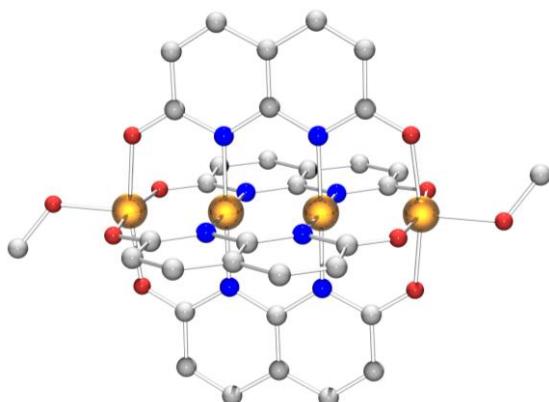


TRABAJO FIN DE MÁSTER

Cadenas lineales de átomos metálicos: síntesis y propiedades

Irene Brandsma Périz



RESUMEN

En el presente trabajo se describe la preparación de complejos lineales tetrametálicos mediante una síntesis de tipo ‘*asistida por ligandos*’. Estos complejos constituirán las subunidades previas al crecimiento de la cadena mediante síntesis ‘*asistidas por metales*’ a desarrollar en futuros proyectos. Como ligando ensamblador de las unidades tetrametálicas se ha empleado la forma doblemente desprotonada, $(O_2\text{nappy})^{2-}$, de 2,7-dihidroxi-1,8-naftiridina. Las cadenas preparadas pueden clasificarse en dos tipos: las que contienen dos ligandos puente en una configuración *cis* $[\text{Rh}_4(\mu_4-\text{O}_2\text{nappy})_2(\text{CN}'\text{Bu})_4(\text{CO})_4]$, **(2)** o *trans* $[\text{M}_4(\mu_4-\text{O}_2\text{nappy})_2]$ ($\text{M} = \text{Cu}$, **3**; Ag , **4**; Au , **5**) y las que presentan cuatro ligandos puente rodeando a los metales $[\text{M}_4(\mu_4-\text{O}_2\text{nappy})_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}$, **6**; Co , **7**). Todos los complejos han sido caracterizados por análisis elemental, IR, UV-vis, y RMN, incluyendo una determinación estructural por difracción de rayos-X del complejo de níquel. Para este mismo complejo se ha estudiado su comportamiento redox por VC y llevado a cabo un estudio preliminar sobre su potencialidad como precursor de catalizador en la reacción de reducción de protones por vía electroquímica. Sobre complejos seleccionados se ha obtenido información adicional mediante cálculos DFT y TD-DFT.

ABSTRACT

The present work describes the preparation of linear tetrametallic complexes using a ‘*ligand-assisted*’ synthesis. These complexes will serve as the subunits for chain growth through ‘*metal-assisted*’ syntheses to be developed in future projects. The doubly deprotonated form $(O_2\text{nappy})^{2-}$ of 2,7-dihydroxy-1,8-naphthyridine was used as the assembling ligand for the tetrametallic strings. The prepared chains can be classified into two types: those containing two bridging ligands in a *cis* $[\text{Rh}_4(\mu_4-\text{O}_2\text{nappy})_2(\text{CN}'\text{Bu})_4(\text{CO})_4]$ (**2**), or *trans* $[\text{M}_4(\mu_4-\text{O}_2\text{nappy})_2]$ ($\text{M} = \text{Cu}$, **3**; Ag , **4**; Au , **5**) configuration, and those with four bridging ligands surrounding the metals $[\text{M}_4(\mu_4-\text{O}_2\text{nappy})_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}$, **6**; Co , **7**). All the complexes have been characterized by elemental analysis, IR, UV-vis, and NMR, including a structural determination by X-ray diffraction of the nickel complex. The redox behavior of this complex was studied by CV, and a preliminary study was carried out on its potential as a precursor catalyst in the electrochemical proton reduction reaction. Additional information on selected complexes was obtained through DFT and TD-DFT calculations.

ÍNDICE

1	ABREVIACIONES.....	1
2	INTRODUCCIÓN	2
2.1	Síntesis de EMACs ‘asistida por ligandos’	3
2.2	Contexto del trabajo presentado	7
3	OBJETIVOS.....	10
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	12
4.1	Síntesis de (HO) ₂ napy y reacciones de desprotonación	12
4.2	Complejos del tipo [Rh ₄ (μ ₄ -O ₂ napy) ₂ (L) ₄] (L = CO, CN ^t Bu).....	13
4.3	Complejos del tipo [M ₄ (μ ₄ -O ₂ napy) ₂] (M = Cu, Ag, Au)	15
4.4	Complejos del tipo [M ₄ (μ ₄ -O ₂ napy) ₄] (M = Co, Ni).....	21
5	CONCLUSIONES	26
6	EXPERIMENTAL	27
6.1	Productos de partida	27
6.2	Síntesis de (HO) ₂ napy.	27
6.3	Síntesis y caracterización de los complejos.	27
7	BIBLIOGRAFÍA.....	31
8	ANEXOS.....	35
8.1	Aspectos generales e instrumentación utilizada	35
8.2	Datos cristalográficos de [Ni ₄ (μ ₄ -O ₂ napy) ₄ (OHMe) ₂] (6b).	39
8.3	Estructuras, parámetros estructurales y orbitales moleculares (DFT).....	40
8.4	Espectros de RMN de los compuestos preparados.....	42
8.5	Espectros de HRMS de los compuestos preparados	43

1 ABREVIACIONES

Debido a complejidad de la mayor parte de los ligandos descritos en la Introducción, se ha optado por incluir un dibujo esquemático de los mismos e indicar las abreviaciones en la Figura correspondiente. En el caso de las abreviaturas relacionadas con las técnicas de caracterización, la mayor parte de ellas se han indicado el apartado ‘*aspectos generales e instrumentación utilizada*’ en el Anexo 8.1. Por lo tanto, sólo se han incluido a continuación las que aparecen en el apartado Resultados y Discusión.

ACN	acetonitrilo
CN'Bu	<i>terc</i> -butilisocianuro
Cod	1,5-ciclooctadieno
DCTB	<i>trans</i> -2-[3-(4- <i>t</i> BuPh)-2-metil-2-propenilideno]malonitrilo
dme	1,2-dimetoxietano
dmf	dimetilformamida
dmso	dimetilsulfóxido
EMAC	“ <i>Extended Metal Atom Chain</i> ”
(HO) ₂ napy	2,7-dihidroxi-1,8-naftiridina
OTf	triflato, CF ₃ SO ₃ ⁻
TFA	Ácido trifluoacético
tht	tetrahidrotiofeno

Como nota adicional se indica que, aunque la IUPAC recomienda colocar los ligandos por orden alfabético en una determinada fórmula, en esta Memoria se ha optado por seguir un criterio de tipo estructural, de tal manera que los ligandos puente que mantienen el esqueleto molecular se han colocado justo detrás del metal. La presentación de las estructuras y códigos de color se describe en el apartado ‘*Difracción de rayos X y cálculos DFT*’ en el Anexo 8.1. Para los números decimales se ha seguido la notación inglesa.

2 INTRODUCCIÓN

Los compuestos monodimensionales (1D) han fascinado durante años a físicos y químicos, ya que su elevada anisotropía les confiere interesantes propiedades eléctricas y/o magnéticas.¹ En particular, los últimos años han sido testigos de un creciente interés en el área de los oligómeros 1-D basados en iones de metales de transición.² De hecho, existe un esfuerzo sistemático en múltiples laboratorios encaminado al diseño de cadenas metálicas, que podrían considerarse como pequeñas piezas “*nanowires*” de un cable molecular (“*molecular wire*”) a escala atómica (Figura 1).

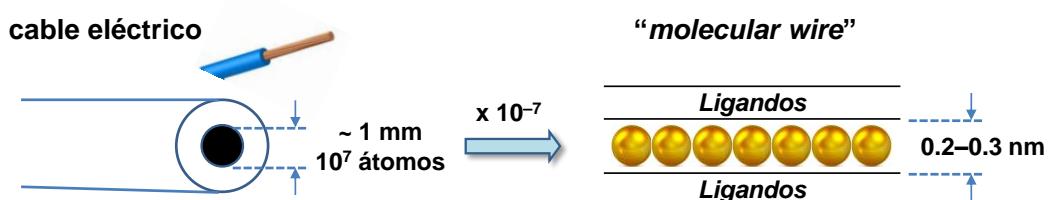


Figura 1. Cable metálico y su miniaturización a escala atómica.

En este contexto, las denominadas “*extended metal atom chains*” (EMACs) constituyen una excelente modelización, ya que están generalmente formadas por iones metálicos próximos rodeados de compuestos orgánicos (ligandos) que harían el papel de aislante del cable metálico. Además, este particular tipo de oligómeros presenta otros atractivos adicionales.

Por una parte son más fáciles de estudiar –tanto a nivel teórico como experimental– que los cables moleculares, aportando información valiosa sobre las interacciones metálicas en sistemas de baja nuclearidad.³ Por otra parte, resultan muy adecuados para el estudio del transporte cuántico de electrones en uniones moleculares,⁴ y presentan gran potencialidad como dispositivos electrónicos a escala nanométrica tales como cables moleculares o interruptores,⁵ imanes moleculares,⁶ o materiales luminiscentes.⁷ En conjunción con lo anterior, estas cadenas discretas de átomos metálicos podrían permitir la transferencia de electrones entre dos especies electroactivas,⁸ y experimentar procesos de transferencia multielectrónica, facilitando de este modo la activación de pequeñas moléculas.⁹

2.1 Síntesis de EMACs ‘asistida por ligandos’

Desde una perspectiva sintética, uno de los accesos a EMACs requiere un diseño juicioso de los ligandos multidentados que van a coordinarse a los metales. Este diseño es fundamental para ajustar las estructuras (electrónicas y topológicas) de los centros metálicos. En términos generales, los ligandos multidentados empleados para este propósito contienen secuencias de átomos dadores (D) conectados por un simple átomo

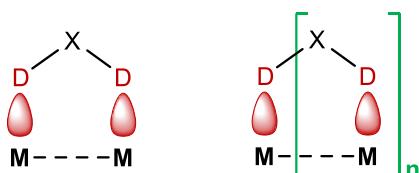


Figura 2. Unidades $D\{XD\}_n$.

(X) (Figura 2). En estas unidades ‘DXD’ la distancia entre los átomos de tipo D es corta, y presentan, además, orbitales adecuados para coordinar al metal en una disposición paralela (Figura 2).

En consecuencia, secuencias del tipo $D\{XD\}_n$ son muy adecuadas para conseguir una cadena lineal de átomos metálicos.¹⁰

En esta aproximación sintética, denominada ‘asistida por ligandos’, es fácil inferir que el número de átomos que constituirán la cadena se corresponderá con el número de átomos dadores (D) que conforman el ligando empleado. Comentaremos a continuación los tres tipos más representativos de secuencias $D\{XD\}_n$ empleadas en la preparación de EMACs.

El primero de ellos, y también uno de los más populares, consiste en el uso de ligandos polidentados N-dadores, racionalmente diseñados para acomodar metales con una orientación lineal. Tal es el de las oligo- α -(piridil)aminas (Figura 3, arriba). En el caso más sencillo ($n = 0$, Hdpa), la desprotonación del grupo amina permite obtener compuestos trinucleares del tipo $[M_3(\mu_3\text{-dpa})_4X_2]$ (X = monoanión) con una gran variedad de metales. Estos complejos trinucleares son el prototipo más sencillo de las EMACs.¹¹

Un aumento en el número de unidades ‘2-piridilamida’ conduce a los ligandos mostrados en la Figura, H₂tpda, H₃teptra y H₄peptea, que presentan cinco, siete y nueve átomos dadores respectivamente. En este caso, las formas totalmente desprotonadas han permitido la preparación de ECMA pentanucleares de formulación $[M_5(\mu_5\text{-tpda})_4X_2]$, heptanucleares $[M_7(\mu_7\text{-teptra})_4X_2]$ y nonanucleares con el ligando que contiene cinco piridinas $[M_9(\mu_9\text{-peptea})_4X_2]$, siendo éstas las cadenas más largas con este tipo de ligandos.¹² A modo ilustrativo, la Figura 3 muestra en su parte inferior la estructura molecular de la cadena $[Ni_9(\mu_9\text{-peptea})_4Cl_2]$.¹³

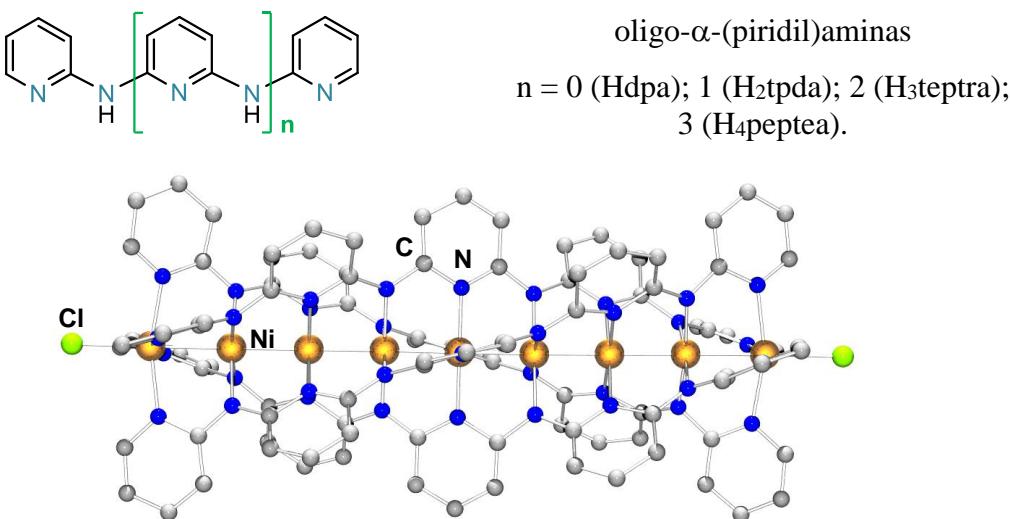


Figura 3. Ligandos del tipo oligo- α -(piridilamina) ($n = 0-3$) (arriba) y estructura molecular de $[Ni_9(\mu_9\text{-peptea})_4Cl_2]$ (abajo).

En estas oligo- α -(piridil)aminas, la sustitución formal de algunas o todas las piridinas por unidades de tipo 1,8-naftiridina conduce a una amplia variedad de ligandos;^{12,14} algunos de ellos se encuentran recogidos en la Figura 4. En el caso de H₃tentra y H₄bnaatpya, ambos presentando once átomos de nitrógeno, se ha conseguido la preparación de las correspondientes EMACs con once átomos de níquel en una disposición lineal, que constituyen las cadenas más largas preparadas hasta la fecha.¹⁵

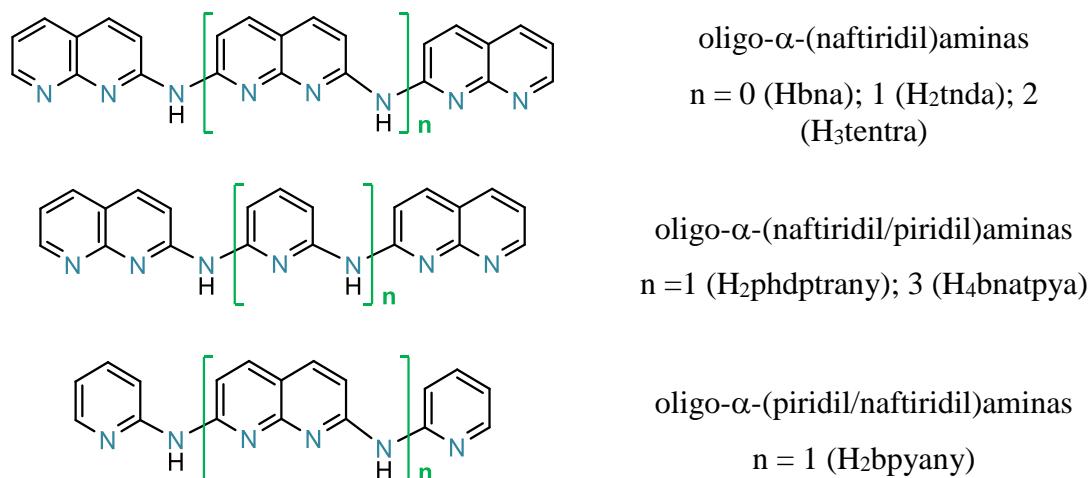


Figura 4. Ligandos de los tipos indicados empleados en la preparación de EMACs.

Una particularidad de este tipo de ligandos es la menor carga aniónica de las formas completamente desprotonadas si se comparan con las correspondientes de las oligo- α -(piridil)aminas conteniendo el mismo número de átomos de nitrógeno. Este hecho lleva generalmente asociado la reducción de algunos iones M^{II} a M^I durante la preparación de

la cadena, con una elevada tendencia a formar subunidades unidades de valencia mixta $[M_2(L)_4]^{3+}$. Por ejemplo, la combinación $[NiCl_2]$ con H_2tpda conduce a $[Ni^{II}_5(\mu_5-tpda)_4Cl_2]$, mientras que con el ligando relacionado $Hbna$ no se obtiene $[Ni^{II}_5(\mu_5-bna)_4Cl_2]^{4+}$ sino la especie con dos electrones menos, $[Ni^{II}_5(\mu_5-bna)_4Cl_2]^{2+}$. Esta cadena puede describirse en términos de dos unidades ‘ $Ni^I Ni^{II}$ ’ (marcadas en naranja en la Figura 5) y un ión central de Ni^{II} (en negro).¹⁴ En estas ocasiones, el carácter de valencia mixta les confiere un aumento en la conductividad a lo largo de la cadena.

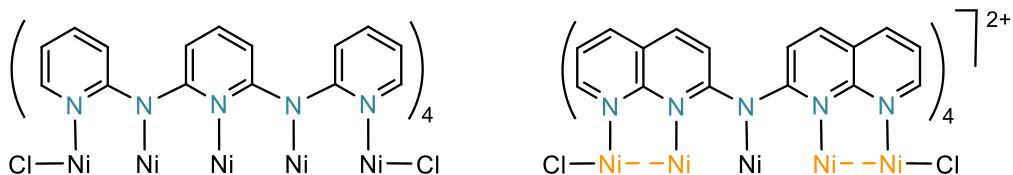


Figura 5. Cadenas pentanucleares con los ligandos $[tpda]^{P-}$ (izquierda) y $[bna]^-$ (derecha).

Más recientemente, con este tipo de ligandos se han preparado cadenas metálicas relacionadas conteniendo diferentes átomos metálicos,¹⁶ así como con un número de metales inferior al de átomos de nitrógeno del ligando (“metal-defective strings”).¹⁷ Adicionalmente, estructuras más complejas conteniendo subunidades dinucleares con enlace múltiple metal–metal¹⁸ o corazones de valencia mixta¹⁹ también han sido descritas. La Figura 6 muestra a modo de ejemplo las estructuras moleculares de la cadena heterometálica $[Rh_2Pt(\mu_3-dpa)_4(Cl)_2]$ y de la que contiene un enlace cuádruple entre dos centros de molibdeno $[Ni_3Mo_2(\mu_5-bna)_4(NCS)_2]^{3+}$.

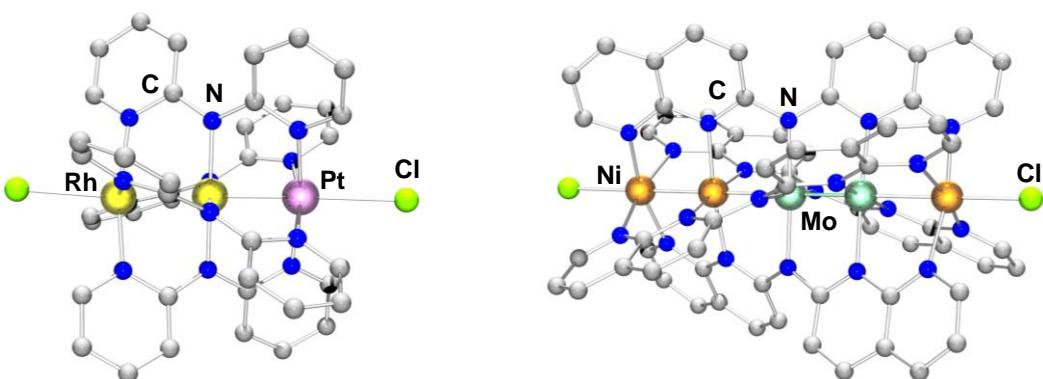


Figura 6. Estructuras moleculares de $[Rh_2Pt(\mu_3-dpa)_4(Cl)_2]$ (izquierda) y $[Ni_3Mo_2(\mu_5-bna)_4(NCS)_2]^{3+}$ (derecha).

Un segundo grupo lo constituyen ligandos relacionados que incorporan átomos de fósforo como átomos dadores, los cuales han resultado también adecuados para la preparación de cadenas metálicas de paladio y platino en bajos estados de oxidación,²⁰

así como de cobre, plata y oro.²¹ Tal es el caso de las polifosfinas mostradas en la parte izquierda de la Figura 7. En la mayor parte de los casos se obtienen cadenas tetrametálicas lineales, si bien hay algunas excepciones como el complejo hexametálico $[Au_2(dp\text{fam})_2\{Au(C_6F_5)\}_4]$, cuya estructura molecular recoge la Figura 7 (derecha).

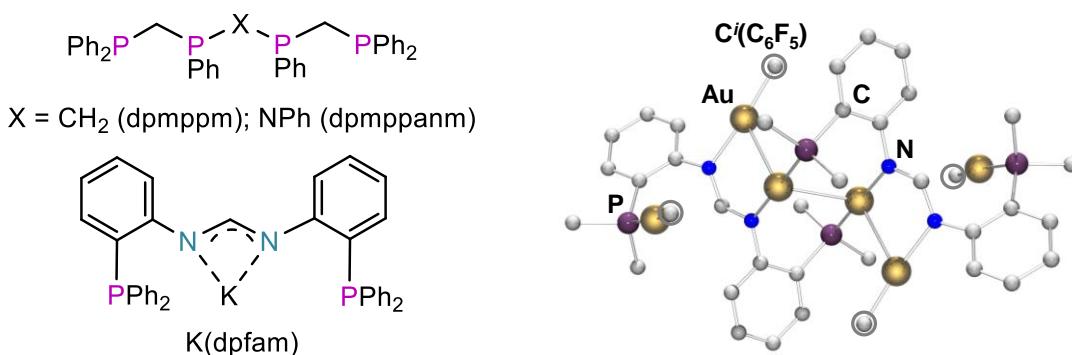


Figura 7. Ligandos de tipo polifosfina (izquierda) y corazón del complejo $[Au_2(dp\text{fam})_2\{Au(C_6F_5)\}_4]$ en el que sólo se muestran los C^{ipso} de los fenilos de PPh₂ y de grupos C₆F₅(marcados con un círculo gris) por claridad (derecha).

La tercera familia de EMACs preparada por esta metodología implica el uso de polieneos conjugados, donde bien los dobles enlaces o unidades alilo coordinan a los metales, en lugar de un simple átomo dador como en los casos anteriores.

La Figura 8 (arriba) muestra los más representativos, si bien se conocen otras variantes en las que los grupos fenilo están sustituidos por otros grupos de tipo arilo. Estos ligandos son muy adecuados para la construcción de cadenas de paladio como $[Pd_3(\mu_3\text{-Tet})_2]^{2+}$, $[Pd_4(\mu_4\text{-Pen})_2]^{2+}$, $[Pd_5(\mu_5\text{-Hex})_2]^{2+}$ o $[Pd_6(\mu_6\text{-Hep})_2]^{2+}$.⁸ Todas ellas son dicatiónicas, con dos polienos haciendo de sándwich a la cadena metálica. Dado el carácter neutro del polieneo, todos ellos contienen (desde una perspectiva formal) dos átomos de Pd^I siendo el resto Pd⁰, por lo que se trata de complejos de valencia mixta.

Más recientemente, y gracias al uso de β-caroteno (β-car) como ligando que estructura la cadena, se ha preparado la remarcable cadena decametálica, $[Pd_{10}(\mu_{10}\text{-}\beta\text{-car})_2]^{2+}$, cuya estructura molecular recoge la Figura 8 en su parte inferior.²²

Este tipo de cadenas presentan el atractivo adicional de ser buenos sistemas para el estudio de fenómenos de traslocación fotoasistidos.²³

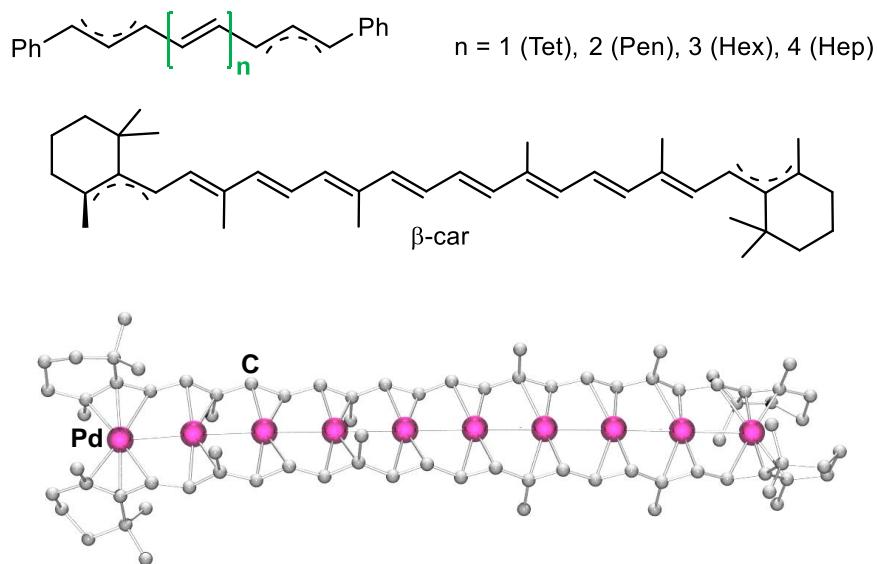
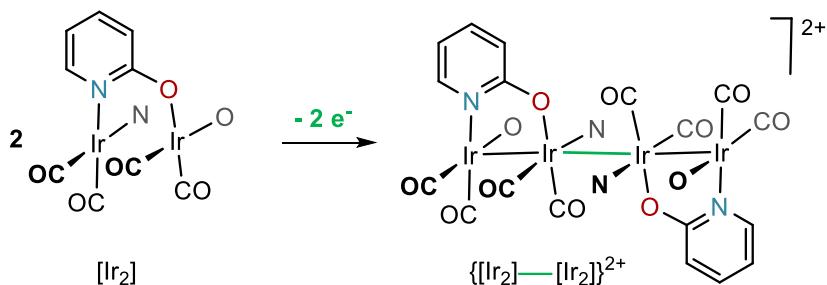


Figura 8. Ligandos de tipo polieno (arriba) y estructura molecular $[Pd_{10}(\mu_{10}\text{-}\beta\text{-car})_2]^{2+}$ (abajo).

2.2 Contexto del trabajo presentado

Una de las líneas de investigación del grupo ARMOIN, en el que se ha enmarcado este trabajo, se refiere a la síntesis de oligómeros lineales, particularmente de iridio, a través de una ruta sintética diferente, que bien pudiéramos denominar ‘asistida por metales’. En este caso se parte de complejos dinucleares preformados, como por ejemplo $[Ir_2(\mu_2\text{-OPy})_2(CO)_4]$ ($[Ir_2]$, HOPy = 2-hidroxipirina) (Esquema 1), y la cadena se construye mediante un enlace metal–metal entre unidades $[Ir_2]$. La formación de estos enlaces se consigue mediante reacciones de oxidación parcial. Por ejemplo, la oxidación en un electrón de $[Ir_2]$ conduce al radical $[Ir_2]^{+\bullet}$, que dimeriza mediante la formación de un enlace iridio–iridio no soportado por ligandos puente a la cadena $\{[Ir_2]\text{--}[Ir_2]\}^{2+}$ (Esquema 1).



Esquema 1. Preparación de la cadena $\{[Ir_2]\text{--}[Ir_2]\}^{2+}$ por oxidación de $[Ir_2]$. Sólo se ha dibujado uno de los ligandos puente por claridad.

La principal ventaja de esta alternativa es que la longitud de la cadena no depende del número de “sites” dadores ligando que la conforma, sino de la estabilidad de los enlaces o interacciones metal–metal que la mantienen. Por contra, el entorno de coordinación de los metales en los extremos de las subunidades debe presentar un requerimiento estérico minimizado, de tal manera que estos metales (que quedarán conectados) puedan aproximarse con facilidad.²⁴

Otra particularidad es que en estas cadenas los metales presentan un estado de oxidación (en promedio) fraccionario, de +1.5 en el caso que estamos comentando, o de +1.33 en la cadena hexanuclear $\{I-[Ir_2]-[Ir_2]-[Ir_2]-I\}$ ²⁵ cuya estructura molecular se muestra en la Figura 9. Este hecho hace que la deslocalización de electrones a lo largo de la cadena, y en consecuencia los fenómenos de transporte de electrones a lo largo de la misma, estén más favorecidos. Esta metodología ha sido empleada por otros grupos en la preparación de oligómeros lineales de platino, oro o rodio, así como heterometálicos, que no comentaremos en esta Introducción por razones de espacio.

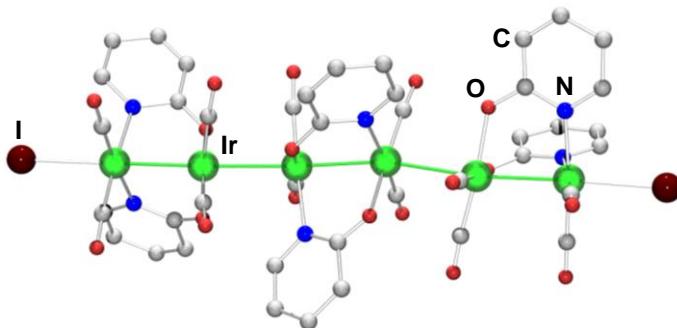


Figura 9. Estructura molecular de $\{I-[Ir_2]-[Ir_2]-[Ir_2]-I\}$.

En este escenario, un aumento en la longitud de la cadena podría conseguirse si las subunidades previas a la formación del enlace metal–metal contuvieran más de dos metales en una disposición lineal. Con este objeto, uno de los proyectos en desarrollo en el grupo se refiere a la preparación de cadenas de mayor nuclearidad mediante un procedimiento mixto: utilización de la síntesis ‘asistida por ligandos’ para la preparación de subunidades (EMACs) más largas, seguida de la ‘asistida por metales’ para la formación de enlaces metal–metal que dupliquen/tripliquen su longitud. Con este fin, uno de los ligandos elegidos es la forma doblemente desprotonada, $(O_2napy)^{2-}$, del ligando 2,7-dihidroxi-1,8-naftiridina (Figura 10).

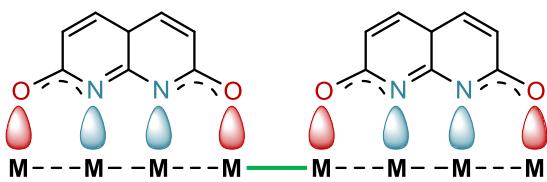


Figura 10. Idea conceptual que dirige el Trabajo.

Como se muestra en la Figura, este dianión presenta hasta cuatro orbitales paralelos adecuados para coordinar metales, y un requerimiento estérico mínimo para permitir la aproximación

de los metales en los extremos de la cadena.

Una búsqueda en la base de datos cristalográfica de Cambridge (10-06-2024) de compuestos de metales de transición que contienen la unidad ‘O₂napy’ reveló que ha sido muy poco utilizado en química de coordinación. Así, se han descrito esporádicos ejemplos en la química de paladio/platino,²⁶ molibdeno,²⁷ y de rodio/iridio.^{9b} Estos últimos se comentaran con más detalle en el apartado Resultados y Discusión. En el primer caso, se han preparado complejos mononucleares ($[\text{Pt}(\text{O}_2\text{napy})(\text{bpy})]$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -bipiridina)), dinucleares con uno ($[\text{Pt}_2(\mu_2\text{-O}_2\text{napy})(\text{Cl})_2(\text{bpy})_2]$) o dos ($[\text{Pd}_2(\mu_2\text{-O}_2\text{napy})_2(\text{bpy})_2]$), Figura 11, izquierda) ligandos naftiridonato puente, así como trinucleares ($[\text{M}_3(\mu_3\text{-O}_2\text{napy})_2(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$)). En el caso de molibdeno, se conocen entidades tetranucleares en las que $[\text{O}_2\text{napy}]^{2-}$ puentea a dos subunidades dinucleares ‘ $\text{Mo}_2(\mu_2\text{-O}_2\text{C}'\text{Bu})_3$ ’ (Figura 11, derecha), en las que genera un sistema de enlace con dos enlaces cuádruples independientes de acuerdo con la distancia larga entre los dos átomos de molibdeno centrales ($3.171(1)$ Å).

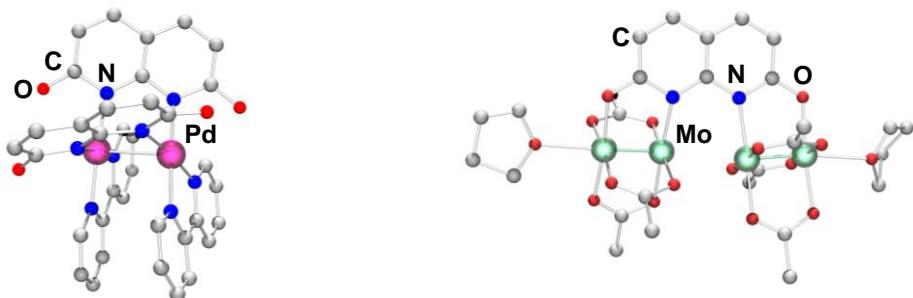


Figura 11. Estructuras moleculares de $[\text{Pd}_2(\mu_2\text{-O}_2\text{napy})_2(\text{bpy})_2]$ (izquierda) y $[\{\text{Mo}_2(\mu_2\text{-O}_2\text{C}'\text{Bu})_3\}_2(\mu_4\text{-O}_2\text{napy})(\text{tht})_2]$ (derecha). Sólo se muestran los carbonos cuaternarios de los grupos $\text{O}_2\text{C}'\text{Bu}$ por claridad.

Adicionalmente, con la forma monodesprotonada, $[(\text{HO})(\text{O})\text{napy}]^-$, se han descrito un par de ejemplos de complejos dinucleares de molibdeno y wolframio,²⁸ mientras que no se conocen complejos que contengan al ligando neutro $(\text{HO})_2\text{napy}$.

3 OBJETIVOS

El objetivo científico que persigue este Trabajo Fin de Máster es la preparación de cadenas lineales tetramétálicas a través de síntesis ‘*asistidas por ligandos*’, basadas en la forma doblemente desprotonada del ligando 2,7-dihidroxi-1,8-naftiridina ((HO)₂napy). Estos oligómeros metálicos constituirán las subunidades elementales para la preparación de cadenas más largas de valencia mixta, a través de síntesis ‘*asistidas por metales*’, a desarrollar en próximos proyectos. Como objetivos formativos se han considerado:

- A nivel experimental: adquirir una formación avanzada y especializada desde el punto de vista de alcanzar un ‘*saber estar*’ en un laboratorio de química preparativa, que ha incluido el aprendizaje de:
 - Síntesis químicas en atmósfera inerte (técnicas de Schlenk) y además en ausencia de humedad (caja seca).
 - Manipulación de disolventes en condiciones anhidras (SPS), así como secado de los mismos (y deuterados) mediante técnicas convencionales.
 - Trabajo seguro y responsable en un laboratorio químico gracias al conocimiento de los riesgos, toxicidades e implicaciones medioambientales de los reactivos químicos empleados.
- A nivel técnico: familiarizarse con una variedad de técnicas avanzadas de caracterización de compuestos y complejos como las espectroscopias de IR, UV-vis y RMN, espectrometría de masas (MS), y técnicas electroquímicas (voltametría cíclica, VC), llevando a la práctica numerosos conceptos teóricos impartidos en el aula. En todas ellas se ha dedicado especial atención al análisis de los datos registrados, adquiriendo el nivel de usuario autónomo en IR, RMN y VC.
- A nivel educacional, se ha considerado:
 - El desarrollo de habilidades para obtener información de distintas fuentes, bases de datos, etc., seleccionarla, estructurarla y analizarla de una manera crítica para poder evaluar su relevancia y fiabilidad.
 - La lectura continuada de la bibliografía pertinente, incidiendo en aquellos aspectos que presentan una estrecha relación con el trabajo realizado.
 - Apporte de conocimientos originales para el desarrollo y aplicación de ideas dentro del ámbito de la investigación, así como poder asimilar y evaluar los resultados de la misma.

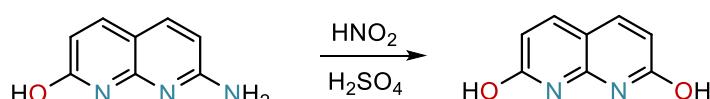
Con todo ello se ha pretendido dotar al estudiante de las habilidades y recursos necesarios para desenvolverse con autonomía en un laboratorio químico ofreciendo, además, la oportunidad de explorar y enfrentarse a nuevos desafíos y oportunidades de crecimiento.

Este TFM se ha desarrollado en el grupo de investigación (Arquitectura Molecular Inorgánica, ARMOIN) del Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea, en el contexto de la línea de investigación “*Extended Metal Atom Chains (EMACs): synthesis and properties*”.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Síntesis de $(HO)_2napy$ y reacciones de desprotonación

El compuesto 2,7-dihidroxi-1,8-naftiridina ($(HO)_2napy$) fue sintetizado según se describe en la bibliografía (Esquema 2).²⁹ Así, 2-amino-7-hidroxi-1,8-naftiridina se trató con nitrato de sodio en ácido sulfúrico concentrado, una reacción que conduce a la sal de diazonio correspondiente, la cual se hidroliza en el medio de reacción para dar lugar a $(HO)_2napy$.



Esquema 2. Preparación de 2,7-dihidroxi-1,8-naftiridina.

Sin embargo, por este método no se obtienen muestras analíticamente puras, ya que según Reedijk,²⁹ el sólido así obtenido contiene al menos 5 % de impurezas en su procedimiento mejorado. En consecuencia, fue precisa la purificación del producto, la cual se llevó a cabo por recristalización en dmf a refluo.

La Figura 12 muestra el espectro de 1H RMN del sólido así obtenido, que presenta las señales esperadas: dos dobletes correspondientes a los protones aromáticos H3 y H4, y una señal menos fina a $\delta = 11.56$ ppm asignada al protón ácido del ligando.

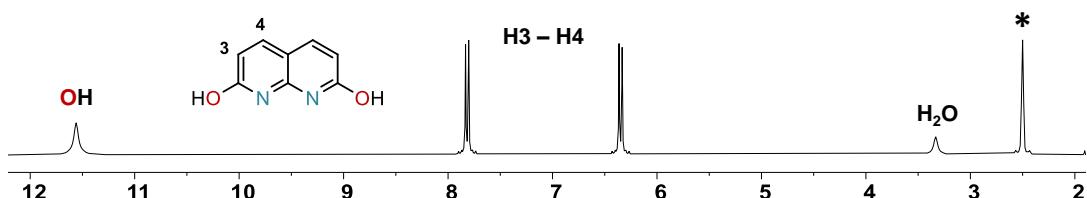
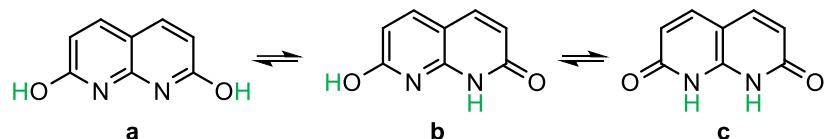


Figura 12. Espectro de 1H RMN de $(OH)_2napy$ en $dmso-d_6$. El asterisco (*) denota la señal residual del disolvente.

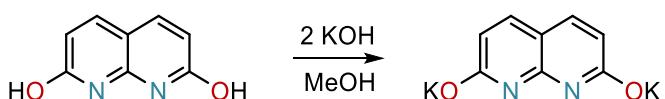
La 2,7-dihidroxi-1,8-naftiridina presenta tres formas tautoméricas: dihidroxi (a), oxo/hidroxy (b) y dioxo (c), por lo que también se le llama 1,8-naftiridina-2,7(1H,8H)-diona (Esquema 3).³⁰



Esquema 3. Equilibrios tautoméricos de 2,7-dihidroxi-1,8-naftiridina.

Una estimación de los desplazamientos químicos³¹ para los protones ácidos predice un valor de 11.6 ppm para la forma (a) y de 11.2 ppm para la (c), por lo que no es posible elucidar que forma es la mayoritaria en disolución. Muy probablemente, un equilibrio entre todas sea la opción más plausible.

Todas las síntesis de los complejos que se describen a continuación se iniciaron con la previa y necesaria doble desprotonación del ligando $(\text{OH})_2\text{napy}$, lo que da lugar al dianión $(\text{O}_2\text{napy})^{2-}$. En nuestro caso se utilizó una disolución de KOH en metanol (recién preparada y valorada) como agente desprotonante (Esquema 4).



Esquema 4. Preparación de $\text{K}_2(\text{O}_2\text{napy})$.

Esta reacción, aparentemente sencilla, resultó ser más compleja de lo previamente observado, ya que es muy sensible a las condiciones de reacción. Tras múltiples ensayos, observamos que la formación limpia de $\text{K}_2(\text{O}_2\text{napy})$ requiere suspender $(\text{OH})_2\text{napy}$ en MeOH y, posteriormente, adicionar la cantidad estequiométrica de KOH/MeOH.

4.2 Complejos del tipo $[\text{Rh}_4(\mu_4-\text{O}_2\text{napy})_2(\text{L})_4]$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{CN}^*\text{Bu}$)

El punto de partida para la preparación de estos complejos ha sido el complejo tetranuclear $[\text{Rh}_4(\mu_4-\text{O}_2\text{napy})_2(\text{cod})_2(\text{CO})_4]$ (**1**, cod = 1,5-ciclooctadieno), previamente preparado en el grupo de investigación.^{9b} Como muestra la Figura 13, se trata de una EMAC tetrametálica con cuatro átomos de rodio en una disposición aproximadamente lineal puenteados por dos aniones $(\text{O}_2\text{napy})^{2-}$. Los átomos de Rh centrales se encuen-

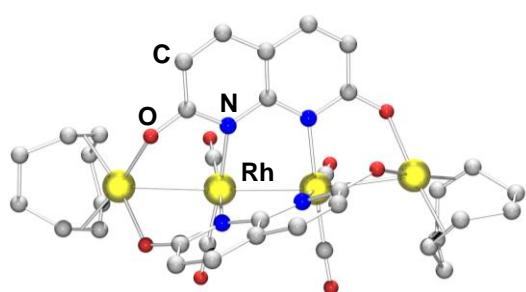


Figura 13. Estructura molecular de $[\text{Rh}_4(\mu_4-\text{O}_2\text{napy})_2(\text{cod})_2(\text{CO})_4]$.

tran unidos a dos ligandos carbonilo cada uno, mientras que los de los extremos lo hacen a la diolefina cod, de gran impedimento estérico. Esta circunstancia hace que este complejo sea poco apropiado como subunidad para la crecer la cadena mediante la formación de enlaces rodio–rodio entre los metales

externos de dos especies tetrametálicas. En consecuencia, se procedió a sustituir la diolefina, de gran impedimento estérico, por otros ligandos menos voluminosos como los grupos carbonilo e isocianuro.

En el caso de las reacciones de $[\text{Rh}_4(\mu_4\text{-O}_2\text{napy})_2(\text{cod})_2(\text{CO})_4]$ (**1**) con monóxido de carbono, y con independencia del disolvente empleado, se obtuvieron sólidos negros muy insolubles, intratables, y de difícil caracterización. Como alternativa al monóxido de carbono, y buscando aumentar la solubilidad de los productos, se ensayó la reacción con un grupo isolectrónico como *terc*-butilisocianuro ($\text{CN}'\text{Bu}$).

La reacción del complejo **1** con cuatro mol-equiv. de $\text{CN}'\text{Bu}$ en C_6D_6 se siguió por espectroscopia de ^1H RMN, y los espectros inicial y final se muestran en la Figura 14. En el espectro inicial correspondiente a **1** (abajo) se aprecia la simetría C_{2v} del mismo, dando lugar a dos dobletes para los protones H3 y H4 de O₂napy y tres señales para la diolefina cod coordinada (marcadas con un círculo verde).

En el espectro final, transcurridos 10 min de reacción (arriba), se observa claramente el completo reemplazo del cod por $\text{CN}'\text{Bu}$, ya que toda la diolefina se encuentra libre (marcada con círculos morados). Además, la reacción es muy limpia y da lugar a un único producto, identificado como $[\text{Rh}_4(\mu_4\text{-O}_2\text{napy})_2(\text{CN}'\text{Bu})_4(\text{CO})_4]$ (**2**).

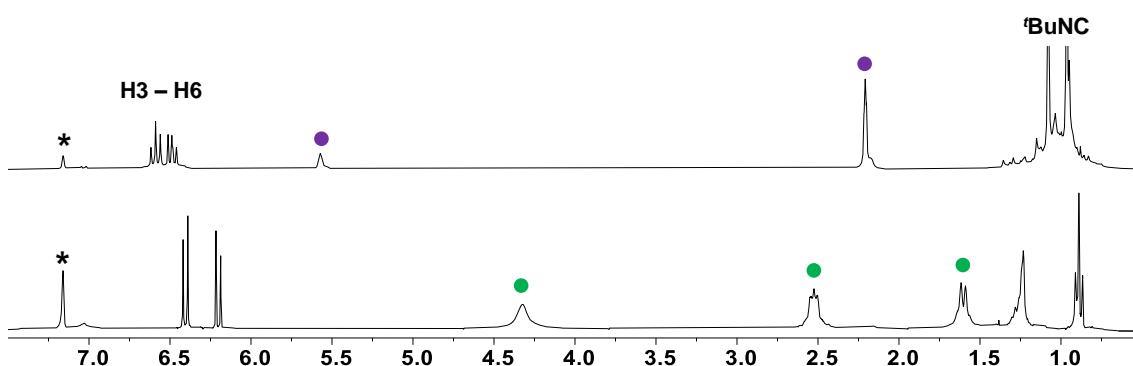
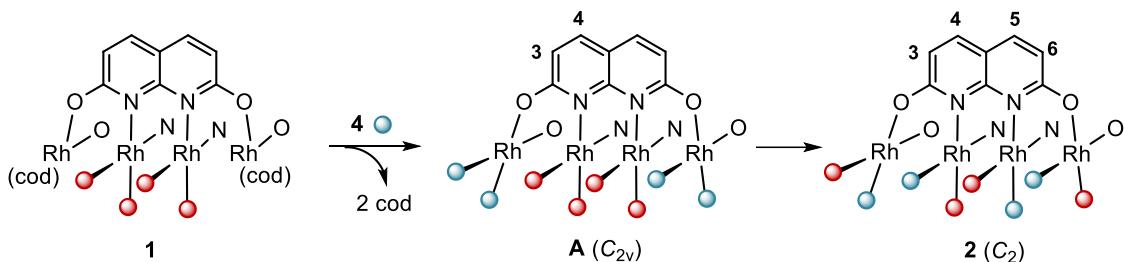


Figura 14. ^1H RMN de **1** (abajo) y tras 10 min de reacción con 4 mol-equiv. de $\text{CN}'\text{Bu}$ (arriba) en C_6D_6 . El asterisco denota la señal residual del disolvente, los círculos verdes las señales de cod coordinado en **1** y los morados cod libre al final de la reacción.

En esta reacción el producto esperado es el complejo **A** (Esquema 5), en el que los ligandos $\text{CN}'\text{Bu}$ ocuparían las posiciones previamente ocupadas por el cod. Para este complejo, de simetría C_{2v} , su espectro de ^1H RMN presentaría dos dobletes (H3, H4), que no se corresponde con el observado (Figura 14).



Esquema 5. Reacción de **1** con $\text{CN}'\text{Bu}$. Los círculos rojos denotan CO y los azules $\text{CN}'\text{Bu}$. Sólo se ha dibujado uno de los ligandos puente por claridad.

El hecho de que se observen cuatro dobletes (Anexo 8.4) indica que **2** tiene menor simetría, por lo que muy probablemente se trate la especie de simetría C_2 mostrada en el Esquema 5, que contendría cuatro unidades ‘ $\text{Rh}(\text{CO})(\text{CN}'\text{Bu})$ ’. Muy posiblemente, esta isomerización tiene lugar a través de especies con CO y $\text{CN}'\text{Bu}$ puente a dos metales.

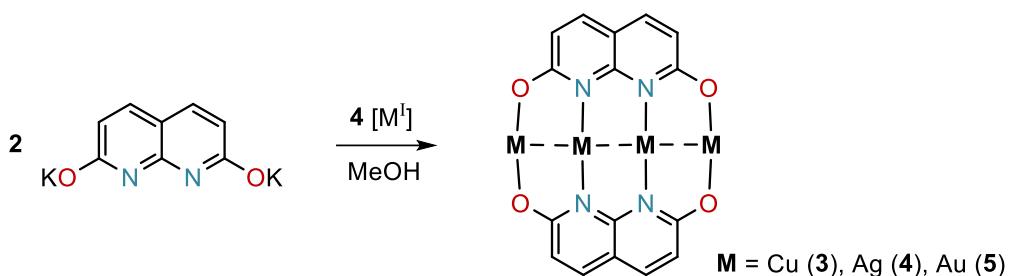
La baja estabilidad de **2** ha impedido su obtención a escala preparativa. No obstante, su caracterización pudo llevarse a cabo ‘*in situ*’. A modo ilustrativo, en el Anexo 8.4 se encuentra su espectro de $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ RMN donde se aprecian claramente dos dobletes sobre $\delta = 192$ ppm ($J(\text{Rh},\text{C}) \sim 73$ Hz) correspondientes a los dos grupos carbonilo, y otros dos dobletes desplazados a alto campo $\delta \sim 143$ ppm ($J(\text{Rh},\text{C}) \sim 54$ Hz) para los dos ligandos $\text{CN}'\text{Bu}$.

A la vista de las dificultades para la obtención de muestras puras del complejo **2** a escala preparativa, se consideró la preparación de otro tipo de EMACs tetrametálicas que se comentan a continuación.

4.3 Complejos del tipo $[\text{M}_4(\mu_4\text{-O}_2\text{nappy})_2]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$)

En primer lugar, se abordó la preparación de EMACs tetrametálicas de metales del Grupo 11 en estado de oxidación +1. Para ello se optó por una estequiométría $\text{K}_2(\text{O}_2\text{nappy}):[\text{M}] = 1:2$, dada la tendencia de estos iones a presentar una geometría lineal. Como complejos de partida se eligieron $[\text{CuCl}]$, $[\text{Ag}^{\text{I}}\text{OTf}]$ y $[\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{tth})]$. Todos ellos contienen ligandos relativamente lábiles, adecuados para experimentar reacciones de reemplazo por el dianión $(\text{O}_2\text{nappy})^{2-}$ (Esquema 6).

En los tres casos, los complejos precipitaron en el medio de reacción como sólidos de color marrón (**3**, **5**) y negro (**4**), todos ellos con brillo metálico, y se aislaron con buenos rendimientos: 70.2, 92.5 y 98.0 % para **3**, **4** y **5**, respectivamente.



Esquema 6. Preparación de los complejos **3–5**. $[\text{M}^{\text{I}}] = [\text{CuCl}]$, $[\text{Ag}^{\text{I}}\text{OTf}]$, $[\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{tht})]$.

Los datos de análisis elemental confirmaron la formulación propuesta para los complejos plata y oro (**4** y **5**), mientras que hasta la fecha no se ha conseguido un resultado aceptable para **3**. No obstante, el espectro de masas de alta resolución (HRMS) de **3** mostró el pico correspondiente a $[\text{M}]^+$ ($[\text{M}] = \text{Cu}_4(\text{O}_2\text{napy})_2$, Anexo 8.5). Por el contrario, para los complejos de plata y oro no se ha conseguido hasta la fecha que los compuestos ionicen.

Sus espectros de infrarrojo (IR) confirmaron la ausencia de grupos NH/OH, por lo que los sólidos obtenidos contienen el ligando completamente desprotonado (Figura 15, izquierda). Adicionalmente, se observaron las bandas correspondientes a la vibración de tensión $\nu(\text{C=O})$ sobre 1600 cm^{-1} (centro) y un conjunto de bandas sobre 1025 cm^{-1} (derecha). Éstas últimas podrían asignarse a vibraciones de tensión C–O. De todas las de esta región, sólo se ha incluido la más intensa en la parte Experimental.

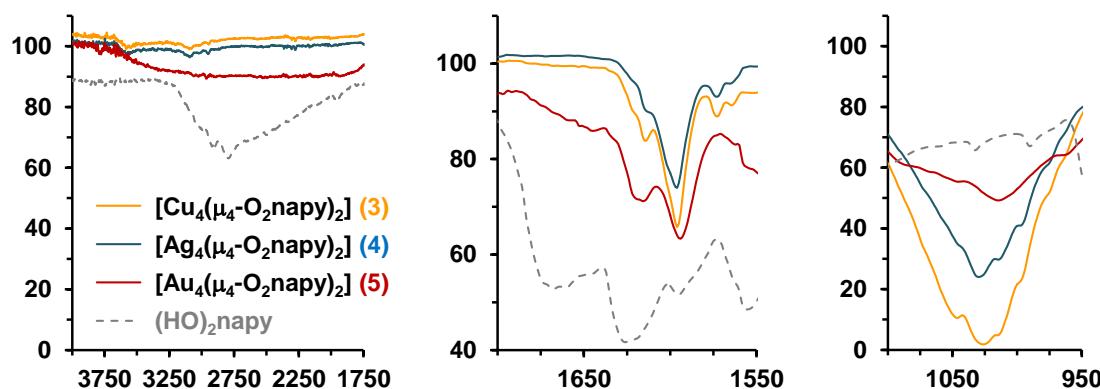


Figura 15. Regiones seleccionadas de los espectros IR (ATR) de **3**, **4**, **5** y $(\text{HO})_2\text{napy}$.

A pesar de la elevada insolubilidad de **3–5** en los disolventes comúnmente empleados (CH_2Cl_2 , MeOH, CH_3CN , dmf, dmso, etc), el registro de sus espectros de ^1H RMN fue viable sobre disoluciones muy diluidas en dmso-d₆. Estas disoluciones se obtuvieron manteniendo durante 30-40 min los tubos de RMN en un “saker”. A modo ilustrativo la Figura 16 muestra el correspondiente al complejo de oro (**5**). En el mismo se observan

únicamente dos dobletes correspondientes a los protones H3 y H4, de acuerdo con la elevada simetría del compuesto D_{2h} .

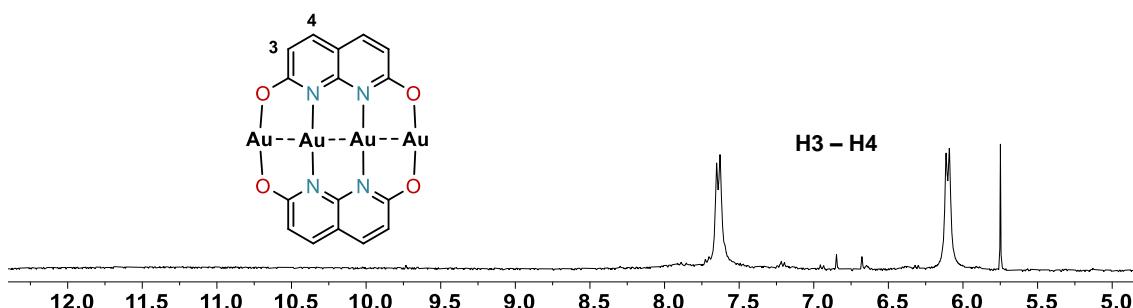


Figura 16. Espectro de ^1H RMN de $[\text{Au}_4(\mu_4\text{-O}_2\text{napy})_4]$ (**5**) en dmso-d_6 .

En el caso de los complejos de cobre (**3**) y plata (**4**) se obtuvieron espectros similares (Anexo 8.4). No obstante, las señales son más anchas en el caso de **3**, mientras que en **4** una señal es un doblete definido y el otro no. Estos hechos pueden atribuirse al acoplamiento de H3 y H4 con el núcleo activo de ^{63}Cu ($S = 3/2$) y al de H4 con el de ^{107}Ag ($S = 1/2$) en el segundo caso.

La elevada insolubilidad de **3–5** hizo inviable la obtención de monocristales por los métodos habituales. Para solventar esta circunstancia, se diseñó el sistema de cristalización ‘ultra-lento’ (~ 1-2 meses) que se describe en el Anexo 8.1. En la mayor parte de los crecimientos cristalinos llevados a cabo de esta manera se obtuvieron los complejos como sólidos microcristalinos, si bien los cristales fueron demasiado pequeños para un estudio estructural por difracción de Rayos-X. En consecuencia, se recurrió a la modelización de los mismos mediante cálculos DFT encaminada a obtener información adicional sobre sus aspectos estructurales y electrónicos. La estructura modelizada del complejo de oro (**5'**) se muestran en la Figura 17, siendo las de los complejos de cobre (**3'**) y plata (**4'**) similares (Anexo 8.3). Se trata de moléculas com-

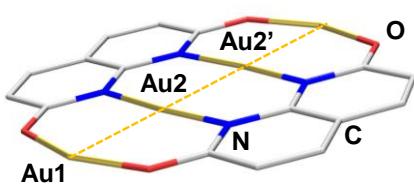


Figura 17. Estructura de **5'** (DFT).

pletamente planas; hecho que debe de favorecer apilamientos a través de interacciones extendidas metal···metal y de tipo $\pi\cdots\pi$ de las piridinas. Muy probablemente esta circunstancia sea el origen de su elevada insolubilidad.

Las distancias M1–M2 son 2.439 (Cu), 2.667 (Ag) y 2.640 Å (Au), mientras que son algo más cortas entre los metales centrales M2–M2', 2.396 (Cu), 2.598 (Ag) y 2.576 Å

(Au). En ambos casos, las distancias en el complejo de plata (**4'**) son más largas que en los otros dos. Este hecho puede relacionarse con las diferencias en el radio iónico de los iones M^I implicados ($\text{Cu}^+ < \text{Au}^+ < \text{Ag}^+$).³² No se encontraron diferencias substanciales en las distancias C–O, C–N, y C–C del ligando (Tabla A1, Anexo 8.3).

El grado de interacción entre los metales se estimó de los valores de los índices de Wiberg (Tabla 1). Estos índices son superiores en el caso del complejo de Au, tanto para la interacción externa (M1···M2) como para la interna (M2···M2'), una clara indicación de que estas interacciones metal···metal, existentes en las tres EMACs, son más fuertes en el caso de la cadena de Au, y del mismo orden para Cu y Ag.

Tabla 1. Índices de Wiberg en **3'**–**5'**.^a

	M1···M2	M2···M2'	M1–O	M2–N
3' (Cu)	0.1627	0.155	0.282	0.338
4' (Ag)	0.1930	0.158	0.191	0.291
5' (Au)	0.2506	0.262	0.276	0.372

a) calculados con NBO v3.1 dentro del programa Gaussian09.

En el caso de la fortaleza de la unión de (O_2napy)²⁻ a los metales, estos índices son menores en el complejo de plata, tanto para los enlaces M–O (Ag < Au ≈ Cu) como para los M–N (Ag < Cu < Au), indicando una unión más lábil metal–ligando en caso del complejo de plata (Tabla A1, Anexo 8.3). Esta diferencia se puede atribuir (principalmente) a los efectos relativistas, más significativos en oro que en plata (Au > Ag > Cu). La mayor contracción de los orbitales s en el oro hace que sus propiedades electrónicas sean más parecidas a las del cobre que a las de la plata, lo cual afecta directamente a las interacciones ligando–metal, y en consecuencia a los orbitales HOMO y LUMO como se verá a continuación.

La Figura 18 muestra los orbitales HOMO y LUMO de los tres complejos. Los correspondientes a los complejos de cobre y oro son similares, mientras que son completamente diferentes en el caso del complejo de plata, dada su unión más lábil al ligando.

Adicionalmente, los complejos se calcularon como los dímeros de los complejos de oro y plata: $\{[\text{M}_4(\mu_4\text{-O}_2\text{napy})_2]\}_2$ (Ag, [4']₂; Au, [5']₂, Figura 19). Estos dímeros resultaron ser mucho más estables que los correspondientes monómeros (ΔG para la reacción: 2 monómero → dímero, es de -40.0 (Ag), y -38.8 (Au) kcal mol⁻¹). Estos

valores confirman la presencia de interacciones metal···metal intermoleculares de considerable intensidad en los sólidos obtenidos.

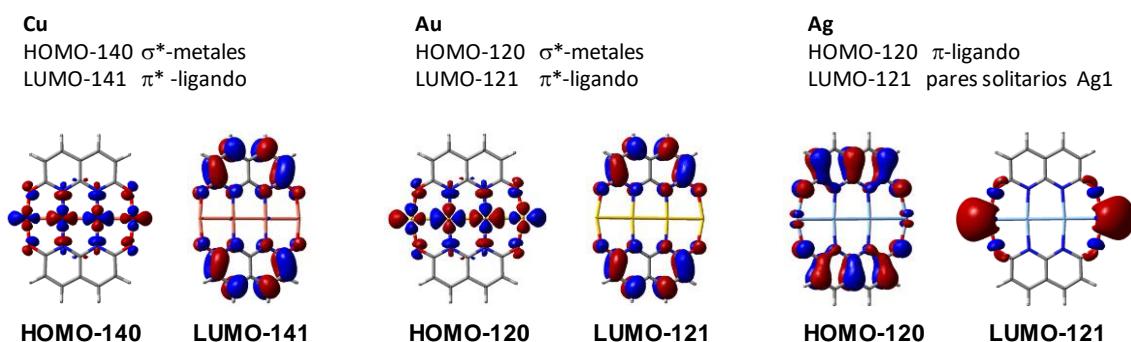


Figura 18. HOMO y LUMO de **3'**, **4'** y **5'** con indicación de los OA implicados y número del orbital molecular correspondiente.

En los tres casos, la distancia entre los metales externos de dos monómeros (d1) es más corta que la que muestra la homóloga entre metales centrales (d2). En el caso de d1, ésta sigue la secuencia: Au < Ag < Cu, mientras que cobre y plata intercambian sus posiciones en el caso de d2: Au < Cu < Ag.

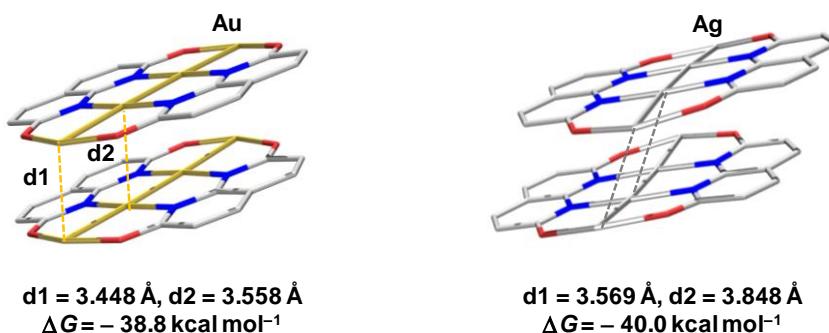


Figura 19. Estructura modelizada (DFT) de los dímeros $[5']_2$ (izquierda), $[4']_2$ (derecha).

En el Anexo 8.3 se encuentran recogidos los orbitales HOMO y LUMO de los dímeros de oro y plata, que no son sino una duplicación de los correspondientes a los monómeros antes comentados.

Por otra parte, y con el objeto de obtener información adicional sobre estos curiosos complejos, se registraron sus espectros de UV-vis en estado sólido (Figura 20). En todos ellos se aprecia una banda poco resuelta en la región de 330–370 nm (λ_1) y otra de menor intensidad a frecuencia más baja (λ_2). En este último caso, la banda correspondiente a **3'** presenta muy baja definición lo cual impide su correcta asignación. Resulta interesante destacar el importante desplazamiento hacia el rojo del complejo de oro (~ 600 nm)

respecto del de plata (~ 474 nm) en esta región y, la diferente intensidad, pudiera atribuirse a los efectos relativistas de los metales implicados ($\text{Au} > \text{Ag} > \text{Cu}$).

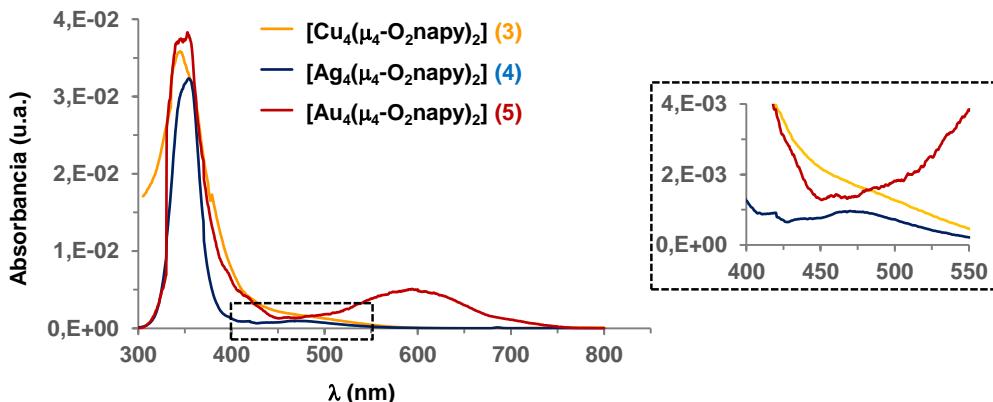


Figura 20. Espectros UV-vis de los complejos **3–5** en estado sólido. El “inset” muestra una ampliación de la región indicada.

Con el objeto de obtener mayor información sobre los estados electrónicos implicados en estas transiciones, se llevaron a cabo cálculos TD-DFT (Time Dependent-DFT). Las longitudes de onda de las absorciones de mayor intensidad se han recogido en la Tabla 2. La correlación es bastante pobre, con la excepción de λ_2 para **5'**. A título informativo, y dado que se ha trabajado sobre ello, los OM implicados en λ_1 y λ_2 para **4'** y **5'** se encuentran detallados en el Anexo 8.3, e implican transiciones $\text{O}_2\text{napy}-\pi \rightarrow \text{O}_2\text{napy}-\pi^*$ y $\sigma^*-\text{M}_4 \rightarrow$ par solitario en M1.

Tabla 2. UV-vis experimentales y calculados por TD-DFT (en paréntesis).^a

Complejo	3 (Cu)	4 (Ag)	5 (Au)
λ_1 (nm)	330–370 (321, 332)	330–370 (302, 331)	330–370 (315)
λ_1 (f)	(0.125, 0.209)	(0.308, 0.172)	(0.206)
λ_1 (transición)	138→141, 139→142	118→121	118→121
λ_2 (nm)	----- ()	~ 474 (437)	~ 600 (590)
λ_2 (f)		prohibida	prohibida
λ_2 (transición)		119,120→123,124	120→122

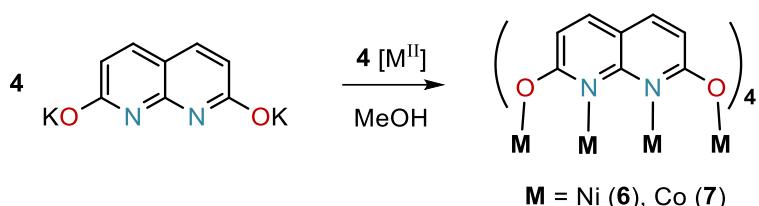
a) Los espectros experimentales se han registrado en estado sólido y los obtenidos por TD-DFT se han realizado en fase gas.

Sin embargo, es de esperar que el panorama mejore al considerar los dímeros antes comentados, ya que es fácil que las interacciones intermetálicas que presentan desplacen las absorciones hacia frecuencias más altas. De hecho, para el dímero de plata, $[\mathbf{4'}]_2$, hemos encontrado para λ_1 tres absorciones a 337.9, 341.9 y 376.9 nm, que encajan mucho

mejor con la observada experimentalmente (330–370 nm). La identificación del resto de las absorciones se encuentra actualmente bajo estudio.

4.4 Complejos del tipo $[M_4(\mu_4-O_2napy)_4]$ ($M = Co, Ni$)

A continuación, se consideró incluir iones metálicos en estado de oxidación +2 en la cadena. Para ello se optó por una estequiometría $K_2(O_2napy):[M] = 1:1$, de tal manera que los metales estuviesen rodeados por cuatro ligandos puente, y se formaran EMACs estructuralmente similares a las preparadas por S.-M. Peng, ya comentadas en la Introducción (véase Figura 3, por ejemplo). Con este fin, se ensayaron las reacciones de $K_2(O_2napy)$ con $[NiCl_2(dme)]$ y $[CoCl_2]$, de acuerdo con la ecuación mostrada en el Esquema 7.

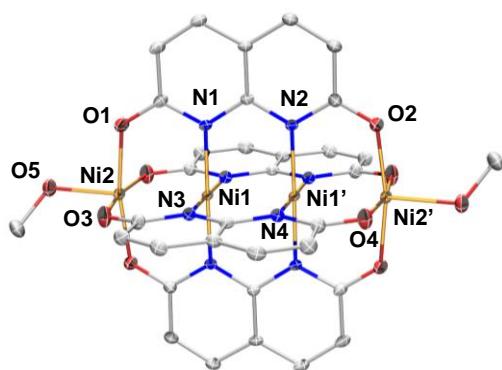


Esquema 7. Preparación de los complejos **6–7**. $[M^{II}] = [NiCl_2(dme)]$ y $[CoCl_2]$.

En el caso de la reacción con el complejo de níquel, el resultado fue un sólido amarillo-naranja pulverulento (**6a**, mayoritario) junto con unos pocos microcristales de color granate (**6b**), adecuados para un estudio estructural por difracción de rayos-X.

La estructura molecular de producto, $[Ni_4(\mu_4-O_2napy)_4(OHMe)_2]$ (**6b**), se muestra en la Figura 21 y la Tabla 3 recoge las distancias y ángulos de enlace más representativos. La molécula posee un centro de inversión cristalográfico que hace equivalentes las dos mitades de la molécula. Los números sin prima se relacionan con los que la llevan ($Ni1$ con $Ni1'$, por ej.) por la operación de simetría (1-z, 1-y, 1-z).

Como se aprecia en la misma, el complejo presenta una cadena lineal de cuatro centros de níquel puenteados por cuatro ligandos (O_2napy)²⁻, y en la que dos moléculas de metanol se unen a los metales externos ($Ni2$, $Ni2'$). Si se excluyen las posibles interacciones $Ni \cdots Ni$, los átomos metálicos centrales presentan un entorno de coordinación plano-cuadrado, mientras que es de pirámide de base-cuadrada para los centros metálicos externos. En consecuencia, es de esperar que $Ni1$ y $Ni1'$ se encuentren en una configuración de bajo spin, pero que sea de alto spin para los externos ($Ni2$, $Ni2'$).³³

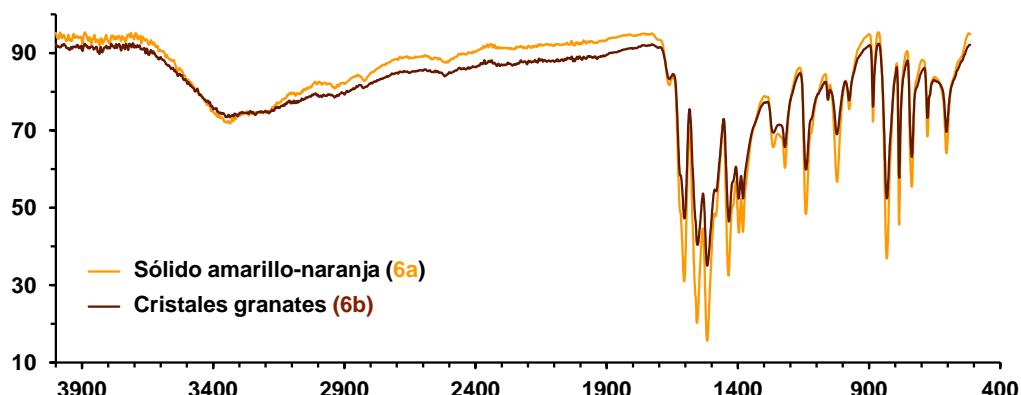
**Figura 21.** Estructura molecular de **6b**.**Tabla 3.** Distancias (\AA) y ángulos ($^{\circ}$) de enlace.

Ni1–Ni2	2.4783(3)	Ni2–Ni1–Ni1'	179.7(1)
Ni1–Ni1'	2.3922(4)	N1–Ni1–Ni2'	178.8(1)
Ni2–O1	1.976(1)	N3–Ni1–N4'	178.8(1)
Ni2–O3	1.968(1)	O1–Ni2–O2'	168.5(6)
Ni2–O5	2.011(2)	O3–Ni2–O4'	168.5(5)
Ni1–N1	1.927(1)	O5–Ni2–Ni1	175.7(5)
Ni1–N3	1.923(1)	C–O ^a	1.269(2)
		C–N ^a	1.371(2)

a) en promedio.

Las distancias entre los centros metálicos son relativamente cortas, si bien se requiere de un estudio en profundidad por cálculos DFT para confirmar la presencia de interacciones níquel–níquel en el complejo. El ángulo Ni2–Ni1–N1' es de prácticamente 180° , lo cual confirma que **6b** contiene una cadena lineal de cuatro centros de níquel. A su vez, las distancias C–O y C–N en el ligando son intermedias entre las correspondientes a un enlace sencillo (C–O: 1.43 \AA , C–N: 1.47 \AA) y doble (C=O: 1.20 \AA , C=N: 1.28 \AA).

La naturaleza similar de los sólidos **6a** y **6b** se verificó comparando sus espectros IR (Figura 22), prácticamente superponibles. Desafortunadamente, todos los ensayos encaminados a obtener una cantidad mayor del sólido cristalino **6b** a escala preparativa fueron infructuosos.

**Figura 22.** Espectros IR (ATR) de **6a** y **6b**.

Con la certeza de que ambos sólidos contienen la unidad ' $M_4(\mu_4-O_2napy)_4$ ' y muy probablemente metanol, como indica la banda sobre 3400 cm^{-1} , la interpretación de los análisis elementales resultó un tanto desesperante. En términos generales, se obtuvieron resultados concordantes para ' $Ni_4(O_2napy)_4(OHMe)(KCl)$ ', persistentes tras sucesivos

lavados del sólido con metanol. En consecuencia, se consideró la posibilidad de que el cloruro estuviese coordinado a uno de los níqueles externos, dando lugar al complejo $K[Cl-[Ni_4]-OHMe]$ ($[Ni_4] = Ni_4(O_2napy)_4$). De hecho, la capacidad coordinativa del anión cloruro es muy superior a la del metanol.

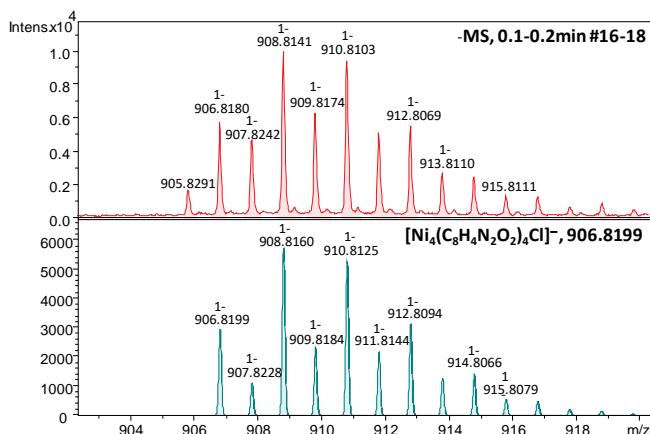


Figura 23. Espectro HRMS (ESI^-) de **6**. Experimental (azul), calculado (rojo).

Para confirmar esta hipótesis, se registraron los espectros de HRMS en modo ESI^- y, como muestra la Figura 23, se observó el pico correspondiente a $(Cl-[Ni_4])^-$ con un error mínimo de 1.9 mDa. En la actualidad se está intentando preparar este anión en forma cristalina llevando a cabo la reacción en presencia de nBu_4Cl .

Adicionalmente, los picos correspondientes a $(dmsO-[Ni_4]+Na)^+$ y $(dmsO-[Ni_4]+K)^+$ se observaron en modo ESI^+ (Anexo 8.5).

En el caso del complejo de cobalto encontramos una situación similar, observándose el pico correspondiente a $(Cl-[Co_4])^-$ en modo ESI^- (Anexo 8.5). Sin embargo, en este caso no ha sido posible obtener hasta la fecha un análisis elemental concordante con $[MeHO-[Co_4]-OHMe]$, $K[Cl-[Co_4]-OHMe]$ o incluso con $K_2[Cl-[Co_4]-Cl]$. El mejor resultado obtenido se corresponde con $K[Cl-[Co_4]-OHMe]$, siempre y cuando se le añadan tres moléculas adicionales de KCl. Este KCl ‘extra’ no puede ser eliminado del sólido por lavado del mismo con metanol, por lo que bien pudiera participar en una estructura polimérica o simplemente cocristalizar con el complejo.

En lo que respecta a sus espectros de 1H RMN, en ambos casos se observaron un conjunto de señales paramagnéticas en sus disoluciones de dmsO-d₆ (preparadas como se indica en el apartado anterior). A modo ilustrativo, la Figura 24 muestra el correspondiente al complejo de níquel **6**, en el que se observan dos singletes desplazados a bajo campo, indicando la presencia en disolución de una especie de simetría D_{2h} en promedio. Dado que dmsO tiene una capacidad coordinante muy superior al metanol, no

es de esperar especies con metanol coordinado en estas disoluciones, por lo que el espectro observado podría corresponder a la especie dicatiónica **A** o a un equilibrio rápido entre las que tienen un cloruro coordinado a través de dicha especie (Figura 24).

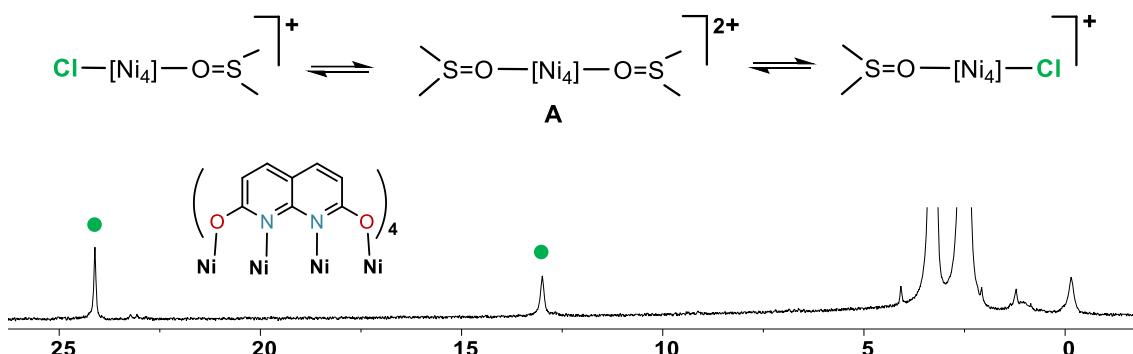


Figura 24. Espectro ^1H RMN de **6** en $\text{dmso}-\text{d}_6$ (abajo) y posibles equilibrios en disolución (arriba).

En el caso del ^1H RMN del complejo de cobalto (**7**) se observaron un conjunto de señales en la zona paramagnética probablemente debido a una mezcla de diversos oligómeros.

Sus espectros UV-vis mostraron las absorciones mostradas en la Figura 25: 325 y 340 (solapadas) con un hombro a 359 nm para **6**, y ligeramente desplazadas hacia el rojo (dos intensas a 342 y 360 nm con un hombro a 329) para el de cobalto **7**. Adicionalmente, ambos presentan bandas de menor intensidad hacia el rojo. La identificación de las transiciones implicadas requiere de un estudio en profundidad por TD-DFT, que ha sido inviable hasta la fecha.

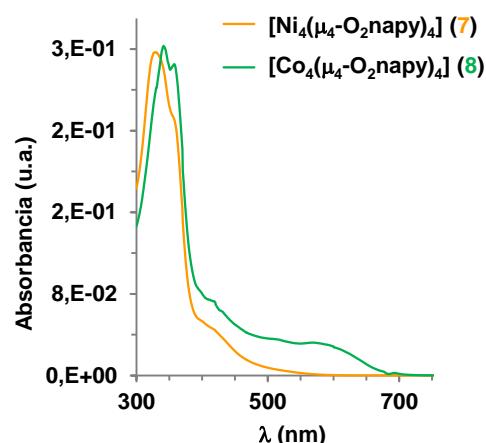


Figura 25. Espectros UV-vis de los complejos **6** y **7** en estado sólido.

Para terminar esta Memoria se comenta a continuación el estudio electroquímico llevado a cabo sobre el complejo de níquel **6**, así como un ensayo preliminar sobre su potencialidad en la reacción de reducción de protones por vía electroquímica.

Los procesos redox que experimenta el complejo **6** se estudiaron por voltametría cíclica (VC) y el voltamograma resultante se muestra en la Figura 26. En la zona de oxidación se aprecia una onda completamente irreversible a un potencial relativamente alto (928 mV), mientras que en la de reducción se aprecian dos ondas consecutivas a

-1255.6 y -1130.4 mV con un cierto carácter de reversibilidad ya que para la primera se observa el pico de vuelta a 1059.4 mV, y se intuye el de la segunda sobre 1130 mV. La considerable diferencia en intensidad entre la onda de oxidación y las de reducción sugiere que se deben a complejos diferentes, que bien pudieran ser K[Cl-[Ni₄]-OHMe] (**6a**, mayoritario) y [MeHO-[Ni₄]-OHMe] (**6b**, minoritario) ([Ni₄] = Ni₄(O₂napy)₄). Por lo tanto, la onda de oxidación en naranja podría atribuirse a la oxidación de uno de los centros de Ni^{II} a Ni^{III} en la especie **6a**, mientras que las reducciones corresponderían al paso consecutivo de Ni^{II} a Ni^I en dos centros de Ni de la especie minoritaria **6b**.

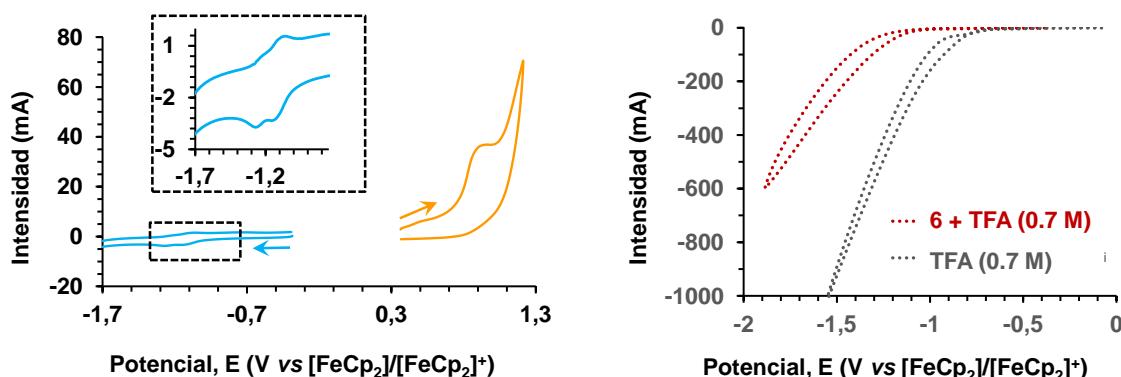


Figura 26. Izquierda: VC de **6** en HOMe, el “inset” muestra una ampliación de las ondas de reducción. Derecha: VC de **6** en presencia de TFA (0.7 M) en rojo y de blanco de TFA (0.7 M) en gris en ausencia del complejo **6**. Velocidad de barrido = 100 mV/s en todos ellos.

A pesar de que sólo se han descrito unas pocas cadenas tetramétálicas de níquel^{33,34}, en una de ellas³⁴ se describe un voltamograma similar al obtenido para **6b**, siempre y cuando la onda en naranja englobe la de su oxidación correspondiente (véase apartado ‘electroquímica’ en Anexo 8.1).

Por último, aunque los ensayos encaminados a utilizar el complejo **6** como precursor de catalizador en la reducción de protones fueron muy desalentadores, se han incluido por el carácter formativo que presentan. Así, la Figura 26 muestra en su parte derecha el VC del complejo **6** en presencia de ácido trifluoacético (TFA) 0.7 M (en rojo) y de TFA a la misma concentración en ausencia del complejo **6**. Si bien se observó la onda correspondiente a la reacción $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ en presencia de **6**, ésta reacción tiene lugar a menor potencial y en mayor extensión en ausencia del complejo **6**.

5 CONCLUSIONES

Del trabajo realizado se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- La facilidad de los ligandos carbonilo e isocianuro en actuar como ligandos puente ($\mu\text{-CO}$, $\mu\text{-CNR}$) permite la fácil transformación de $C_{2v}\text{-}[Rh_4(\mu_4\text{-O}_2\text{napy})_2(\text{cod})_2(\text{CO})_4]$ en el isómero de simetría C_2 con cuatro unidades ‘ $\text{Rh}(\text{CO})(\text{CN}'\text{Bu})$ ’.
- La combinación de iones metálicos del Grupo 11 en estado de oxidación +1 con el dianión $(\text{O}_2\text{napy})^{2-}$ es adecuada para la preparación de EMACs tetrametálicas de formulación $[\text{M}_4(\mu_4\text{-O}_2\text{napy})_2]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$).
- Estas cadenas presentan interacciones metal···metal tanto intra- como intermoleculares. Las primeras son consecuencia directa de la correcta orientación de los orbitales de los átomos dadores de $(\text{O}_2\text{napy})^{2-}$, mientras que las segundas tienen su origen en la planaridad de los complejos.
- Las diferencias sustanciales de las cadenas de cobre y oro respecto de la de plata, tanto en sus orbitales HOMO y LUMO como en las transiciones electrónicas implicadas en UV-vis, tiene su origen (muy probablemente) en efectos relativistas: $\text{Au} > \text{Ag} > \text{Cu}$.
- La preparación de EMACs tetrametálicas con metales en estado de oxidación +2 requiere de una estequiometría $(\text{O}_2\text{napy})^{2-}/[\text{M}^{\text{II}}]$ de 1/1, que da lugar a $[\text{M}_4(\mu_4\text{-O}_2\text{napy})_4]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$). En este caso los metales están totalmente rodeados por ligandos puente, como evidencia la determinación estructural por difracción de rayos X de $[\text{Ni}_4(\mu_4\text{-O}_2\text{napy})_4(\text{OHMe})_2]$.
- La mayor capacidad coordinativa de cloruro respecto de metanol conduce a la formación de complejos aniónicos del tipo $\text{K}[\text{Cl}-[\text{M}_4]-\text{OHMe}]$ ($[\text{M}_4] = \text{M}_4(\text{O}_2\text{napy})_4$; $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$), ambos identificados por HRMS en modo ESI $^-$. Para el caso de los complejos de níquel, ambos presentan actividad redox, como se deduce de las ondas observadas en VC.

6 EXPERIMENTAL

Los aspectos generales e instrumentación utilizada se describen en el Anexo 8.1

6.1 Productos de partida

Como productos de partida se ha utilizado el compuesto $(HO)_2napy^{29}$ y los complejos $[Rh_4(\mu_4-O_2napy)_2(cod)_2(CO)_4]$ (**1**),^{9b} $[Au(Cl)(tht)]$ (tht = tetrahidrotiofeno),³⁵ y $[NiCl_2(dme)]$ (dme = x,x-dimetoxietano),³⁶ los cuales han sido preparados en el contexto de este trabajo, de acuerdo a los métodos descritos en la bibliografía. Todos los demás productos químicos y complejos ($CuCl$, $[AgOTf]$ y $[CoCl_2]$) están disponibles comercialmente y se utilizaron sin purificación adicional.

6.2 Síntesis de $(HO)_2napy$.

En un matraz de fondo redondo se disolvió 2-amino-7-hidroxi-1,8-naftiridina (11.35 g 0.0705 mol) en 50 mL ácido sulfúrico. La mezcla se enfrió en un baño de hielo y se le añadió $NaNO_2$ sólido (16.80 g 0.2435 mol) en porciones. La disolución es muy viscosa y difícil de agitar. Después de agitarla durante 10 minutos en frío, se dejó alcanzar la temperatura ambiente durante 3 horas. El sólido obtenido se aisló por filtración y se lavó varias veces con agua. Posteriormente, se neutralizó mediante la adición de Na_2CO_3 , dando una suspensión marrón-rojiza y se secó al aire. Rendimiento (82%). 1H RMN (300 MHz, dmso-d⁶, 25 °C): δ = 11.58 (br s, 2H, NH/OH), 7.81 (d, $^3J(H,H)$ = 9.0 Hz, 2H, H3), 6.34 (d, $^3J(H,H)$ = 9.0 Hz, 2H, H4).

6.3 Síntesis y caracterización de los complejos.

$[Rh_4(\mu_4-O_2napy)_2(CN'Bu)_4(CO)_4]$ (**2**). A una suspensión verde del compuesto **1** (22.0 mg, 0.022 mmol) en C₆D₆ preparada en un tubo de RMN se le añadieron 4 mol-equiv. de CN'Bu (10.0 μ L, 0.090 mmol). Tras agitar 5 min se formó una disolución de color a azul marino muy sensible al aire. 1H RMN (300.13 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 6.60 (d, $^3J(H,H)$ = 8.6 Hz, 2H, H4), 6.57 (d, $^3J(H,H)$ = 8.6 Hz, 2H, H5), 6.50 (d, $^3J(H,H)$ = 6.9 Hz, 2H, H6), 6.47 (d, $^3J(H,H)$ = 6.9 Hz, 2H, H3), 1.08 (s, 18H, Me₃^a), 0.97 (s, 18H, Me₃^b); $^{13}C\{^1H\}$ RMN (75.5 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 192.5 (d, $J(C,Rh)$ = 76 Hz, Rh-CO^a), 192.3 (d, $J(C,Rh)$ = 69 Hz, Rh-CO^b), 174.3 (C2), 174.2 (C7), 157.8 (C8'), 137.1, 137.0 (C4+C5), 114.5 (C6), 113.5 (C3), 109.9 (C4'), 143.1 (d, $J(C,Rh)$ = 57 Hz, CN'Bu^a), 142.3 (d, $J(C,Rh)$ = 50 Hz, CN'Bu^b), 57.6 (CMe₃^b), 57.3 (CMe^{3a}), 30.0 (CMe₃^b), 29.9 (CMe₃^a); MS (MALDI⁺, DCTB, CH₂Cl₂), m/z: calculado para [C₄₀H₄₄N₈O₈Rh₄] ([M]⁺) 1176.0, encontrado 1176.1.

$[M_4(\mu_4-O_2naph)_2]$ (Cu, **3**; Ag, **4**, Au, **5**). Método general: A una disolución de $K_2[O_2naph]$, (preparada *in situ* por adición de KOH/MeOH a $(HO)_2naph$ en MeOH), se le adicionó una disolución de $[M^I]$, y la mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 18 horas. La suspensión resultante se decantó, y el residuo se lavó 2 x 5 mL de MeOH y se secó a vacío.

Reactivos y condiciones especiales:

- **3**: $(HO)_2naph$ (28.3 mg, 0.174 mmol) en 4 mL de MeOH, KOH/MeOH (0.512 M, 682 μ L, 0.349 mmol), CuCl (34.5 mg, 0.349 mmol). En este caso, el CuCl se añadió como sólido.
- **4**: $(HO)_2naph$ (35.0 mg, 0.216 mmol) en 4-5 mL de MeOH, KOH/MeOH (0.471 M, 916 μ L, 0.432 mmol), [AgOTf] (111 mg, 0.432 mmol) en 5 mL de THF. [Ag(OTf)] se pesó en caja seca, y la reacción se llevó a cabo en ausencia de luz para evitar la reducción de Ag^+ .
- **5**: $(OH)_2naph$ (25.0 mg, 0.154 mmol) en 4 mL de MeOH, KOH/MeOH (0.471 M, 654 μ L, 0.308 mmol), [AuCl(tht)] (98.8 g, 0.308 mmol) en 5 mL de CH_2Cl_2 .

Rendimientos: 35.2 mg (70.2 %), 75.0 mg (92.5 %), 75.0 mg (98.0 %) para **3**, **4** y **5**, respectivamente.

$[Cu_4(\mu_4-O_2naph)_2]$ (**3**): 1H RMN (500.13 MHz, dmso-d₆, 25 °C): δ = 7.40 (br s, 4H, H3), 5.96 (br s, 4H, H4); IR (ATR, cm⁻¹): ν = 1615 (m), 1597 (s), 1025 (vs) (O_2naph); UV-Vis (Ba_2SO_4 , λ máx, nm): 330–370; HRMS (MALDI+, DCTB, dmso-d₆), m/z: calculado para $[C_{16}H_8N_4O_4Cu_4]^+$ 571.7724, encontrado 571.7756 (error [mDa] = 3.2); análisis (%) calculado para $C_{16}H_8N_4O_4Cu_4 \bullet (H_2O) \bullet (KCl)_2$: (741.56): C, 25.91; H, 1.36; N, 7.55, encontrado: 25.27; H, 1.32; N, 7.53.

$[Ag_4(\mu_4-O_2naph)_2]$ (**4**): 1H RMN (500.13 MHz, dmso-d₆, 25 °C): δ = 7.80 (d, $^3J(H,H)$ = 8.9 Hz, 4H, H3), 6.33 (br s, 4H, H4); IR (ATR, cm⁻¹): ν = 1614 (sh), 1598 (s), 1030 (vs) (O_2naph). UV-Vis (Ba_2SO_4 , λ máx, nm): 330–370, ~474; análisis (%) calculado para $C_{16}H_8N_4O_4Ag_4$ (751.73): C, 25.56; H, 1.07; N, 7.45, encontrado: C, 25.35; H, 1.08; N, 7.22.

$[Au_4(\mu_4-O_2naph)_2]$ (**5**): 1H RMN (400.16 MHz, dmso-d₆, 25 °C): δ = 7.64 (d, $^3J(H,H)$ = 9.7 Hz, 4H, H3), 6.10 (d, $^3J(H,H)$ = 9.7 Hz, 4H, H4). IR (ATR, cm⁻¹): ν = 1617 (m), 1619

(m), 1615 (m), 1594 (s), 1012 (vs) (O_2 nappy); UV-Vis (Ba_2SO_4 , λ máx, nm): 330–370 , ~600; análisis (%) calculado para $C_{16}H_8N_4O_4Au_4$ (1108.13): C, 17.34; H, 0.73; N, 5.06, encontrado: C, 17.26; H, 1.02; N, 4.89.

[M₄(μ₄-O₂nappy)₄] (Ni, **6**; Co, **7**). Método general: A una disolución de $K_2[O_2$ nappy], (preparada *in situ* por adición de KOH/MeOH a (HO)₂nappy en MeOH), se le adicionó la cantidad correspondiente de [M^{II}]₄, y la mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 18 horas. La suspensión resultante se decantó, y el residuo se lavó 3 x 10 mL de MeOH (con 10 gotas de agua) y se secó a vacío.

Reactivos y condiciones especiales:

- **6**: (HO)₂nappy (54.9 mg, 0.339 mmol) en 5 mL de MeOH, KOH/MeOH (0.502 M, 1.34 mL, 0.678 mmol), [$NiCl_2$ (dme)] (74.4 mg, 0.339 mmol). Tiempo de reacción: 48 h. El complejo se obtuvo como un sólido naranja (mayoritario, **6a**) junto con unos pocos microcristales de color granate (**6b**).
- **7**: (HO)₂nappy (47.9 mg, 0.295 mmol) en 8 mL de MeOH, KOH/MeOH (0.502 M, 1.17 mL, 0.590 mmol), [$Co(Cl)_2$] (0.384 mg 0.295 mmol). El color de la disolución cambia al instante de amarillo tenue a marrón oscuro. Tiempo de reacción: 24 h. Color: negro.

Rendimientos: 70.5 mg (95.1 %), 33.2 mg (51.3 %), para **6**, **7**, respectivamente.

[Ni₄(μ₄-O₂nappy)₄] (**6**). ¹H RMN (500.13 MHz, dmso-d₆, 25 °C): δ = 24.11 (s, 8H), 12.99 (s, 8H) (O_2 nappy); IR (ATR, cm⁻¹): ν = 1621 (m), 1605 (m), 1012 (vs) (O_2 nappy); UV-Vis (Ba_2SO_4 , λ máx, nm): 325 y 340 (solapadas), 359 (sh); HRMS (ESI⁻, dmso), m/z: calculado para $[C_{32}H_{16}N_8O_8Ni_4Cl]^-$ ([MCl]⁻) 906.8199, encontrado 906.8180 (error [mDa] = 1.9); HRMS (ESI⁺, dmso), m/z: calculado para $[C_{32}H_{16}N_8O_8Ni_4(C_2H_6SO)+Na]^+$ ([$M(dmso)+Na$]⁺) 972.8536, encontrado 972.8442 (error [mDa] = 9.4), calculado para $[C_{32}H_{16}N_8O_8Ni_4(C_2H_6SO)+K]^+$ ([$M(dmso)+K$]⁺) 988.8276, encontrado 988.8164 (error [mDa] = 11.2); análisis (%) calculado para $C_{32}H_{16}N_8O_8Ni_4(OHCH_3)(KCl)$ (981.88): C, 40.37; H, 2.05; N, 11.41, encontrado: C, 40.11; H, 2.58; N, 11.27.

[Co₄(μ₄-O₂nappy)₄] (**7**). ¹H RMN (500.13 MHz, dmso-d₆, 25 °C): δ = 123.99, 90.34, 71.04, 46.09, 36.63, 12.64; IR (ATR, cm⁻¹): ν = 1603 (m), 1593 (m), 1022 (vs) (O_2 nappy); UV-Vis (Ba_2SO_4 , λ máx, nm): 329 (sh), 342, 360; HRMS (ESI⁻, dmso), m/z: calculado para

Experimental

[C₃₂H₁₆N₈O₈Co₄Cl]⁻ ([M(Cl)]⁻) 910.8102, encontrado 910.8139 (error [mDa] = 3.7); HRMS (ESI⁺, dmf), m/z: calculado para [C₃₂H₁₆N₈O₈Co₄(ClNa)]⁺ ([M(ClNa)]⁺) 933.8000, encontrado 933.7622 (error [mDa] = 3.8); análisis (%) calculado para [C₃₂H₁₆N₈O₈Co₄(OHCH₃)(KCl)][•](KCl)₃ (1206.499) C, 32.73; H, 1.37; N, 9.54, encontrado: C, 33.14; H, 2.60; N, 8.79.

7 BIBLIOGRAFÍA

1. A. E. Underhill, D. W. Watkins, J. M. Williams, K. Carneiro in *Extended Linear Chain Compounds*, (Ed.: J. S. Miller) Plenum Press, New York, **1982**, Cap.1.
2. P. Braunstein, A. A. Danopoulos, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 7346–7397.
3. a) P. Gao, X.-P. Cai, Q. Xie, Q. Yang, H. Ou, W.-Qi. Wu, X. Xu, Z. Xu, X. Lin, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 9378–9386; b) Y.-C. Liu, S.-A. Hua, M.-C. Cheng, L.-C. Yu, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, G.-H. Lee, M.-H. Chiang, S.-M. Peng, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 11649–11666; c) B.-H. Wu, L.-Y. Hung, J.-Y. Chung, S.-M. Peng, I-C. Chen, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 6332–6339.
4. G.-M. Lin, M.-C. Cheng, S.-J. Liou, H.-S. Tsao, C.-H. Lin, Y. R. Lin, G.-H. Lee, C.-h. Chen, S.-M. Peng, *J. Chin. Chem. Soc.* **2019**, *66*, 1157–1164.
5. Véase por ejemplo: a) Y. Kitagawa, H. Tada, I. Era, T. Fujii, K. Ikenaga, M. Nakano, *Molecules* **2019**, *24*, 1956; b) L.-Y. Hsu, B.-Y. Jin, C.-h. Chen, S.-M. Peng, *Chem* **2017**, *3*, 378–379; c) Y. Tanaka, M. Kiguchi, M. Akita, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 4741–4749.
6. a) A. Nicolini, M. Affronte, D. J. SantaLucia, M. Borsari, B. Cahier, M. Caleffi, A. Ranieri, J. F. Berry, A. Cornia, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 7571–7589; b) A. Srinivasan, R. A. Musgrave, M. Rouzières, R. Clérac, J. E. McGrady, E. A. Hillard, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 13357–13360; c) A. Cornia, A.-L. Barra, V. Bulicanu, R. Clérac, M. Cortijo, E. A. Hillard, R. Galavotti, A. Lunghi, A. Nicolini, M. Rouzières, L. Sorace, F. Totti, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 1763–1777.
7. a) T. P. Seifert, V. R. Naina, T. J. Feuerstein, N. D. Knöfel, P. W. Roesky, *Nanoscale* **2020**, *12*, 20065–20088; b) M. Stollenz, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 4274–4298 y referencias incluidas.
8. M. Yamane, M. Yamashita, K. Yamamoto, T. Murahashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 4287–4296.
9. a) T. Tanase, Y. Morita, K. Sato, R. Aoki, A. Yoshii, K. Nakamae, Y. Ura, T. Nakajima, *J. Organomet. Chem.* **2021**, *939*, 121771; b) C. Tejel, S. Sancho, J. A. López, M. A. Ciriano, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15250–15253.
10. T. Tanase, K. Nakamae, Y. Ura, T. Nakajima, *Dalton Trans.* **2023**, *52*, 1147–1158.

11. J. A. Chipman, J. F. Berry, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 2409–2447 y referencias incluidas.
12. a) S.-A. Hua, M.-C. Cheng, C.-h. Chen, S.-M. Peng, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2510–2523; b) S.-A. Hua, Y.-C. Tsai, S.-M. Peng, *J. Chin. Chem. Soc.* **2014**, *61*, 9–26.
13. S.-M. Peng, C.-C. Wang, Y.-L. Jang, Y.-H. Chen, F.-Y. Li, C.-Y. Mou, M.-K. Leung, *J. Magn. Magn. Mater.* **2000**, *209*, 80–83.
14. I. P.-C. Liu, W.-Z. Wang, S.-M. Peng, *Chem. Commun.* **2009**, 4323–4331.
15. a) R. H. Ismayilov, W.-Z. Wang, G.-H. Lee, C.-Y. Yeh, S.-A. Hua, Y. Song, M.-M. Rohmer, M. Bénard and S.-M. Peng, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 2045–2048 (tentra); b) P.-J. Chen, M. Sigrist, E.-C. Horng, G.-M. Lin, G.-H. Lee, C.-h. Chen, S.-M. Peng, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 4673–4676 (bnatpya).
16. Véase por ejemplo: M.-C. Cheng, G.-H. Lee, T.-S. Lin, Y.-C. Liu, M.-H. Chiang, S.-M. Peng, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 520–534.
17. Véase por ejemplo: R. H. Ismayilov, F. F. Valiyev, N. V. Israfilov, W.-Z. Wang, G.-H. Lee, S.-M. Peng, B. A. Suleimanov, *J. Mol. Struct.* **2020**, *1200*, 126998.
18. Véase por ejemplo: S.-c. Hsu, G.-M. Lin, G.-H. Lee, C.-h. Chen, S.-M. Peng, *J. Chin. Chem. Soc.* **2018**, *65*, 122–132.
19. Véase por ejemplo: C.-C. Chiu, G.-H. Lee, T.-S. Lin, S.-M. Peng, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 8464–8477.
20. a) T. Tanase, K. Nakamae, Y. Ura, T. Nakajima, *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *466*, 214581; b) T. Nakajima, T. Tanase, *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 386–394.
21. M. Dahlen, T. P. Seifert, S. Lebedkin, M. T. Gamer, M. M. Kappes, P. W. Roesky, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 13146–13149.
22. S. Horiuchi, Y. Tachibana, M. Yamashita, K. Yamamoto, K. Masai, K. Takase, T. Matsutani, S. Kawamata, Y. Kurashige, T. Yanai, T. Murahashi, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6742.
23. M. Yamashita, S. Horiuchi, K. Yamamoto, T. Murahashi, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 13149–13153.

24. M. P. del Río, B. E. Villarroya, J. A. López, A. M. Geer, F. J. Lahoz, M. A. Ciriano, C. Tejel, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202301438.
25. C. Tejel, M. A. Ciriano, B. E. Villarroya, J. A. López, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 530–532.
26. a) B. Oskui, W. S. Sheldrick, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1325–1333; b) B. Oskui, M. Mintert, W. S. Sheldrick, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *287*, 72–81.
27. R. H. Cayton, M. H. Chisholm, J. C. Huffman, E. B. Lobkovsky, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 862–864.
28. a) L. A. Wilkinson, L. McNeill, A. J. H. M. Meijer, N. J. Patmore, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1723–1726; b) L. A. Wilkinson, L. McNeill, P. A. Scattergood, N. J. Patmore, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9683–9691.
29. A. E. M. Boelrijk, T. X. Neenan, J. Reedijk, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, *23*, 4561–4570.
30. C. Alvarez-Rua, S. García-Granda, S. Goswami, R. Mukherjee, S. Dey, R. M. Claramunt, M. D. Santa María, I. Rozas, N. Jagerovic, I. Alkorta, J. Elguero, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 700–707.
31. Utilidad implementada en el programa ChemDrawn.
32. K. Fujisawa, Y. Ishikawa, Y. Miyashita, K.-i. Okamoto, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 2977–2989.
33. X. López, M. Y. Huang, G. C. Huang, S. M. Peng, F. Y. Li, M. Bernard, M. M. Rohmer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9075–9084.
34. G.-C. Huang, S.-A. Hua, I. P.-C. Liu, C.-H. Chien, J.-H. Kuo, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *C. R. Chimie* **2012**, *15*, 159–162.
35. R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, D. A. Briggs, H. H. Murray, J. P. Fackler Jr., in *Inorganic Syntheses*, Ed. H. D. Kaesz, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, **1989**, vol. 26, pp. 85–91.
36. A. Boudier, P.-A. R. Breuil, L. Magna, H. Olivier-Bourbigou, P. Braunstein, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *718*, 31–37.

Bibliografía en Anexo 8.1

37. G. M. Sheldrick, TWINABS 2012/1. Bruker, Madison, WI (USA), 2012.
38. G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2015**, A71, 3–8.
39. G. M. Sheldrick, *Sheldrick, Acta Cryst.* **2015**, C71, 3–8.
40. L. J. J. Farrugia, *Appl. Crystallogr.* **2012**, 45, 849–854.
41. Gaussian 09, Revision A.02 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
42. a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1372–1377; c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652.
43. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104.
44. F. Weigenda, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, 7, 3297–3305.

8 ANEXOS

8.1 Aspectos generales e instrumentación utilizada

Las síntesis de los complejos de este trabajo se han llevado a cabo utilizando técnicas de Schlenk bajo atmósfera de argón. Debido a la sensibilidad de algunos de los productos de partida u obtenidos al aire/humedad, también se ha utilizado la caja seca disponible en el propio laboratorio (modelo *MB Labstar mBraun*). Los disolventes utilizados han sido secados usando los agentes desecantes apropiados, desoxigenados antes de su uso o bien, recogidos directamente secos y bajo atmósfera inerte del sistema purificador de disolventes (SPS, modelo *MB-SPS-800 de mBraun*), también disponible en el laboratorio. Los disolventes deuterados se utilizaron previamente secados con tamiz molecular activado (3 Å).

Para la caracterización de los complejos preparados se ha empleado: análisis elemental, espectroscopia de infrarrojo (IR), espectroscopia visible-ultravioleta (Vis-UV), resonancia magnética nuclear (RMN), espectrometría de masas (MS) y de alta resolución (HRMS) y voltametría cíclica (VC). Adicionalmente, el Dr. López ha llevado a cabo un estudio estructural de **6b** por difracción de rayos-X, modelizado diversas estructuras mediante cálculos DFT (Density Functional Theory) y realizado cálculos TD-DFT (Time Dependent-DFT) en casos seleccionados.

Análisis elemental: Los nuevos productos obtenidos se analizaron utilizando un microanalizador PerkinElmer Series II CHNS/O Analyser 2400.

Espectroscopia de infrarrojo: Los espectros de infrarrojo se realizaron en muestras sólidas en el espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum 100 FT-IR spectrometer (modo ATR, reflectancia total atenuada) que cubre el intervalo comprendido entre 4000 y 250 cm⁻¹. Para indicar la intensidad de las bandas se ha utilizado la notación inglesa: w (“weak”, débil), m (“medium”, media), s (“strong”, fuerte), vs (“very strong”, muy fuerte), sh (“shoulder”, hombro).

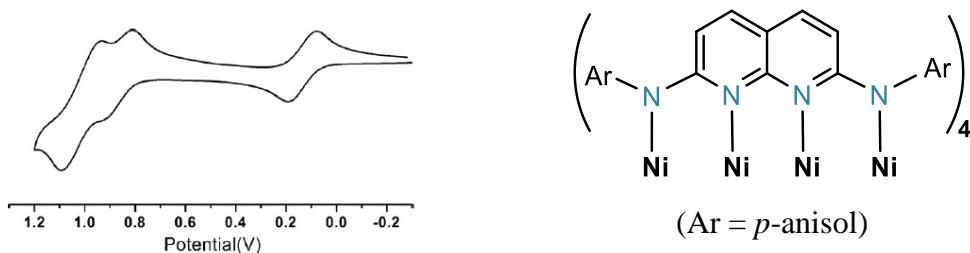
Espectrometría de resonancia magnética nuclear: Los espectros de RMN en disolución se han registrado en los espectrómetros AV400 y AV500. Los desplazamientos químicos están dados en ppm (referenciados respecto a la señal de SiMe₄ mediante la señal residual del disolvente) y las constantes de acoplamiento están indicadas los Hertzios (Hz). Para indicar la multiplicidad/aspecto de las señales se ha la notación

inglesa: s (“*singlet*”, singlete), d (“*doublet*”, doblete), br s (“*broad singlet*”, singlete ancho).

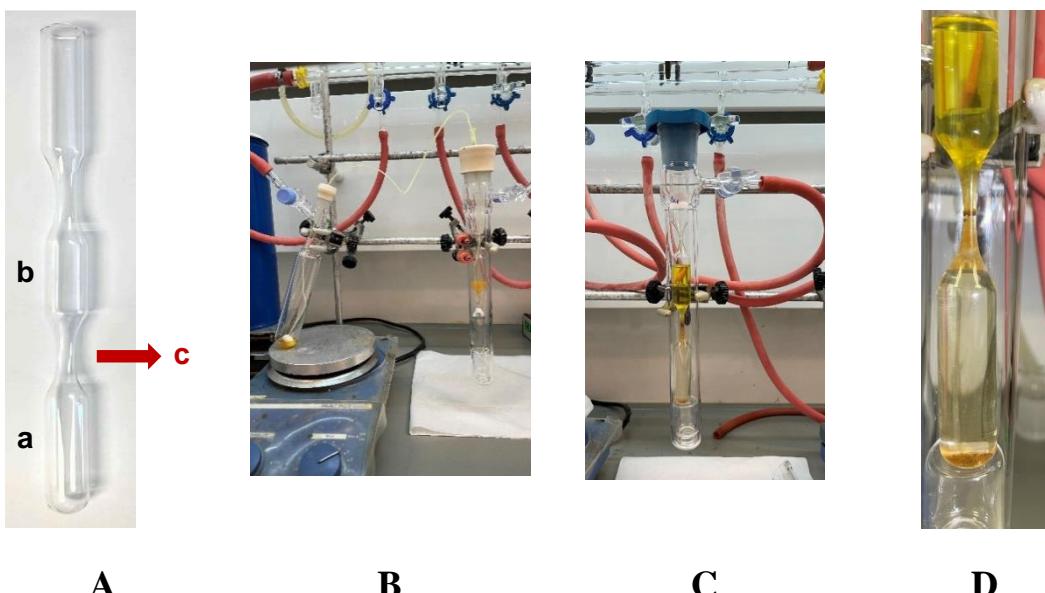
Espectrometría de masas: Los espectros de masas (MS) han sido registrados en los especlómetros, TIMS-TOF-FLEX Bruker, con una fuente de ionización MALDI y usando como matriz DCTB y especlómetro Q-TOF Bruker MicroTOF-Q acoplado con un cromatógrafo UPLC Waters Acquity H-Class y detector diode array. Los picos completos para un determinado ión están incluidos en el Anexo 8.5.

Vis-UV en estado sólido: Estas medidas se han llevado a cabo en un especlófotómetro JASCO V-670. En el caso de muestras sólidas el parámetro medido es la *reflectancia difusa* que, aplicando cálculos posteriores mediante la constante de Kubelka-Munk, se puede transformar en el correspondiente especló de absorbancia, que son los mostrados en este trabajo.

Electroquímica: Los experimentos de voltametría cíclica (VC) sobre el complejo **6** se han llevado a cabo en un potenciómetro PineResearch, modelo WaveNow Wireless Potentiostat AFTP4. Los electrodos utilizados en todas las medidas son los siguientes: como electrodo de trabajo uno de “*Glassy Carbon*”, como referencia uno de Ag/AgCl saturado, y un hilo de Pt como electrodo auxiliar. Como preparación previa a cada experimento, se ha pulido con alúmina el electrodo de trabajo durante 2 minutos. Una vez pulido, se lavaron con agua miliQ los tres electrodos a utilizar. Todas las medidas se han llevado a cabo siguiendo en las siguientes condiciones: 5 mL de disolvente desoxigenado, NBu₄PF₆ (0.1 M, 193.7 mg, 0.49 mmol) como sal de fondo y con una concentración inferior a 10⁻⁴ M de **6**. Los valores de potencial obtenidos se han referenciado respecto el par [FeCp₂]/[FeCp₂]⁺ ($E_{1/2} = +0.38$ V ‘versus’ Ag/AgCl (saturado) en metanol. A título informativo se muestra el voltamograma de la cadena tetrametálica de níquel mostrada a la derecha, tomado de la referencia 34.



Sistema de difusión lenta para la obtención de monocristales: Con este sistema se pretendió que las reacciones tuvieran lugar en forma ‘extra-lenta’ (2 meses) de tal manera que los complejos, insolubles en el medio de reacción, pudieran formarse como microcristales. Un tubo de ensayo al que se le hicieron dos estrechamientos (A), se introdujo en un Schlenk bajo argón y, mediante una cánula se trasvasó una disolución de $[M^I]$ al compartimento inferior (a), metanol al primer estrechamiento (c), y una disolución de $K_2(O_2\text{napy})$ en metanol segundo compartimento (b). El sistema se cerró con un tapón, y se dejó en reposo en atmósfera inerte durante 1-2 meses (en ausencia de luz para el complejo de plata). De esta manera, los complejos se obtuvieron como microcristales, si bien fueron demasiado pequeños para un estudio estructural por difracción de rayos-X.



Sistema de difusión ‘extra-lenta’: tubo de ensayo con dos estrechamientos (A), trasvase de las disoluciones mediante cánula (B), conjunto resultante mostrando el dispositivo en un tubo de schlenk preparado para este propósito (C), microcristales obtenidos en la interfase para el caso del complejo $[Au_4(\mu_4-O_2\text{napy})_2]$ (5) (D).

Difracción de rayos X y cálculos DFT: Estas medidas y cálculos han sido realizadas por el Dr. J. A. López. En el caso de la determinación estructural del complejo **6b** (nombre local: jal35v) los datos de difracción de rayos-X se recogieron en un difractómetro Bruker D8 Venture, con radiación K_α de Mo ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) generada con microtubo y monocromador de espejos multicapa. Las medidas se realizaron a 100 K, mediante barridos en ω y en ϕ , de 0.5° . La corrección de absorción se llevó a cabo por el método multi-scan, utilizando el programa TWINABS,³⁷ al tratarse de una muestra maclada. En

la tabla n se muestra una selección de los datos cristalográficos de esta determinación estructural. La estructura se resolvió por métodos directos con el programa SHELXT-2014,³⁸ y se refinó por mínimos cuadrados en F² con el programa SHELXL-2016,³⁹ integrados en el paquete WINGX.⁴⁰

En el caso de los cálculos DFT, estos se llevaron a cabo con el paquete de programas Gaussian 09,⁴¹ utilizando los funcionales híbridos B3LYP⁴² y considerando la dispersión de Grimme (D3),⁴³ con el conjunto de bases de triple zeta Def2-TZVP.⁴⁴ El análisis de órdenes de enlace y cargas atómicas se ha realizado con el programa NBO 3.1 integrado en Gaussian 09. En todos los casos se verificaron los mínimos (frecuencias no imaginarias) calculando la matriz Hessiana.

Para los dibujos de las estructuras moleculares de complejos ya descritos se ha utilizado el modelo de bolas y varillas que facilita la visualización de las mismas. La única excepción la constituye la del complejo **6**, que se presenta en modo ORTEP (nivel 50%), de mayor rigor científico. En todas ellas se han omitido los átomos de hidrógeno y en ocasiones, algunos átomos de carbono por claridad. Este último hecho se indica en el pie de la Figura correspondiente. Las estructuras modelizadas mediante cálculos DFT (Density Functional Theory) se muestran en modo “*rod-like*” para evitar confusiones.

En ambos casos el código de color es consistente: Mo (azul metálico), Rh (amarillo metálico), Ir (verde metálico), Ni (naranja metálico), Pd (rosa metálico), Pt (violeta metálico), Cu (salmón metálico), Ag (gris metálico), Au (dorado metálico), Cl (verde), P (morado), O (rojo), N (azul), C (gris). Adicionalmente, en la propia Figura se ha indicado el tipo de átomo que corresponde a un determinado color.

8.2 Datos cristalográficos de $[Ni_4(\mu_4-O_2napy)_4(OHMe)_2]$ (**6b**).

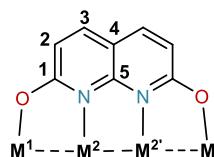
Nombre local	jal35v
Fórmula	C ₃₄ H ₂₄ N ₈ Ni ₄ O ₁₀ ·2(CH ₄ O)
Masa molecular	1003.53
Color	Rojo oscuro
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1) _n
a (Å)	10.2115(4)
B (Å)	8.6806(3)
c (Å)	20.3840(8)
β (º)	102.8766(13)
Volumen (Å ³)	1761.44(12)
Z	2
ρ_{calc} (mg/m ³)	1.892
Coeficiente de absorción, μ (mm ⁻¹)	2.187
F(000)	1024
Tamaño cristal (mm ³)	0.14 x 0.11 x 0.08
Rango en θ (º)	3.12 - 30.55
Temperatura	100(2)
Nº reflexiones medidas	12324
Nº reflexiones independientes (R _{int})	5180 (0.0454)
Reflexiones con I > 2 σ(I)	4551
Restricciones/parámetros	0/275
Índices R finales	R ₁ = 0.0365; wR ₂ = 0.1111
Índices R (todos los datos)	R ₁ = 0.0419; wR ₂ = 0.1159
Max. /min. Δρ	0.502 / -0.579
GooF en F ²	1.047

8.3 Estructuras, parámetros estructurales y orbitales moleculares (DFT).

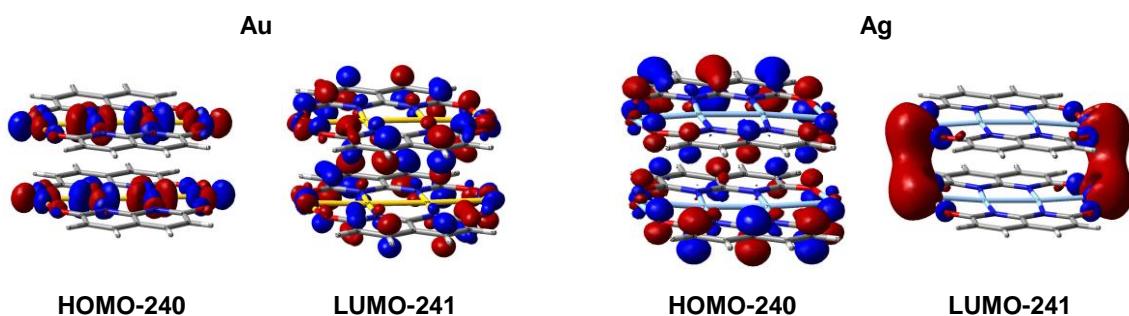


Estructuras modelizadas por DFT de los complejos $[M_4(\mu_4\text{-O}_2\text{napy})_2]$ ($M = \text{Cu}, \mathbf{3}'$, izquierda; Ag , $\mathbf{4}'$, derecha).

Tabla A1. Distancias de enlace (\AA) en las estructuras modelizadas por DFT de $\mathbf{3}'$ - $\mathbf{5}'$.

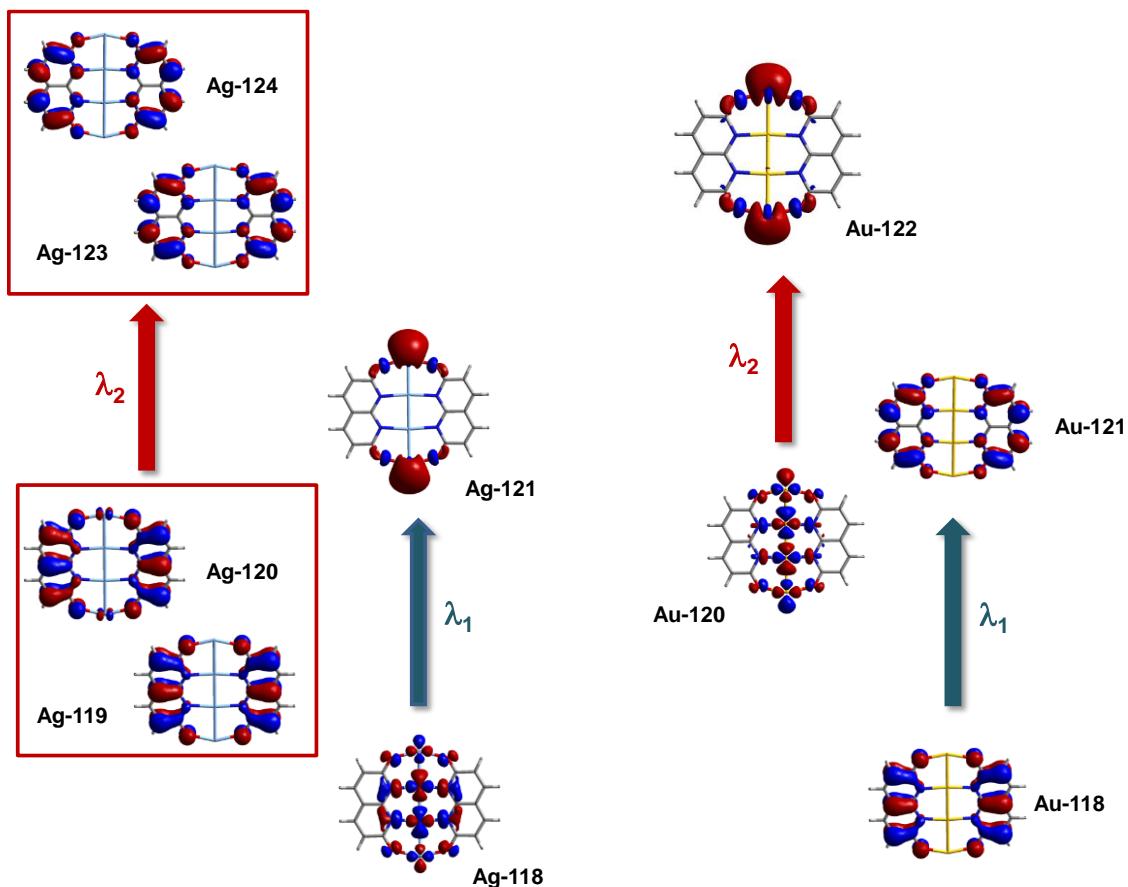


Complejo	$\mathbf{3}'$ (Cu)	$\mathbf{4}'$ (Ag)	$\mathbf{5}'$ (Au)
M1–M2	2.439	2.667	2.640
M2–M2'	2.396	2.598	2.576
M–O	1.890	2.176	2.156
M–N	1.922	2.132	2.083
O–C	1.282	1.279	1.284
C1–N1	1.360	1.363	1.368
N1–C5	1.364	1.368	1.379
C1–C2	1.430	1.433	1.430
C2–C3	1.362	1.359	1.358
C3–C4	1.415	1.415	1.415
C4–C5	1.410	1.412	1.409

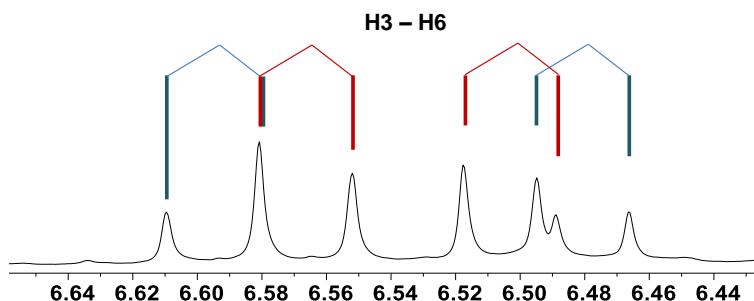


HOMO y LUMO de $\{[M_4(\mu_4\text{-O}_2\text{napy})_2]\}_2$ ($M = \text{Au}$, izquierda; Ag , derecha) con indicación del número del orbital molecular correspondiente.

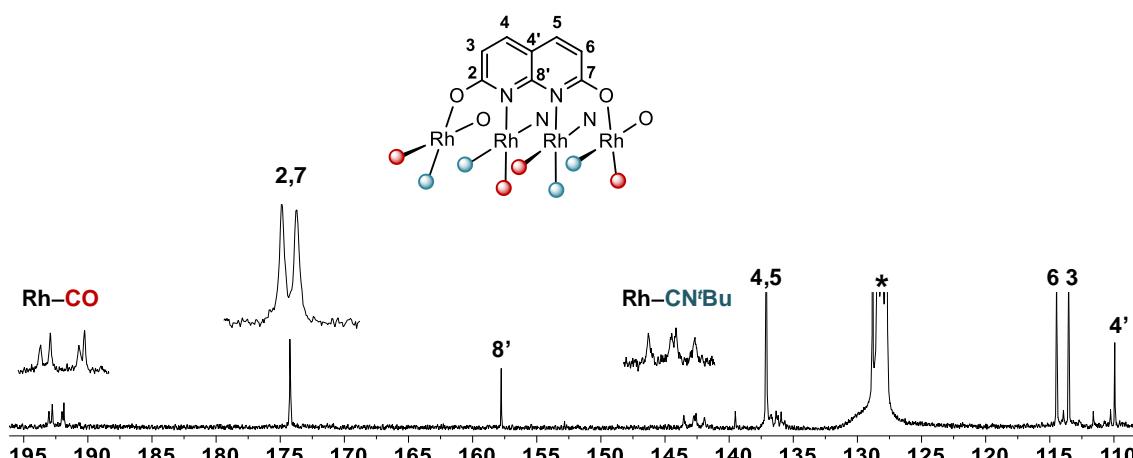
Aunque la correlación entre las absorciones experimentales y calculadas por TD-DFT para **3–5** es bastante pobre, se indican a continuación los OM implicados en las transiciones incluidas en la Tabla 1. Curiosamente λ_1 y λ_2 son las mismas en los complejos de oro y plata, si bien se encuentran intercambiadas. Por razones de espacio, la cadena metálica se muestra en vertical.



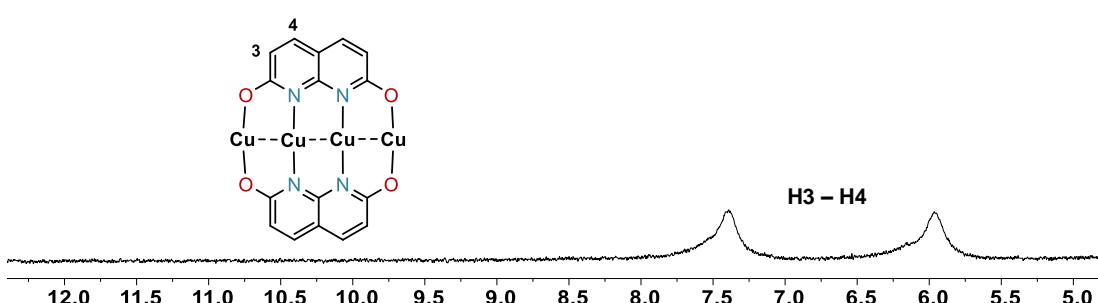
8.4 Espectros de RMN de los compuestos preparados



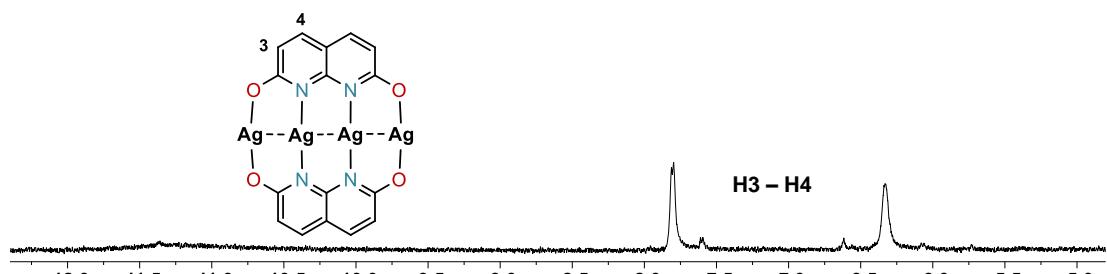
Ampliación del espectro de ^1H RMN mostrado en la Figura 14 con indicación de los cuatro dobletes mencionados.



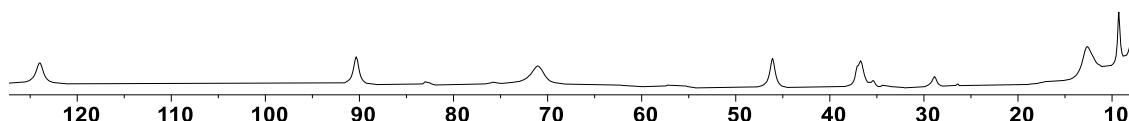
Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN de $[\text{Rh}_4(\mu_4-\text{O}_2\text{napy})_2(\text{CN}^t\text{Bu})_4(\text{CO})_4]$ (2) en C_6D_6 .



Espectro de ^1H RMN de $[\text{Cu}_4(\mu_4-\text{O}_2\text{napy})_4]$ (3) en $\text{dmso}-\text{d}_6$.

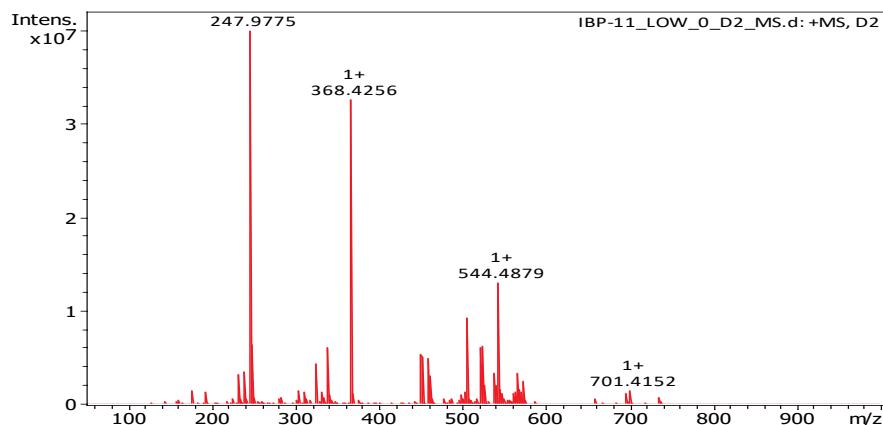


Espectro de 1H RMN de $[Ag_4(\mu_4-O_2napy)_4]$ (4) en $dmso-d_6$.

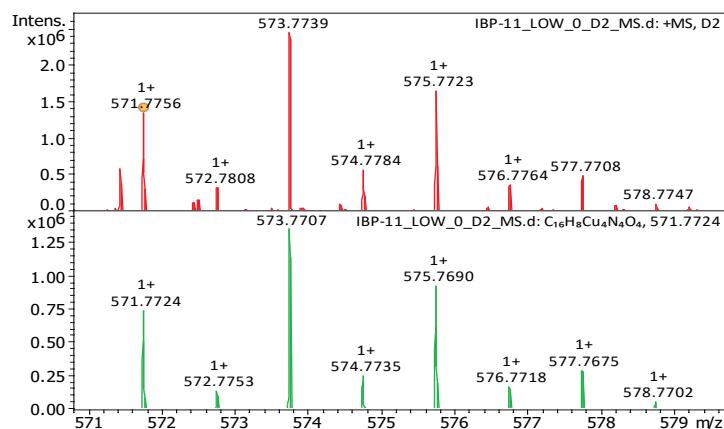


Espectro de 1H RMN de $[Co_4(\mu_4-O_2napy)_4]$ (7) en $dmso-d_6$.

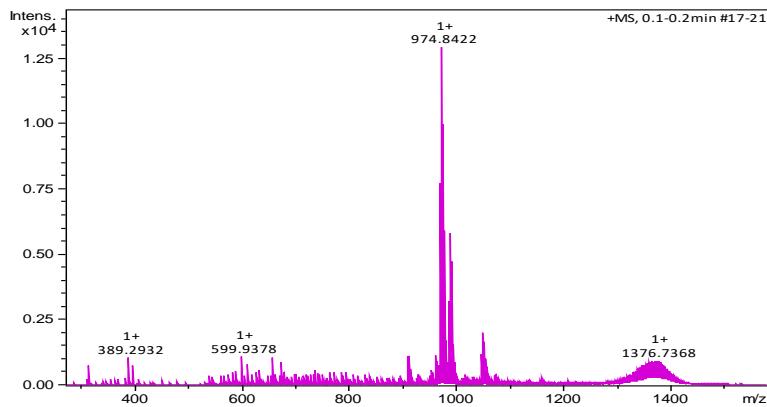
8.5 Espectros de HRMS de los compuestos preparados



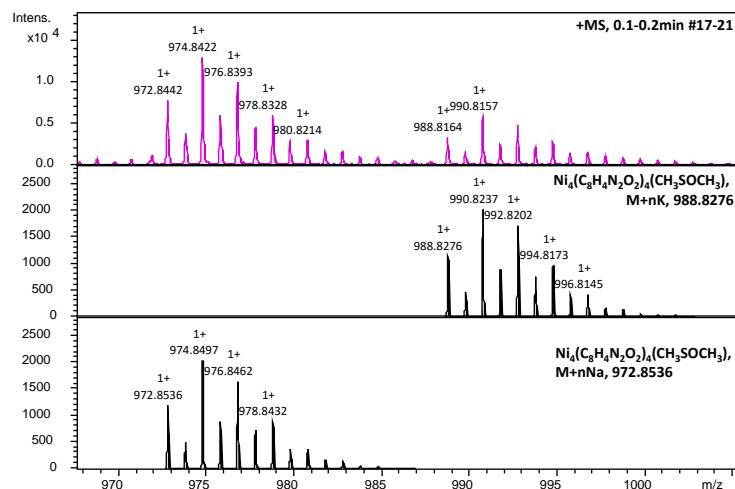
HRMS de $[Cu_4(\mu_4-O_2napy)_2]$ (7) (MALDI⁺, DCTB, ACN). Muestra disuelta en $dmso-d_6$.



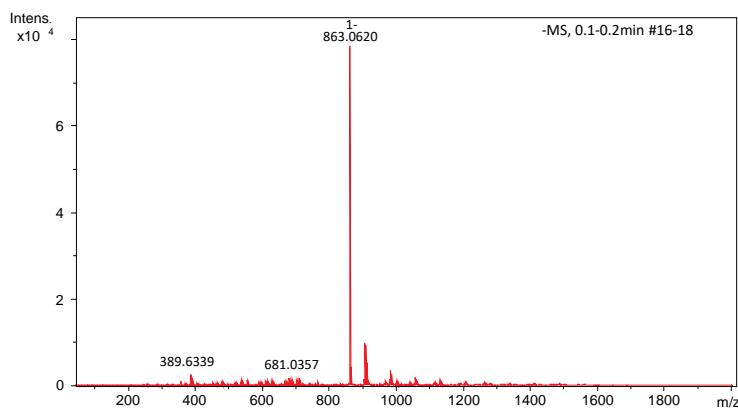
Pico correspondiente a $[Cu_4(\mu_4-O_2naphy)_2]^+$ (exp. en rojo, calc. en verde) del espectro anterior.



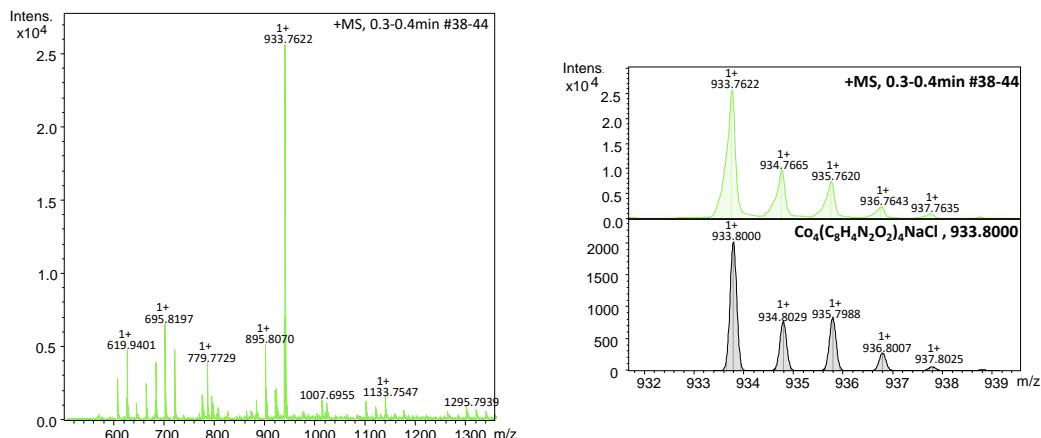
HRMS de $[Ni_4(\mu_4-O_2naphy)_4]$ (6) (ESI⁺, ACN). Muestra disuelta en dmso.



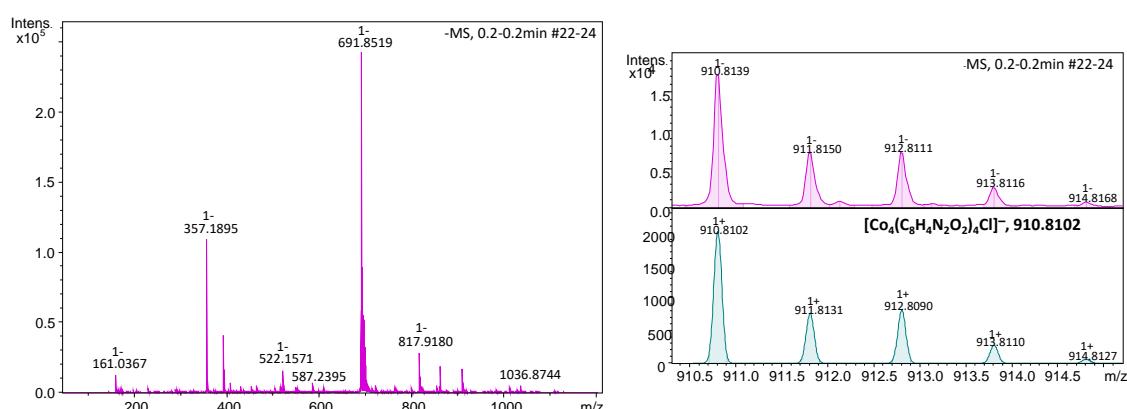
Picos correspondientes a $[Ni_4(\mu_4-O_2naphy)_4(dmso)+Na]^+$ y $[Ni_4(\mu_4-O_2naphy)_4(dmso)+K]^+$ (exp. en rosa, calc. en negro) del espectro anterior.



HRMS de $[Ni_4(\mu_4-O_2napy)_4]$ (6) (ESI⁻, ACN). El pico correspondiente a $[Ni_4(\mu_4-O_2napy)_4Cl]^-$ se ha mostrado en el Apartado 4.4. Muestra disuelta en dmf.



HRMS de $[Co_4(\mu_4-O_2napy)_4]$ (7) (ESI⁺, ACN) y pico correspondiente a $[Co_4(\mu_4-O_2napy)_2(Cl/Na)]^+$ (exp. en verde, calc. en azul). Muestra disuelta en dmf.



HRMS de $[Co_4(\mu_4-O_2napy)_4]$ (7) (ESI⁻, ACN) mostrando el pico correspondiente a $[Co_4(\mu_4-O_2napy)_4Cl]^-$ (exp. en rosa, calc. en azul). Muestra disuelta en dmf.

