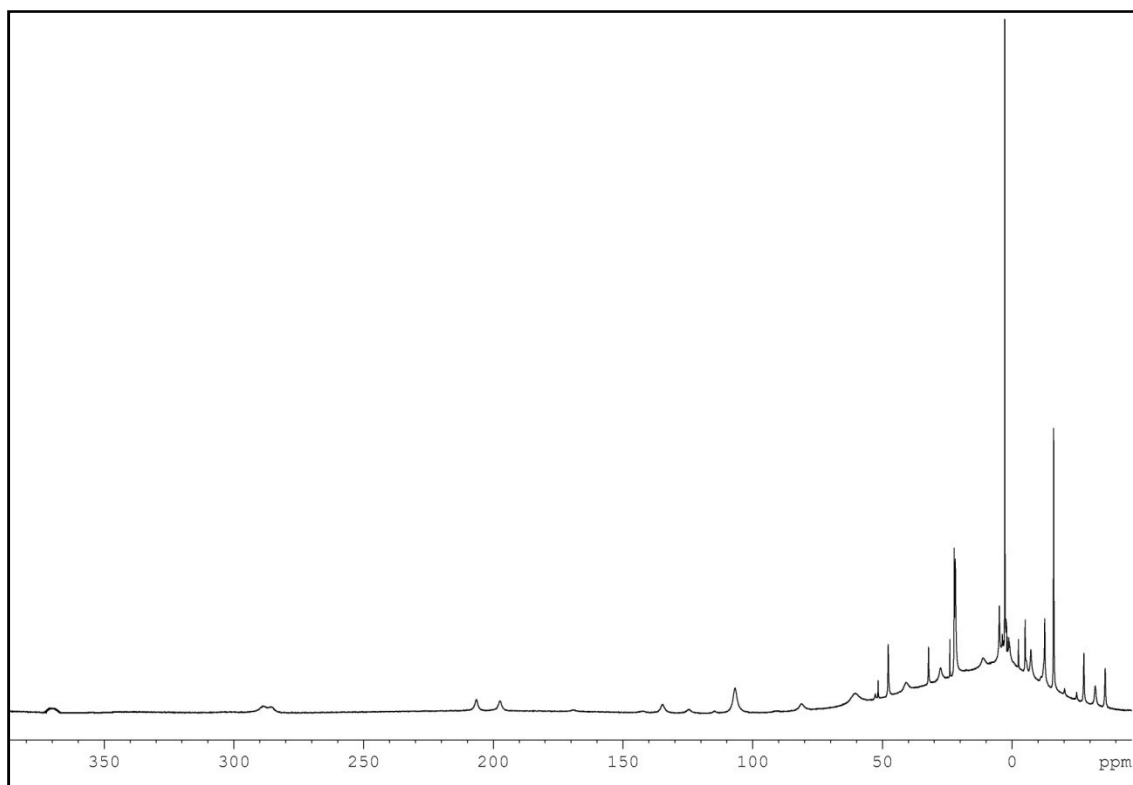
Espectro de RMN de protón del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(8\text{-hq})](\text{PF}_6)$ **10**.



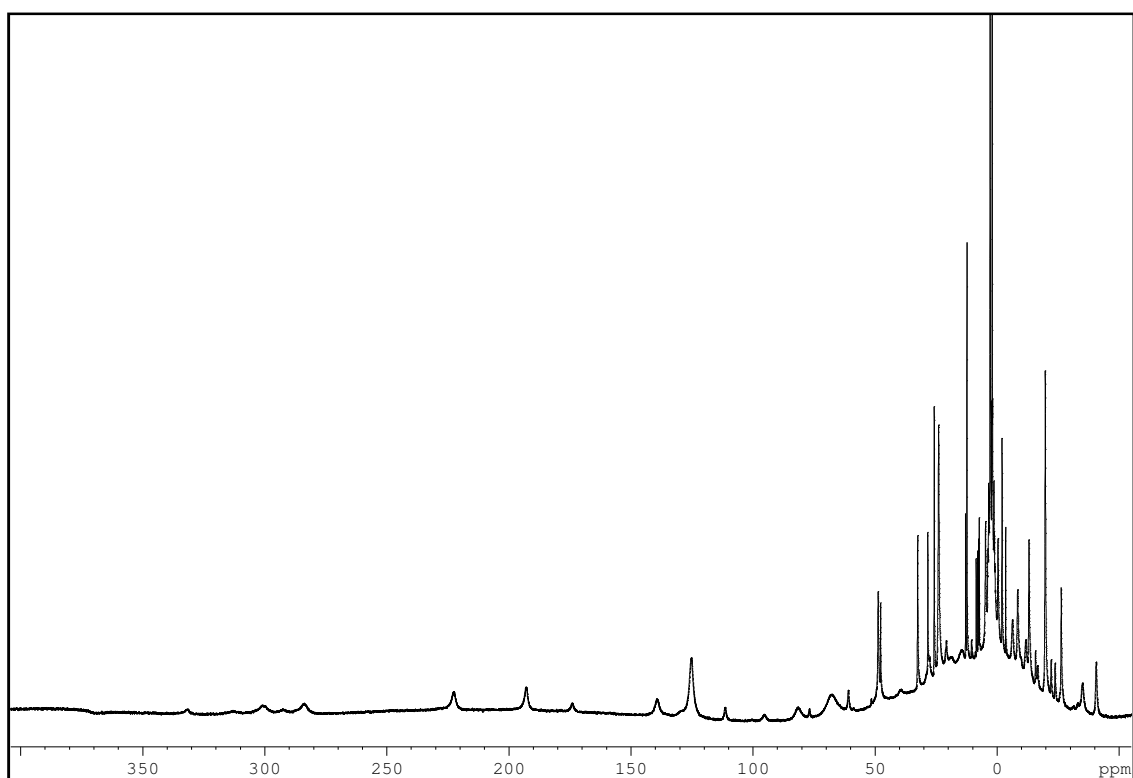
Espectro de RMN de protón del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(5,7\text{-Cl}_2\text{-8-hq})](\text{PF}_6)$ **11**.



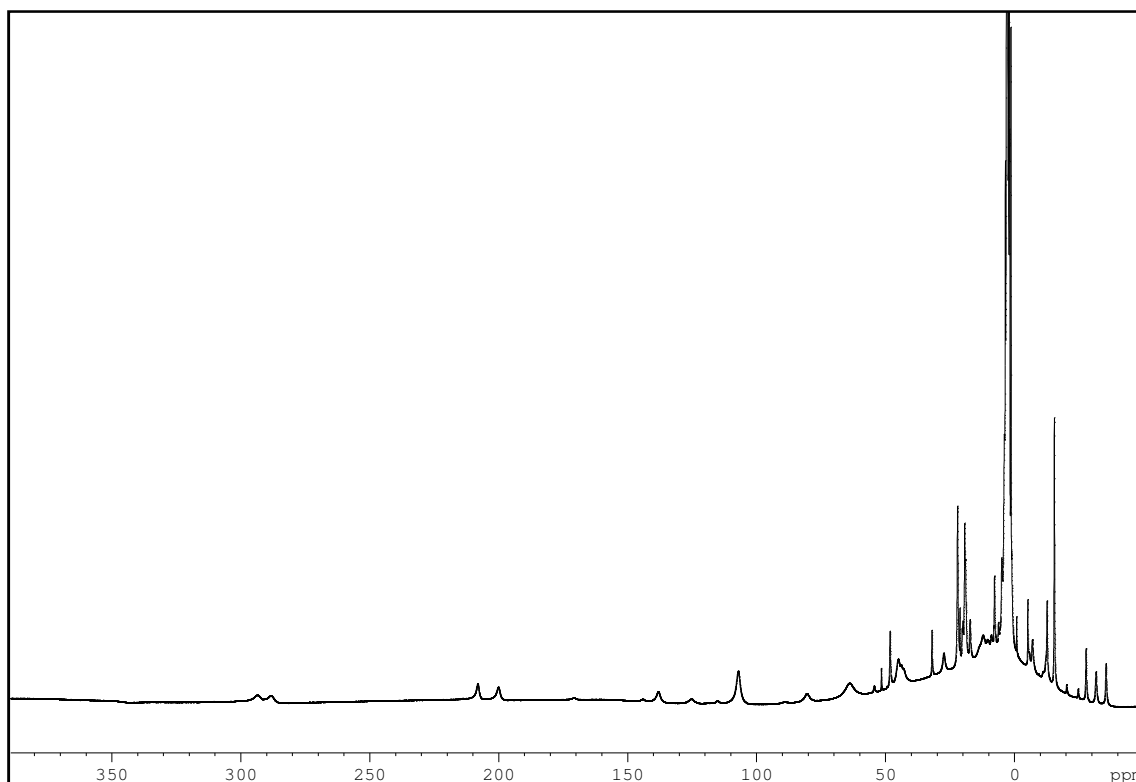
Espectro de RMN de protón del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(5,7\text{-Br}_2\text{-8-hq})](\text{PF}_6)$ **12**.



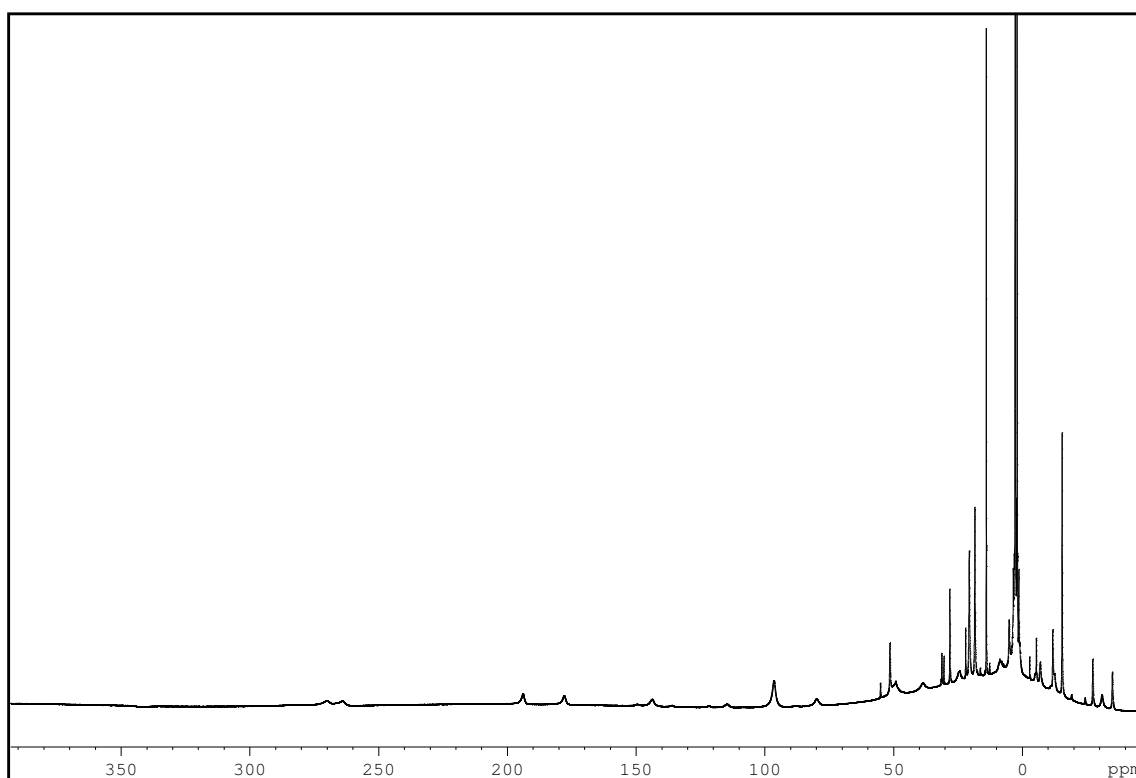
Espectro de RMN de protón del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(5,7\text{-I}_2\text{-8-hq})](\text{PF}_6)$ **13**.



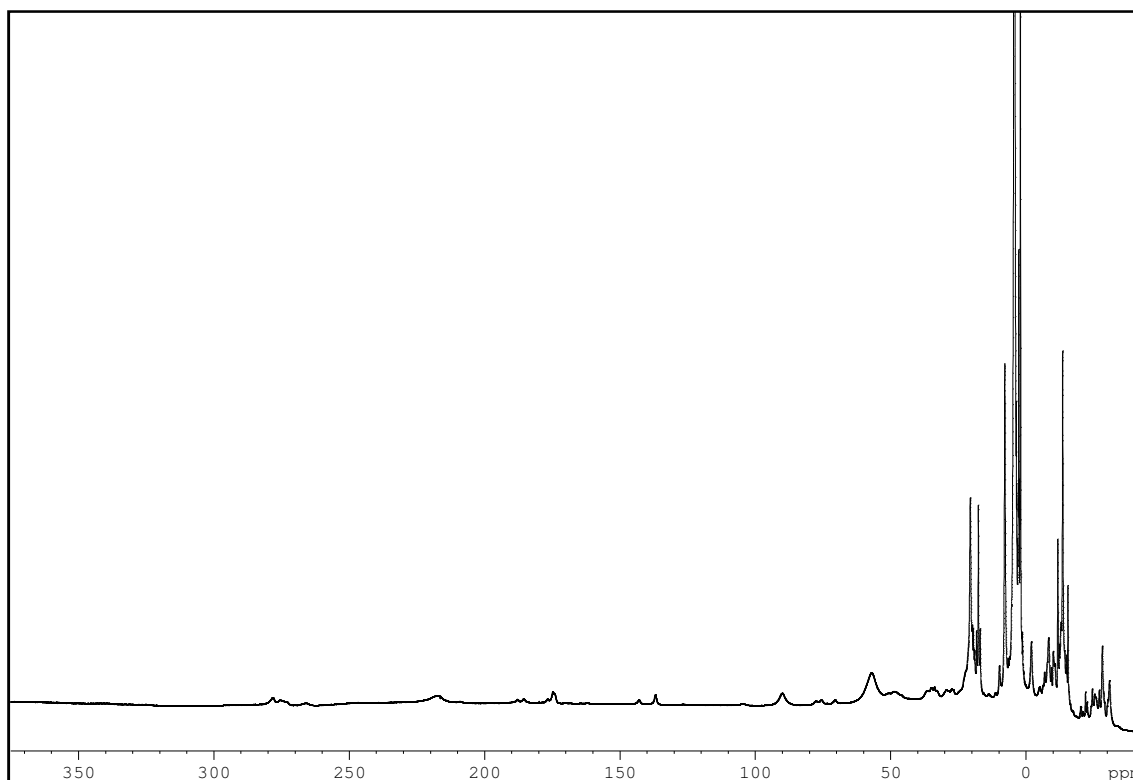
Espectro de RMN de protón del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(2\text{-CN-8-hq})](\text{PF}_6)$ **14**.



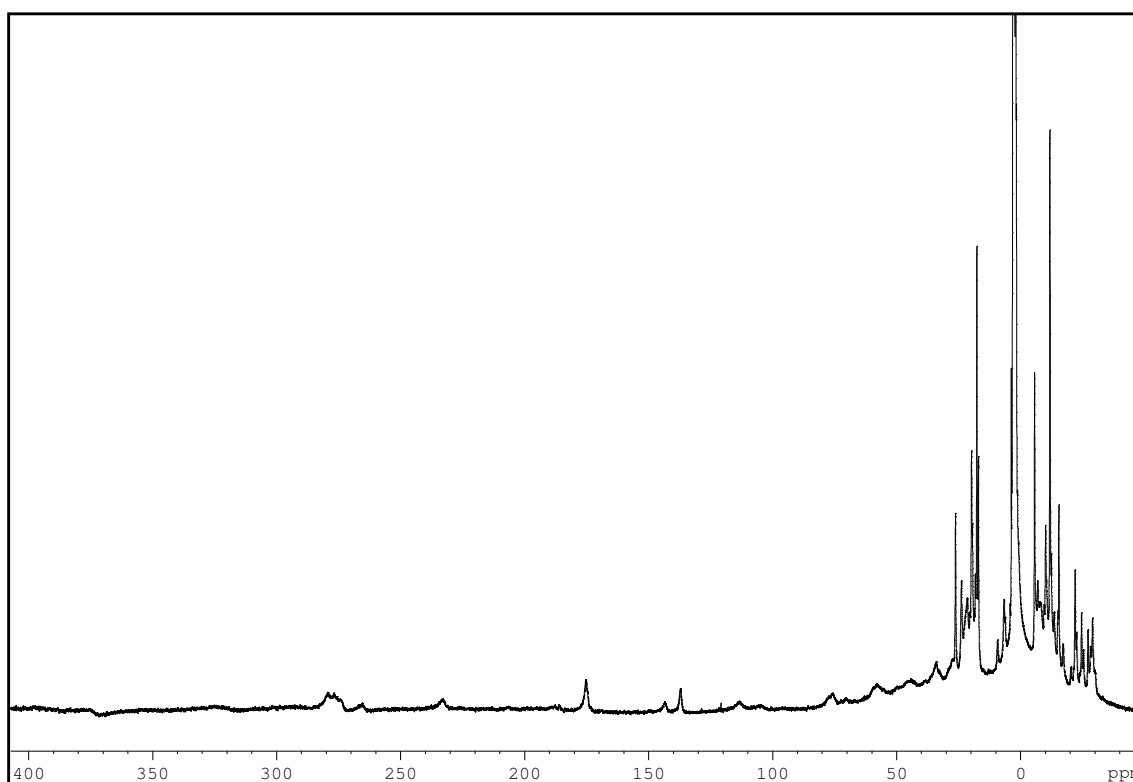
Espectro de RMN de protón del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(5\text{-NO}_2\text{-8-hq})](\text{PF}_6)$ **15**.



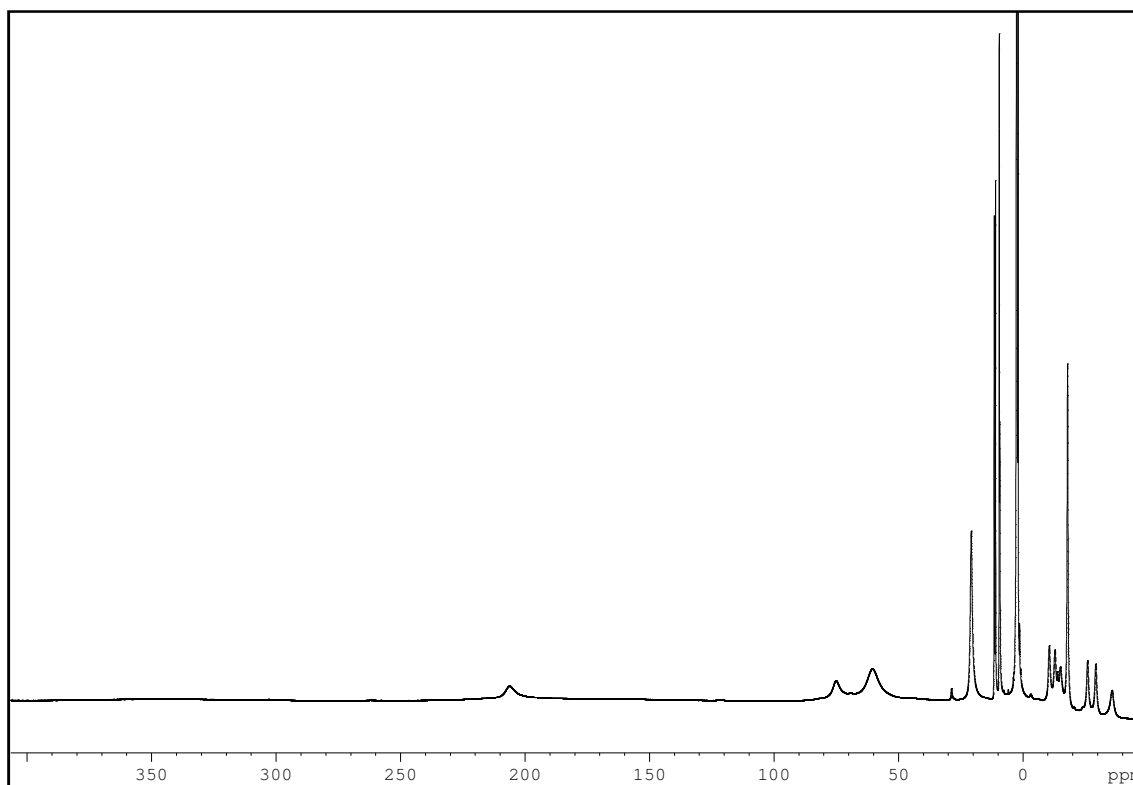
Espectro de RMN de protón del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(5,7\text{-Me}_2\text{-8-hq})](\text{PF}_6)$ **16**.



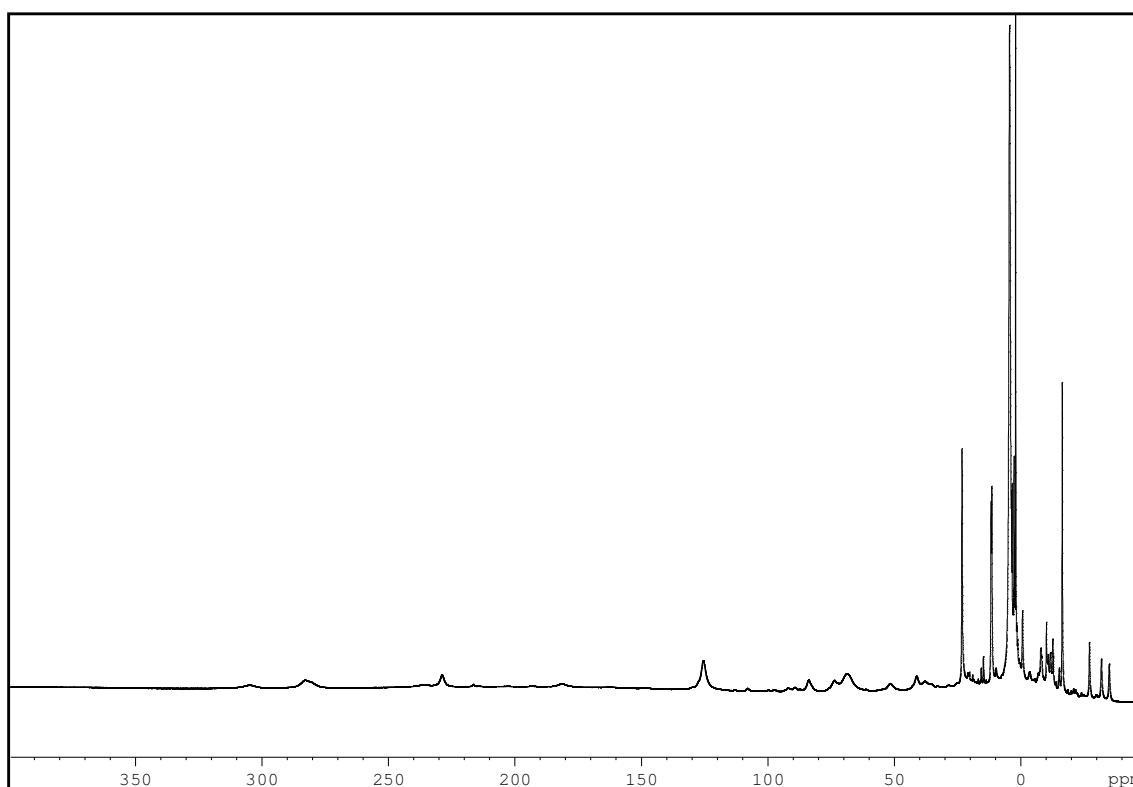
Espectro de RMN de protón del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(\text{succi})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)$ **17**.



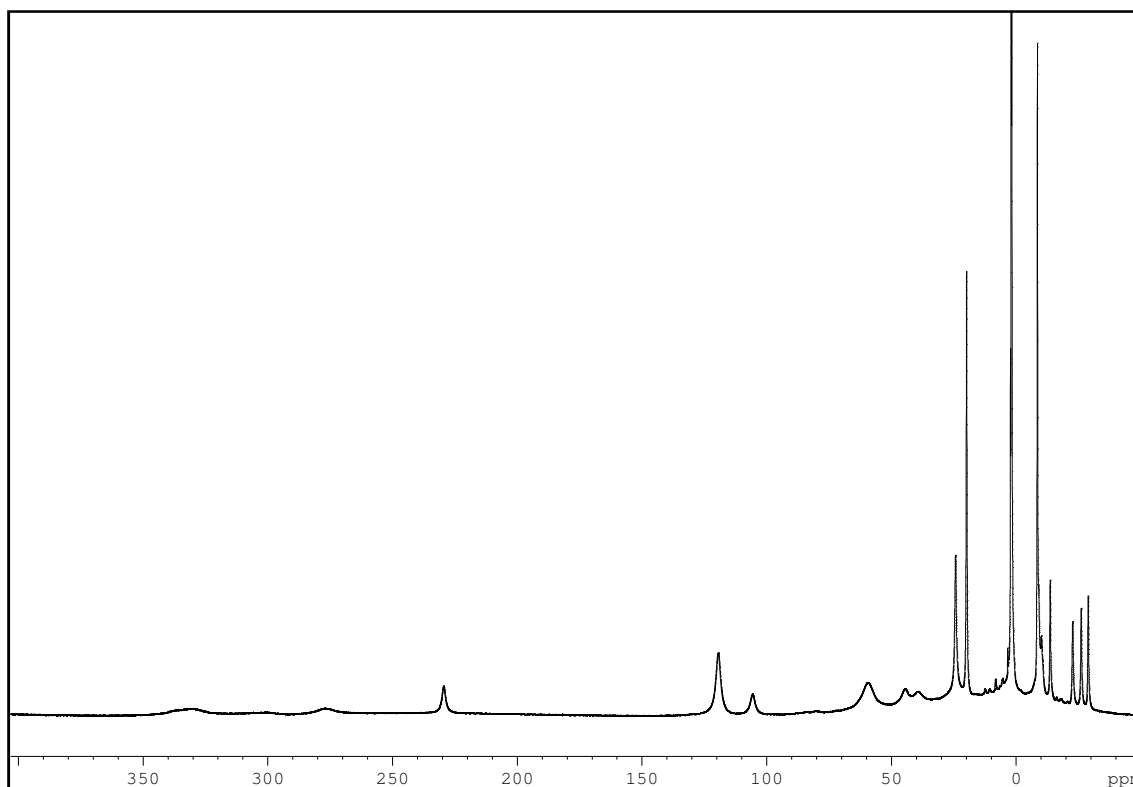
Espectro de RMN de protón del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(\text{gluti})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)$ **18**.



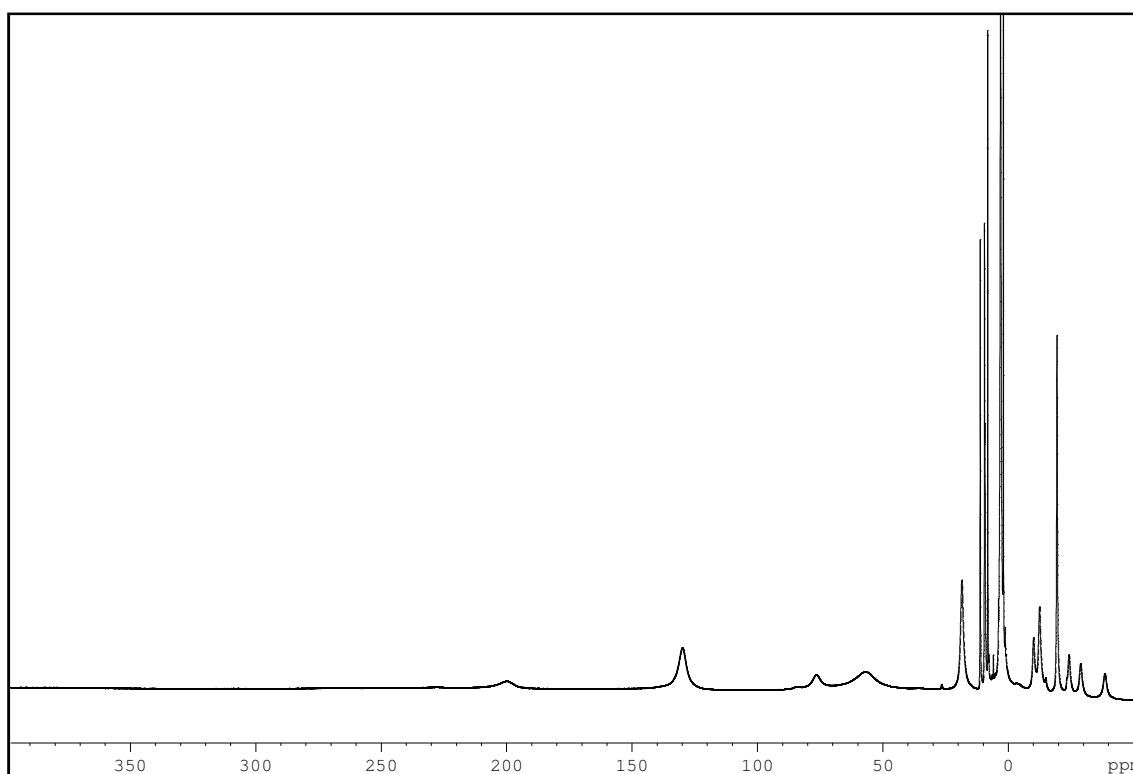
Espectro de RMN de protón del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(\text{sac})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)$ **19**.



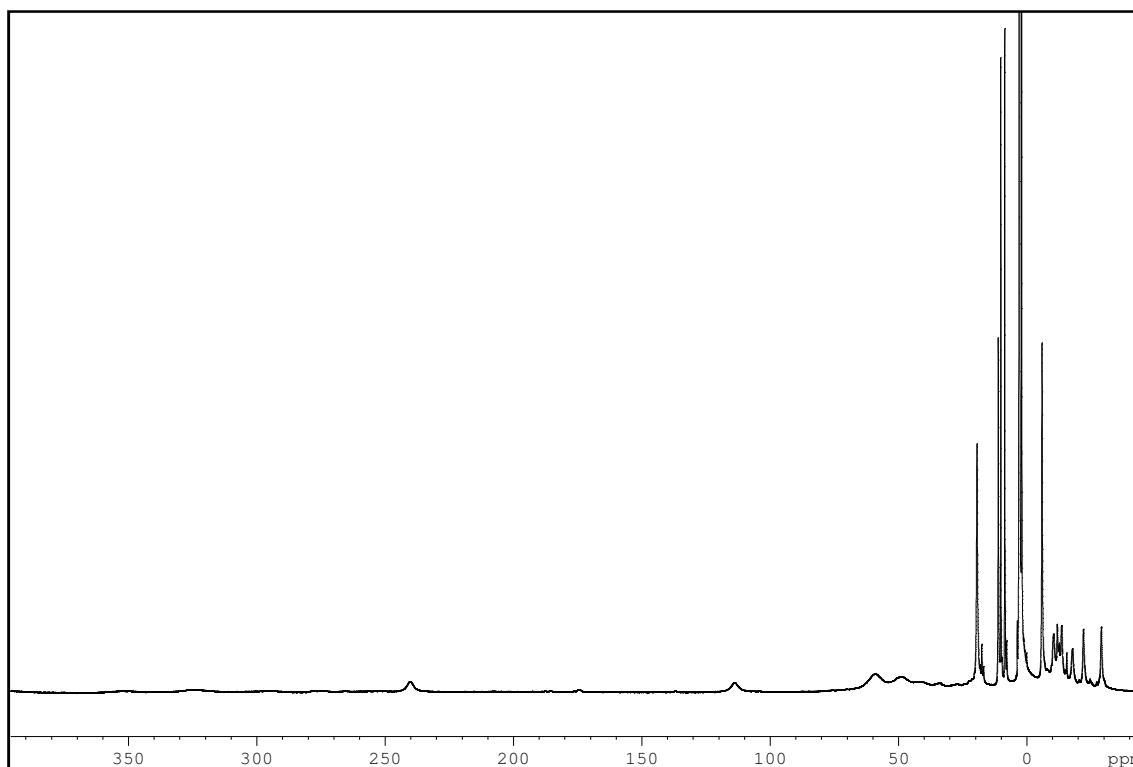
Espectro de RMN de protón del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(\text{succi})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)$ **20**.



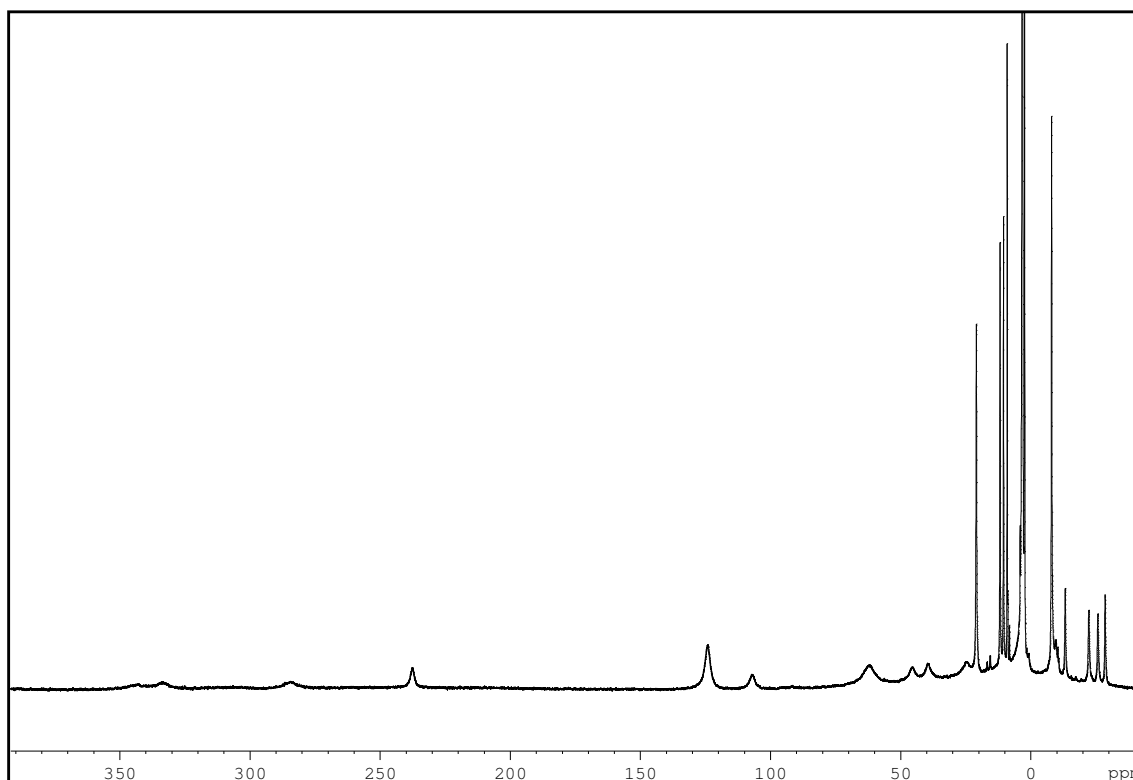
Espectro de RMN de protón del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(\text{gluti})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)$ **21**.



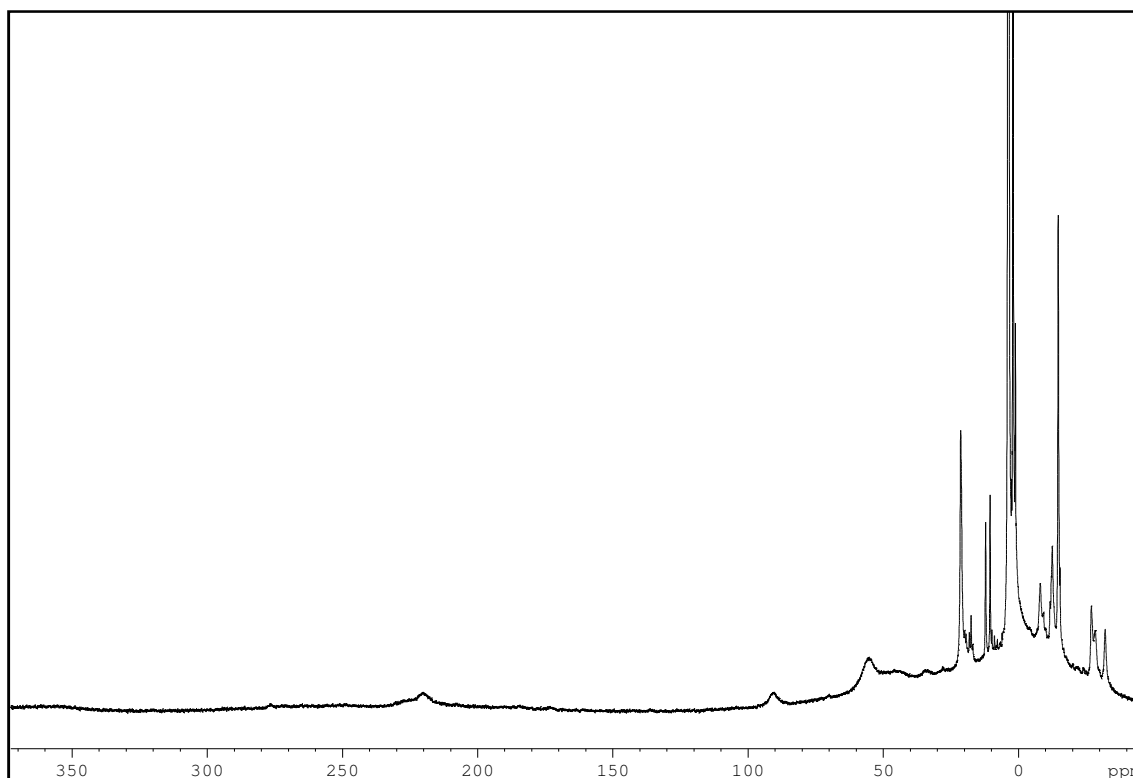
Espectro de RMN de protón del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(\text{sac})(\text{OH}_2)](\text{PF}_6)$ **22**.



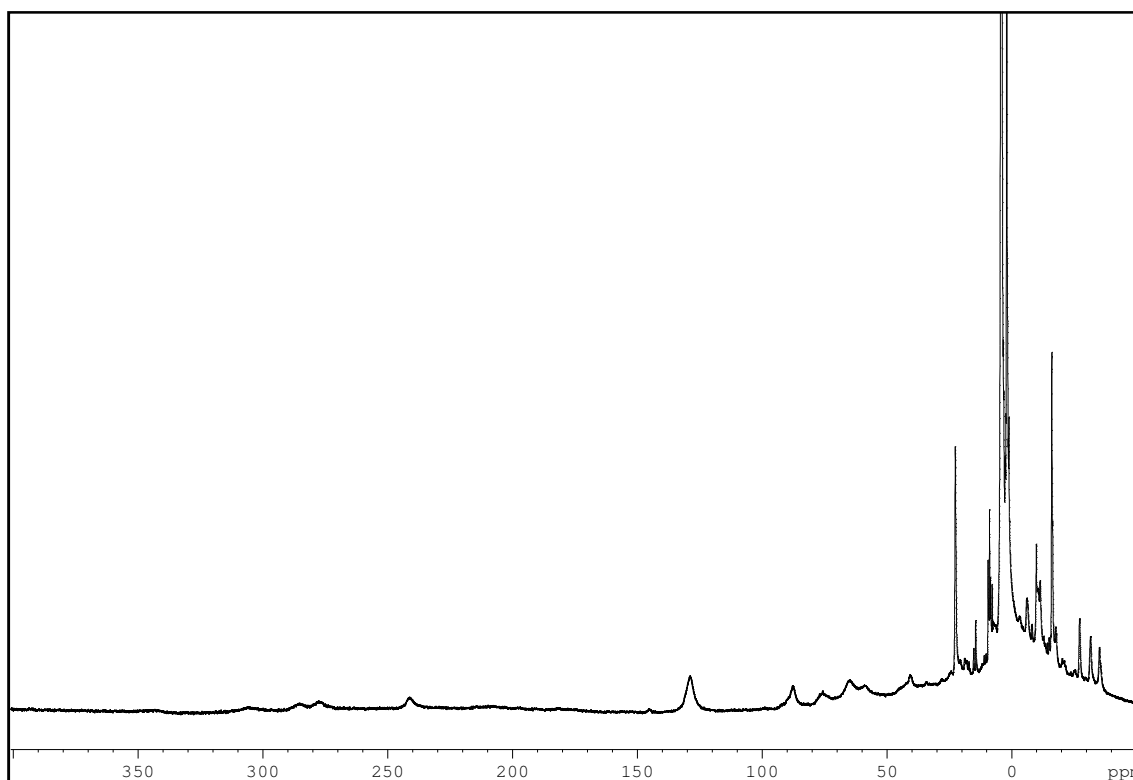
Espectro de RMN de protón del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(1,8\text{-nafti})](\text{PF}_6)$ **23**.



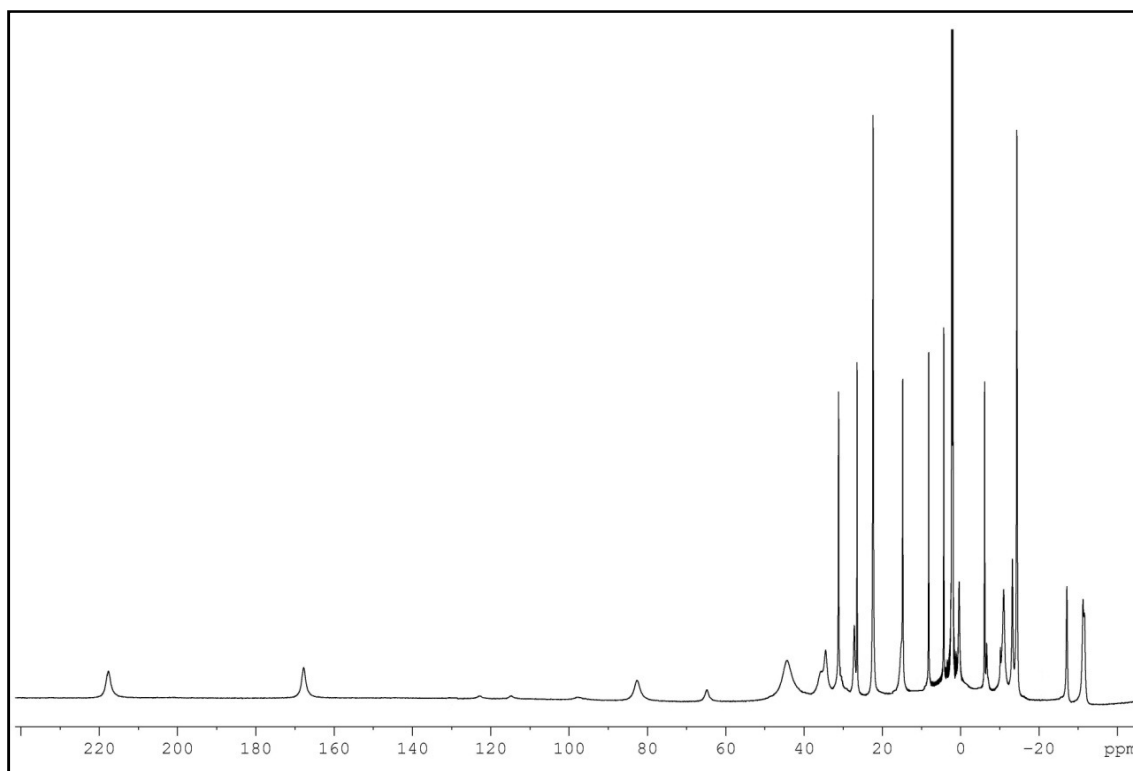
Espectro de RMN de protón del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(1,8\text{-nafti})](\text{PF}_6)$ **24**.



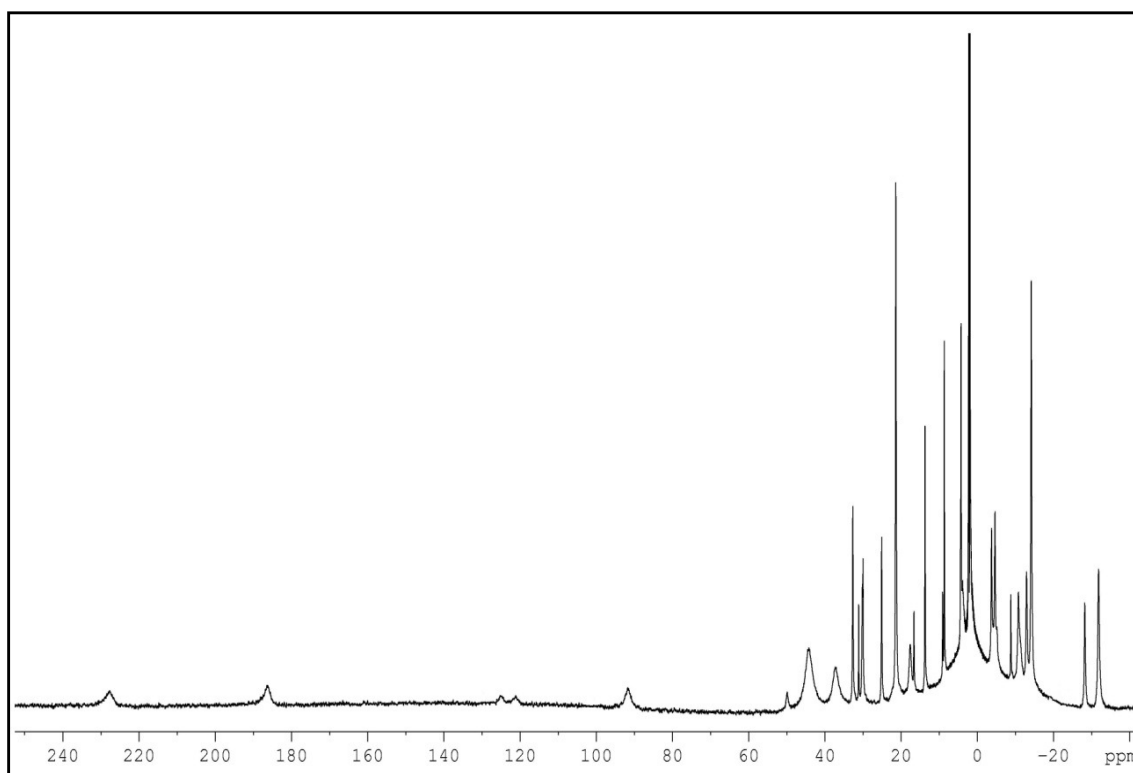
Espectro de RMN de protón del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(\text{H}_2\text{O})_2](\mu\text{-pyr di})](\text{PF}_6)_2$ **25**.



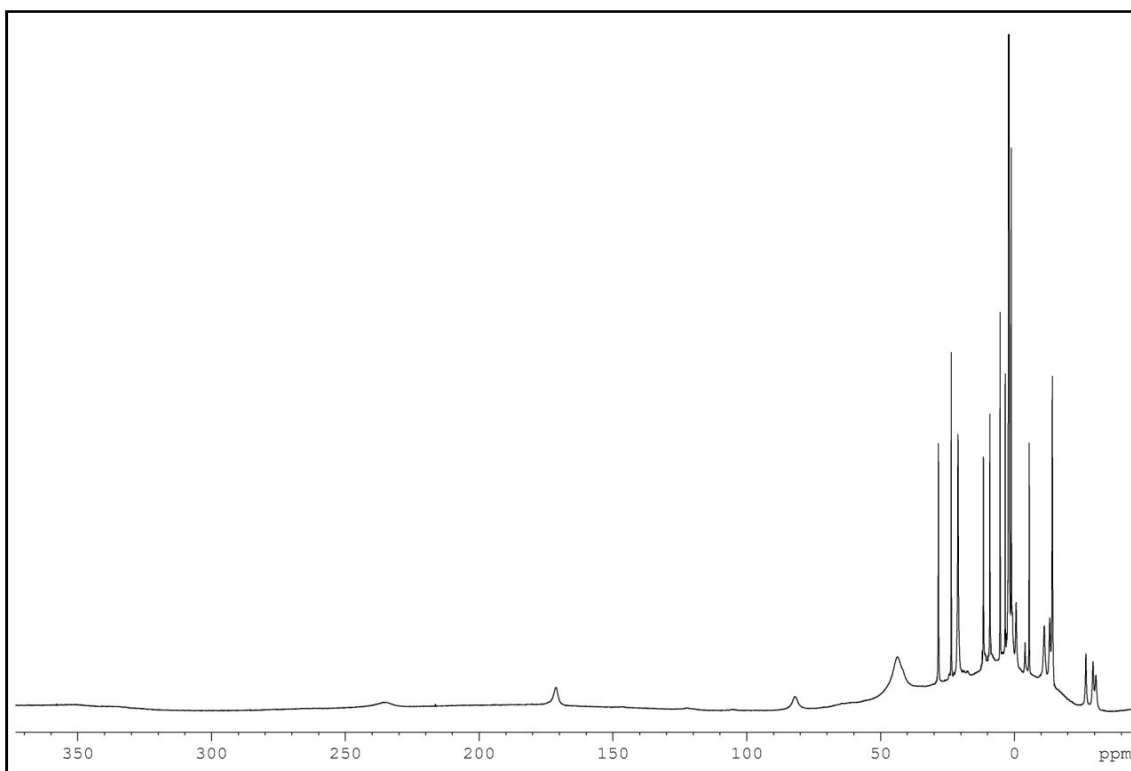
Espectro de RMN de protón del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(\text{H}_2\text{O})_2](\mu\text{-pyr di})](\text{PF}_6)_2$ **26**.



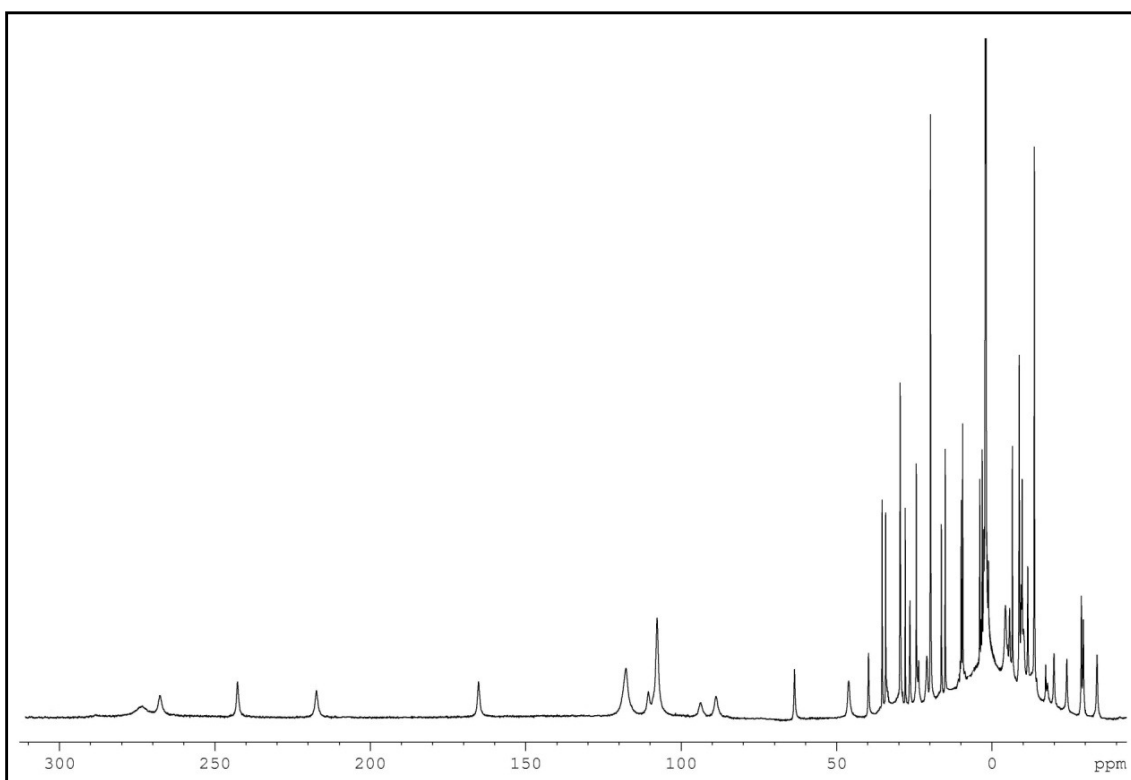
Espectro de RMN de protón del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(\text{pbm})](\text{PF}_6)$ **27**.



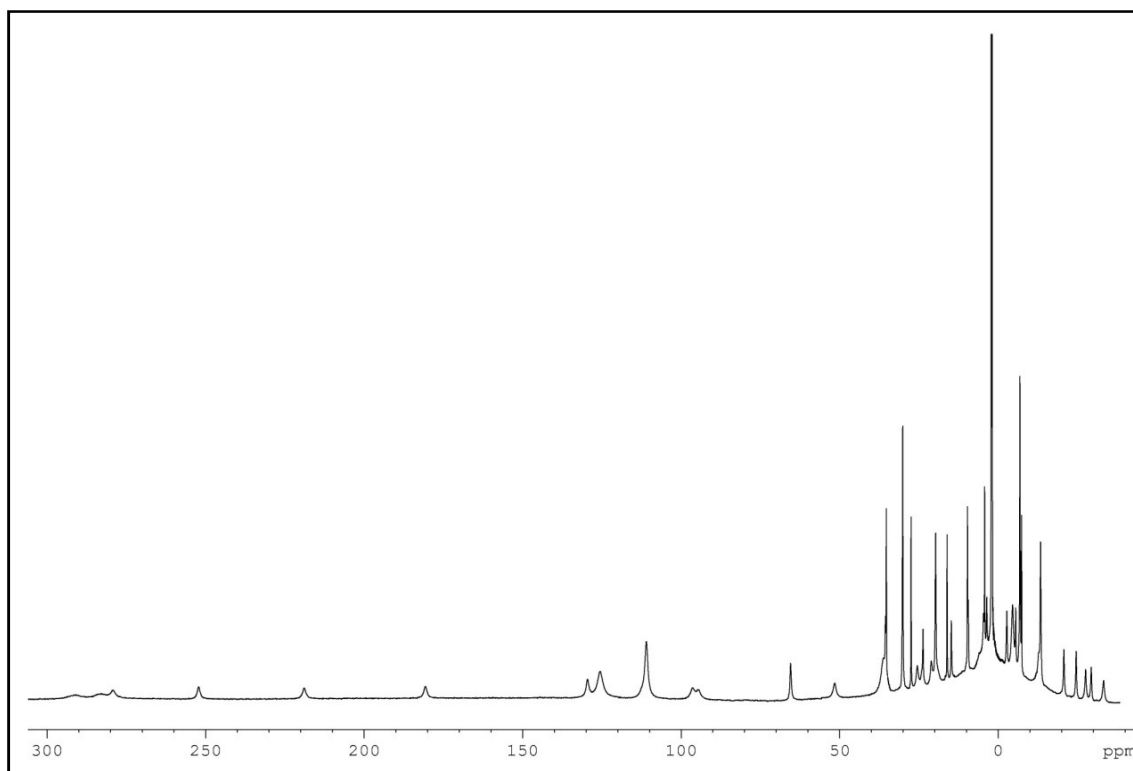
Espectro de RMN de protón del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(\text{pbx})](\text{PF}_6)$ **28**.



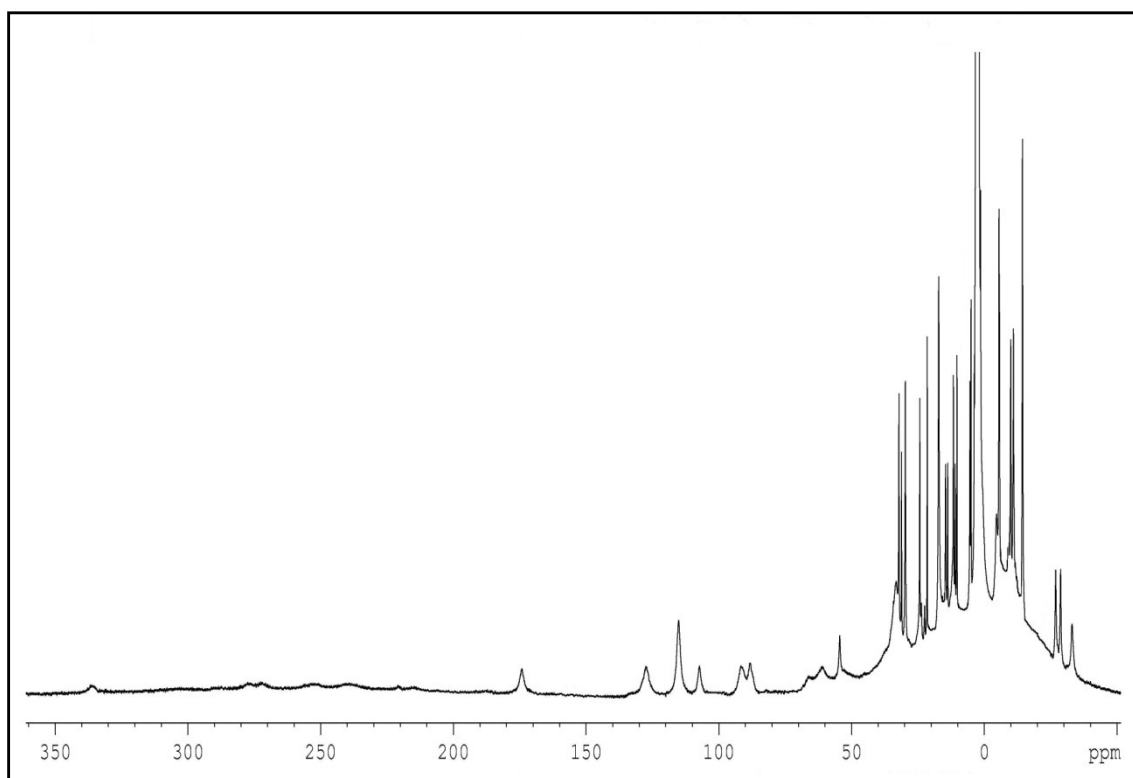
Espectro de RMN de protón del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(\text{pbt})](\text{PF}_6)$ **29**.



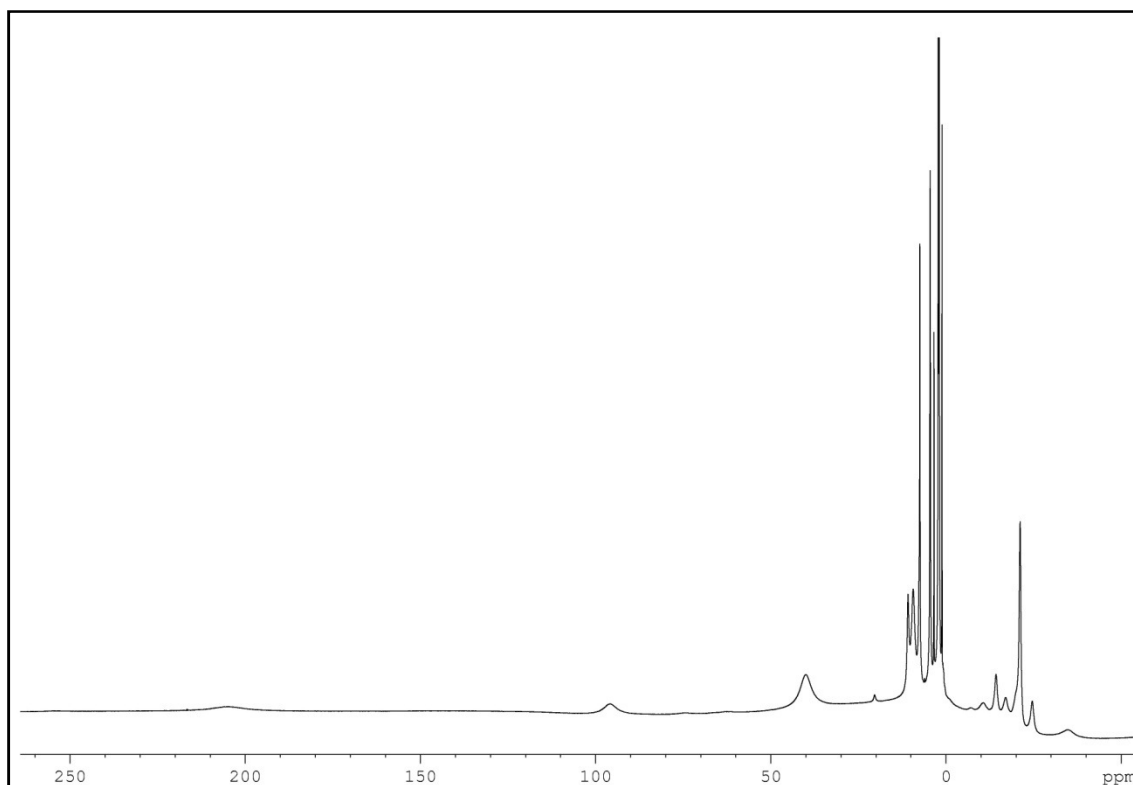
Espectro de RMN de protón del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(\text{pbm})](\text{PF}_6)$ **30**.



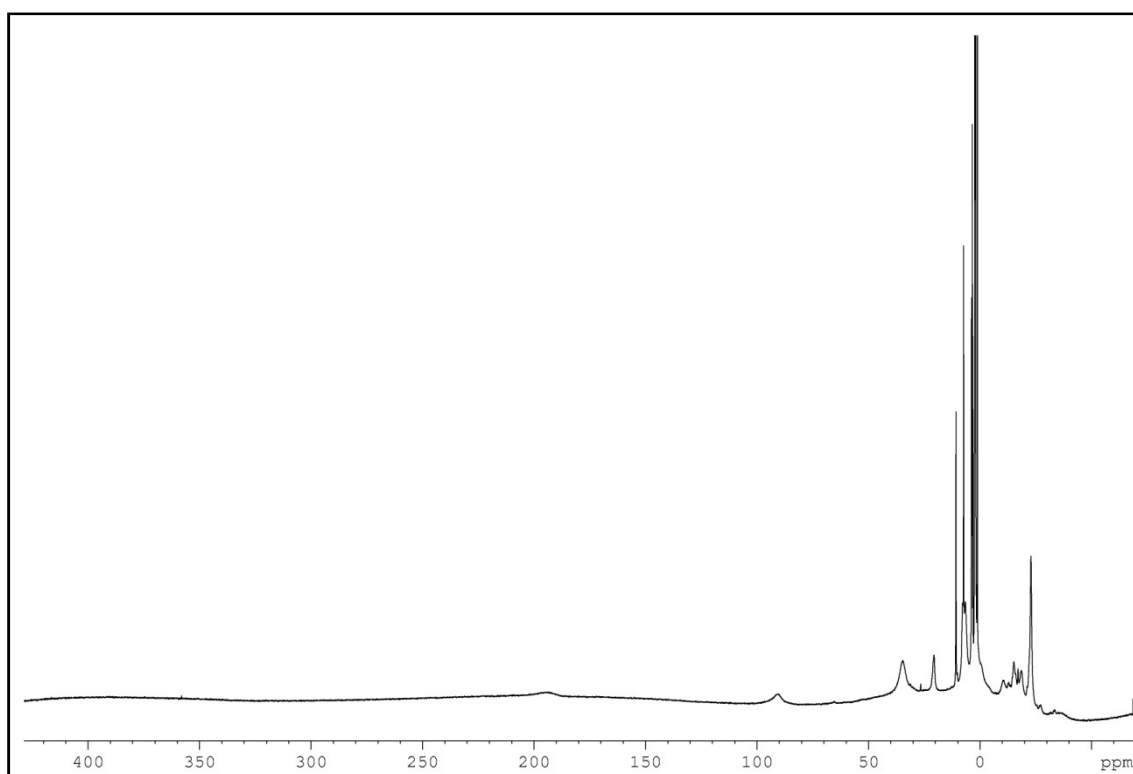
Espectro de RMN de protón del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(\text{pbx})](\text{PF}_6)$ **31**.



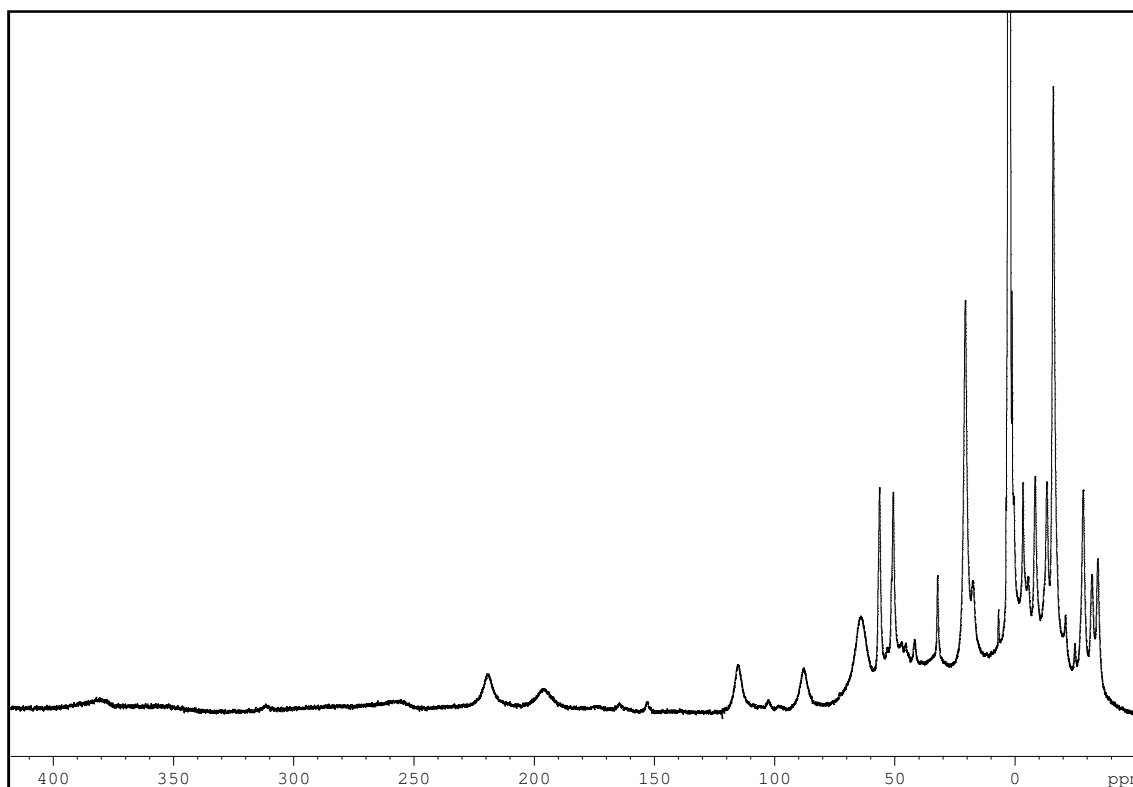
Espectro de RMN de protón del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(\text{pbt})](\text{PF}_6)$ **32**.



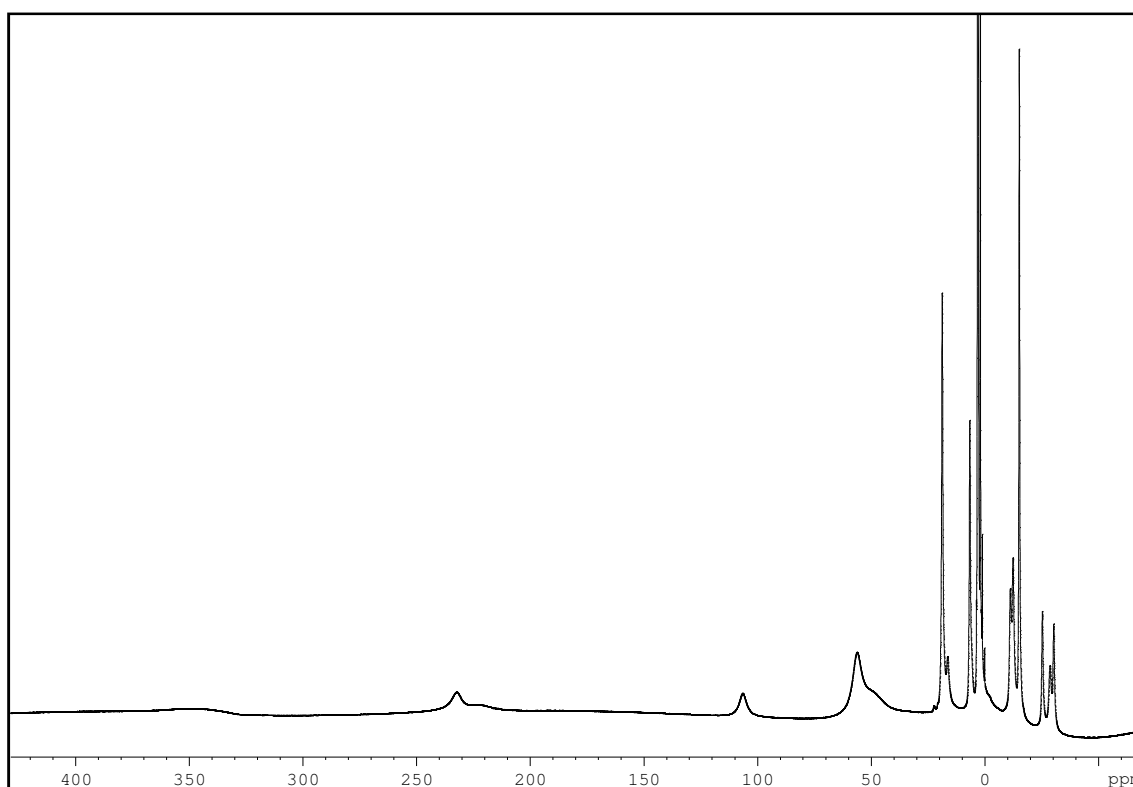
Espectro de RMN de protón del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(4\text{-aminsal})](\text{PF}_6)$ **33**.



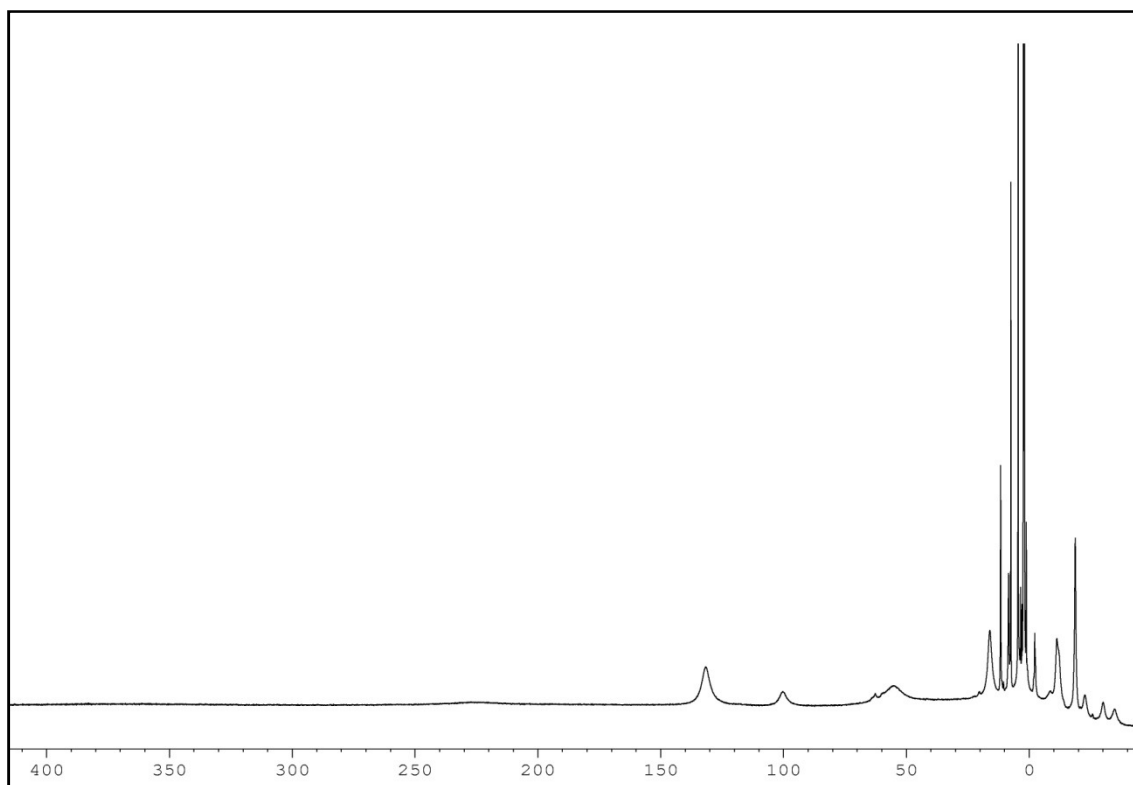
Espectro de RMN de protón del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(5\text{-aminsal})](\text{PF}_6)$ **34**.



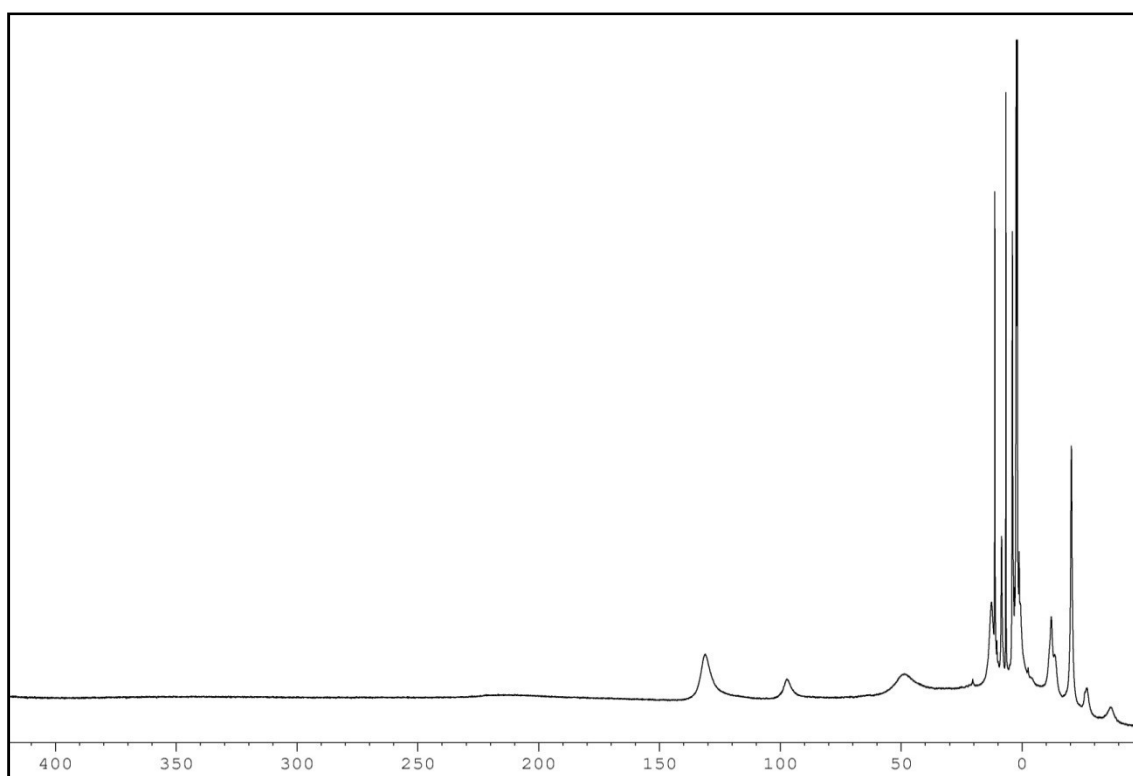
Espectro de RMN de protón del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(2\text{-piracincabox})](\text{PF}_6)$ **35**.



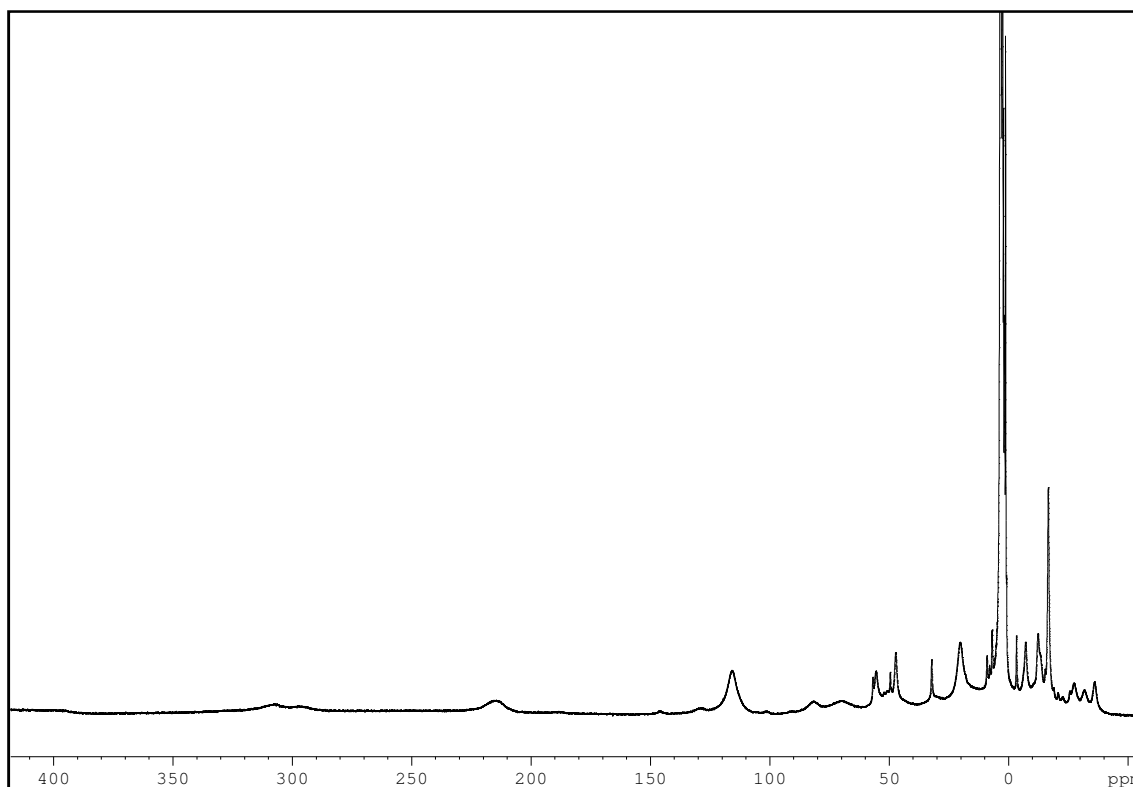
Espectro de RMN de protón del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)(4\text{-pirazolcarbox})](\text{PF}_6)$ **36**.



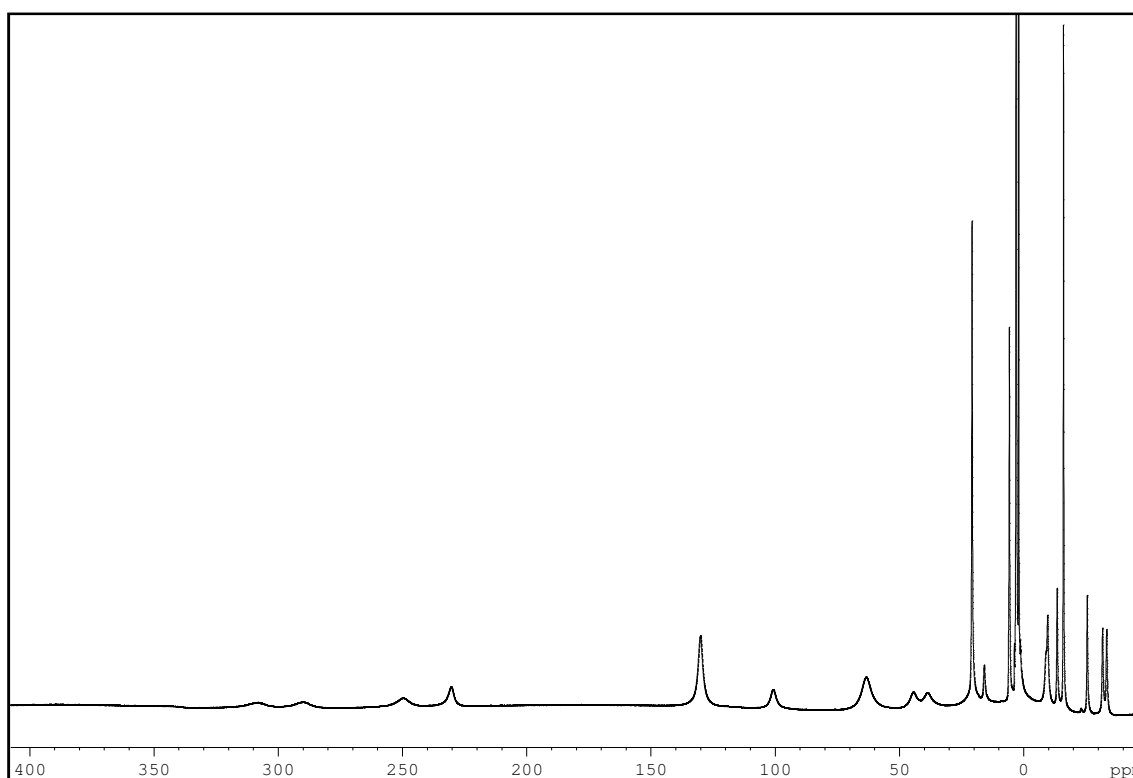
Espectro de RMN de protón del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(4\text{-aminsal})](\text{PF}_6)$ **37**.



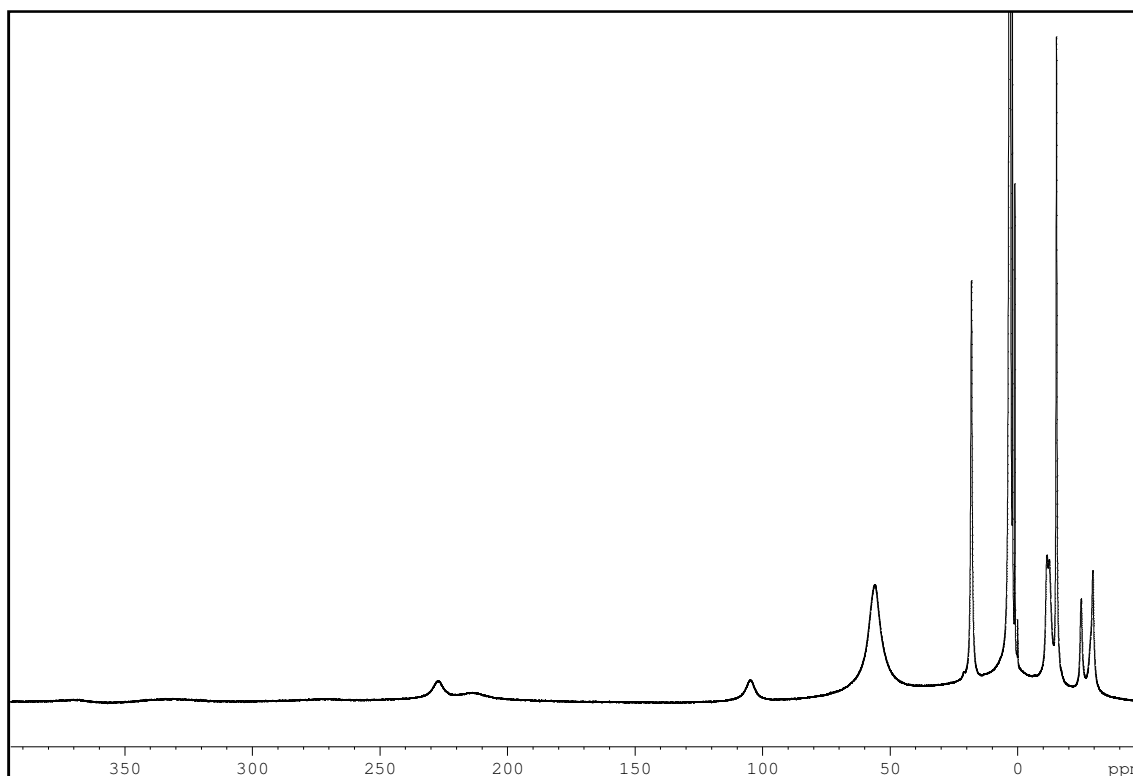
Espectro de RMN de protón del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(5\text{-aminsal})](\text{PF}_6)$ **38**.



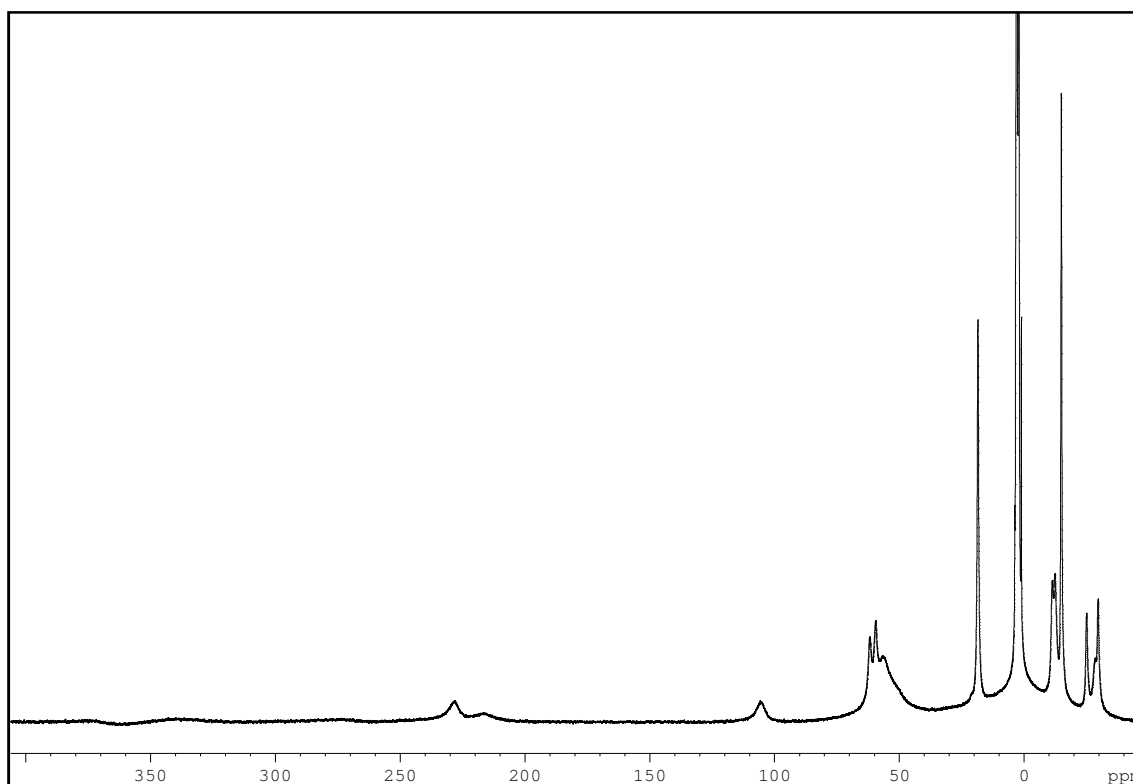
Espectro de RMN de protón del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(2\text{-piracincarbox})](\text{PF}_6)$ **39**.



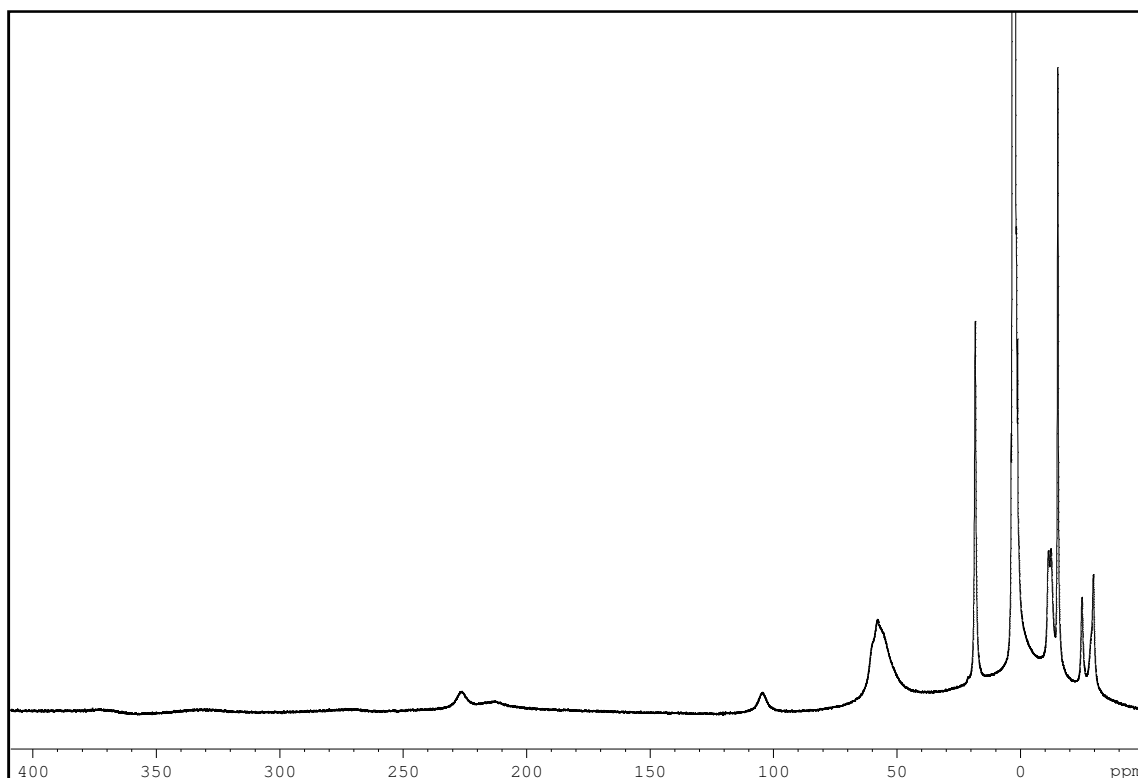
Espectro de RMN de protón del complejo $[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)(4\text{-pirazolcarbox})](\text{PF}_6)$ **40**.



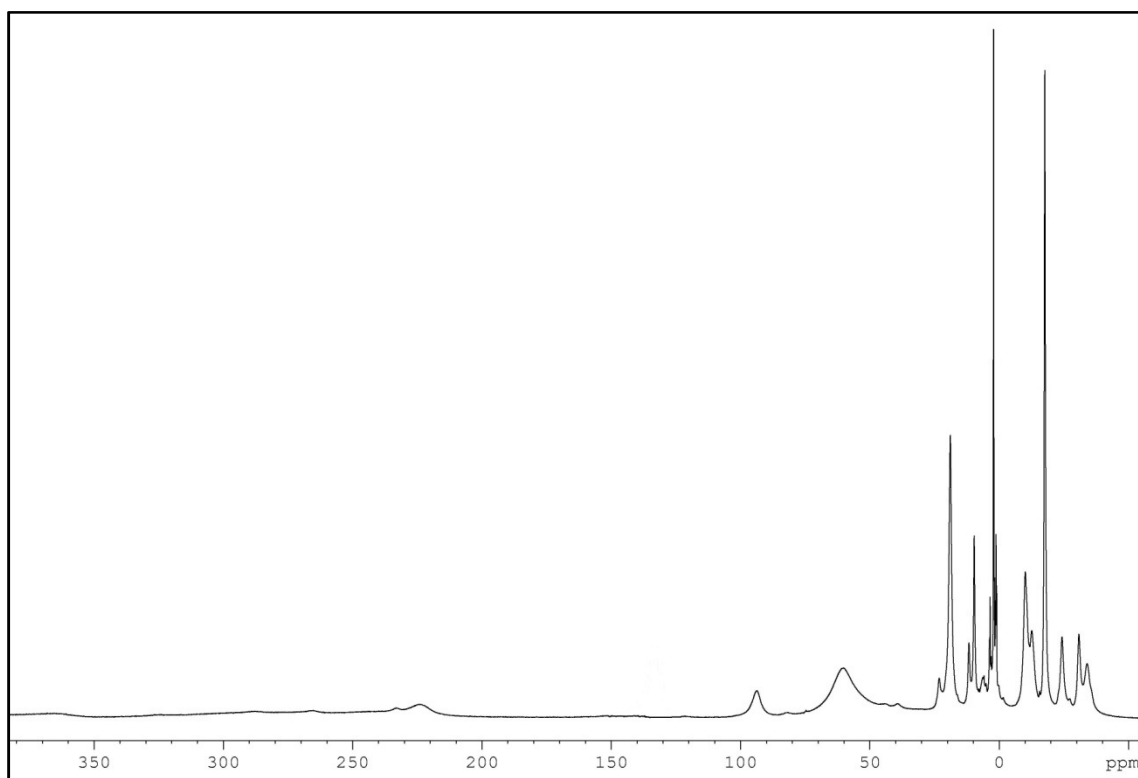
Espectro de RMN de protón del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-glut})\}(\text{PF}_6)_2$ **41**.



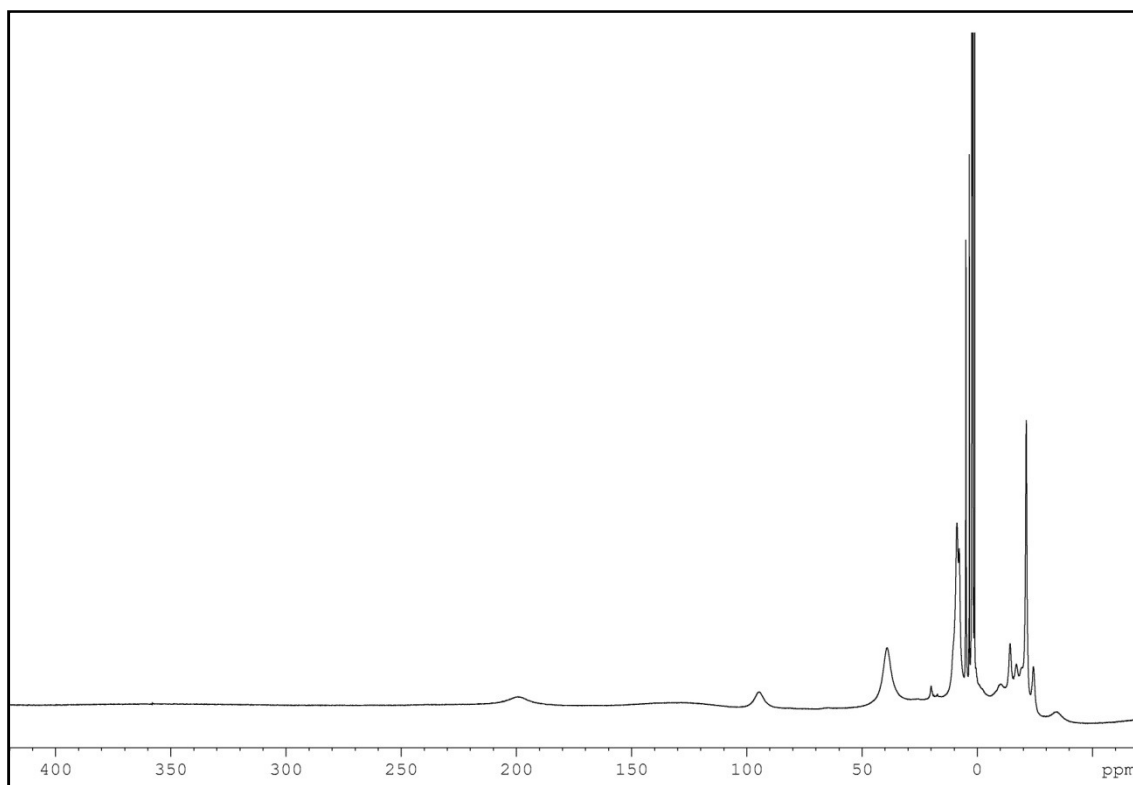
Espectro de RMN de protón del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-adip})\}(\text{PF}_6)_2$ **42**.



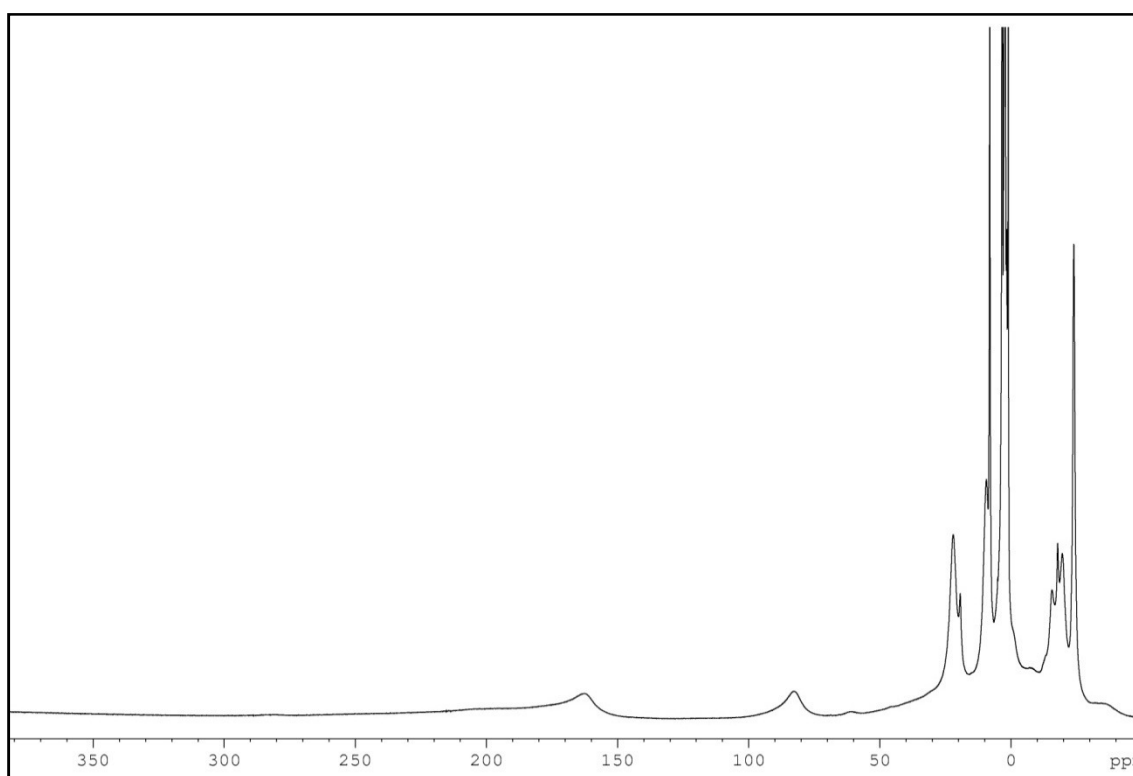
Espectro de RMN de protón del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-pim})\}(\text{PF}_6)_2$ **43**.



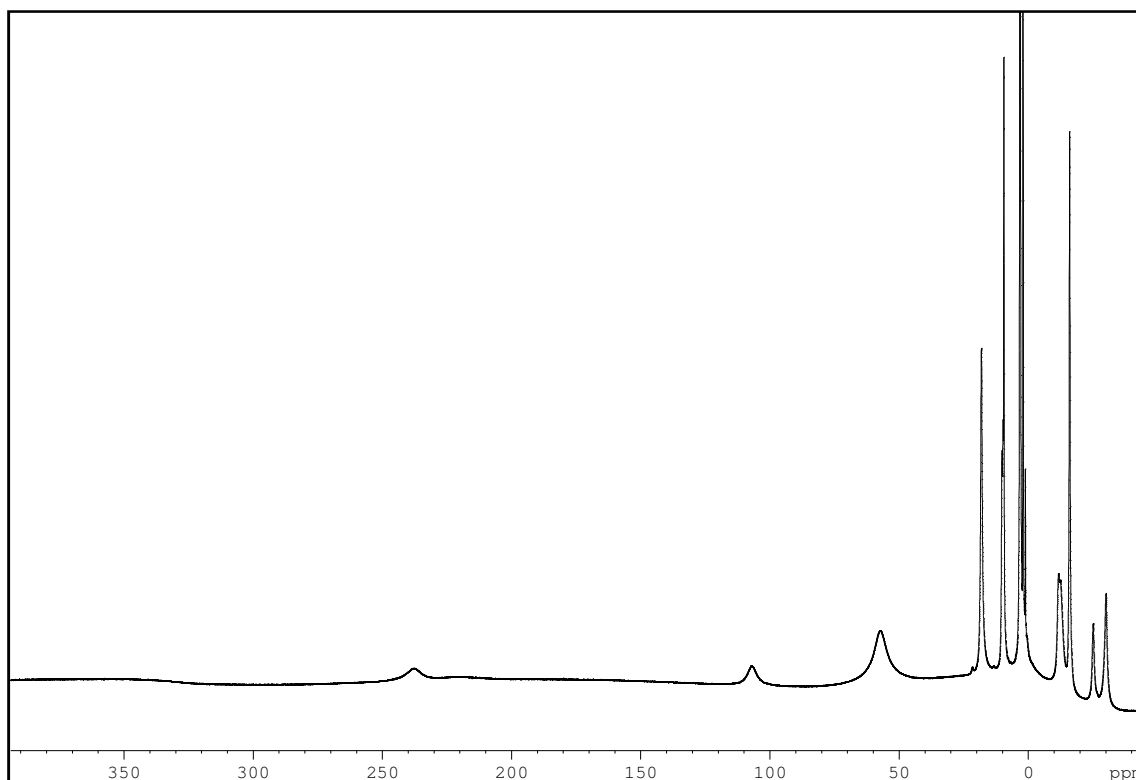
Espectro ^1H RMN del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-3,5-piridindicarbox})\}(\text{PF}_6)_2$ **46**.



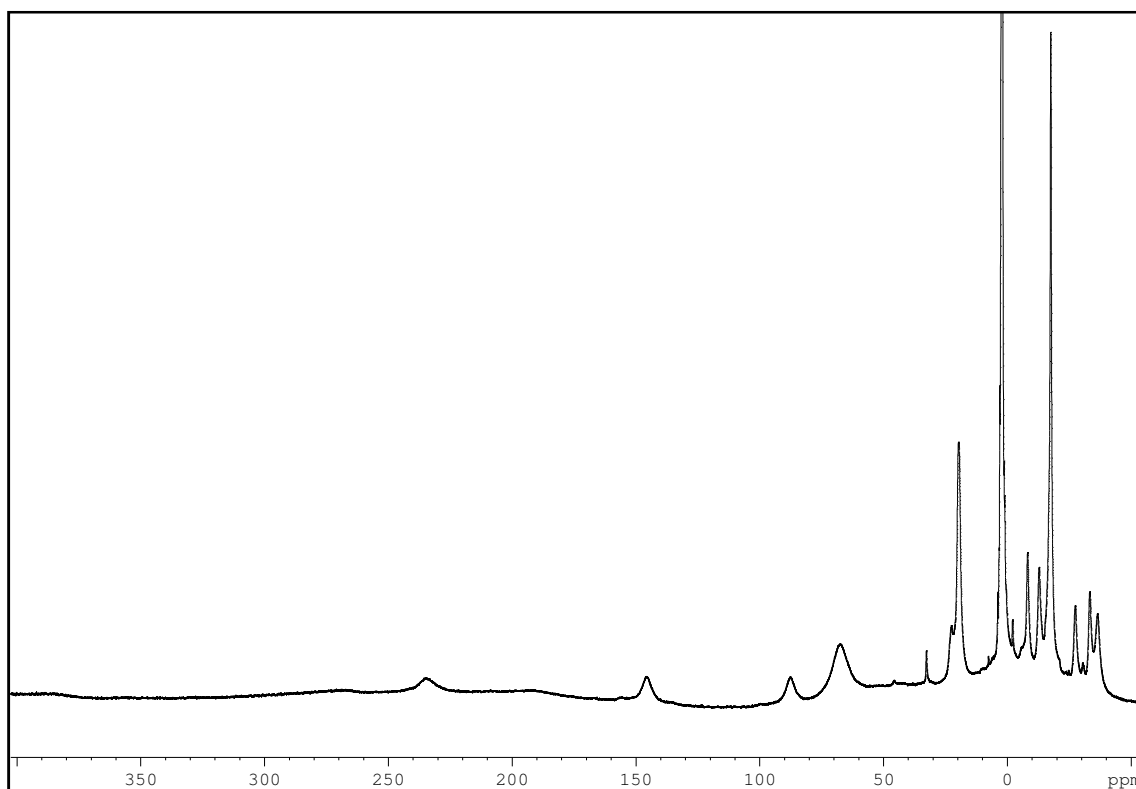
Espectro ^1H RMN del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-5-aminoisofal})\}(\text{PF}_6)_2$ **47**.



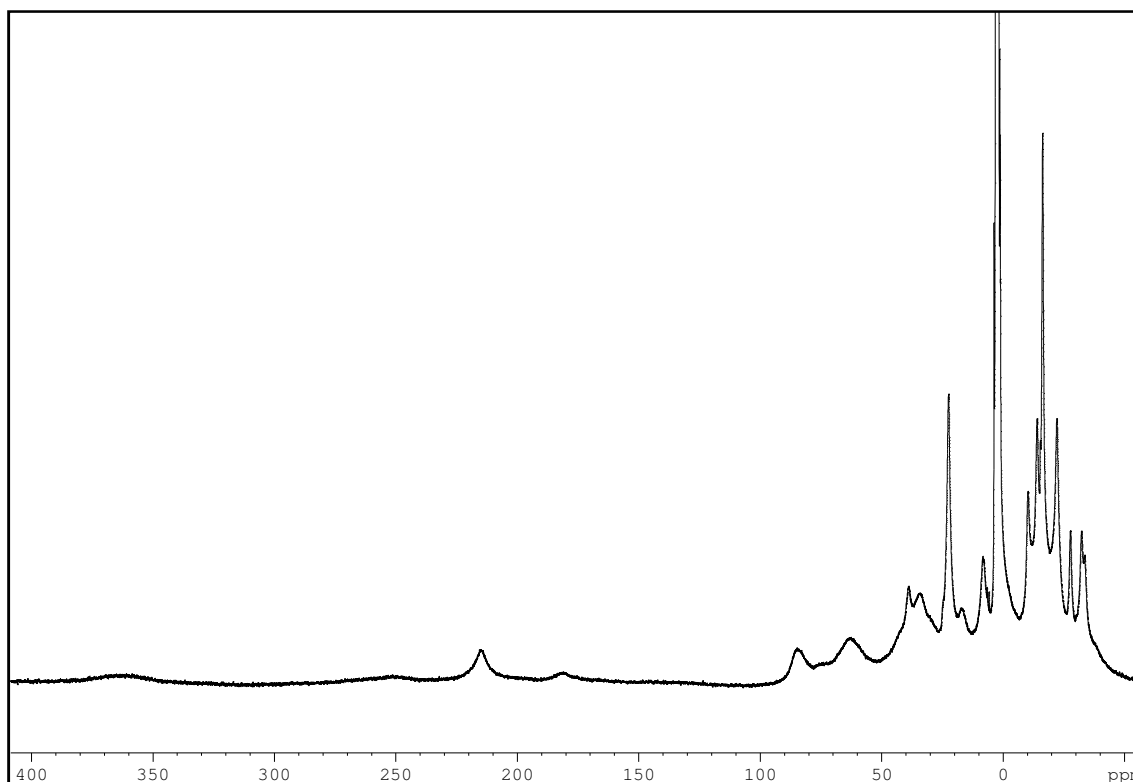
Espectro ^1H RMN del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-1,4-naftadicarbox})\}(\text{PF}_6)_2$ **48**.



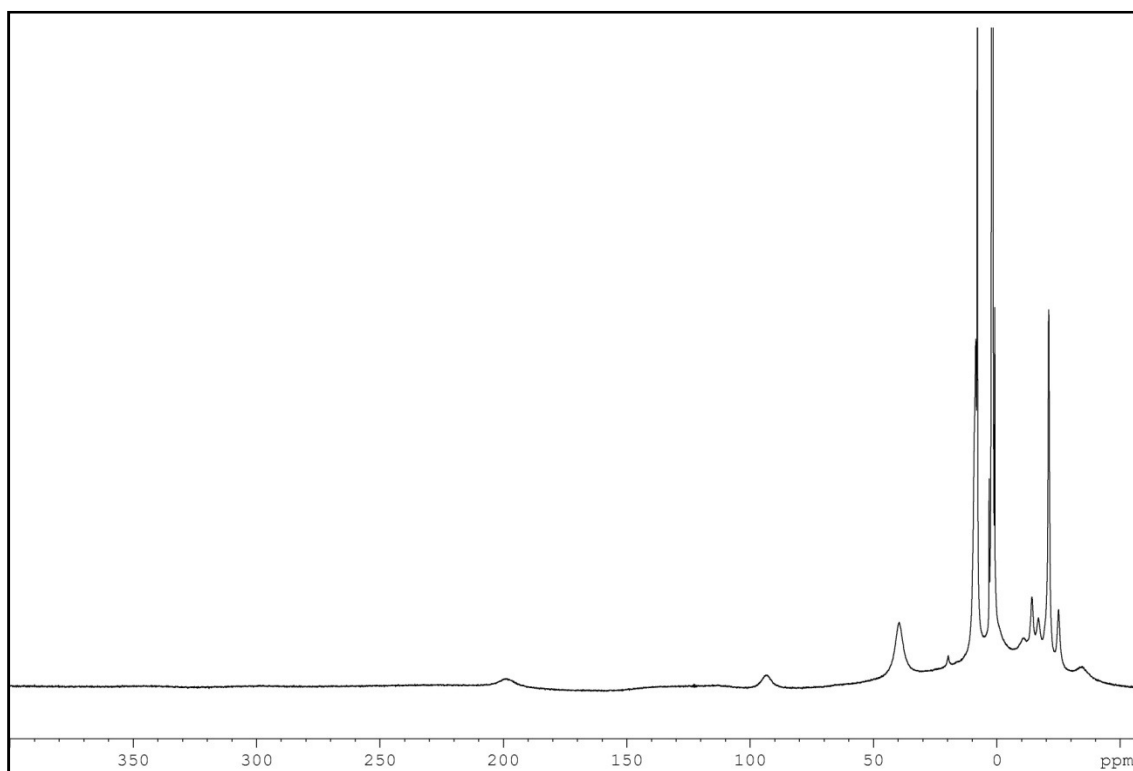
Espectro ^1H RMN del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-2,6-naftadicarbox})\}(\text{PF}_6)_2$ **49**.



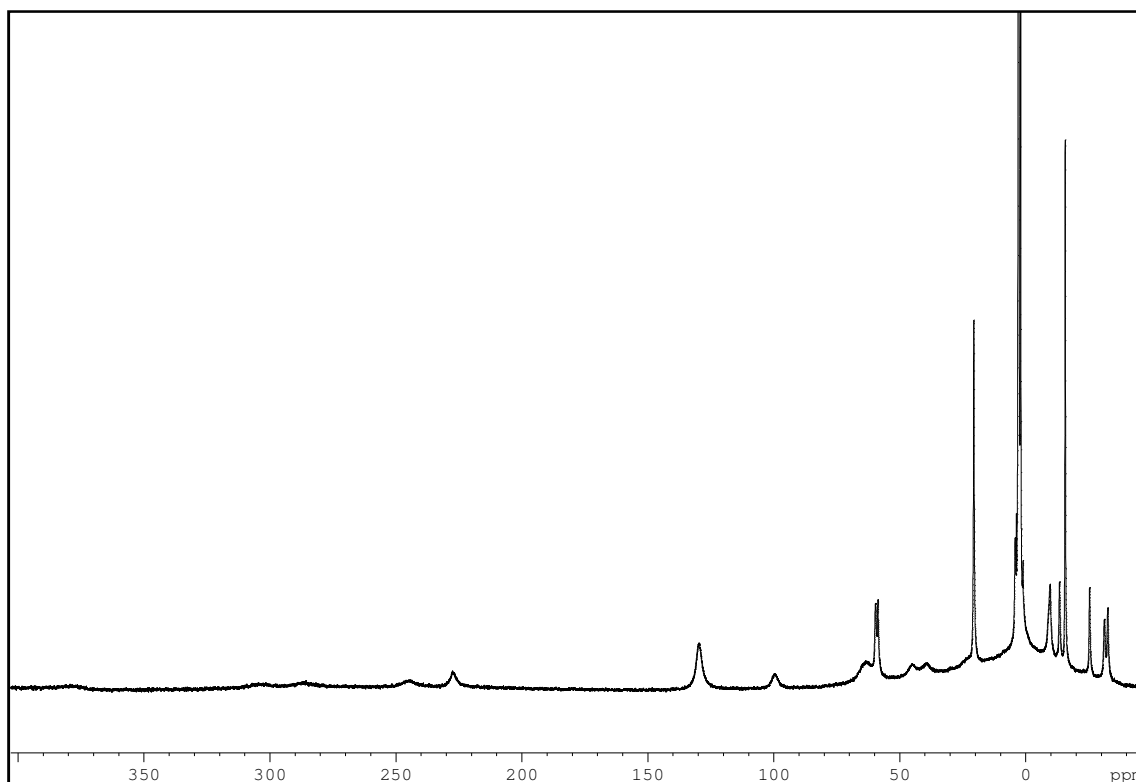
Espectro ^1H RMN del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-2,5-piracindicarbox})\}(\text{PF}_6)_2$ **50**.



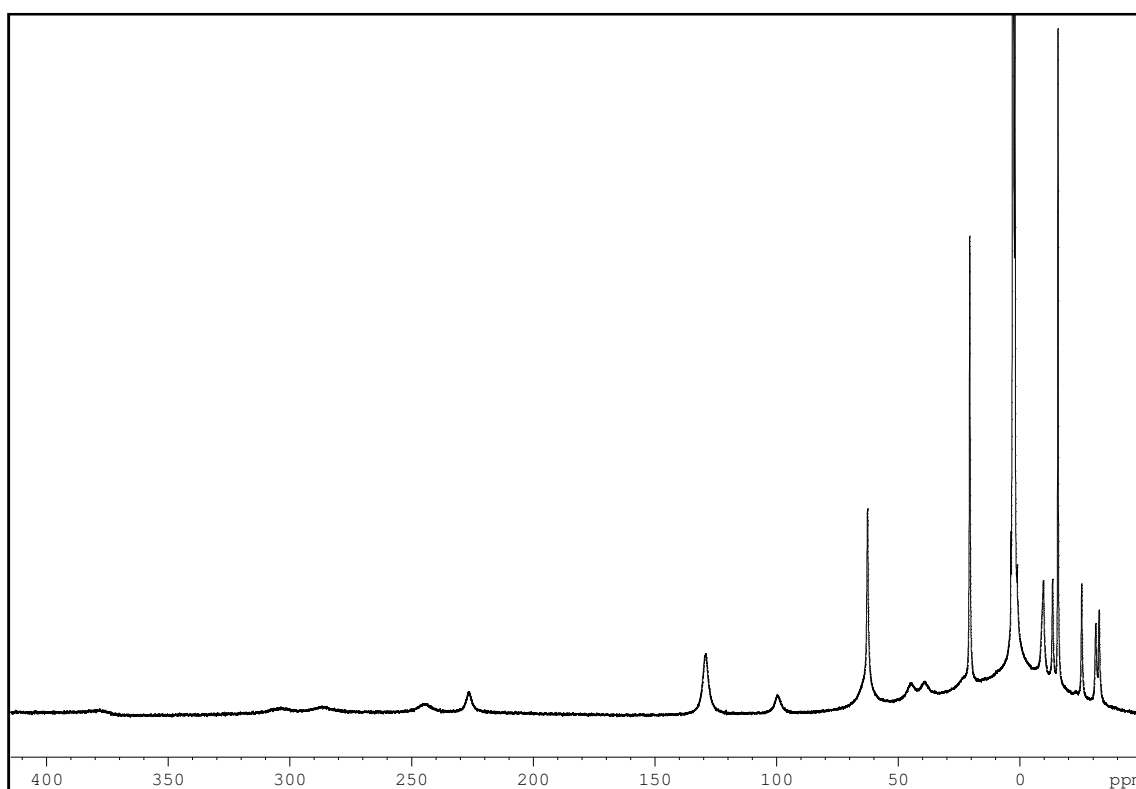
Espectro ^1H RMN del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-3,5-pirazoldicarbox})\}(\text{PF}_6)_2$ **51**.



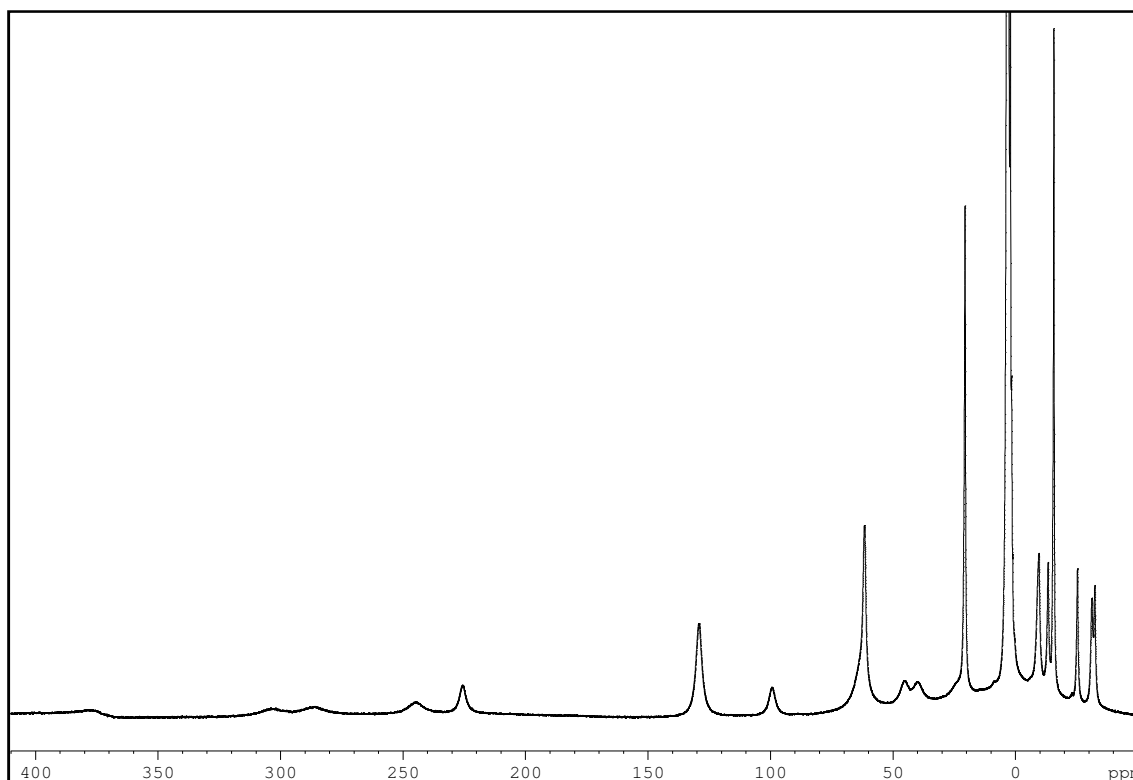
Espectro ^1H RMN del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-4,4'-oxibisbencen})\}(\text{PF}_6)_2$ **52**.



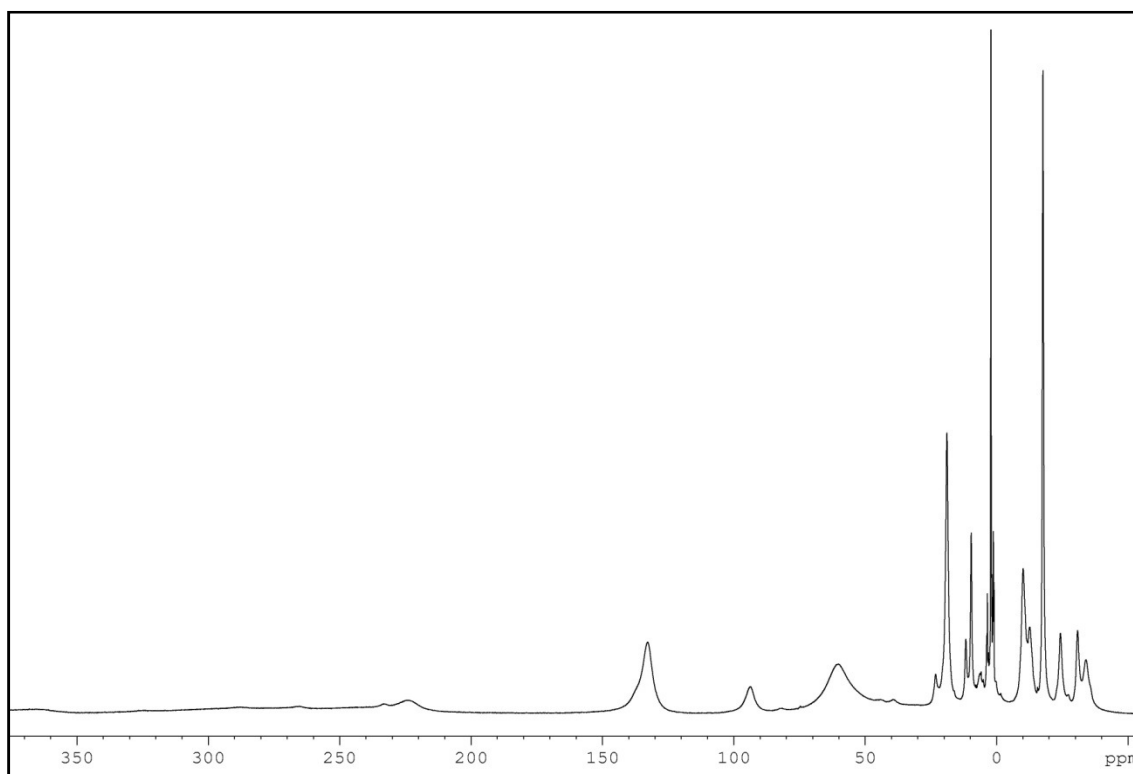
Espectro de RMN de protón del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-glut})\}(\text{PF}_6)_2$ **53**.



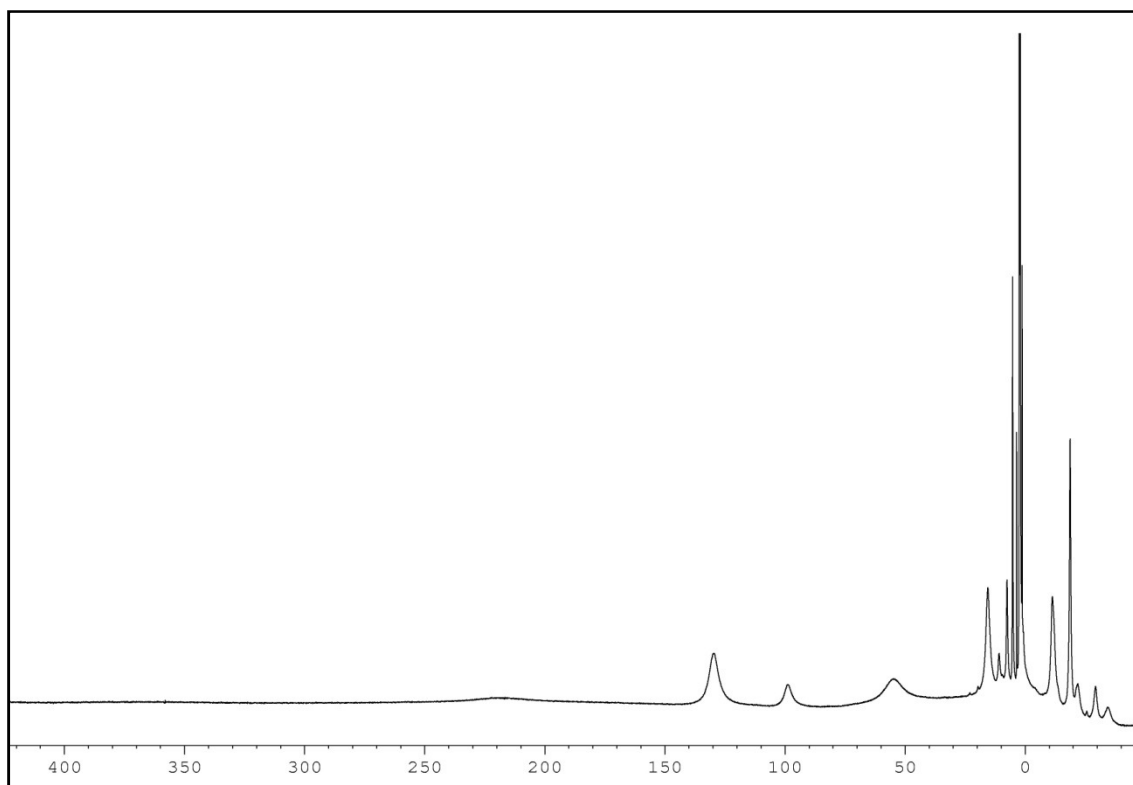
Espectro de RMN de protón del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-adip})\}(\text{PF}_6)_2$ **54**.



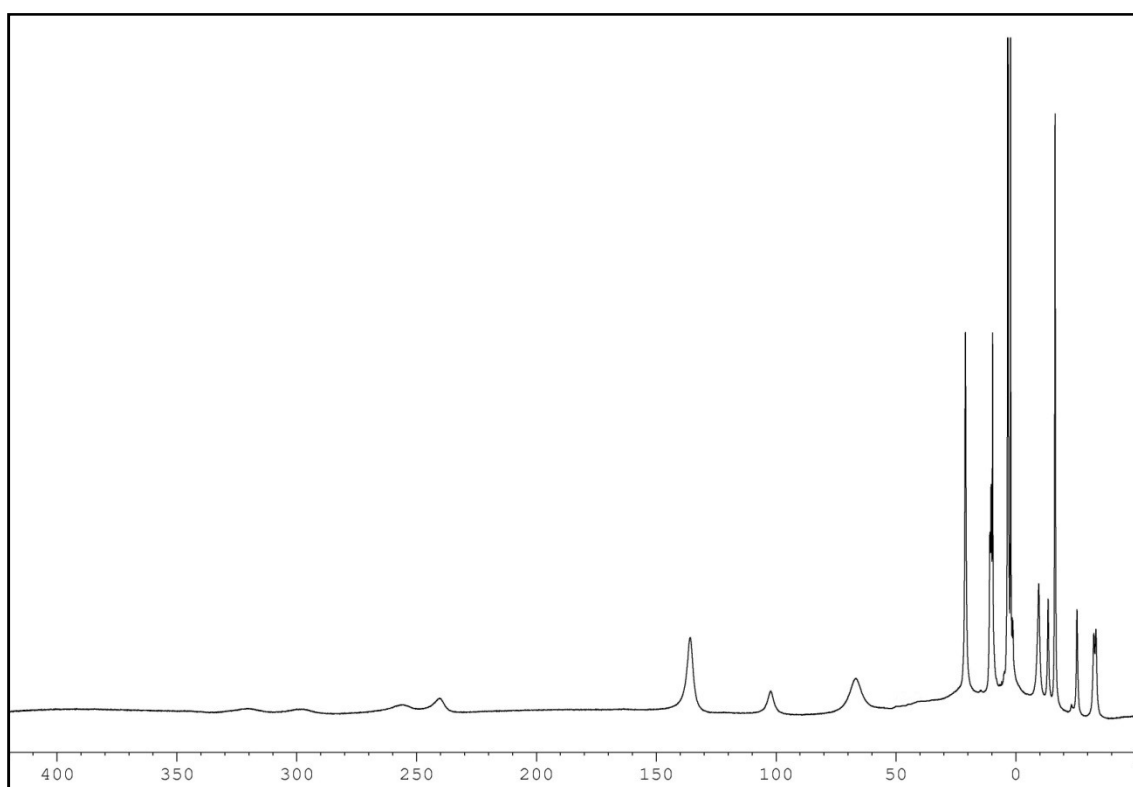
Espectro de RMN de protón del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-pim})\}(\text{PF}_6)_2$ **55**.



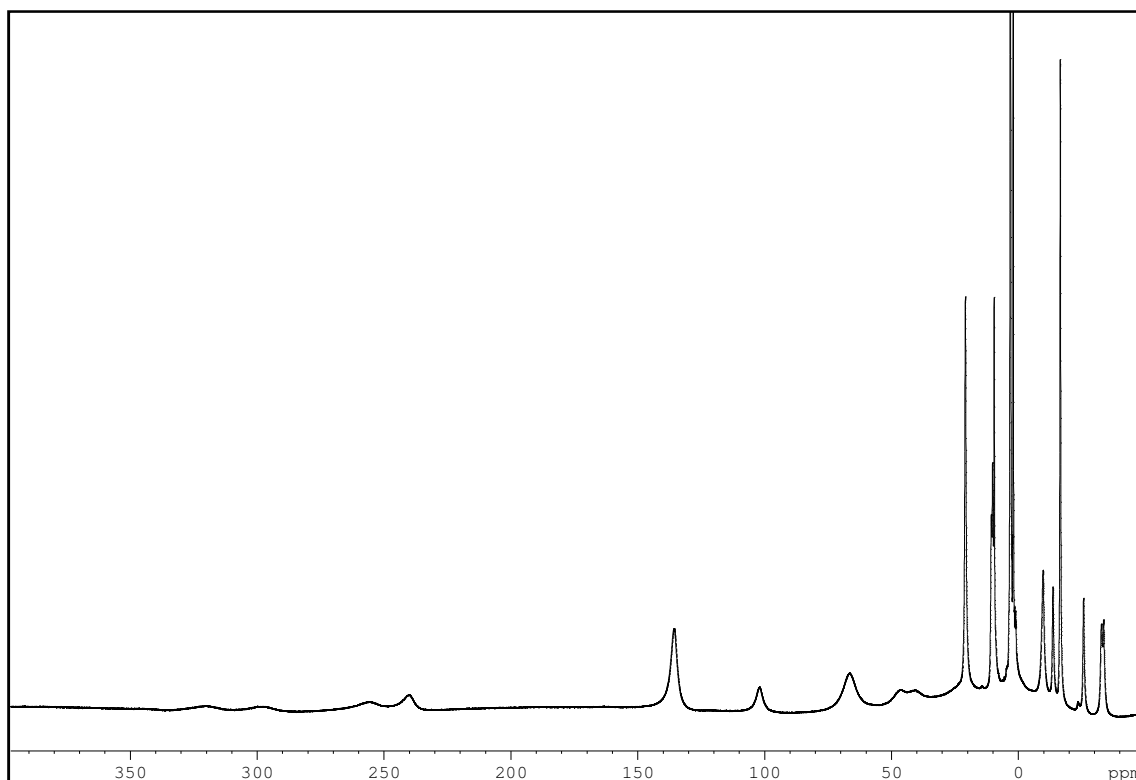
Espectro ^1H RMN del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-3,5-piridindicarbox})\}(\text{PF}_6)_2$ **58**.



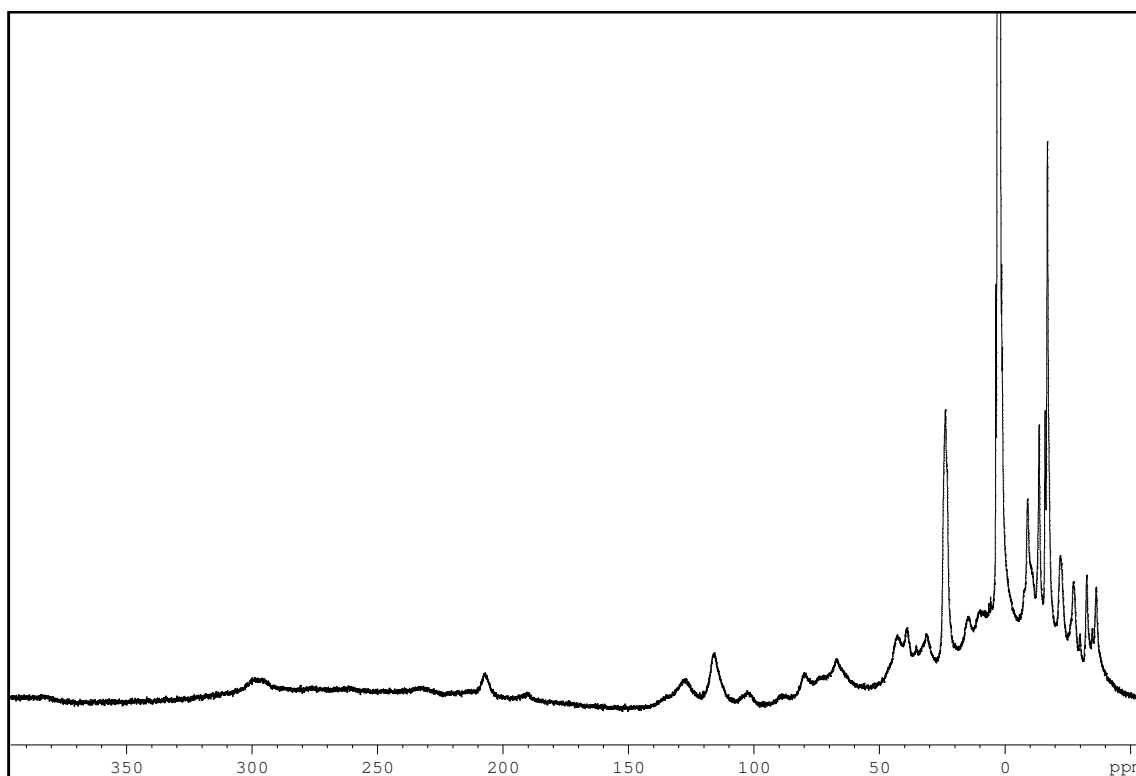
Espectro ^1H RMN del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-5-aminoisofal})\}(\text{PF}_6)_2$ **59**.



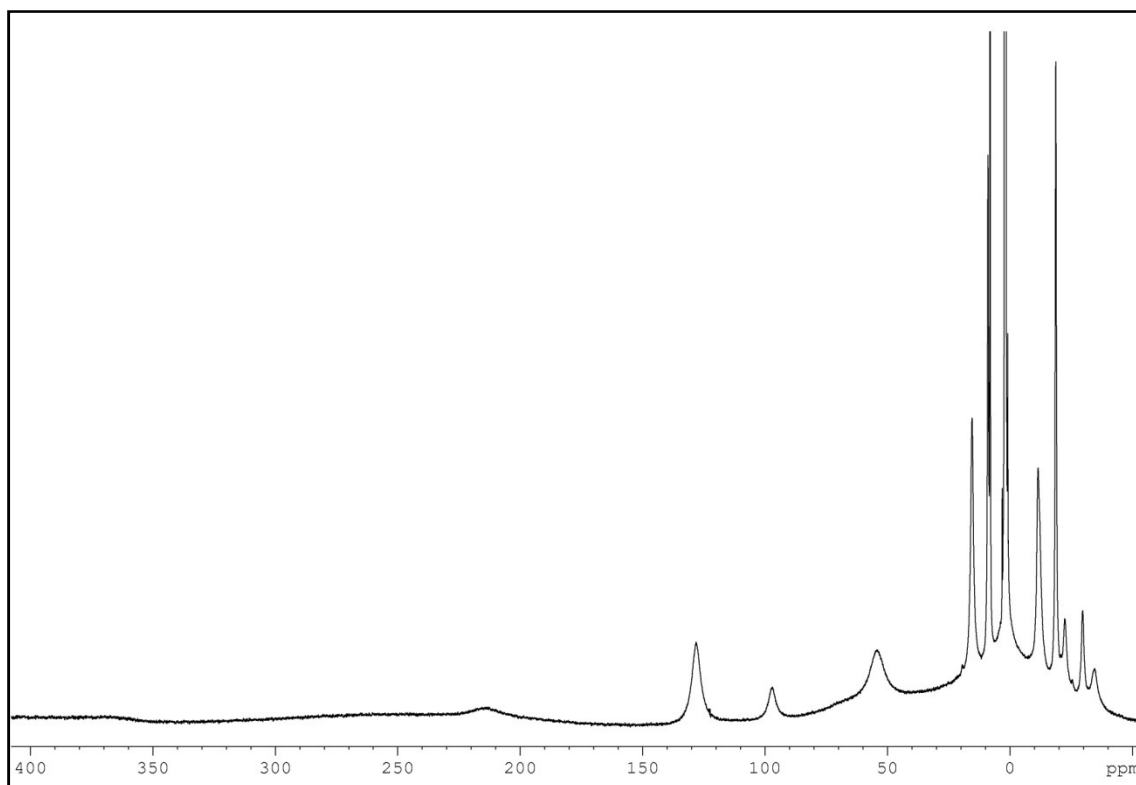
Espectro ^1H RMN del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-1,4-naftadicarbox})\}(\text{PF}_6)_2$ **60**.



Espectro ^1H RMN del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-2,6-naftadicarbox})\}(\text{PF}_6)_2$ **61**.



Espectro ^1H RMN del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-3,5-pirazoldicarbox})\}(\text{PF}_6)_2$ **63**.



Espectro ^1H RMN del complejo $\{[\text{Ni}(\text{Me}_4\text{-mcN}_3)]_2(\mu\text{-4,4'-oxibisbencen})\}(\text{PF}_6)_2$ **64**.

ANEXO D

Datos cristalográficos

A continuación se presentan los datos cristalográficos correspondientes a la resolución y refinamiento de las estructuras de los complejos de níquel que se recogen en la presente memoria.

En todos los casos se obtuvieron cristales válidos para su estudio por difracción de rayos X de monocristal por lenta difusión de éter en una disolución concentrada del correspondiente compuesto en acetona o acetonitrilo.

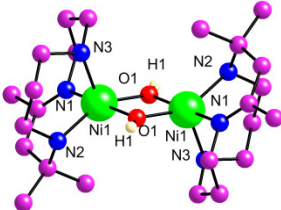
Asimismo, todos los cristales se midieron en el *Servicio de Apoyo a la Investigación* de la Universidad de Murcia (SAI). Para su examen fotográfico y la posterior recogida de datos se montaron sobre fibra de vidrio y se midieron en un difractómetro BRUKER SMART APEX, que emplea la radiación monocromática $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda=0.71073$ Å). Los datos concretos del proceso de toma de datos para la determinación de la celda unidad, de resolución de la estructura y del proceso de refinamiento de cada estructura se recogen en la correspondiente tabla.

En la toma de datos se empleó un método semiempírico que emplea el programa SADABS¹ para la corrección de absorción en los casos en los que fue posible. Para la resolución y el refinamiento de la estructura se empleó el conjunto de programas integrado en WINGX32 (Versión 1.70.01).² Todos los átomos, excepto los hidrógenos, fueron refinados con parámetros de desplazamiento anisotrópico.

Se calcularon las posiciones de todos los hidrógenos, excepto los de las moléculas de agua, en los que se identificaron las señales de densidad electrónica. Para la identificación de los enlaces de hidrógeno ($\text{D-H}\cdots\text{A}$) se aplicaron las condiciones de distancia $\text{H}\cdots\text{A}$ menor que la suma del radio de Van der Waals de A más 2.0 Å, y que el ángulo formado por DHA fuese mayor de 110° en el refinamiento por SHELXL-97³ mediante la instrucción HTAB 2.0 en el archivo INS. Una vez identificados, se refinaron las distancias $\text{D}\cdots\text{A}$ mediante la instrucción HTAB Dn An en el archivo INS.

En los casos en los que aparecieron átomos o moléculas deslocalizados en diferentes posiciones se refinaron permitiendo al programa determinar los coeficientes de cada posición en el cristal. Las representaciones de las estructuras se generaron empleando el programa Ortep-III para Windows.⁴

Tabla 1. Datos cristalográficos del hidroxocomplejo 1.

Complejo		1	
			
Fórmula empírica	C ₂₄ H ₅₂ F ₁₂ N ₆ Ni ₂ O ₂ P ₂	Volumen / Å ³	3473.2(4)
Peso molecular	864.08	<i>Z</i>	4
Temperatura (K)	100(2)	Densidad _{calcd} /g cm ⁻³	1.652
λ /Å	0.71073	Coefficiente de absorción /mm ⁻¹	1.275
Sistema cristalino	monoclínico	F(000)	1792
Grupo espacial	C 2/c	Rango de θ para la colección de datos (°)	1.68 to 28.27
a /Å	16.4951(10)	Reflexiones recogidas	20061
b /Å	19.2849(12)	Reflexiones independientes	4055
c /Å	11.5134(7)	Bondad del ajuste en <i>F</i> ²	1.081
α (°)	90	R final [I>2σ(I)] ^{a,b}	R1 = 0.0921, wR2 = 0.2039
β (°)	108.4990(10)	R (todos los datos) ^{a,b}	R1 = 0.1183, wR2 = 0.2198
γ (°)	90	Max/min Δρ /eÅ ⁻³	2.763 and -2.725

^aR1 = $\sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ para todas las reflexiones con I>2σI (también en tablas sucesivas).
^bwR2 = $\{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$ para todas las reflexiones; $w^{-1} = \sigma^2(F^2) + (aP)^2 + bP$, donde $P = (2F_c^2 + F_o^2)/3$ y a y b son constantes ajustadas por el programa (también en tablas sucesivas).

Tabla 2. Datos cristalográficos de los quinolinato complejos **7**, **10** y **13**.

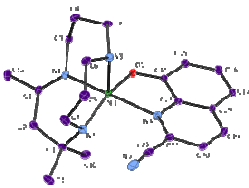
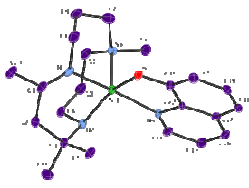
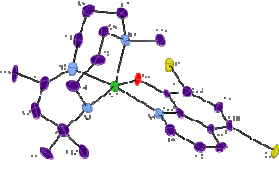
Complejo	7	10	13
			
Fórmula empírica	C ₂₂ H ₃₀ F ₆ N ₅ NiOP	C ₂₂ H ₃₃ F ₆ N ₄ NiOP	C ₂₂ H ₃₁ F ₆ I ₂ N ₄ NiOP
Peso molecular	584.19	573.20	824.99
Temperatura (K)	100(2)	100(2)	100(2)
λ / Å	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	monoclínico	ortorrómbico	monoclínico
Grupo espacial	P 21/n	Pbn21	P 21/a
a / Å	15.8753(8)	8.4631(16)	17.8197(14)
b / Å	9.8776(5)	15.9967(11)	8.1460(6)
c / Å	15.9209(8)	18.1177(12)	19.6976(15)
α (°)	90	90	90
β (°)	99.7640(10)	90	97.5100(10)
γ (°)	90	90	90
Volumen / Å ³	2460.4(2)	2452.8(5)	2834.8(4)
Z	4	4	4
Densidad _{calcd} / g cm ⁻³	1.577	1.552	1.933
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	0.925	0.925	2.982
F(000)	1208	1192	1608
Tamaño del cristal / mm ³	0.17 x 0.12 x 0.05	0.19 x 0.11 x 0.07	0.13 x 0.09 x 0.04
Rango de θ para la colección de datos (°)	1.67 to 28.21	2.25 to 28.17	2.09 to 28.24
Reflexiones recogidas	27849	26638	30718
Reflexiones independientes	5690	5671	6475
Bondad del ajuste en F ²	1.136	1.154	1.219
R final [I > 2σ(I)] ^{a,b}	R ₁ = 0.0503 wR ₂ = 0.1087	R ₁ = 0.0641 wR ₂ = 0.1274	R ₁ = 0.0864 wR ₂ = 0.1636
R (todos los datos) ^{a,b}	R ₁ = 0.0599 wR ₂ = 0.1129	R ₁ = 0.0736 wR ₂ = 0.1309	R ₁ = 0.1054 wR ₂ = 0.1714
Max/min Δρ / eÅ ⁻³	0.647 and -0.544	0.733 / -0.897	2.034 / -1.831

Tabla 3. Datos cristalográficos de los imidato complejos **19**, **22** y **24**.

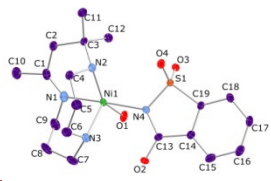
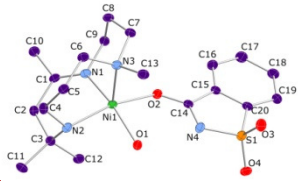
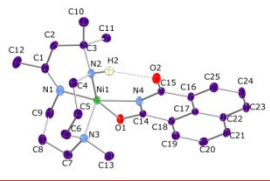
Complejo	19.H ₂ O	22.C ₃ H ₆ O	24.½C ₃ H ₆ O
			
Fórmula empírica	C ₁₉ H ₃₃ F ₆ N ₄ NiO ₅ PS	C ₃₀ H ₄₃ N ₅ NiO ₈ S ₂	C _{26.5} H ₃₇ F ₆ N ₄ NiO _{2.5} P
Peso molecular	633.23	724.52	655.28
Temperatura (K)	100(2)	100(2)	100(2)
λ / Å	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	monoclínico	triclínico	monoclínico
Grupo espacial	P 21/n	P-1	P 21/c
a / Å	16.6685(8)	8.3096(5)	7.9767(4)
b / Å	9.5276(5)	13.9023(9)	14.7743(7)
c / Å	16.9200(9)	15.1795(9)	24.1568(11)
α (°)	90	73.4690(10)	90
β (°)	106.7420(10)	77.9510(10)	94.5620(10)
γ (°)	90	82.3750(10)	90
Volumen / Å ³	2573.2(2)	1639.03(17)	2837.9(2)
Z	4	2	4
Densidad _{calc} / Mg/m ³	1.635	1.468	1.534
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	0.979	0.777	0.814
F(000)	1312	764	1364
Tamaño del cristal / mm ³	0.24 x 0.07 x 0.05	0.31 x 0.17 x 0.06	0.19 x 0.17 x 0.08
Reflexiones recogidas	28762	18799	32147
Reflexiones independientes	5927	7289	6571
Bondad del ajuste en F ²	1.138	1.108	0.905
R final [I>2σ(I)] ^{a,b}	R1 = 0.0706 wR2 = 0.1545	R1 = 0.0582 wR2 = 0.1376	R1 = 0.0481 wR2 = 0.1261
R (todos los datos) ^{a,b}	R1 = 0.0834 wR2 = 0.1612	R1 = 0.0680 wR2 = 0.1479	R1 = 0.0638 wR2 = 0.1375
Max/min Δρ / eÅ ⁻³	1.450 and -0.818	2.597 and -0.839	0.833 and -0.508

Tabla 4. Datos cristalográficos de los benzazolato complejos **27** y **28**.

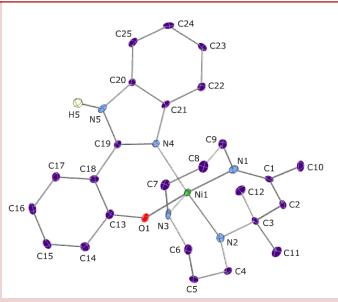
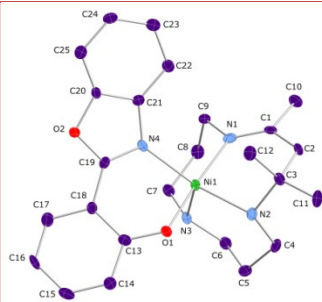
Complejo	27	28
		
Fórmula empírica	C ₂₅ H ₃₄ F ₆ N ₅ NiOP	C ₂₈ H ₃₉ F ₆ N ₄ NiO ₃ P
Peso molecular	624.25	683.23
Temperatura (K)	173(2)	173(2)
$\lambda / \text{\AA}$	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	monoclínico	triclínico
Grupo espacial	P21/n	P-1
$a / \text{\AA}$	8.9162(8)	10.8399(6)
$b / \text{\AA}$	19.1557(18)	22.4437(11)
$c / \text{\AA}$	16.2274(15)	12.2562(6)
α (°)	90	90
β (°)	93.596(2)	93.320(1)
γ (°)	90	90
Volumen / \AA^3	2766.1(4)	2976.8(3)
Z	4	4
Densidad_{calc} / Mg/m³	1.499	1.395
Coefficiente de absorción / mm⁻¹	0.828	0.771
$F(000)$	1296	1296
Tamaño del cristal / mm³	0.22 x 0.09 x 0.09	0.14 x 0.11 x 0.05
Reflexiones recogidas	33603	34843
Reflexiones independientes	6744	13403
Bondad del ajuste en F^2	1.081	1.035
R final $[I > 2\sigma(I)]^{a,b}$	R1 = 0.1390, wR2 = 0.3481	R1 = 0.0649, wR2 = 0.1228
R (todos los datos)^{a,b}	R1 = 0.1572, wR2 = 0.3635	R1 = 0.0955, wR2 = 0.1350
Max/min $\Delta\rho$ / e\AA^{-3}	12.545 and -0.841	0.694 and -0.665

Tabla 5. Datos cristalográficos de los monocarboxilato complejos **37**, **38** y **40**.

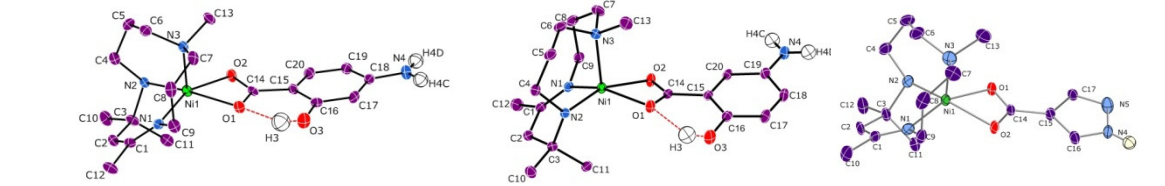
Complejo	37	38	40
			
Fórmula empírica	C ₂₀ H ₃₂ F ₆ N ₄ NiO ₃ P	C ₂₀ H ₃₃ F ₆ N ₄ NiO ₃ P	C ₁₇ H ₂₀ F ₆ N ₅ NiO ₂ P
Peso molecular	580.18	581.18	530.06
Temperatura (K)	100(2)	100(2)	100(2)
λ / Å	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	ortorrómbico	monoclínico	monoclínico
Grupo espacial	P 21cn	C 2/c	P 21/n
a / Å	8.3246(8)	18.6335(17)	7.9209(4)
b / Å	15.4134(14)	8.1434(7)	12.2806(6)
c / Å	18.8891(18)	33.284(3)	23.7936(11)
α (°)	90	90	90
β (°)	90	105.86(2)	97.1570(10)
γ (°)	90	90	90
Volumen / Å ³	2423.7(4)	1639.03(17)	2296.5(2)
Z	4	8	4
Densidad _{calc} / Mg/m ³	1.590	1.589	1.533
Coefficiente de absorción/mm ⁻¹	0.943	0.941	0.986
F(000)	1204	2416	1080
Tamaño del cristal / mm ³	0.14 x 0.06 x 0.06	0.21 x 0.11 x 0.04	0.20 x 0.04 x 0.04
Reflexiones recogidas	28632	28835	26089
Reflexiones independientes	5906	5941	5359
Bondad del ajuste en F ²	1.156	1.057	1.155
R final	R1 = 0.0501	R1 = 0.0772	R1 = 0.0972
[I>2σ(I)] ^{a,b}	wR2 = 0.1062	wR2 = 0.1938	wR2 = 0.1913
R (todos los datos) ^{a,b}	R1 = 0.0542	R1 = 0.0883	R1 = 0.1303
	wR2 = 0.1078	wR2 = 0.2035	wR2 = 0.2069
Max/min Δρ / eÅ ⁻³	0.634 and -0.588	2.524 and -1.215	1.658 and -0.945

Tabla 6. Datos cristalográficos de los monocarboxilato complejos **41**, **49** y **54**.

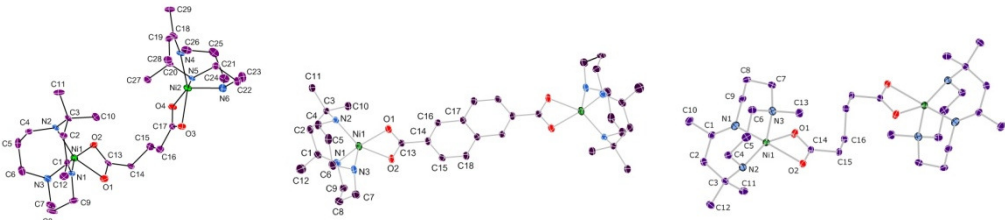
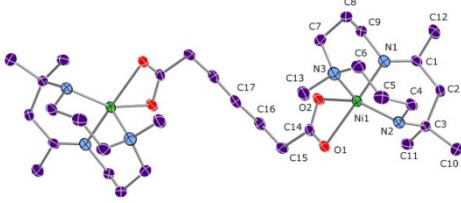
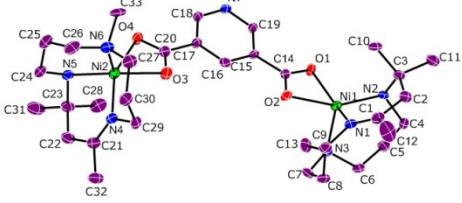
Complejo	41	49	54
			
Fórmula empírica	$C_{29}H_{56}F_{12}N_6Ni_2O_4P_2$	$C_{54}H_{92}F_{12}N_6Ni_2O_{10}P_2$	$C_{32}H_{62}F_{12}N_6Ni_2O_4P_2$
Peso molecular	960.16	1392.70	1002.2
Temperatura (K)	100(2)	100(2)	100(2)
$\lambda / \text{\AA}$	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	orthorhombic	monoclinic	triclinic
Grupo espacial	P cab	P 21/c	P -1
$a / \text{\AA}$	15.1707(19)	9.5200(6)	7.6814(4)
$b / \text{\AA}$	15.784(2)	13.6226(9)	10.0947(5)
$c / \text{\AA}$	37.479(5)	25.8056(17)	14.2249(7)
α (°)	90	90	103.4650(10)
β (°)	90	92.46(2)	102.7170(10)
γ (°)	90	90	95.4850(10)
Volumen / \AA^3	8975(2)	3343.6(4)	1033.77(9)
Z	9	2	1
Densidad_{calc} / Mg/m^3	1.599	1.383	1.565
Coefficiente de absorción/mm^{-1}	1.123	0.700	1.087
F(000)	4482	1464	506
Tamaño del cristal / mm^3	0.16 x 0.11 x 0.09	0.26 x 0.10 x 0.10	0.25 x 0.14 x 0.05
Reflexiones recogidas	98025	36897	12077
Reflexiones independientes	10675	7710	4654
Bondad del ajuste en F2	1.161	1.169	0.926
R final [$I > 2\sigma(I)$] ^{a,b}	R1 = 0.1220, wR2 = 0.2265	R1 = 0.0835, wR2 = 0.1777	R1 = 0.0362, wR2 = 0.0935
R (todos los datos) ^{a,b}	R1 = 0.1668, wR2 = 0.2469	R1 = 0.1084, wR2 = 0.1893	R1 = 0.0396, wR2 = 0.0989
Max/min $\Delta\rho$ / $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	1.360 and -1.084	0.723 and -0.610	0.603 and -0.610

Tabla 7. Datos cristalográficos de los monocarboxilato complejos **55** y **58**.

Complejo	55	58
		
Fórmula empírica	C ₃₃ H ₆₄ F ₁₂ N ₆ Ni ₂ O ₄ P ₂	C ₃₃ H ₅₇ F ₁₂ N ₇ Ni ₂ O ₄ P ₂
Peso molecular	1016.26	1023.22
Temperatura (K)	100(2)	100(2)
λ / Å	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	monoclinic	monoclinic
Grupo espacial	C 2/c	P 21/n
a / Å	27.2207(18)	9.0704(5)
b / Å	8.0315(5)	22.3835(12)
c / Å	21.2028(14)	23.4207(12)
α (°)	90	90
β (°)	109.2110(10)	91.4160(10)
γ (°)	90	90
Volumen / Å ³	4377.3(5)	4753.6(4)
Z	4	4
Densidad _{calc} / Mg/m ³	1.542	1.430
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	1.028	0.948
F(000)	2120	2120
Tamaño del cristal / mm ³	0.14 x 0.13 x 0.08	0.22 x 0.16 x 0.15
Reflexiones recogidas	24180	53895
Reflexiones independientes	5059	10959
Bondad del ajuste en F ₂	1.215	0.796
R final [I>2σ(I)] ^{a,b}	R1 = 0.0684, wR2 = 0.1480	R1 = 0.0849, wR2 = 0.2090
R (todos los datos) ^{a,b}	R1 = 0.0821, wR2 = 0.1541	R1 = 0.1055, wR2 = 0.2286
Max/min Δρ / eÅ ⁻³	0.759 and -0.605	1.218 and -0.678

Bibliografía.

¹ G.M. Sheldrick, SADABS. Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data, University of Göttingen, Germany, **1996**.

² L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, **1999**, 32, 837.

³ G.M. Sheldrick, SHELXS97 and SHELXL97. University of Göttingen, Germany, **1997**.

⁴ L.J. Farrugia, Ortep-3 for Windows, *J. Appl. Cryst.*, **1997**, 30, 565.

