

UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA
FACULDADE DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA



**SÍNTESIS, DIVERSIDAD ESTRUCTURAL,
PROPIEDADES Y ACTIVIDAD CATALÍTICA DE
COMPLEJOS DE MANGANESO CON DIFERENTES
GRUPOS FUNCIONALES**

MARÍA DE LOS ÁNGELES VÁZQUEZ FERNÁNDEZ

JUNIO 2012

UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA
FACULTADE DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA



**SÍNTESIS, DIVERSIDAD ESTRUCTURAL,
PROPIEDADES Y ACTIVIDAD CATALÍTICA DE
COMPLEJOS DE MANGANESO CON DIFERENTES
GRUPOS FUNCIONALES**

**Memoria presentada por María de los
Ángeles Vázquez Fernández para obter ao
grao de doctora en Ciencias Químicas
pola USC, Junio 2012**



Departamento de Química Inorgánica

D. Maria Isabel Fernández García, Catedrática de Universidade e **D. Marcelino Maneiro Maneiro**, Profesor Titular de Universidade do Departamento de Química Inorgánica da Universidade de Santiago de Compostela

AUTORIZAN:

O traballo que se recolle na memoria titulada “**Síntesis, diversidad estructural, propiedades y actividad catalítica de complejos de manganeso con diferentes grupos funcionales**”, realizado baixo a nosa dirección por **Dna. María de los Ángeles Vázquez Fernández** no Departamento de Química Inorgánica da USC, para a súa presentación como Tese de Doutoramento para a obtención do grao de doutora en Ciencias Químicas por parte da interesada.

Lugo, a 26 de Junio de 2012.

Asdo.: M. Isabel Fernández García

Asdo.: Marcelino Maneiro Maneiro

Asdo. María de los Ángeles Vázquez Fernández

Índice

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. MARCO DE LA INVESTIGACIÓN	1
1.2. QUÍMICA DE COORDINACIÓN DEL MANGANESO	3
1.3. LIGANDOS	6
1.3.1. BASES DE SCHIFF	6
1.3.2. IÓN TIOCIANATO O ISOTIOCIANATO	8
1.3.3. IÓN NITRATO	9
1.3.4. IÓN DICIANAMIDA	10
1.4. QUÍMICA BIOINORGÁNICA	11
1.4.1. GENERALIDADES	11
1.4.2. QUÍMICA BIOINORGÁNICA DEL MANGANESO	12
1.5. CATALASAS	17
1.6. PEROXIDASAS	23
1.6.1. ENZIMA PEROXIDASA	23
1.6.2. PROCESO DE BLANQUEO DE LA PULPA DE MADERA	24
1.6.3. CATALIZADORES PARA EL BLANQUEO DE LA PASTA DE PAPEL	28
1.7. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	31
1.7.1. ELECCIÓN DE LOS LIGANDOS BASES DE SCHIFF	32
1.7.2. ELECCIÓN DE LOS LIGANDOS AMIDOAMIDO	34
1.7.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANDOS	35
1.7.4. SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS DE MANGANESO	35
1.7.5. ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS	35
1.7.6. APLICACIÓN DE LOS COMPLEJOS	35
2. MATERIAL Y TÉCNICAS	37
2.1. DISOLVENTES Y REACTIVOS EMPLEADOS	37
2.1.1. DISOLVENTES EMPLEADOS	37
2.1.2. REACTIVOS EMPLEADOS	38
2.2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.	39
2.2.1. ANÁLISIS ELEMENTAL	39
2.2.2. DETERMINACIÓN DE LOS PUNTOS DE FUSIÓN	40
2.2.3. MEDIDAS ESPECTROFOTOMÉTRICAS EN EL INFRARROJO	40
2.2.4. ESPECTROMETRÍA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	40
2.2.5. ESPECTROMETRÍA DE MASAS	40
2.2.6. ESPECTROMETRÍA ULTRAVIOLETAVISIBLE	41
2.2.7. MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA	41
2.2.8. RESONANCIA DE ESPÍN ELECTRÓNICO (RSE/EPR)	41
2.2.9. MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD	42
2.2.10. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	42

3. BASES DE SCHIFF	43
3.1. SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS	43
3.1.1. SÍNTESIS DE BASES DE SCHIFF DERIVADAS DE 3-METOXI-2-HIDROXIBENZALDEHÍDO	44
3.1.2. SÍNTESIS DE BASES DE SCHIFF DERIVADAS DE 3-ETOXI-2-HIDROXIBENZALDEHÍDO	45
3.2. CARACTERIZACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	46
3.2.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANDOS	46
3.2.2. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS	47
3.2.3. ESTUDIO DE LOS LIGANDOS EN ESTADO SÓLIDO	47
3.2.4. ESTUDIO DE LOS LIGANDOS EN DISOLUCIÓN	50
3.2.5. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	58
4. COMPLEJOS DE Mn(III) CON IÓN DCA	87
4.1. SÍNTESIS DEL COMPLEJO MnL ¹ (DCA)	87
4.2. SÍNTESIS DEL COMPLEJO MnL ² (DCA)	89
4.3. CARACTERIZACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	90
4.3.1. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS	90
4.3.2. ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS EN ESTADO SÓLIDO	91
4.3.3. ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS EN DISOLUCIÓN	94
4.3.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	101
5. COMPLEJOS DE Mn(III) CON SCN ⁻	115
5.1. SÍNTESIS DEL COMPLEJO MnL ¹ (NCS)	115
5.2. SÍNTESIS DEL COMPLEJO MnL ² (NCS)	117
5.3. CARACTERIZACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	118
5.3.1. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS.	118
5.3.2. ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS EN ESTADO SÓLIDO.	118
5.3.3. ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS EN DISOLUCIÓN	123
5.3.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	129
6. COMPLEJOS DE Mn(III) CON IÓN NO ₃ ⁻	167
6.1. Supramolecular Networks of Mn(III)-Schiff base complexes assembled by nitrate counterions: X-ray crystal structures of 1D chains and 2D Networks, <i>Polyhedron</i> , 31 , 379-385 (2012)	168
6.2. Influence of the geometry around the manganese ion on the peroxidase and catalase activities of Mn(III)-Schiff base complexes, <i>J. Inorg. Biochem.</i> , 106 , pp. 1538-1547 (2011).	175
6.3. Self-assembled biomimetic catalysts: Studies of the catalase and peroxidase activities of Mn(III)-Schiff base complexes, <i>J. Coord. Chem.</i> , 64 , pp. 3843-3858 (2011).	185
7. COMPLEJOS Mn(III) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO Y CONTRAIONES METÁLICOS	201
7.1. SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS AMIDO-AMIDO	201
7.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANDOS AMIDO-AMIDO	203
7.2.2. ESTUDIO DE LOS LIGANDOS EN ESTADO SÓLIDO	203
7.2.3. ESTUDIO DE LOS LIGANDOS EN DISOLUCIÓN	205
7.2.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	209

7.3. SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS	216
7.3.1. SÍNTESIS QUÍMICA A PARTIR DE ACETATO DE MANGANESO(II) TETRAHIDRATADO.	216
7.3.2. SÍNTESIS QUÍMICA A PARTIR DE ACETATO DE MANGANESO(III) DIHIDRATADO.	218
7.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS	219
7.4.1. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS	219
7.4.2. ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS EN ESTADO SÓLIDO.	220
7.4.3. ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS EN DISOLUCIÓN	222
7.4.4. ESTUDIO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X	225
7.4.5. ESTUDIO DEL ESPACIO INTERMOLECULAR DE LOS COMPLEJOS PREPARADOS	245
8. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA	249
8.1. ACTIVIDAD PEROXIDASA	249
8.1.1. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD PEROXIDASA POR EL PROCEDIMIENTO ESTÁNDAR.	249
8.1.2. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD PEROXIDASA EFECTUANDO VARIACIONES AL PROCEDIMIENTO ESTÁNDAR.	253
8.1.3. DISCUSIÓN DE LOS FACTORES ESTRUCTURALES QUE INFLUYEN EN LA ACTIVIDAD PEROXIDASA.	258
8.2. ACTIVIDAD CATALASA	262
8.2.1. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALASA MEDIANTE PROCEDIMIENTO BÁSICO	262
8.2.2. MODIFICACIONES DEL PROCEDIMIENTO BÁSICO	264
8.2.3. RELACIÓN ENTRE LA ESTRUCTURA DE LOS COMPLEJOS Y LA ACTIVIDAD CATALASA	267
9. CONCLUSIONES	273
10. BIBLIOGRAFÍA	277

Introducción **1**

1.1. MARCO DE LA INVESTIGACIÓN

El interés de la química de coordinación del manganeso en los últimos años está relacionado con el papel que realiza este metal en los sistemas biológicos.¹⁻⁶ Los complejos de manganeso son importantes tanto por su actividad redox en muchos procesos bioquímicos,⁷⁻⁹ como por la diversidad de sus propiedades magnéticas.¹⁰⁻¹³

Los complejos de manganeso con bases de Schiff son uno de los sistemas sintéticos más versátiles e interesantes, debido a que este tipo de ligandos presentan propiedades biométricas adecuadas que pueden imitar las características estructurales del centro activo de algunas enzimas.¹⁴⁻¹⁶

El grupo de investigación en el que se encuadra esta tesis ha publicado un número importante de trabajos sobre la química de coordinación de los complejos de manganeso con bases de Schiff, abarcando también en muchos de ellos una orientación bioinorgánica. De hecho, se han descrito caracterizaciones estructurales de este tipo de sistemas desde principios de los años noventa del siglo XX,¹⁷⁻²⁵ investigación que, desde el punto de vista estructural ha continuado en el último decenio.²⁶⁻³⁴ Otras publicaciones del grupo de investigación se centraron en el estudio detallado de las propiedades redox y magnéticas de estos sistemas,³⁵⁻³⁶ pero, en relación con la presente tesis doctoral, son de particular interés aquellos trabajos del grupo donde los complejos de manganeso con bases de Schiff se ensayan como modelos del complejo oxidante del agua del Fotosistema II,³⁷⁻⁴¹ o de la enzima peroxidasa.⁴²⁻⁴⁵

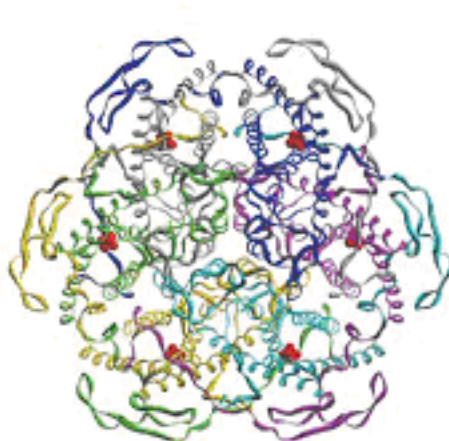


Fig. 1.1 Diagrama de cintas de la estructura de la catalasa hexamérica de dimanganeso de la *Lactobacillus plantarum* (los grupos dimanganesos están señalados en rojo)

Esta tesis doctoral supone una continuación del estudio estructural en este tipo de sistemas, utilizando dos series homogéneas de ligandos bases de Schiff y también ligandos amido e introduciendo nuevos contraiones poco estudiados, aniones como la dicianamida, el ión nitrato o el ión isotiocianato, pero también cationes como potasio, rubidio, cesio, calcio o bario. Sin embargo, el enfoque de la investigación se centra en la capacidad de estos nuevos sistemas como modelos biomiméticos de las enzimas catalasa y peroxidasa.

En este capítulo introductorio se exponen los conceptos básicos de la química de coordinación del manganeso, de los ligandos bases de Schiff y ligandos amido, de la química bioinorgánica para posteriormente presentar el estado del arte en la investigación en modelos bioinorgánicos de las enzimas catalasa y peroxidasa.

1.2. QUÍMICA DE COORDINACIÓN DEL MANGANESO

El manganeso es un elemento con una abundancia relativamente alta en la corteza terrestre (0.085 %) y se encuentra principalmente en forma de óxidos, hidróxidos y carbonatos.⁴⁶

Quizás la particularidad más reseñable del elemento sea a su amplia variedad de estados de oxidación formales, aunque usualmente limita su aparición entre Mn²⁺ y Mn⁷⁺. Y, entre estos, los iones +2, +3 e +4 son los más usados por los sistemas biológicos ya que los de estado de oxidación más elevados son altamente oxidantes e inestabilizan los ligandos orgánicos.

El manganeso en los estados de oxidación elevados actúa como un fuerte ácido de Lewis, por lo que prefiere como ligandos dadores bases fuertes, tales como hidróxidos u óxidos, del tipo de los alcóxidos, fenóxidos y carboxilatos presentes en las cadenas proteicas. Pero también acepta otros dadores no tan fuertes, particularmente en estados de oxidación inferiores, tal es el caso del nitrógeno o del azufre.⁴⁷

La capacidad dadora de los ligandos afecta directamente a la electropositividad del centro metálico; de esta forma, el comportamiento más oxidante o más reductor del ión metálico depende en buena medida de la naturaleza de estos ligandos. En esta línea, dadores duros tales como óxidos, alcóxidos o fenóxidos pueden moderar el potencial oxidante fuerte usual del Mn(IV).⁴⁸

Mientras que el Mn(IV) actúa normalmente como oxidante fuerte, el ión Mn(III) puede comportarse como oxidante o bien como reductor debido a su configuración electrónica d^4 , lo que supone que en un entorno octaédrico (y con espín alto) se sitúa un electrón en un orbital antienlazante e_g , por lo que la pérdida de este electrón genera la configuración d^3 , maximizando la energía de estabilización de campo ligando; pero la ganancia de un electrón desde la configuración d^4 crea la semicapa llena de configuración d^5 , maximizando la energía de intercambio electrónico.

De todas formas, cabe señalar que, en medio ácido, el comportamiento natural del Mn³⁺_{aq} es el de actuar como un oxidante:



En medio básico, sin embargo, el comportamiento es distinto, con la posibilidad de formación de óxidos e oxo-hidroxo-derivados de Mn(III-IV).

El caso del Mn(II), con configuración d^5 es lo contrario, la pérdida de un electrón lleva pareja la bajada de esta energía de intercambio electrónico, por lo que no se ve favorecida; pero aún es peor oxidante ya que la ganancia de un

sexto electrón también provoca la misma reacción y además se ve agravada por la necesidad de energía adicional de emparejamiento electrónico.

Los complejos formados por el metal en estos estados de oxidación generalmente son de alto espín y sitúan cinco o seis ligandos en su primera esfera de coordinación, dando geometrías octaédricas o pirámides cuadradas.

Para el Mn(II) se han encontrado también complejos tetraédricos, pero son escasos.⁴⁹ El Mn(II) de alto espín tiene cinco electrones *d* desapareados ocupando cada uno de los orbitales *d*. La energía de estabilización campo ligando es por lo tanto nula, y el ión no tiene en consecuencia preferencias geométricas según el punto de vista electrónico, por lo que sólo debe atender a minimizar las repulsiones entre los ligandos.⁵⁰

Sin embargo, en el caso del Mn(III) de alto espín y con cuatro electrones *d*, una disposición estrictamente octaédrica conduce a una energía de estabilización de campo ligando de $-6 Dq$, y un electrón situado en los orbitales antienlazantes e_g doblemente degenerados. Esta situación implica una distorsión de Jahn-Teller de primer orden. La distorsión más usual es una elongación tetragonal a través de los ejes que provoca la pérdida de la degeneración del par e_g , lo que minimiza el conjunto de energía potencial del sistema. El extremo de esta distorsión ocurre en las estructuras piramidales cuadradas para los metales pentacoordinados.⁵¹⁻⁴⁰

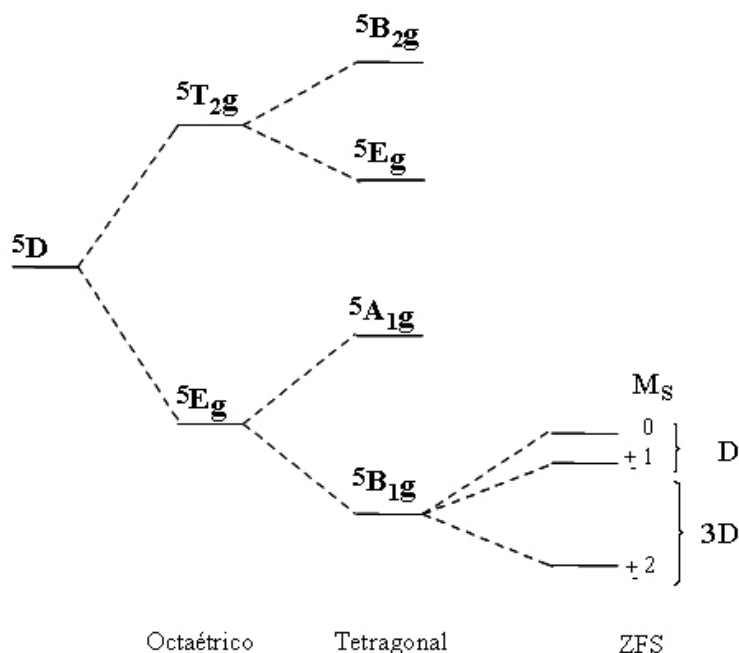


Fig. 1.2

El Mn(III) es un sistema d^4 con un espín electrónico $S = 2$ y donde se produce el denominado desdoblamiento a campo nulo o campo cero (ZFS en sus siglas en inglés: zero field splitting). Este fenómeno, cuantificado por el parámetro D , es la diferencia de energía que separa, sin campo magnético aplicado y dentro de un mismo número cuántico de espín S , a los estados de diferente proyección sobre el eje z , S_z .⁵² La esencia del ZFS se sustenta en la interacción débil entre los espines a través del acoplamiento de espín-órbita. El ZFS aparece como una pequeña diferencia de energía de unos pocos cm^{-1} entre los niveles de energía más baja (**Figura 1.2**). En magnetismo, el ZFS aparece visible cuando la población de los niveles de energía es considerablemente diferentes y, en consecuencia, se puede detectar conforme se baja la temperatura de tal forma que kT es menor que la diferencia de energía $2D$.

El factor anisotrópico g es muy pequeño en el caso de los compuestos de Mn(III) y difícil de detectar únicamente a través de los datos de susceptibilidad magnética (la técnica de EPR es muy útil a este respecto). El rango medio de valores g está entre 1,95 y 2,09. Los valores de D son, también, bastante pequeños y pueden variar entre $-3,8$ y $+3,1 \text{ cm}^{-1}$ para las especies mononucleares.⁵³⁻⁵⁵

En el caso del Mn(IV), sistema d^3 , no hay posibilidad del efecto Jahn-Teller al no poseer electrones en orbitales antienlazantes, de hecho, el metal goza en este estado de oxidación de la mayor energía de estabilización de campo ligando en una simetría estrictamente octaédrica: $-12 Dq$, por eso el Mn(IV) muestra una mayor preferencia por el octaedro que el Mn(II) ou Mn(III).⁵⁶

Debido a las diferentes preferencias de coordinación en los diferentes estados de oxidación formal del manganeso, los procesos redox que sufren sus complejos suelen implicar reagrupamientos importantes de la primera esfera de coordinación. Este efecto se manifiesta en los estudios electroquímicos de pequeños complejos donde las transformaciones entre los estados de oxidación $+2$, $+3$ e $+4$ se muestran normalmente cuasireversibles o irreversibles.⁵⁷

Los momentos magnéticos de los iones manganeso en sus complejos mononucleares casi siempre conservan imperturbables sus valores de espín solos, ya que el acoplamiento de espín orbital en el metal es pequeño. Sin embargo, muchas enzimas de manganeso contienen centros multinucleares donde los iones interactúan magnéticamente. El comportamiento magnético de estos sistemas es mucho más complejo, ya que el momento magnético del cluster, a cualquier temperatura, depende del alcance de las interacciones entre los centros metálicos individuales. La magnitud de esta interacción se determina ajustando la susceptibilidad magnética a temperatura variable a la ecuación de Van Vleck.⁵⁸ Los valores obtenidos son generalmente presentados como J o $2J$ en unidades de cm^{-1} . Los valores de J negativos se usan por convención para indicar acoplamiento antiferromagnético (el emparejamiento de espín del cluster

conduce a un menor magnetismo) y los valores positivos denotan una interacción ferromagnética. El tipo de acoplamiento depende de muchos factores, entre los que se encuentran: el modo de intercambio, los estados de espín de los iones y las configuraciones orbitales. Por lo general, los complejos de manganeso biológicamente relevantes muestran un acoplamiento antiferromagnético entre débil y moderado con valores de J en un rango de -1 a -400 cm^{-1} , lo que provoca paramagnetismo residual a temperatura ambiente. De cualquier manera, el grado de intercambio magnético en los clusters multinucleares de manganeso que poseen relevancia biológica es relativamente pequeño debido a la naturaleza predominantemente iónica del enlace. Cuando son distintos estados de oxidación los presentes en estos clusters, los iones individuales conservan algunas de sus estructuras características y propiedades de coordinación. Robin y Day⁵⁹ clasificaron los clusters de valencias mixtas en tres clases:

-Clase I, los compuestos de valencia mixta son sistemas con la valencia completamente localizada, donde cada ion individual retiene sus distancias de enlace características y sus propiedades químicas distintas; este comportamiento no es el habitual en el manganeso, aunque algunos clusters con puentes acetato se aproximan.⁶⁰

-Clase II, en la que los clusters tienen centros que son cristalográficamente distintos pero muestran significantes similitudes en las propiedades de los iones. Esta es la situación más común en los clusters de manganeso biológicamente relevantes.¹²

-Clase III, las especies de valencia mixta llegan al extremo de la completa deslocalización electrónica entre los centros metálicos. Esta situación no se presenta en los complejos de manganeso conocidos de relevancia biológica.

1.3. LIGANDOS

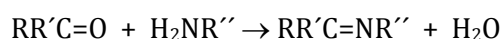
En este apartado se describirán algunas generalidades únicamente de aquellos ligandos que posteriormente se utilizarán en el desarrollo de la tesis doctoral.

1.3.1. BASES DE SCHIFF

Las bases de Schiff son compuestos que contienen el grupo azometina – C=N- originado por la condensación de un grupo carbonílico (aldehído o cetona) con una amina primaria, o directamente con amoníaco. En química de coordinación el nombre más habitual para este tipo de compuestos es el de bases de Schiff, pues fue Schiff el primero en utilizar estos compuestos⁶¹ como ligandos con átomo N como dador; también suelen denominarse habitualmente iminas, y al grupo azometina, imino.

Los compuestos preparados con amoníaco son muy inestables, dado que se pueden hidrolizar rápido incluso con agua generada por la propia reacción de condensación; así las bases de Schiff más habituales son las derivadas de aminas primarias.

Las aminas primarias reaccionan con compuestos carbonílicos para formar aductos que pueden aislarse hidratados o anhidros. La reacción se puede expresar de forma general como:



Cuando los R son aromáticos las iminas formadas son más estables que las derivadas de R alifáticos. Si se retira el agua del medio de reacción, el proceso va sin mayores problemas.

Estas reacciones están generalmente catalizadas por medio ligeramente ácido, pero si el pH disminuye mucho la velocidad de reacción también disminuye al protonarse la base nitrogenada por el ácido, de forma que, en esas condiciones, la concentración de nucleófilo formado es inversamente proporcional a la concentración de ácido. En algunos casos la reacción está lo bastante favorecida como para realizarse sin catálisis ácida.

El mecanismo de la reacción⁶² es el típico para una condensación imínica, donde la etapa de eliminación del agua del hemiaminal protonado es el paso limitante de la velocidad de reacción.

Las bases de Schiff derivadas de compuestos carbonílicos aromáticos pueden dar un comportamiento marcadamente diferente dependiendo de la naturaleza y posición de los sustituyentes, así la presencia de un grupo metoxi en posición orto en el anillo, tiende a originar que el aducto tenga un pK_a mucho mayor que el de la amina de partida.

Dado que aldehídos, cetonas y aminas de partida pueden contener otros átomos potencialmente dadores sobre ellos mismos, o en sus sustituyentes, al condensar para formar las bases de Schiff, originan ligandos de extraordinaria versatilidad.

Estas características de versatilidad, unidas al interés que presentan por su participación en compuestos de importante actividad biológica, como las porfirinas, así como su participación en la forma de intermediatos en muchos procesos biológicos en los que están involucrados aminoácidos y cetoácidos, convirtieron a los complejos derivados de las bases de Schiff en uno de los tipos de compuestos de coordinación más estudiados, especialmente con metales de transición, pero también con lantánidos y actínidos.⁶³

Las propias bases de Schiff son también estudiadas en aspectos teóricos y estructurales⁶⁴, por las posibles consecuencias que pueden generar, por ejemplo, en la fotoquímica y fotobiología⁶⁵.

Entre las bases de Schiff que dan complejos de coordinación con propiedades catalíticas muy interesantes,⁶⁶⁻⁶⁷ cabe destacar las representadas en la Figura 1.3: N, N'-bis (salicilaldehído)-1,2-diiminoetano (conocida de manera abreviada como *salen*) y N, N'-bis (salicilaldehído)-1,3-diiminopropano (*salpn*), ambas dan lugar a dos familias de ligandos bases de Schiff como resultado de la inclusión de diferentes sustituyentes.

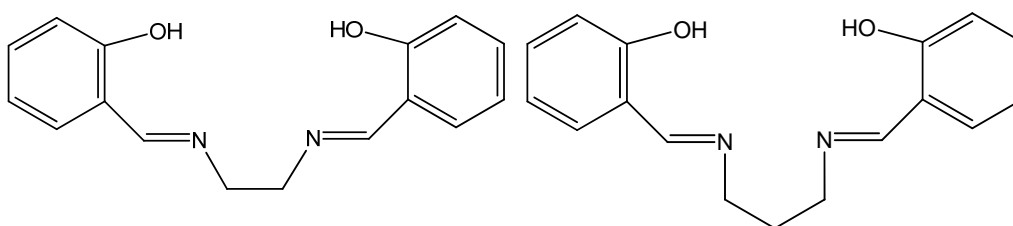


Fig. 1.3 Estructura de las bases de Schiff tipo *salen* (izquierda) y tipo *salpn* (derecha)

1.3.2. IÓN TIOCIANATO O ISOTIOCIANATO

Existen compuestos con propiedades tan semejantes a las de los halógenos que reciben el nombre de pseudohalógenos. El anión que formalmente se deriva de un pseudohalógeno se denomina ión pseudohalogenuro, como por ejemplo el ión cianuro CN^- .

Los pseudohalógenos son generalmente menos electronegativos que los halógenos más ligeros y algunos pseudohalogenuros tienen propiedades dadoras más versátiles; como por ejemplo, el ión tiocianato, SCN^- , que actúa como un ligando ambidentado con un centro básico blando, el átomo de S, y un sitio básico duro, el átomo de N (Esquema 1). Cuando el ión SCN^- se coordina a través del nitrógeno se denomina isotiocianato M-NCS, mientras que la coordinación a través del azufre genera el tiocianato M-SCN. Cuando el modo de coordinación no es conocido se mantiene el nombre de tiocianato pero se debe representar como M-CNS.



Esquema 1. Coordinación del ión tiocianato (izquierda) e isotiocianato (derecha)

La preferencia de cada modo de coordinación depende de la naturaleza del metal, aunque puede modularse por la presencia de otros ligandos o por el estado físico del compuesto.⁶⁸ El SCN^- es un buen ligando y los numerosos complejos de tiocianato que pueden tener enlaces S (tiocianato) o N

(isotiocianato), en general son estequiométricamente análogos a los complejos de los halogenuros. Se trata de ligandos lineales que pueden originar cadenas.⁶⁹ La investigación en la química de coordinación con estos ligandos se puede considerar extensa,⁷⁰ aunque los ejemplos de complejos de manganeso(III) con bases de Schiff son escasos.⁷¹

1.3.3. IÓN NITRATO

El ión nitrato (NO_3^-) presenta características particulares cuando se usa como pieza estructural en la construcción de redes de complejos de coordinación. Normalmente, este ión muestra diferente comportamiento en estas redes comparado con sistemas análogos con otros contraiones como BF_4^- , PF_6^- , Cl^- o SCN^- . Esta diferencia se debe a la flexibilidad en las posibilidades de coordinación del anión nitrato.⁷²

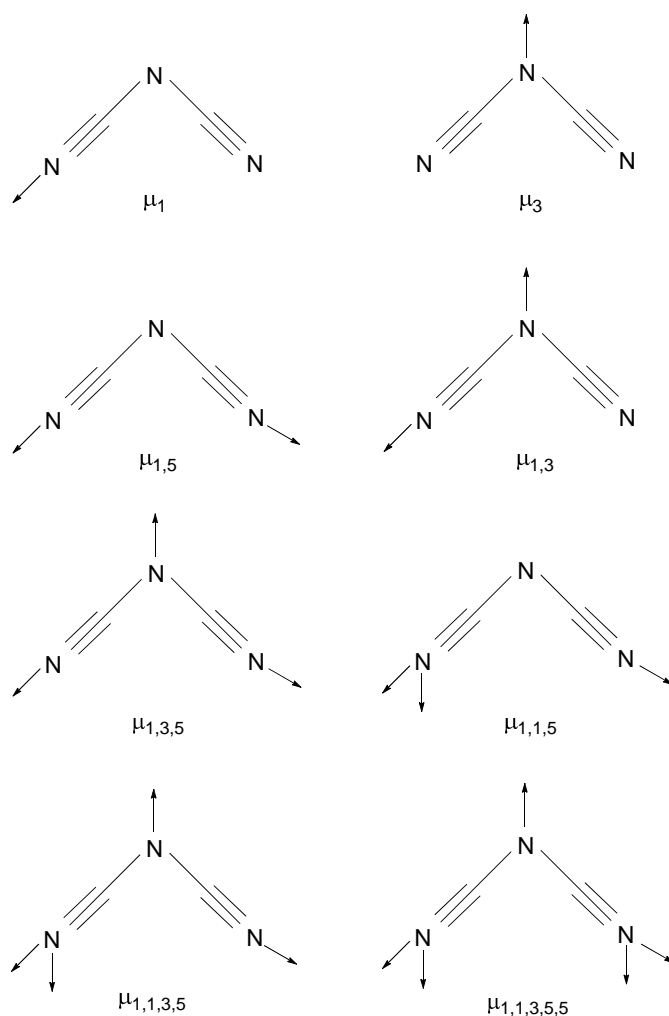
El ión nitrato no tiene que coordinarse forzosamente al centro metálico y este será el caso cuando entra en competición con otros ligandos con capacidad fuerte de coordinación. Cuando el ión nitrato se coordina lo puede hacer de diferentes formas en función de pequeñas variaciones en el entorno, podemos encontrar desde coordinación monodentada débil a fuerte coordinación bidentada.⁷³ También es posible que el nitrato actúa como ligando puente usando dos, o incluso tres, oxígenos dadores a los centros metálicos coordinados. La extensión de la interacción metal-nitrato es dependiente fundamentalmente de la naturaleza del centro metálico y de la capacidad coordinativa de los otros ligandos presentes en el medio.

Existen pocos ejemplos publicados de complejos de Mn(III) con bases de Schiff (o porfirina) con aniones nitrato. De aquellos encontrados en la literatura, algunos incorporan el ion a la primera esfera de coordinación;⁷⁴ el grupo nitrato también puede actuar como puente entre iones manganeso en complejos que también incorporan grupos carboxilato,⁷⁵ pero hay un número reducido de casos donde el nitrato actúa como contraión en este tipo de sistemas.⁷⁶⁻⁷⁷ En el grupo de investigación también se ha descrito previamente la adición de grupos nitrato a complejos heterodinucleares Mn(III)-Gd(III) con bases de Schiff, pero este anión se estabiliza uniéndose al gadolinio.³⁶

La habilidad de estos aniones para establecer enlaces de hidrógeno puede conducir a nuevas arquitecturas supramoleculares e también podría producir sistemas de interés en el reconocimiento selectivo entre aniones y receptores.⁷⁸⁻⁷⁹

1.3.4. IÓN DICIANAMIDA

La dicianamida (dca), $(\text{N}(\text{CN})_2)^-$, es un ligando polidentado plano que presenta una amplia variabilidad en sus posibles modos de coordinación.⁸⁰ Al nitrógeno amida de la dca se le asigna la posición 3, de forma que una notación μ_3 -dca indica una coordinación monodentada de la dca a través del nitrógeno amida y no un anión dca tridentado. Cuando un átomo de nitrógeno en particular se coordina a más de un ión metálico, el número que representa a ese átomo se repite las veces que sea necesario. Los modos de coordinación de la dicianamida se recogen en el **Esquema 2**.



Esquema 2. Posibles modos de coordinación de la dicianamida

La dicianamida es un seudoalógeno más voluminoso que el tiocianato que puede originar cadenas en zigzag⁸¹ o estructuras planas.⁸² El ion dca se ha mostrado muy versátil y se coordina⁸³⁻⁸⁴ formando puentes μ_{1-5} dca y originando estructuras supramoleculares que exhiben comportamientos magnéticos que incluyen tanto el ferromagnetismo como el antiferromagnetismo.

Recientemente se han descrito numerosas series de complejos con redes multidimensionales formulados como $[\text{Mn}(\text{dca})_2(\text{L})]_n$, siendo L un coligando como la piridina,⁸⁵ bipyridina,⁸⁶ 1-10-fenantrolina⁸⁷ o imidazol.⁸⁸

La introducción del ligando dca en los sistemas Mn^{III} -Bases de Schiff se plantea como una estrategia sintética válida para obtener una nueva familia de complejos con diferentes modos de coordinación y características interesantes. Sin embargo, son escasos los ejemplos en la literatura de complejos de $\text{Mn}(\text{III})$ con bases de Schiff que incluyan dicianamida.⁸⁹

1.4. QUÍMICA BIOINORGÁNICA

1.4.1. GENERALIDADES

La Química Bioinorgánica puede ser definida como “la ciencia que trata el estudio de la reactividad química de los elementos y compuestos inorgánicos en los sistemas biológicos”.⁹⁰

Aunque la biología se asocia tradicionalmente con la química orgánica, al menos 20 elementos inorgánicos tienen un papel fundamental en los procesos biológicos. El hecho de que en los seres vivos predominen básicamente los elementos carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno, que son los elementos “clásicos” de la química orgánica, creó la idea errónea de que sólo los compuestos orgánicos eran esenciales para los seres vivos y que los elementos o los compuestos inorgánicos no tenían un papel relevante en los procesos vitales.

Sólo a partir de los años 80 del siglo XX se han desarrollado las técnicas y metodologías adecuadas para detectar la presencia de estos elementos inorgánicos en los organismos así como para estudiar sus funciones biológicas, debido a que la mayoría de estos elementos inorgánicos con importancia biológica se presentan en cantidades muy pequeñas en los seres vivos (trazas, microtrazas y ultramicrotrazas).⁹¹

La química bioinorgánica ha desarrollado modelos, teorías y métodos de trabajo suficientemente generales y precisos para ser aplicados con éxito en el estudio de los sistemas biológicos. Así, en el estudio de ciertas biomoléculas que podríamos denominar *biometálicas*, los bioquímicos recurren frecuentemente al uso de los métodos de la físico-química inorgánica.

Los sistemas vivientes son invariablemente complejos y difíciles de estudiar por el mismo procedimiento por el que los químicos estudian e interpretan los sistemas químicos más simples. Por ello es un deseo constante el encontrar un sistema sencillo que "sirva como modelo" de las características esenciales del natural, pero que se preste a un estudio más apropiado. Muchos químicos inorgánicos han orientado sus investigaciones en los seres vivos mediante el uso de modelos más simples cuyo objetivo es obtener una idea más clara del funcionamiento de especies similares, pero más complejas, existentes en la naturaleza. De hecho, en la actualidad muchos procesos biológicos pueden describirse claramente en términos moleculares.

De todas formas, el problema con los modelos radica en conocer correctamente hasta donde pueden ser fiables como réplica del comportamiento verdadero del sistema real. Ningún modelo puede dar más que una visión parcial del comportamiento de un sistema real, y hay que ser conscientes que algunas de las propiedades del modelo pueden no relacionarse completamente con el comportamiento del natural.

1.4.2. QUÍMICA BIOINORGÁNICA DEL MANGANESO

En el caso de la bioinorgánica del manganeso, la implicación esencial de este metal en la oxidación fotosintética del agua fue observada por Pirson en 1937 al comprobar la pérdida de la capacidad para producir O_2 por las plantas y algas privadas de este metal en su medio de crecimiento.⁹² Solamente con una adición de manganeso a este medio se regeneraba el proceso de oxidación del agua en 30 minutos.

Las enzimas que contienen manganeso son adecuados para catalizar una amplia variedad de procesos biológicos e industriales. Presenta un doble valor funcional: como ácido de Lewis en Mn(II), catalizando reacciones hidrolíticas, y como catalizador redox en estados de oxidación más elevado.

De esta forma lo encontramos en la enolasa (que cataliza la deshidratación reversible del 2-fosfo-D-glicerato para formar fosfoenolpiruvato),⁹³ o la ribonucleótido reductasa (activa en la conversión de los ribonucleótidos a desoxiribonucleótidos).⁹⁴ La lista de enzimas que contienen manganeso en su centro activo es extensa.⁹⁵ A continuación se exponen, de forma resumida, algunas características estructurales y de funcionalidad de las enzimas concavalina A, la piruvato carboxilasa, la superóxido dismutasa, la arginasa y el complejo oxidante del agua, ya citado anteriormente, con la finalidad de ilustrar la importancia de la química bioinorgánica del manganeso así como sus vías de actuación. Las enzimas catalasa y peroxidasa recibirán un capítulo específico en esta memoria (apartados 1.5 y 1.6) donde se tratarán con mayor grado de profundidad.

1.4.2.1. Concavalina A. La Concavalina A es una metaloproteína que contiene manganeso, sin funciones enzimáticas conocidas, que enlaza glúcidos de forma específica y reversible. Pertenece a una familia de proteínas denominada lectinas, proteínas generalmente de origen vegetal, aunque ha sido aislada posteriormente en células de mamíferos.

La proteína está formada por cuatro subunidades idénticas, de unos 25 kDa cada una, que contienen un ión Mn(II) y un ión Ca(II) por subunidad ubicados en las proximidades de la superficie proteica. Los dos átomos metálicos están unidos por dos grupos carboxilato puente provenientes de residuos Asp.

La esfera de coordinación del Mn(II) es aproximadamente octaédrica y en ella participan, además de los oxígenos de los carboxilatos puente, un nitrógeno histidínico (His-24), un oxígeno de un glutamato monodentado (Glu-8) y los dos oxígenos de dos moléculas de agua (**Figura 1.4**).

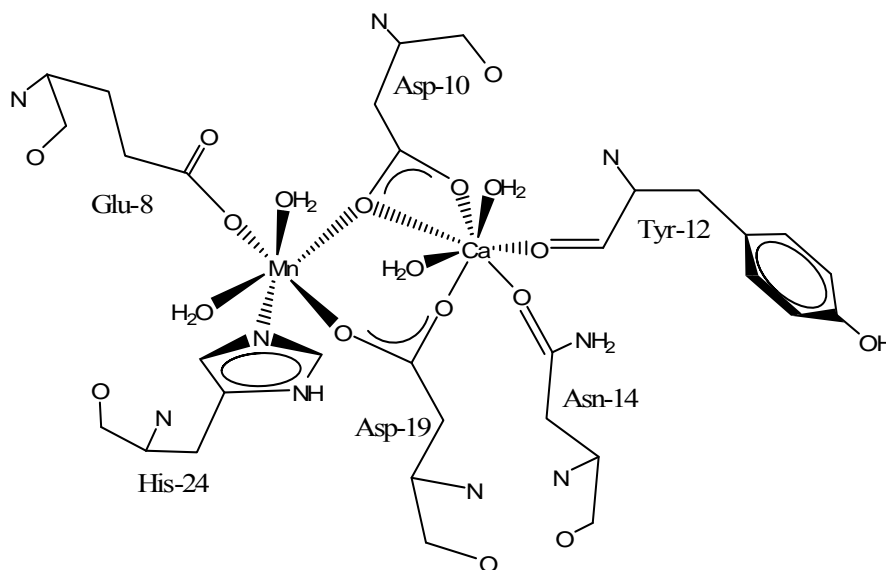
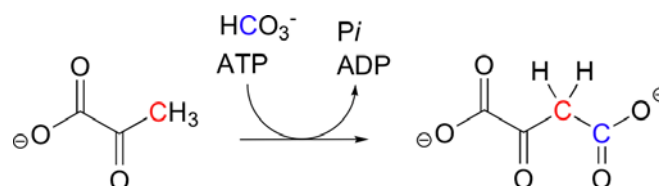


Fig. 1.4 Coordinación de los centros metálicos de la Concavalina A

1.4.2.2. Piruvato Carboxilasa. La piruvato carboxilasa es una metaloenzima de manganeso donde el metal tiene tan sólo funciones estructurales, cataliza la carboxilación enzimática del piruvato en oxalacetato:



Esta reacción suministra el oxalacetato necesario para la gluconeogénesis y para alimentar el ciclo de los ácidos tricarboxílicos, ya que algunos intermediarios del mismo se emplean como precursores en la síntesis de ácidos grasos, aminoácidos y neurotransmisores.

La función del manganeso es posiblemente tan sólo el mantenimiento de la estructura del centro activo. De hecho puede ser sustituido por Mg(II) con sólo una pequeña disminución de la actividad enzimática.

1.4.2.3. Superóxido dismutasa. La importancia de la Mn-SOD deriva en su capacidad para inhibir o retrasar la apoptosis celular (muerte celular), así como sus efectos protectores ante el envejecimiento y la radiación UV.

Las superóxido dismutasas catalizan la desproporción del tóxico anión radical superóxido $O_2^{\bullet-}$ para originar oxígeno y peróxido de hidrógeno.⁹⁶ El peróxido de hidrógeno formado puede, a su vez, desproporcionarse para dar oxígeno y agua en reacciones catalizadas por catalasas o puede ser metabolizado por enzimas peroxidadas.

La proteína es un tetrámero, en donde el ión Mn(III), fuertemente ensamblado en la proteína, se coordina a tres nitrógenos histidínicos, un oxígeno de un Asp y un ligando agua. La esfera de coordinación presenta una disposición de bipirámide trigonal (**Figura 1.5**).

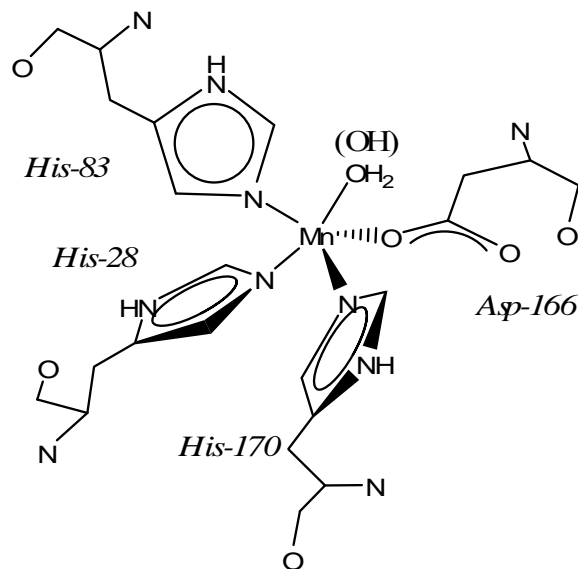
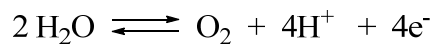


Fig. 1.5 Coordinación del centro metálico de la Mn-SOD

1.4.2.4. Complejo oxidante del agua. La fotosíntesis depende de una enzima de manganeso llamada complejo oxidante del agua (WOC) o complejo liberador de oxígeno (OEC).

El complejo de manganeso actúa como catalizador de la reacción de oxidación fotosintética del agua a oxígeno molecular.



La composición del OEC mantiene todavía alguna indecisión, pese a ello su estequiometría puede representarse por medio de la fórmula $\text{Mn}_4\text{O}_x\text{CaCl}_{1-2}(\text{HCO}_3)_x$.

Todos sus componentes, excepto posiblemente el hidrógenocarbonato, son necesarios para la rotura del agua. La disposición estructural plantea también dudas, pese a que se dispone de un estudio por difracción de rayos X de la cianobacteria *Synechococcus elongatus*. La baja resolución de este estudio impide establecer conclusiones definitivas, por lo que los modelos que se manejan se basan fundamentalmente en las espectroscopias EXAFS y EPR, teniendo todavía un elevado grado de incertidumbre.

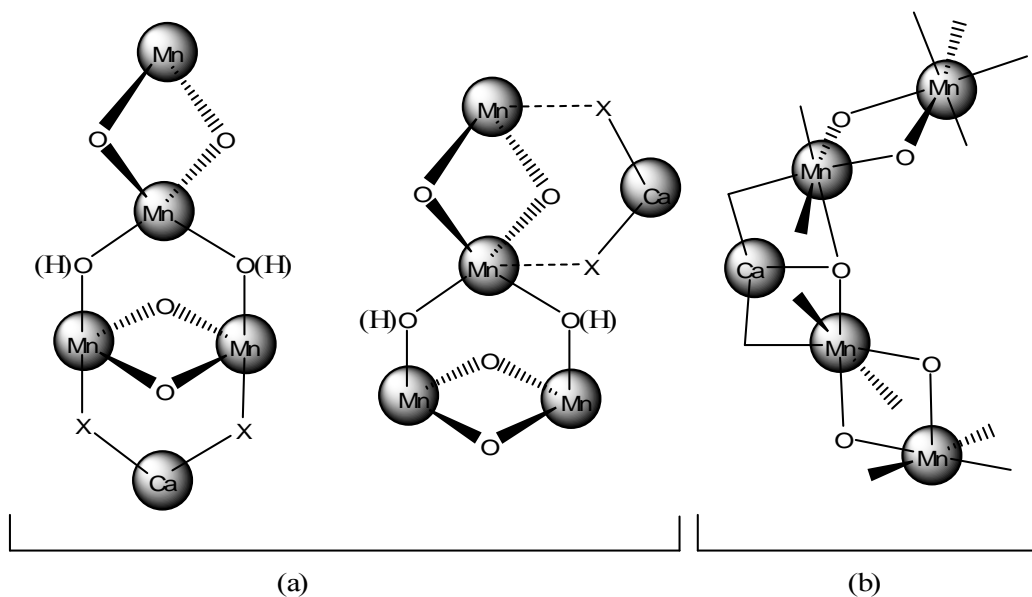


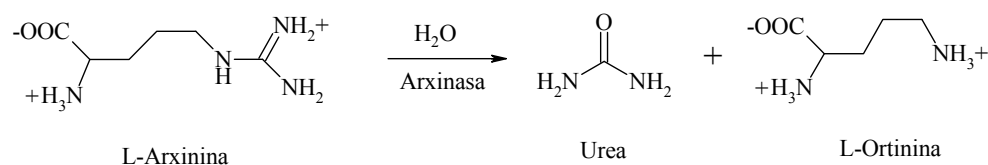
Fig. 1.6. Modelos estructurales del complejo liberador de oxígeno: (a) "Embudo" con dos posibles ubicaciones para el Ca y (b) "Dímero de dímeros"

Mediante la técnica EXAFS se ha obtenido información acerca de la primera esfera de coordinación del manganeso. Se puede observar la existencia de dos tipos de distancias Mn-Mn, una de 2,7 Å y otra más larga de 3,3 Å. Los

átomos de manganeso están unidos a átomos dadores de nitrógeno u oxígeno con distancias comprendidas entre 1,8 y 1,9 Å.

En la **Figura 1.6** se recogen dos de las estructuras que se consideran posibles sobre esta base experimental. La primera (a) asume para el cúmulo de manganeso una organización tipo “embudo”. La segunda (b), una de las posibles agrupaciones denominada “dímero de dímeros”, supone la presencia de dos centros dinucleares unidos por puentes μ -oxo. La distancia de 2,7 Å es consistente con una unión puente μ -oxo dobles, mientras que la otra de 3,3 Å también está en concordancia con una unión μ -oxo.

1.4.2.5. Arginasa. La L-arginina, uno de los 21 aminoácidos que las células utilizan para la biosíntesis de proteínas, también participa como precursor de otros procesos bioquímicos, tales como la comunicación intracelular (a través de la formación del NO) o la eliminación de los productos de excreción nitrogenados (a través del ciclo de la urea) en la biosíntesis de poliamidas como factores de crecimiento. La concentración de la arginina en muchos tejidos está controlada por el enzima arginasa. La arginasa la utiliza el hígado para transformar la L-arginina en urea y L-ortinina:



La urea es el metabolito principal para la eliminación del nitrógeno (como un producto de desecho neutro y no tóxico) del metabolismo aminoácido en los mamíferos. Por otra parte, la descarboxilación de la L-ortinina produce poliamidas tales como putrescina, espermita (en eucariotas) y espermidina (en procariotas).

La caracterización de la arginasa del hígado de rata nos da una proteína homotrimérica con una masa molecular de 35 kDa/subunidad. Cada subunidad posee un par de iones Mn(II) con espín acoplado, necesarios para la actividad enzimática.

Los datos disponibles sugieren una posible estructura (representada en la **Figura 1.7**) puentando los dos manganesos con un ligando μ -acuo y uno o dos μ -carboxilatos.⁹⁷

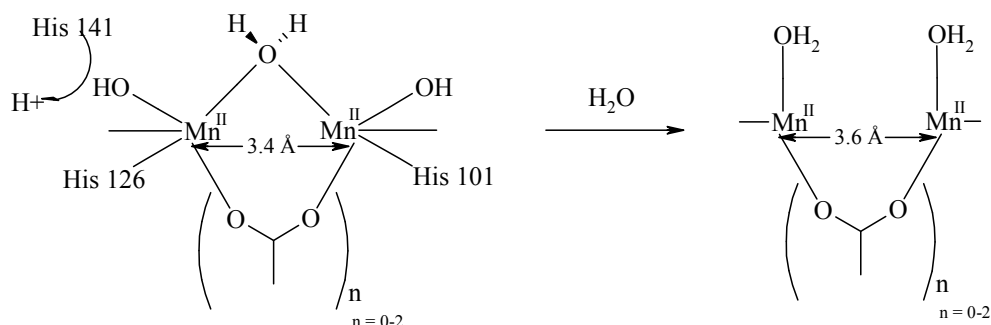


Fig. 1.7. Modificación de la estructura de arginina resultado de su actividad enzimática

En el mecanismo propuesto el hidróxido unido al metal actúa como nucleófilo y ataca al carbono guanidino de la L-arginina, formando un intermediato tetraédrico que genera urea y L-ortinina como productos estables.

1.5. CATALASAS

El peróxido de hidrógeno se produce en los organismos aeróbicos como resultado de la reducción parcial del dióxígeno. Debido a la toxicidad del H_2O_2 , estos organismos aeróbicos han desarrollado métodos para su descomposición. Muchos organismos utilizan una catalasa que contiene un grupo hemo de hierro para catalizar la desproporción del H_2O_2 a H_2O y O_2 . Una de las características de las catalasas con grupos hemo es que se inhiben con concentraciones bajas de azida y cianuro. De todas formas, era bien conocido desde los años 1960 que algunas catalasas son insensibles a la azida y al cianuro,⁹⁸ sugiriendo que posiblemente no eran enzimas de hierro, lo cual se confirmó en 1983, con el aislamiento y purificación de una catalasa de manganeso de la *Lactobacillus plantarum*.⁹⁹

Fueron posteriormente varias las catalasas que contenían manganeso que fueron sucesivamente purificadas y caracterizadas (por lo menos parcialmente), incluyendo las correspondientes a las enzimas *Thermus thermophilus* HB-8,¹⁰⁰ *Thermoleophilum album* NM,¹⁰¹ *Thermus* sp. YS,¹⁰² *Salmonella enterica*,¹⁰³ y *Pyrobaculum calidifontis* VA1.¹⁰⁴ A pesar de que las catalasas sin hierro fueron inicialmente denominadas “pseudocatalasas”, el nombre más adecuado es el de catalasas de manganeso (MnCat), ya que no hay nada “falso” en su actividad catalasa.

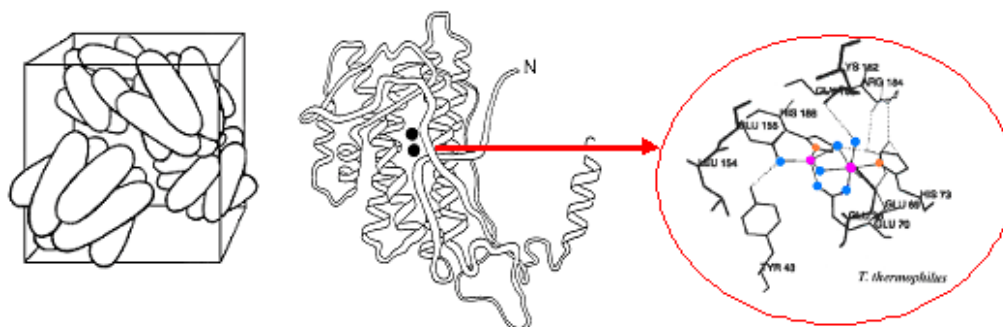


Fig. 1.8. Catalasa obtenida de la *Thermus thermophilus*, representación esquemática de: a) estructura cuaternaria del hexámero en el cristal, (b) una subunidad (los círculos negros representan los dos átomos de manganeso separados por 3,6 Å) y centro activo de los Mn(III)

En la **Figura 1.8** se muestra la catalasa obtenida de la *Thermus thermophilus*. La enzima aparece como un hexámero de seis subunidades equivalentes, cada una de ellas con una masa molecular de 35 kDa monómero, conteniendo también cada una un centro dinuclear de manganeso, con una separación de 3,6 Å entre los dos metales. El entorno de los átomos metálicos es octaédrico¹⁰⁵ con ligandos dadores de O y/o N,¹⁰⁶⁻¹⁰⁷ además de los restos aminoácido¹⁰⁸ ligados al manganeso (dos His (histidinas), dos Glu (Glutamatos) terminales y un Glu puente), hay dos oxígenos puente entre los dos centros metálicos (puentes μ -oxo y μ -carboxilato) y una molécula de agua sobre el manganeso que está unido al Glu terminal monodentado.

Las catalasas de manganeso representan una nueva clase de centros biológicos y suponen un marco válido para testar la capacidad de la química bioinorgánica para mimetizar una reacción biológica de importancia.¹⁰⁹ Las catalasas de manganeso se encuentran relativamente bien caracterizadas espectroscópicamente, e incluso en los últimos años fueron resueltas varias estructuras cristalinas de enzimas MnCat. Esto hace de las MnCat un objetivo bioinorgánico atractivo, ya que se puede estudiar tanto a habilidad de los compuestos modelo para mimetizar la reactividad como para reproducir los espectros y la estructura del centro activo de la enzima.¹¹⁰

La **Figura 1.9(a)** representa el centro activo de lo que se supone, es la forma oxidada [2Mn(III)] de la enzima de *L. plantarum*. En la forma reducida, la menor carga de los centros metálicos probablemente permita la protonación de esos puentes, pasando a ser un hidróxido y una molécula de agua,¹⁰⁸ como se ve en la **Figura 1.9(b)**.

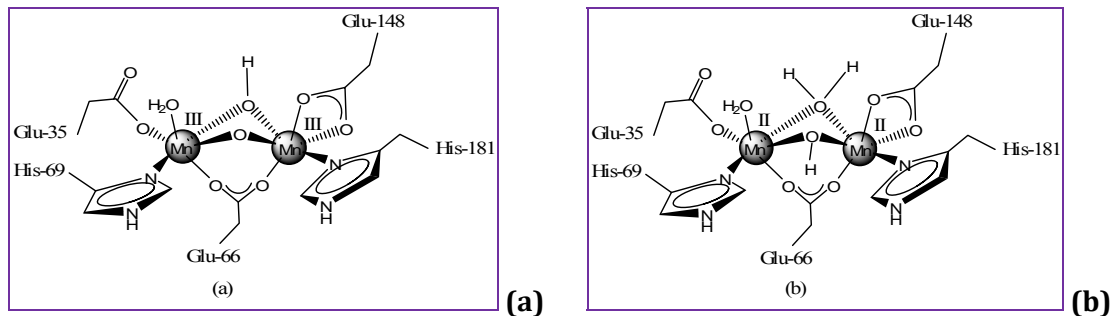


Fig. 1.9. Centro activo de la catalasa de Mn de *Lactobacillus plantarum*; (a) en su forma oxidada, (b) en su forma reducida

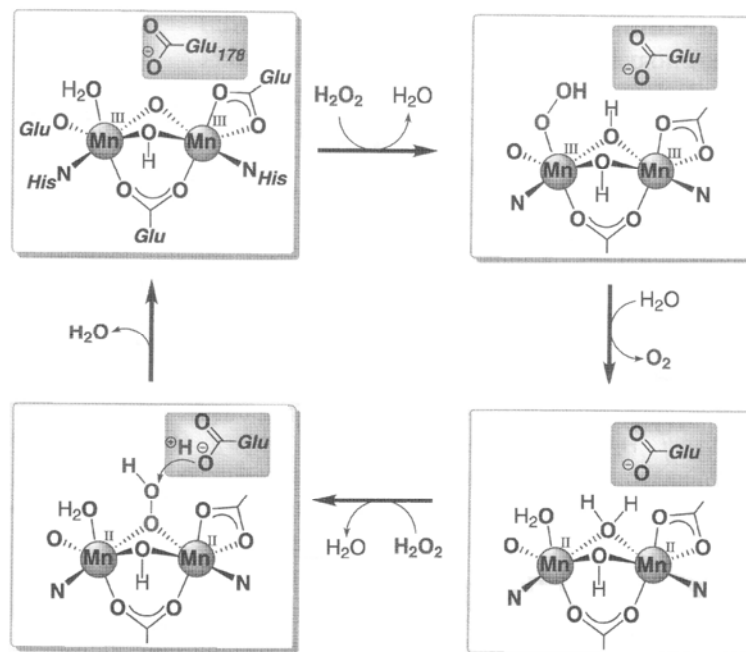
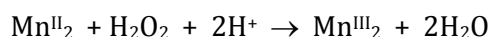


Fig. 1.10. Mecanismo propuesto para la desproporción de peróxido de hidrógeno por la Mn-catalasa

A pesar de que la reacción de desproporción del peróxido de hidrógeno es favorable termodinámicamente, para que la reacción se desarrolle rápido se requiere un catalizador de dos electrones. En el caso de las catalasas de hierro, esto se consigue mediante el ciclo entre los cationes porfirínicos de Fe^{III} y Fe^{IV}, lo que ocurre a una velocidad muy alta. En las catalasas de manganeso las constantes de velocidad son del orden de $2.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, aproximadamente un 1% de la correspondiente a las catalasas de hierro, pero aún muy rápida.¹¹¹

Con dos iones de manganeso, cada uno de ellos puede, por lo menos, en principio, operar entre Mn^{II} y Mn^{IV} , por lo que hay cinco estados de oxidación posibles para las MnCat. Una combinación de espectroscopias EPR, UV-Vis y de absorción de rayos X, muestran que las MnCat pueden existir en por lo menos cuatro de estas posibilidades: un estado reducido Mn^{II}_2 , un estado de valencia mixta $Mn^{II}Mn^{III}$, un estado oxidado Mn^{III}_2 y un estado superoxidado $Mn^{III}Mn^{IV}$.¹¹² De momento no hay evidencia de un estado Mn^{IV}_2 . Con los cuatro estados de oxidación conocidos, se pueden dar dos ciclos catalíticos de dos electrones diferentes. De todas formas, la adición de NH_2OH y H_2O_2 convierte a la enzima aislada, que contiene una mezcla de los cuatro estados de oxidación, en la forma superoxidada, con la pérdida completa de su actividad.¹¹³ La falta de reactividad de la enzima superoxidada elimina la posibilidad del ciclo catalítico $Mn^{II}Mn^{III} \rightarrow Mn^{III}Mn^{IV}$. Los estudios espectroscópicos mostraron como el H_2O_2 puede oxidar tanto a la enzima reducida (como a la oxidada) como al oxidado.¹¹⁴ Esto es consistente con el siguiente mecanismo (aunque tampoco rechaza completamente la posibilidad de un ciclo catalítico $Mn^{III}_2 \rightarrow Mn^{IV}_2$):



El primer modelo funcional que reproducía la actividad catalasa fue desarrollado por Dismukes et al. en 1987.¹¹⁵ Utilizando el ligando septadentado *N,N,N',N'*-tetrakis(2-metilenbenzamidazolil)-1,3-diaminopropan-2-ol unido a dos iones Mn^{II} consiguió un modelo capaz de desproporcionar catalíticamente peróxido de hidrógeno. El complejo no fue caracterizado estructuralmente por rayos X, pero distintos estudios indicaban que un anión cloruro se enlazaba a cada ion manganeso (**Figura 1.11**). Este complejo fue el primero en exhibir reactividad mejor de la estequiométrica con peróxido de hidrógeno, desproporcionando 200 mmol de peróxido por milimol de complejo. Los estudios cinéticos indicaron que durante la reacción con H_2O_2 el complejo ciclaba entre sus estados de oxidación Mn^{II}_2 y Mn^{III}_2 , de la misma manera que la reactividad observada para las catalasas de manganeso naturales.

Dismukes ha publicado posteriormente complejos análogos en los que los puentes cloruro fueron reemplazadas por grupos carboxilato (tanto monodentado como bidentado), generando iones Mn^{II} pentacoordinados.¹¹⁶⁻¹¹⁷ Estos complejos aumentan su solubilidad en comparación con el precursor con el puente cloruro e exhiben el mismo ciclo redox durante la reacción catalasa. También se observó que un exceso de acetato inhibía la reacción, lo cual sugiere que la disociación del acetato es crítica en el proceso. Sin la presencia del anión coordinado, la velocidad de reacción aumenta y el número de ciclos catalíticos se incrementa desde 200 a más de 1000. Los datos cinéticos muestran una constante de velocidad de segundo orden de $1,2 M^{-1} s^{-1}$, sugiriendo que la

reducción del peróxido y la regeneración del complejo Mn^{III}_2 podrían ser las etapas limitantes.

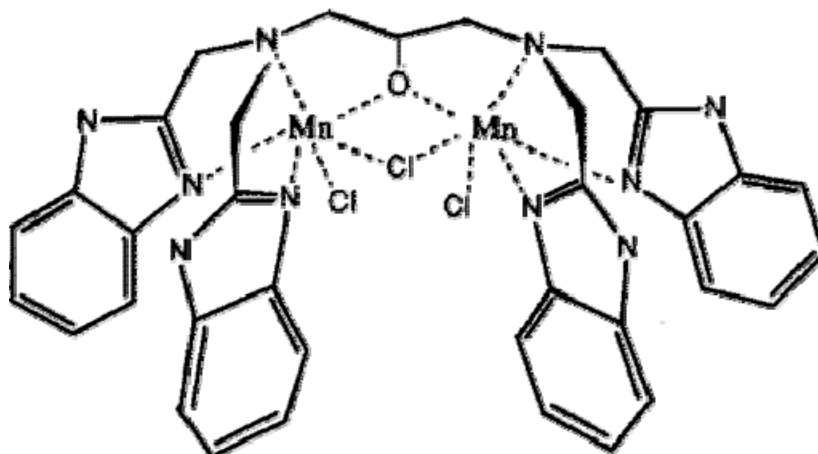


Fig. 1.11 Primer complejo modelo dimérico de manganeso con el que se encontró actividad catalítica de tipo catalasa

Durante muchos años el complejo $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{salpn})(\mu\text{-O})_2]$ mantuvo el record de ser el catalizador de manganeso más rápido para dismutación de peróxido de hidrógeno. Por esta razón, la cinética de este dímero de Mn^{IV} fue estudiada profusamente.¹¹⁸ Este complejo puede prepararse a partir de un precursor mononuclear $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salpn})^+$ usando tanto dioxígeno como peróxido de hidrógeno. La reactividad con dioxígeno requiere una disolución básica y da el producto con rendimientos moderados o pobres. En contraste, se pueden alcanzar rendimientos prácticamente cuantitativos realizando la síntesis por la vía del peróxido de hidrógeno.

La reacción directa de $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{salpn})(\mu\text{-O})_2]$ con peróxido de hidrógeno en diclorometano produce niveles cuantitativos de dioxígeno, confirmando la reacción de tipo catalasa. El catalizador es estable durante más de 5000 ciclos catalíticos. Estudios de marcaje isotópico con $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$ indican que el dioxígeno no proviene de los oxígenos puente, sino del sustrato de peróxido de hidrógeno. Si se comienza la reacción con una mezcla equimolar de $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{salpn})(\mu\text{-O})_2]$ y $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{X-salpn})(\mu\text{-O})_2]$, el producto que se recupera es una mezcla estadística de $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{salpn})(\mu\text{-O})_2]$, $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{X-salpn})(\mu\text{-O})_2]$, y $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{salpn})(\text{X-salpn})(\mu\text{-O})_2]$. Este comportamiento muestra que el dímero de disocia en monómeros durante la reacción catalítica. Sin embargo, después de un número de ciclos elevados con $\text{H}_2^{16}\text{O}_2$ e $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$, los puentes $\mu\text{-oxo}$ también se convierten en $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{salpn})(\mu\text{-}^{18}\text{O})_2]$ y $[\text{Mn}^{\text{IV}}_2(\text{salpn})(\mu\text{-}^{16}\text{O})]$, sin la presencia de productos con marcaje isotópico mixto, lo cual indica que la rotura del enlace peróxido debe ocurrir

después de la asociación del peróxido como complejo dímero. En base a estos estudios, se ha propuesto el mecanismo que se muestra en la **Figura 1.12**.

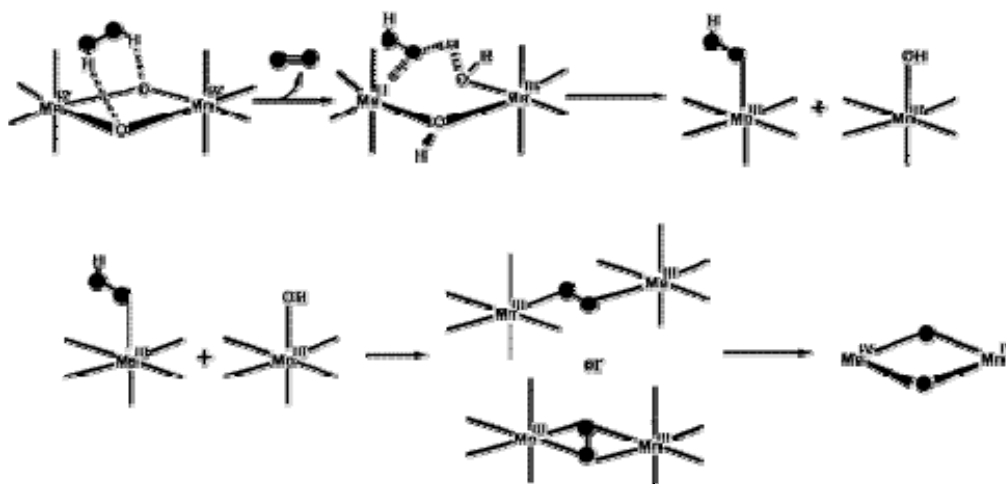


Fig. 1.12. Propuesta de mecanismo para el complejo $Mn^{IV}_2salpn_2$

Sin embargo, la mayoría de estos sistemas descritos con actividad catalasa relevante, también presentan el problema de su insolubilidad en medio acuoso o la pérdida de actividad en este medio.¹¹⁹ De hecho, el sistema funcional con ensayos clínicos más exitosos,¹²⁰ es el complejo monomérico $[Mn^{III}(salen)Cl]$, con una estructura diferenciada de la prevista para los enzimas catalasa naturales. Este compuesto ya se comercializa por Merck-Biosciences como EUK-8, por sus efectos beneficiosos para el tratamiento del estrés oxidativo, incluyendo inflamación, enfermedades cardiovasculares o desórdenes neurológicos.¹²¹

Se ha encontrado, en los ensayos con animales, que el EUK-8 es capaz de reducir el estrés oxidativo del músculo del corazón¹²² y de mejorar la recuperación de los daños producidos por la cardiopatía isquémica y cerebral.¹²³⁻¹²⁴ Los ensayos también demostraron la capacidad de este compuesto para el tratamiento de la disfunción renal y los daños hepatocelulares en el shock endotóxico.¹²⁵ Sin embargo, el retraso del envejecimiento celular es aún una de las posibilidades más atractivas de la terapia antioxidante con EUK-8.¹²⁶

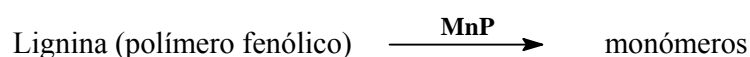
La estrategia de nuestro grupo de investigación, desde hace años, es modelar diferentes enzimas naturales con complejos sintéticos de carácter iónico, de forma que se pueda testar posteriormente su actividad también en medio acuoso. Las similitudes entre los complejos miméticos de la catalasa

presentados por otros autores, como el propio $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})\text{Cl}]$, y los sistemas que desarrollamos en el grupo de investigación fundamentan nuestro interés por estudiar estas propiedad catalítica.

1.6. PEROXIDASAS

1.6.1. ENZIMA PEROXIDASA

La Mn-peroxidasa (*MnP*) es una de las dos enzimas conocidas capaz de producir la degradación oxidativa de la lignina,¹²⁷ tal y como se indica en el **Esquema 1.3**.



Esquema 1.3. Reacción enzimática de la peroxidasa

La lignina es un polímero aromático, complejo y amorfo, que constituye aproximadamente entre el 20 y el 30% del tejido de las plantas, y que se incorpora en la pared celular, donde disminuye significativamente la biodegradación de la celulosa.^{128,129}

Los únicos organismos conocidos capaces de llevar a cabo esta degradación oxidativa de la lignina a CO_2 y H_2O son unos determinados hongos, siendo el más estudiado el *Phanerochaete chrysosporium*. Al principio de los años 80 se descubrió que este hongo produce dos enzimas extracelulares, la lignina peroxidasa (*LiP*) y la manganeso peroxidasa (*MnP*), las cuales, junto con un sistema generador de H_2O_2 , parecen ser los principales componentes de estos sistemas degradadores de lignina.¹³⁰

La *MnP* es la única hemo peroxidasa que utiliza Mn(II) como sustrato primario. Desde su descubrimiento en la *P. Chrysosporium*, la *MnP* ha sido identificada como enzima extracelular en todos los hongos degradadores de lignina que se han examinado hasta la actualidad.¹³¹

La función de la *MnP* es, desde el punto de vista medioambiental, muy importante, debido a la degradación controlada de la lignina, el segundo biopolímero más abundante en la Tierra, que puede ser convertido en aditivos químicos y combustibles. Esta capacidad de degradar residuos orgánicos tiene también una gran importancia en la biorremediación.¹³²

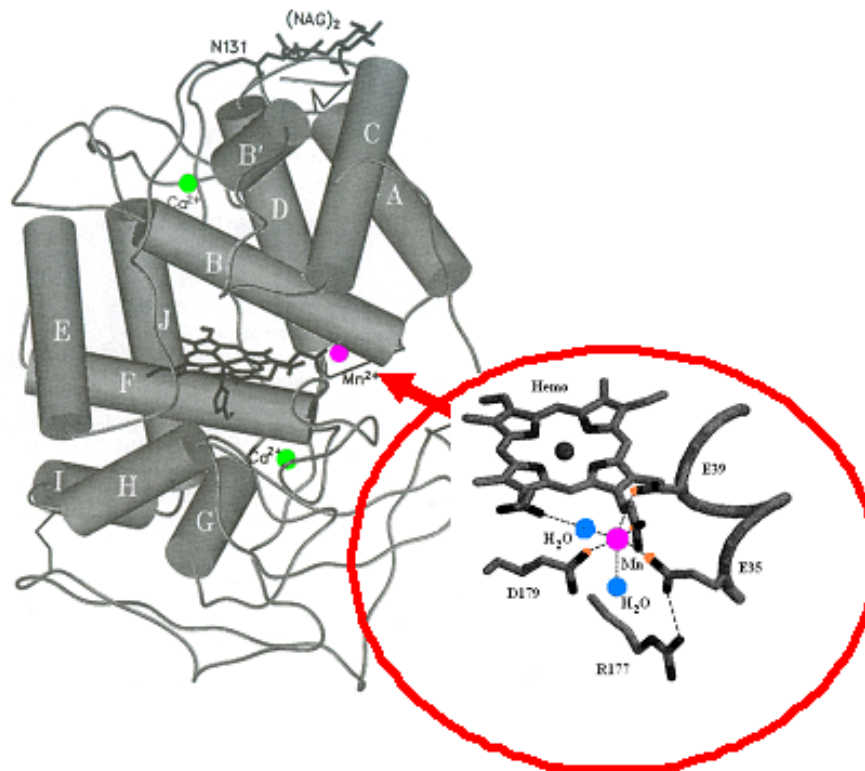


Fig. 1.13. Estructura cristalina de la MnP obtenida de la *Phanerochaete chrysosporium* donde se muestra la coordinación octaédrica del Mn. D = Asp; E = Glu, H = His, R = Arg

1.6.2. PROCESO DE BLANQUEO DE LA PULPA DE MADERA

La madera se puede describir como un conjunto heterogéneo de polímeros naturales de polisacáridos (celulosa y hemicelulosa) y lignina (un polímero aromático altamente ramificado) con pequeñas cantidades adicionales de productos de bajo peso molecular. Una característica general de la lignina es el alto nivel de grupos aromáticos presentes en su estructura polimérica y de ahí la necesidad del procesamiento de este componente para obtener pastas más blancas y con la mayor calidad posible.¹³³ Todos los procesos utilizados para la obtención de pulpa tienen el mismo objetivo, liberar la celulosa de la lignina que la rodea manteniendo intactas las hemicelulosas y celulosas y, de esta manera, aumentar el rendimiento de fibras utilizables.

El proceso químico predominante para el tratamiento de la pasta de papel es el llamado proceso Kraft que, a altas temperaturas y en condiciones altamente alcalinas, es capaz de eliminar grandes cantidades de lignina de la fibra de la celulosa mediante despolimerización reductiva con sulfuro.¹³⁴ El proceso Kraft se realiza en un digestor y produce pulpa de alta viscosidad en la

que solo permanece un 3% de lignina.¹³⁵ La formación de varias estructuras cromofóricas con absorción de luz visible no se puede evitar en el proceso Kraft y causa un oscurecimiento de la pulpa. En consecuencia, la pulpa debe ser blanqueada.

Los cromóforos provienen de la lignina, aunque también los polisacáridos pueden introducir algunos grupos cromofóricos. El uso de cloro como agente blanqueante dio lugar a compuestos clorados tóxicos (AOX), detectados en las corrientes de aguas residuales, de manera que la industria de la pasta de papel esta forzada a buscar procesos blanqueantes alternativos que usen otros agente oxidantes. Una solución es el desarrollo de “la deslignificación extendida” después de la digestión Kraft, con oxígeno a presión como agente deslignificante a alta temperatura.¹³⁶



Celulosa cruda o Kraft



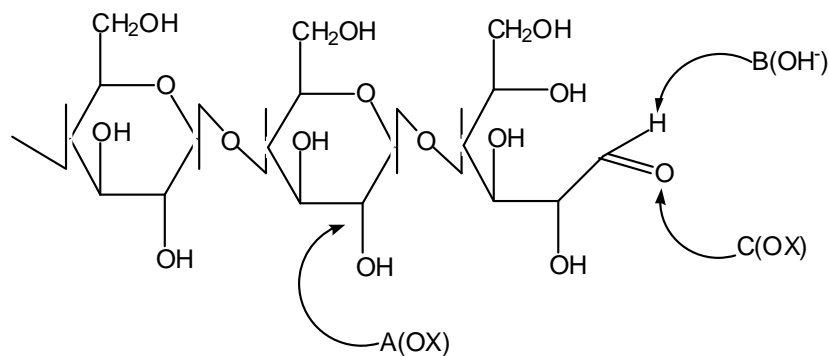
Celulosa blanqueada: celulosa química

Fig. 1.14

El conjunto de la modernización del proceso Kraft y esta deslignificación extendida produce pulpas que contienen solo el 1,5 % de lignina y cromóforos. Para alcanzar un nivel de claridad aceptable en la pulpa, la lignina residual es blanqueada mediante dos posibles vías: por su retirada de la pasta (blanqueado por eliminación de lignina), o por la disminución al máximo de la absorción de los grupos cromóforicos residuales (blanqueado con preservado de lignina).

Un problema general con el blanqueo de pequeños porcentajes de lignina y cromóforos coloreados en una matriz voluminosa de celulosa es la falta de selectividad en la reacción de oxidación. Por ello, el desarrollo de nuevas tecnologías de blanqueo se orienta a la producción de pulpas con mayor claridad y con contenidos más bajos posibles de lignina y cromóforos, pero preservando el rendimiento del proceso y alcanzando la fortaleza de las fibras con la menor degradación celulósica posible.

Tanto oxígeno como peróxido de hidrógeno (y sus correspondientes especies iónicas y radicales en disolución) reaccionan con los carbohidratos de la pulpa. El principal ataque oxidante ocurre en las cadenas de polisacáridos (oxidando las posiciones C-2, C-3 o C-6 de las unidades monoméricas de hidroxilos a grupos carbonilo, los cuales producen enlaces glicosídicos lábiles en medio básico), pero también se puede dirigir a los grupos terminales (oxidando grupos aldehídos formados tras la rotura de las uniones glicosídicas).



- A: La oxidación de un alcohol primario o secundario de la cadena a grupos carbonilo genera uniones glicosídicas lábiles frente a álcalis.
 B: Reacción de depolimerización que comienza desde el grupo terminal reducido
 C: Oxidación de los grupos aldehídos terminales a grupos carboxilos.

Fig. 1.15. Grupos susceptibles de sufrir un ataque por agentes oxidantes en la cadena celulósica

Con estas premisas, se tienen desarrollado distintos procesos de blanqueo usando ClO₂, O₂, H₂O₂ y O₃ como oxidantes. El ClO₂ (dióxido de cloro) fue elegido inicialmente como sustituto del cloro molecular, produciendo blanqueos libres de cloro elemental (ECF, elemental chlorine free);¹³⁷ se trata de una especie que se comporta como un potente agente blanqueante de la pulpa de

madera, y que además se disminuye las cantidades de productos organoclorados en las aguas residuales si las comparamos con las generadas por el cloro molecular en las sucesivas operaciones de blanqueo.

Sin embargo, esta alternativa no supuso la solución al problema, ya que generalmente, después del tratamiento inicial con ClO_2 , es requerida una etapa de blanqueo extra (con H_2O_2 , O_2 o O_3), y que las consideraciones medioambientales implican la obligación de utilizar procesos de blanqueo totalmente libres de cloro (TFC, total chlorine free).¹³⁸ Además, el deseo de digestores de papel “de bajo impacto” o “cerrados”, en los cuales las corrientes de agua serán recicladas para que la cantidad de agua perdida sea, respectivamente, mínima o nula, estimula el desarrollo de procesos de blanqueo con oxidantes no corrosivos.

Dioxígeno, peróxido de hidrógeno y ozono son especialmente indicados como agentes blanqueantes debido al alto número teórico de equivalentes de oxidación, y su bajo costo es por originar una serie de productos secundarios libres de cloro, no tóxicos y, comparativamente, poco peligrosos. Entre estos tres reactivos, el dioxígeno es el más estable, mientras que el peróxido de hidrógeno y, especialmente, el ozono, pueden descomponerse en presencia de metales de transición, alta temperatura y niveles extremos de acidez o alcalinidad.

Los procesos químicos que ocurren en la pulpa de papel con O_2 y H_2O_2 (en ambos casos con condiciones alcalinas) son bastante similares. Cuando el O_2 reacciona con el sustrato, puede reducirse a agua, en principio, a través de cuatro etapas sucesivas de transferencia de un electrón, generando productos intermedios como peróxido de hidrógeno o los radicales hidroperoxi e hidroxilo, así como sus homólogos orgánicos. La termodinámica (posición de equilibrio) para estas reacciones difiere apreciablemente causando diferentes reactividades.

Oxidante	Abrev.	Fórmula	PM (g/mol)	Nº e- transf.	Peso equivalent.	EOX (kg ⁻¹)
Cloro	C	Cl_2	70,91	2	35,46	28,20
Dióxido de Cloro	D	ClO_2	67,46	5	13,49	74,12
Hipoclorito	H	NaClO	74,45	2	37,22	26,86
Oxígeno	O	O_2	32,00	4	8,00	125,00
Peróxido de Hidrógeno	P	H_2O_2	34,02	2	17,01	58,79
Ozono	Z	O_3	48,00	6	8,00	125,00
Ácido Peracético	Paa	$\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$	76,00	2	38,00	26,32

Tabla 1.6. Equivalentes de oxidante (EOX) de los reactivos químicos más importantes utilizados como agentes blanqueantes de la pasta de papel¹³⁹

La reacción de los intermedios peroxo puede suceder heterolíticamente (formación de especies iónicas) o homolíticamente (formación de especies radicales). El control de estas dos vías y, en particular el favorecimiento de la rotura heterolítica, se convierte en la clave de la selectividad. Tanto las reacciones de blanqueo con O_2 como con H_2O_2 implican la formación de hidroperóxidos orgánicos inestables de celulosa y lignina.¹⁴⁰ La especie iónica hidroperoxi se genera a partir de H_2O_2 en condiciones alcalinas y se considera que la reacción con grupos carbonilos de la lignina convirtiéndose en un agente blanqueante que preserva la lignina. Por otra parte, los radicales altamente reactivos HO^\ominus y HOO^\ominus , producto de la degradación hemolítica de los intermedios peroxo) actuaran como agentes deslignificantes.

1.6.3. CATALIZADORES PARA EL BLANQUEO DE LA PASTA DE PAPEL

Las reacciones de blanqueo de lignina residual con O_2 , H_2O_2 y O_3 necesitan ser optimizadas tanto en su efectividad (O_2 , H_2O_2) como en su selectividad (H_2O_2 , O_3). Por lo tanto, se propusieron distintas soluciones para obtener catalizadores adecuados para las etapas de blanqueo y deslignificación. Estos catalizadores deben mejorar la cinética de la oxidación de la lignina y también, alcanzar una mayor selectividad de cara a los diferentes componentes de la madera.

En los últimos años se desarrollaron diferentes propuestas y estrategias de investigación para obtener catalizadores adecuados para las etapas de blanqueo y deslignificación.

Entre los activadores químicos ensayados para aumentar la actividad o selectividad del H_2O_2 en el proceso de blanqueo/deslignificación de la pasta de papel son bien conocidos los perácidos (ácido persulfúrico, ácido peracético)¹⁴¹ y secuencias de ácido dimetildioxirano/persulfúrico o nitrilamina/peróxido.¹⁴² Estas tecnologías tienen efectos positivos en el proceso, pero también presentan las desventajas de usar disolventes orgánicos específicos, elevar el costo de los reactivos químicos y su reactividad y operar bajo mecanismos poco entendidos a nivel fundamental.

Otra aproximación al problema surge del uso de enzimas para las reacciones de deslignificación o blanqueo, tales como lacasas de cobre¹⁴³ y la peroxidada de manganeso (MnP), que es una enzima que contiene hierro y que cataliza la oxidación del quelato de Mn(II) unido a enzimas de Mn(III) mediante peróxido de hidrógeno.¹⁴⁴ Aunque ambas enzimas se tienen descritos con alta capacidad de optimizar las actividades de deslignificación de O_2 y H_2O_2 , aunque no son usados en la industria, debido a que no se encuentran disponibles a grandes escalas; por causa del alto costo del mediador y porque la enzima MnP requiere un control cuidadoso de la dosis de H_2O_2 .¹⁴⁵

La búsqueda de modelos biomiméticos para la peroxidasa y la ligninasa mostró como porfirinas sintéticas de hierro, manganeso y cobalto en presencia de varios cooxidantes pueden oxidar la lignina.¹⁴⁶⁻¹⁴⁷ Sin embargo, la mayoría de estos estudios se centran en reacciones con sustratos-modelo. La reactividad de estos catalizadores porfirínicos frente a la lignina residual en muestras reales de pulpa se mostró menor que ante los sustratos-modelo, además el alto coste del ligando porfirina impide cualquier uso comercial de estos sistemas catalíticos.

También se describieron modelos de polioxometalatos disustituídos con vanadio (por ejemplo $H_5[PV_2Mo_{10}O_{40}]$) o renio como agentes de deslignificación estequiométricos.¹⁴⁸ La mayor virtud de los polioxometalatos es su gran resistencia a la oxidación, sin embargo el coste del catalizador tampoco permite que, por el momento, el proceso sea rentable económicamente.

La multinacional UNILEVER tiene desarrollado con éxito catalizadores de manganeso que blanquean tejidos a temperatura ambiente. Estos catalizadores biomiméticos son ya usados comercialmente como detergentes, indicando su rentabilidad económica.¹⁴⁹⁻¹⁵⁰ Hay un paralelismo obvio entre el blanqueo de manchas de té (cromóforos de tipo fenólico) en lavandería y el blanqueo de grupos cromofóricos de la pulpa de papel. Además, la selectividad requerida para el catalizador blanqueante de estos grupos cromofóricos frente a las fibras tipo celulosa en algodón o madera es muy similar. Por lo tanto, estos catalizadores dinucleares de manganeso se presentan como altamente potenciales catalizadores en el blanqueo de la pulpa de la madera.

Los catalizadores oxidantes de manganeso descritos por UNILEVER usan derivados de TACN (1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano) como ligandos simétricos con un carácter alto de dadores σ básicos.

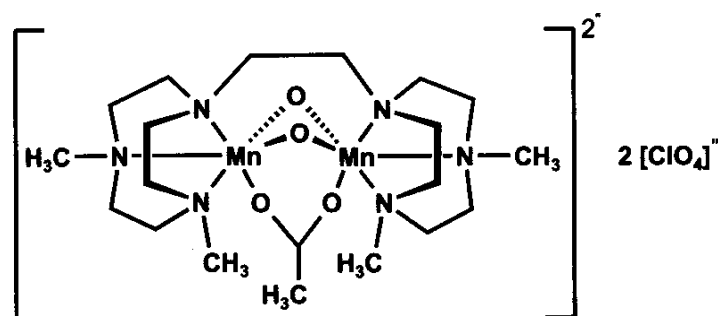


Fig. 1.16. Complejo dímero de manganeso con el ligando TAC

El mecanismo de blanqueo de varios catalizadores de este tipo fue investigado por espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica, y revela que especies de valencia mixta Mn(III)-Mn(IV) son importantes

intermedios en el ciclo de la reacción. La estabilidad de este compuesto de valencia mixta se correlaciona con la reactividad blanqueante del catalizador. Esta reactividad también se presenta con una fuerte dependencia del pH. De esta manera, a pH menores de 9,5, las especies mononucleares de manganeso son más reactivas en el blanqueo que los complejos dinucleares, pero a pH más alcalinos (>9,5), son estos últimos los más reactivos. Los experimentos preliminares muestran que estos catalizadores dinucleares reaccionan muy lentamente o incluso no reaccionan con estructuras de carbohidratos a temperaturas medias, pero, al mismo tiempo, son muy reactivos frente a los sustratos fenólicos, por lo que potencialmente son compuestos adecuados para el blanqueo de la pulpa de papel.

Una desventaja de estos catalizadores comerciales para lavanderías es su inestabilidad térmica, que se traduce en poca selectividad a temperaturas altas para la suciedad absorbida en los tejidos frente a los propios tejidos (por ejemplo, fibras de celulosa en algodón) o sus colores originales. La misma pobre selectividad puede surgir cuando estos catalizadores se prueban en el blanqueo de las lavanderías. En consecuencia, o se realizan reacciones a temperaturas más bajas si es posible o se desarrollan nuevos catalizadores biomiméticos más estables que exhiban una mayor especificidad frente al sustrato y puedan ser empleados para activar oxidantes blanqueantes de fortaleza media.

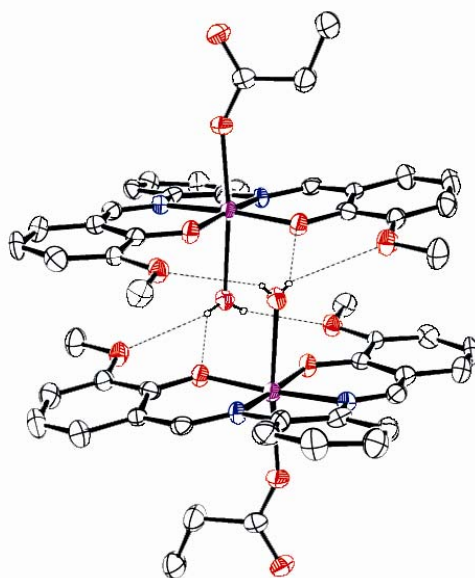


Fig. 1.17. Estructura de uno de los complejos catalíticos diméricos con actividad peroxidasa obtenidos por el grupo de investigación, resuelta por difracción de rayos X

La selección de los ligandos tiene una influencia determinante en la lipofilia, carga neta, polaridad y solubilidad del complejo, factores que afectan a la distribución relativa del catalizador en la fase de la lignina o de la celulosa. La distribución del catalizador y del oxidante también puede controlarse mediante el ajuste de la fuerza iónica de la disolución de pulpa y variando las propiedades de la matriz lignina a través de pretratamientos específicos.

En nuestros laboratorios hemos sintetizado nuevos complejos de manganeso⁴³⁻⁴⁴ que presentan algunas características físico-químicas que se pueden considerar a priori beneficiosas para la actividad blanqueante si las comparamos con el reactivo comercializado por UNILEVER. Se trata de complejos de manganeso con ligandos derivados de bases de Schiff simétricas y asimétricas no comerciales, muy estables en distintas condiciones de temperatura, pH y presión. Además, la versatilidad de los ligandos tipo base de Schiff permite modular la estabilización de estados de oxidación superiores del metal, la consecución de caracteres cuasireversibles de los procesos redox en los complejos, o la optimización de la solubilidad de los compuestos. Estudios preliminares de la actividad catalasa y peroxidasa de estos nuevos compuestos muestran la capacidad catalítica de algunos de ellos en la descomposición del peróxido de hidrógeno.

1.7. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

Como ya se ha expuesto en este capítulo introductorio, la investigación y preparación de modelos de manganoenzimas reviste gran importancia por cuanto pueden replicar miméticamente el comportamiento de las enzimas de manganeso naturales.

En las manganoenzimas naturales, el manganeso se encuentra en forma de complejos di-, tri-, tetranucleares, etc., por lo que nos planteamos el diseño de ligandos que nos permitan obtener este tipo de complejos di- o polinucleares.

Estos ligandos deben de tener una capacidad de estabilización del manganeso en estados de oxidación elevados para así poder realizar las funciones oxidativas que realizan las manganoenzimas en los procesos biológicos en los que participan.

Por lo tanto en este trabajo se ha propuesto, en primer término, la síntesis y posterior caracterización de complejos polinucleares, para lo cual, se utilizan distintos tipos de ligandos:

- a) Ligandos bases de Schiff y ligandos amido con carácter nucleador elevado.
- b) Aniones que puedan actuar como pegamento supramolecular que faciliten los contactos intermoleculares.
- c) Ligandos ambidentados que también puedan facilitar la conexión intermolecular.

En segundo término, se pretende estudiar la aplicabilidad de los complejos caracterizados como catalizadores de la actividad peroxidasa y la función catalasa.

El plan de trabajo a seguir es el que se indica a continuación:

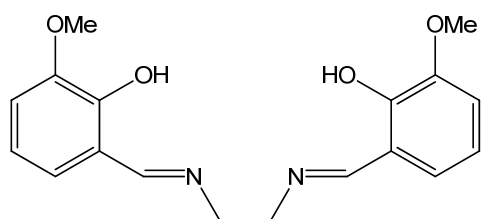
1.7.1. ELECCIÓN DE LOS LIGANDOS BASES DE SCHIFF

En esta tesis se van a emplear doce ligandos potencialmente hexadentados y dianiónicos, con un entorno de coordinación interno N_2O_2 , de dos oxígenos fenoxi y dos nitrógenos imino, y con un entorno externo O_2O_2 , compartiendo los oxígenos fenoxi anteriores y dos oxígenos metoxi o etoxi según el aldehído utilizado.

Estos ligandos son resultado de la condensación de:

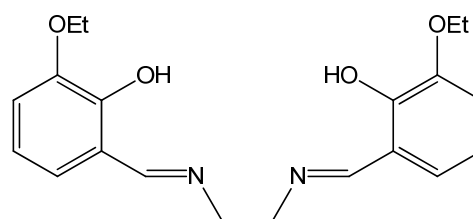
- Un aldehído 2-hidroxi-3-metoxibenzaldehído o 3-etoxi-2-hidroxisalicilaldehído empleados para comprobar el carácter activador y la influencia del tamaño de los grupos metoxi o etoxi, en la formación de complejos;
- con diferentes diaminas de cadena alquílica con o sin ramificaciones y de cadena aromática utilizadas para comprobar el efecto que tienen sobre la estabilidad de los complejos.

Los ligandos H_2L^1 - H_2L^{12} se presentan a continuación, con el nombre según la nomenclatura IUPAC:



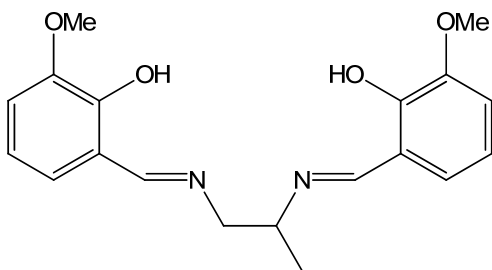
H_2L^1

N, N'-bis(3-metoxisalicilaldehído)-1,2-diiminoetano



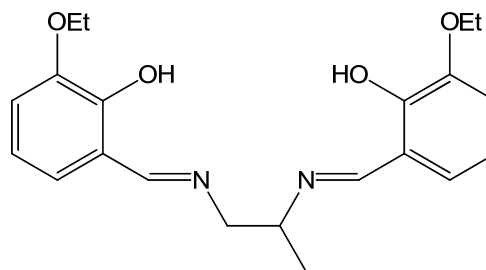
H_2L^2

N, N'-bis(3-etoxisalicilaldehído)-1,2-diiminoetano



H_2L^3

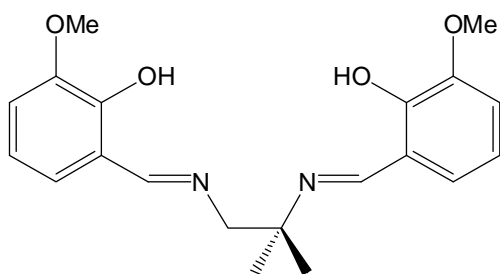
N, N'-bis(3-metoxisalicilaldehído)-1,2-diiminopropano



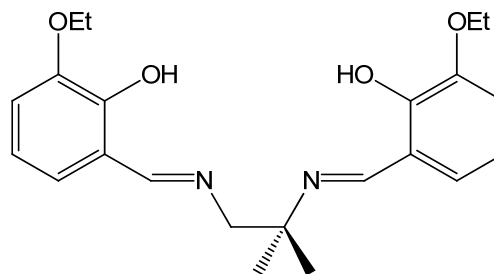
H_2L^4

N, N'-bis(3-etoxisalicilaldehído)-1,2-diiminopropano

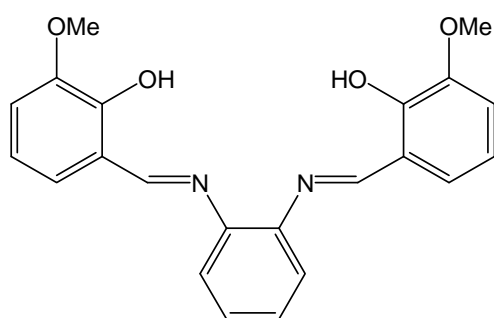
1. INTRODUCCIÓN



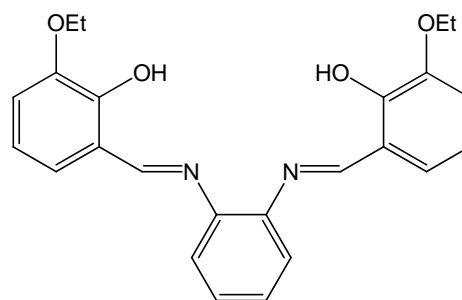
H_2L^5
N, N'-bis(3-metoxisalicilaldehído)-1,2-
diimino-2-metilpropano



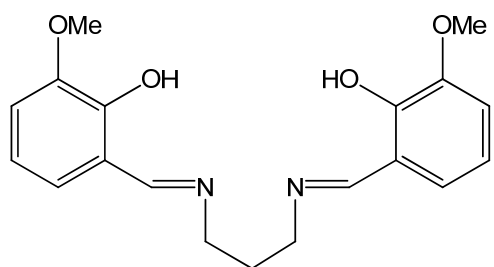
H_2L^6
N, N'-bis(3-etoxisalicilaldehído)-1,2-
diimino-2-metilpropano



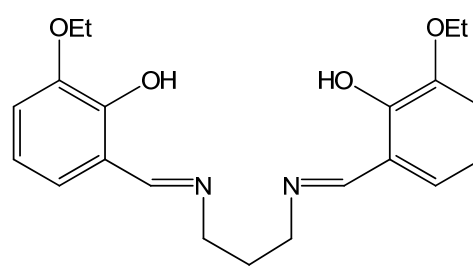
H_2L^7
N, N'- bis(3-metoxisalicilaldehído)-1,2-
diiminobenceno



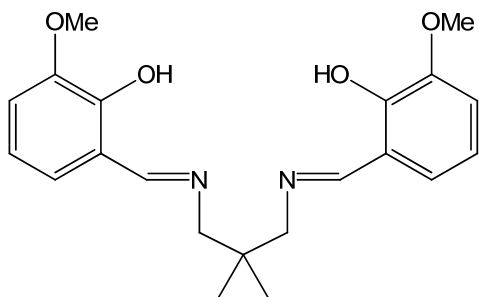
H_2L^8
N, N'- bis(3-etoxisalicilaldehído)-1,2-
diiminobenceno



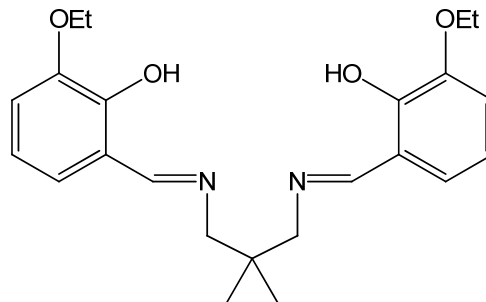
H_2L^9
N, N'-bis(3-metoxisalicilaldehído)-1,3-
diiminopropano



H_2L^{10}
N, N'-bis(3-etoxisalicilaldehído)-1,3-
diiminopropano

 H_2L^{11}

N, N'-bis(3-metoxisalicialdehído)-1,3-diimino-2,2-dimetilpropano

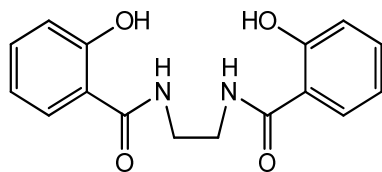
 H_2L^{12}

N, N'-bis(3-etoxisalicialdehído)-1,3-diimino-2,2-dimetilpropano

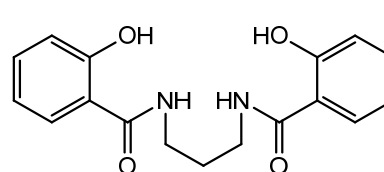
1.7.2. ELECCIÓN DE LOS LIGANDOS AMIDO-AMIDO

En esta tesis se va a emplear dos ligandos tetradentados tetraniónicos, con un entorno de coordinación interno N_2O_2 , de dos oxígenos fenoxi y dos nitrógenos amino, y con 2 oxígenos amido que por su posición pueden enlazarse a otros átomos metálicos que estén libres o formando parte de otros complejos. Los ligandos se obtienen mediante la reacción de sustitución nucleófila del fenilsalicilato con diferentes diaminas, con lo que se consigue la formación del grupo amido, obteniendo así los llamados ligandos amido-amido H_4L^{13} y H_4L^{14} , donde (H_4) se refiere al número de hidrógenos desprotonables (dos protones fenólicos y dos protones amídicos).

Estos ligandos han sido preparados haciendo reaccionar el fenilsalicilato en una relación estequiométrica 2:1 con cada diamina, en presencia de trietilamina y utilizando metanol como disolvente.

 H_4L^{13}

1,2-bis(2-hidroxibencen-2-carboxamida)-etilendiamina

 H_4L^{14}

1,2-bis(2-hidroxibencen-2-carboxamida)-propilendiamina

1.7.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANDOS

La caracterización de los ligandos se realizará por las técnicas habituales de análisis:

- En estado sólido: análisis elemental, espectroscopia IR, medida de los puntos de fusión y, cuando sea posible, por difracción de rayos X.
- En disolución: resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H y de ^{13}C y espectrometría de masas (ES).

1.7.4. SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS DE MANGANESO

Una vez obtenidos y caracterizados los ligandos bases de Schiff, procedemos a la síntesis de los complejos de manganeso(III):

a) utilizando nitrato de manganeso(III) como sal de partida para formar los complejos de manganeso con anión nitrato y bases de Schiff imino-imino.

b) utilizando sales de manganeso(II) hidratadas (acetato de manganeso(II) tetrahidratado o perclorato de manganeso(II) hexahidratado como sal de partida para formar el complejo de Mn(III) con bases de Schiff, y posteriormente sustituir el grupo acetato o perclorato por el anión SCN⁻ o DCA antes de que precipite.

c) utilizando sales de manganeso(II) y manganeso(III) en presencia de hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de cesio, hidróxido de rubidio, hidróxido de calcio o hidróxido de bario, para favorecer la desprotonación del ligando amido-amido y estabilizar la carga del complejo.

Estudiaremos como se realiza la sustitución de los aniones de los precursores por los ligandos ambidentados, consiguiendo así construir estructuras mono-, bi- y tridimensionales que se asocien de una forma dinámica.

1.7.5. ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS

Para ello utilizaremos distintas técnicas:

-En estado sólido: análisis elemental, espectroscopia IR, medidas de susceptibilidad magnética a temperatura ambiente, medidas de los puntos de fusión y la resolución de las estructuras cristalinas por difracción de rayos X, cuando sea posible.

-En disolución: resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H , espectrometría de masas (ES), medida de la conductividad y medidas de UV-Vis.

1.7.6. APLICACIÓN DE LOS COMPLEJOS

Se estudiará la capacidad peroxidasa y la función catalasa de los complejos de manganeso sintetizados.

Se intentará establecer una relación entre la actividad catalítica de los complejos sintetizados y su estructura.

Material y técnicas **2**

2.1. DISOLVENTES Y REACTIVOS EMPLEADOS

2.1.1. DISOLVENTES EMPLEADOS

- *Acetato de etilo (Panreac)*. Empleado como disolvente para cromatografías.
- *Acetonitrilo (s.d.s.)*. Empleado en pruebas de solubilidad y en recristalizaciones.
- *Cloroformo (s.d.s.)*. Como disolvente en la síntesis de ligandos y en pruebas de solubilidad.
- *Cloroformo deuterado (Aldrich Chemical Company, Inc.)*. Como disolvente para el registro de los espectros RMN de ^1H .
- *Diclorometano (s. d. s.)*. Empleado como disolvente para extracciones.
- *Dimetilsulfóxido (Panreac)*. En pruebas de solubilidad y recristalizaciones.
- *Dimetilsulfóxido deuterado (ICN Biomedicals, Inc.)*. Como disolvente para el registro de los espectros RMN de ^1H de los ligandos y de los complejos metálicos.

- *Etanol (Normasol)*. Empleado en la síntesis de complejos, lavado de ligandos, en pruebas de solubilidad y en recristalizaciones.
- *Éter etílico (s.d.s.)*. En el lavado de bases y complejos, para pruebas de solubilidad y para hacer pulverulentos complejos aceitosos.
- *Isopropanol (Probus)*. Disolvente para pruebas de solubilidad y recristalizaciones.
- *Metanol (s.d.s.)*. En la síntesis de complejos, lavado de ligandos y en pruebas catalíticas y de solubilidad.
- *Tetrahidrofurano (s.d.s.)*. Empleado en recristalizaciones.

2.1.2. REACTIVOS EMPLEADOS

Todos los reactivos usados en las distintas síntesis fueron comerciales y no se purificaron para su uso.

ALDEHÍDOS

- *3-Etoxi-2-Hidroxibenzaldehído (Aldrich)*. Pureza: 97 %. Peso molecular: 166,18 g/mol.
- *3-Metoxi-2-Hidroxibenzaldehído (Aldrich)*. Pureza: 99 %. Peso molecular: 152,15 g/mol.
- *Fenilsalicilato: (Acros Organics)*. Sólido Blanco. Pureza: 99% Peso Molecular: 214,22 g/mol.

AMINAS

- *1,2-Diaminoetano (Aldrich)*. Pureza: 99 %. Peso molecular: 60,1 g/mol.
- *1,2-Fenilendiamina (Aldrich)*. Sólido beige. Pureza: 99,5 %. Peso molecular: 108,14 g/mol.
- *Trietilamina: (Panreac)*. Líquido incoloro. Pureza: 99% Densidad: 0,730 g/cm³ Peso Molecular: 101,19 g/mol.

COMPUESTOS DE MANGANESO

- *Acetato de Mn(II) tetrahidratado (Fluka)*. Sólido beige. Pureza: 99 %. Peso molecular: 245,09 g/mol.
- *Nitrato de Mn(II) tetrahidratado (Aldrich)*. Sólido marrón claro. Peso molecular: 251,00 g/mol.
- *Cloruro de Mn(II) tetrahidratado (Riedel-de Haën)*. Sólido color rosa

pálido. Pureza: 98 %. Peso molecular: 197,90 g/mol.

OTROS COMPUESTOS

- *Hidróxido de bario monohidratado*: (Aldrich). Sólido blanco. Pureza: 98%
Peso Molecular: 189,37 g/mol.
- *Hidróxido de calcio*: (Aldrich). Sólido blanco. Pureza: 99,995%
Peso Molecular: 74,1 g/mol.
- *Hidróxido de litio*: (Merck). Sólido blanco. Pureza: 98%
Peso Molecular: 23,95 g/mol.
- *Hidróxido de potasio*: (Panreac). Escamas grises. Pureza: 90%
Peso Molecular: 56,11 g/mol.
- *Hidróxido de rubidio*: (Aldrich). Sólido blanco. Peso Molecular: 102,48
g/mol.
- *Hidróxido sódico*: (Aldrich). Sólido blanco, en forma de lentejas. Pureza:
97%
Peso Molecular: 40,00 g/mol.
- *Perclorato de tetraetilamonio (Fluka Chemika)*. Sólido color blanco usado
como electrólito soporte tanto en síntesis electroquímica como en
voltametría cíclica y de pulso normal. Pureza: 99 %.
Peso molecular: 229,71 g/mol.
- *Sal de diamonio do ácido 2,2'-azinobis-(3-etilbenzotiazolin-6-sulfónico)
ABTS (Aldrich Sigma)*. Sólido verde muy claro empleado como indicador
en las pruebas de la actividad como catalasa por parte de los complejos.
Pureza: 99 %.
Peso molecular: 229,71 g/mol.
- *Sulfato sódico anhidro (Panreac)*. Sólido blanco empleado como agente
desecante. Peso molecular: 142,04 g/mol.
- *Dihidrógeno potasio fosfato (Scharlau)*. Sólido blanco empleado en las
disoluciones tampón. Pureza 98 %.
Peso molecular: 136,09 g/mol.
- *Peróxido de hidrógeno (Panreac)*: 33% p/v, 110 vol. Empleado en las
pruebas catalíticas. Peso molecular: 34,00 g/mol.

2.2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

2.2.1. ANÁLISIS ELEMENTAL

Con esta técnica se determinan los porcentajes de carbono, hidrógeno y nitrógeno de los compuestos preparados, para intentar establecer una fórmula teórica que se ajuste a los datos experimentales, tanto para el ligando como para los complejos.

Esta técnica de análisis se llevó a cabo en un analizador Carlo Erba Model 1108 CHNS-O.

2.2.2. DETERMINACIÓN DE LOS PUNTOS DE FUSIÓN

Esta técnica se realiza mediante el método general de los tubos capilares que consiste en introducir el compuesto sintetizado, finamente pulverizado, en un tubo capilar cerrado por uno de sus extremos.

Este tubo se introduce en un aparato GALLEMKAMP SANYO, modelo GAMOPD350BM25, el cual va aumentando progresivamente la temperatura hasta que el compuesto se funde o se descompone. En este momento, se observa la temperatura alcanzada en un registrador digital.

2.2.3. MEDIDAS ESPECTROFOTOMÉTRICAS EN EL INFRARROJO

Para la realización de estos espectros se ha empleado un espectrofotómetro FT BRUKER, modelo IFS-66 V (USC), preparando las muestras en forma de pastillas de KBr y se hicieron las medidas en la región comprendida entre los 4000 y los 400 cm^{-1} .

Las intensidades de las bandas se asignan de la siguiente manera: d = débil, m = media, f = fuerte, mf = muy fuerte y a = ancha.

2.2.4. ESPECTROMETRÍA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Las medidas de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C se realizaron a los ligandos, mientras que a los complejos tan sólo se les aplica el RMN ^1H .

Los espectros de RMN realizados en el Campus de Lugo (USC) han sido registrados en el espectrómetro Varian Mercury 300MHz, usando como disolvente dimetilsulfóxido (DMSO-d_6) o cloroformo (ClCD_3) deuterado.

Los desplazamientos químicos se expresan en ppm y han sido referenciados respecto al tetrametilsilano (TMS).

2.2.5. ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Los espectros de masas electrospray se realizaron en un aparato Hewlett Packard Series 1100 MSD, el modo de ionización ha sido API-ES (Ionización a presión atmosférica-electrospray), con polaridad positiva. La fase móvil es normalmente metanol-1% ácido fórmico.

2.2.6. ESPECTROMETRÍA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

Las medidas de espectrofotometría electrónica en el ultravioleta-visible se han realizado únicamente a los complejos de manganeso (III). Las medidas se realizaron en disoluciones $1 \cdot 10^{-3}$ M en dimetilformamida (DMF) o en metanol según la solubilidad de los complejos, en un rango de 300 a 900 nm con un espectrofotómetro Varian modelo Cary 100 Bio.

Para los estudios de peroxidasa las medidas se realizaron en un espectrómetro Varian Cary 50 en un intervalo de longitud de onda 400-870 nm.

2.2.7. MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA

Las medidas de susceptibilidad magnética se realizan a temperatura ambiente empleando una balanza de susceptibilidades magnéticas MSB-MKI basada en el diseño Evans, calibrada con tetrakis(isocianato)cobaltato(II) de mercurio y empleando como patrón de referencia $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ midiendo la susceptibilidad molar, χ_M . La relación entre la susceptibilidad molar, propiedad macroscópica, y el momento magnético, μ , viene dada por:

$$\mu = 2.84 \sqrt{\chi_M T}$$

siendo χ'_M la susceptibilidad molar con la corrección de las contribuciones diamagnéticas de los átomos de la molécula a partir de los valores dados por Pascal,^{151,152} T la temperatura en grados Kelvin y μ el momento magnético medido en magnetones de Bohr (MB).

El momento magnético aparece como suma de dos contribuciones, una de ellas es el momento magnético de espín, μ_s , y la otra el momento magnético orbital, μ_l . Para los elementos de la primera serie de transición la contribución más importante es el momento magnético de espín que se puede calcular teóricamente a partir del número de electrones desapareados que presenta el ión metálico, tal como se indica posteriormente y donde n es el número de electrones desapareado y μ_s el momento magnético de espín solo.

$$\mu_s = \sqrt{n(n+2)}$$

2.2.8. RESONANCIA DE ESPÍN ELECTRÓNICO (RSE/EPR)

Las mediciones se llevaron a cabo en un espectrómetro Bruker ESP300E X-band equipado con una cavidad de doble modo ER4116 DM y un criostato de flujo continuo Oxford 900. La temperatura típica de las mediciones fueron 9 K.

2.2.9. MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD

Esta prueba sólo se realiza a los complejos, empleando un conductivímetro Crison Micro CM 2200. Las medidas se realizaron con disoluciones 10^{-3} M de los complejos sintetizados, empleándose como disolvente N,N'-dimetilformamida y metanol, dependiendo de su solubilidad.

2.2.10. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

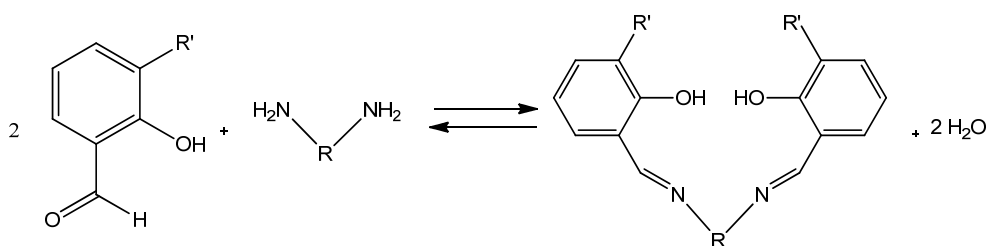
El tipo de difractor empleado en la resolución de estructuras cristalinas de los distintos monocristales obtenidos así como la obtención y tratamiento de los datos cristalográficos se describen para cada caso particular.

Bases de Schiff **3**

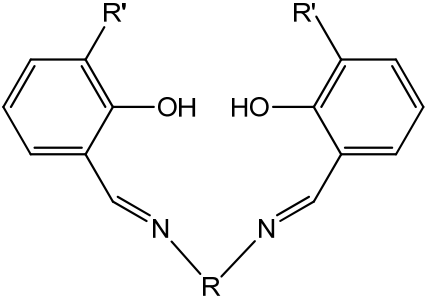
3.1. SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS

El proceso de obtención de las bases de Schiff se realiza mediante el método general de condensación de dos moléculas de aldehído con los dos grupos amino primarios procedentes de una diamina, con lo que se consigue la formación de enlaces imino (-C=N-) y la liberación de moléculas de agua.^{153,154}

El esquema general de reacción para la obtención de las bases de Schiff (dicompartimentales, dianiónicas y hexadentadas) se puede representar de la siguiente forma:



La nomenclatura utilizada para estos ligandos es de forma abreviada, H₂Lⁿ, donde H₂ se refiere al número de protones que tiene la base. La Tabla 3.1 recoge las bases de Schiff sintetizadas, especificando su estructura.



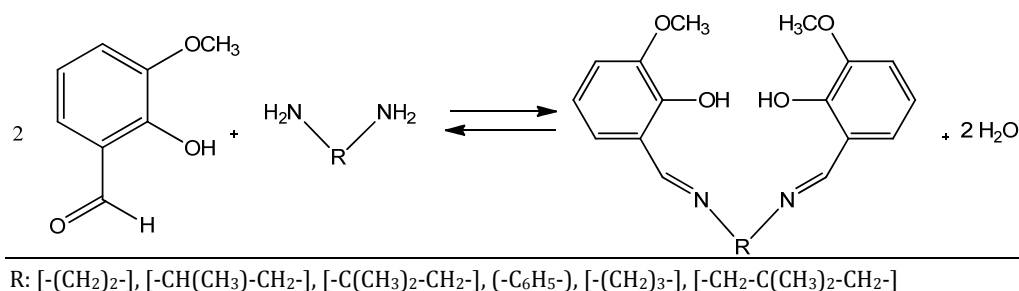
Sustituyente R	Sustituyente R'	Ligando
-(CH ₂) ₂ -	-OCH ₃	H ₂ L ¹
-(CH ₂) ₂ -	-OCH ₂ CH ₃	H ₂ L ²
-CH(CH ₃)-CH ₂ -	-OCH ₃	H ₂ L ³
-CH(CH ₃)-CH ₂ -	-OCH ₂ CH ₃	H ₂ L ⁴
-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -	-OCH ₃	H ₂ L ⁵
-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -	-OCH ₂ CH ₃	H ₂ L ⁶
-C ₆ H ₅ -	-OCH ₃	H ₂ L ⁷
-C ₆ H ₅ -	-OCH ₂ CH ₃	H ₂ L ⁸
-(CH ₂) ₃ -	-OCH ₃	H ₂ L ⁹
-(CH ₂) ₃ -	-CH ₂ CH ₃	H ₂ L ¹⁰
-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -	-OCH ₃	H ₂ L ¹¹
-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -	-OCH ₂ CH ₃	H ₂ L ¹²

Tabla 3.1. Bases de Schiff imino-imino H₂L¹-H₂L¹²

A continuación se muestra la síntesis detallada de las distintas bases de Schiff que se han preparado, diferenciándolas en función de los aldehídos de partida y de las aminas utilizadas en la condensación como espaciadores.

3.1.1. SÍNTESIS DE LAS BASES DE SCHIFF DERIVADAS DE 3-METOXI-2-HIDROXIBENZALDEHÍDO

Estas bases se obtienen mediante una reacción de condensación del aldehído 3-metoxi-2-hidroxibenzaldehído con diferentes diaminas,¹⁵⁵⁻¹⁵⁷ siguiendo el esquema que se muestra a continuación:



En un balón se prepara una disolución de 3-metoxi-2-hidroxibenzaldehído en 50 ml de metanol o etanol, y en un vaso de precipitados otra de la diamina correspondiente en 15 ml de metanol o etanol aproximadamente.

3. BASES DE SCHIFF

Una vez lograda la perfecta disolución de los dos reactivos, sobre la disolución del aldehído se añade la disolución de la diamina, observando así un cambio de color (disolución de color amarillo o naranja según la amina empleada).

La mezcla se pone a reflujo durante tres horas, utilizando un Dean-Stark para extraer el agua producida en la reacción.

Ligando	Aldehído	Diamina	Color
H ₂ L ¹	2,00 g	etilendiamina 0,41 ml ($6,10 \cdot 10^{-3}$ moles)	amarillo
H ₂ L ³	2,00 g	1,2-diaminopropano 0,56 ml ($6,57 \cdot 10^{-3}$ moles)	amarillo
H ₂ L ⁵	2,00 g	1,2-diamino-2-metilpropano 0,68 ml ($6,57 \cdot 10^{-3}$ moles)	amarillo
H ₂ L ⁷	2,00 g	1,2-fenilendiamina 0,71 g ($6,57 \cdot 10^{-3}$ moles)	naranja
H ₂ L ⁹	1,00 g	1,3-diaminopropano 0,27 ml ($3,24 \cdot 10^{-3}$ moles)	amarillo
H ₂ L ¹¹	1,00 g	1,3-diamino-2,2-dimetilpropano 0,40 ml ($3,24 \cdot 10^{-3}$ moles)	amarillo

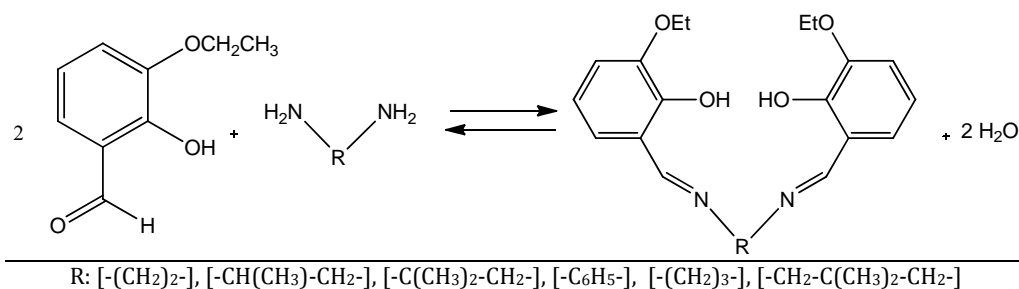
Tabla 3.2. Condiciones de síntesis de los ligandos con grupos metoxi

Transcurrido este tiempo se deja en reposo hasta la aparición de precipitado, en el caso de que el producto no precipite, la disolución se concentra en el rotavapor hasta la mitad de su volumen y se deja en agitación con éter dietílico hasta su precipitación, este proceso se realiza para los casos del H₂L³, H₂L⁵, H₂L⁹ y H₂L¹¹.

Finalmente el producto formado se filtra a vacío, se lava y se seca con éter dietílico. Se obtiene así un sólido pulverulento de color amarillo o naranja (según la amina utilizada), con un buen rendimiento.

3.1.2. SÍNTESIS DE LAS BASES DE SCHIFF DERIVADAS DE 3-ETOXI-2-HIDROXIBENZALDEHÍDO

Estas bases se obtienen mediante una reacción de condensación del aldehído 3-etoxi-2-hidroxibenzaldehído con diferentes diaminas, como se muestra en el siguiente esquema:



En un balón se prepara una disolución de 3-etoxi-2-hidroxi-benzaldehído en 50 ml de metanol o etanol y en un vaso de precipitados se disuelve la amina correspondiente en 15 ml aproximadamente de metanol hasta conseguir su homogeneidad.

Una vez lograda la perfecta disolución de los dos reactivos, sobre la disolución del aldehído se añade la disolución de la amina, observando así un cambio de color (disolución de color amarillo).

La mezcla se pone a reflujo durante tres horas, utilizando un Dean-Stark para extraer el agua producida en la reacción.

Transcurrido este tiempo se deja en reposo hasta la aparición de precipitado, en el caso de que el producto no precipite, la disolución se concentra en el rotavapor, como ocurre para los ligandos H₂L⁴, H₂L¹⁰ y H₂L¹².

Finalmente el producto formado se filtra a vacío, se lava y se seca con éter dietílico. Se obtiene así un sólido pulverulento de color amarillo, con un buen rendimiento.

Ligando	Aldehído	Diamina	Color
H ₂ L ²	1,00 g	etilendiamina 0,20 ml (2,92·10 ⁻³ moles)	amarillo
H ₂ L ⁴	1,00 g	1,2-diaminopropano 0,26 ml (2,92·10 ⁻³ moles)	amarillo
H ₂ L ⁶	1,00 g	1,2-diamino-2-metilpropano 0,32 ml (2,92·10 ⁻³ moles)	amarillo
H ₂ L ⁸	1,00 g	1,2-fenilendiamina 0,32 g (2,92·10 ⁻³ moles)	marrón
H ₂ L ¹⁰	1,00 g	1,3-diaminopropano 0,24 ml (2,92·10 ⁻³ moles)	amarillo
H ₂ L ¹²	1,00 g	1,3-diamino-2,2-dimetilpropano 0,35 ml (2,92·10 ⁻³ moles)	amarillo

Tabla 3.3. Condiciones de síntesis de los ligandos con grupos etoxi

3.2. CARACTERIZACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.2.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANDOS

Los ligandos (bases de Schiff) se obtienen utilizando el método general descrito en el apartado 3.1. mediante condensación de dos moléculas de aldehído con dos grupos amino primarios procedentes de una diamina, con lo que se consigue la formación de enlaces imino (-C=N-) y la liberación de moléculas de agua.

Previamente a ser utilizados en la síntesis de los complejos, los ligandos (bases de Schiff) fueron caracterizados mediante análisis elemental, espectroscopia RMN de ¹H y ¹³C, espectroscopia infrarroja y espectrometría de

masas, así como por la determinación de sus puntos de fusión y difracción de Rayos-X cuando sea posible.

Las bases de Schiff sintetizadas son dicompartmentales, dianiónicas y potencialmente hexadentadas. Todas ellas se han obtenido con gran pureza y un buen rendimiento. Los rendimientos son inferiores en el caso de la utilización del sustituyente etoxi, debido probablemente al impedimento estérico que origina su tamaño voluminoso.¹⁵⁸⁻¹⁵⁹

3.2.2. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS

Color y punto de fusión

Los ligandos se obtienen como sólidos pulverulentos, estables a la luz y a el aire.

Bases de Schiff derivadas de 3-metoxi-2-hidroxibenzaldehído

Ligando	Punto de fusión	Color	Rendimiento
H ₂ L ¹	165 °C	Amarillo	75 %
H ₂ L ³	137 °C	Amarillo	71 %
H ₂ L ⁵	121 °C	Amarillo	84 %
H ₂ L ⁷	170 °C	Naranja	72 %
H ₂ L ⁹	99 °C	Amarillo	75 %
H ₂ L ¹¹	76 °C	Amarillo	70 %

Tabla 3.4. Color, punto de fusión y rendimiento de los ligandos con grupos metoxi

Bases de Schiff (imino-imino), derivadas de 3-etoxi-2-hidroxibenzaldehído

Ligando	Punto de fusión	Color	Rendimiento
H ₂ L ²	144 °C	Amarillo	77 %
H ₂ L ⁴	91 °C	Amarillo	64 %
H ₂ L ⁶	88 °C	Amarillo	61 %
H ₂ L ⁸	285 °C	Marrón	60 %
H ₂ L ¹⁰	67 °C	Amarillo	60 %
H ₂ L ¹²	98 °C	Amarillo	79 %

Tabla 3.5. Color, punto de fusión y rendimiento de los ligandos con grupos etoxi

3.2.3. ESTUDIO DE LOS LIGANDOS EN ESTADO SÓLIDO

Análisis elemental

Los datos de los análisis elementales para los ligandos sintetizados (%C, H y N) nos muestran unos valores experimentales muy próximos a los teóricos,

lo que nos confirma la obtención de dichos ligandos con un grado elevado de pureza. Estos datos se encuentran recogidos en las **Tablas 3.6 y 3.7**.

Bases de Schiff derivadas de 3-metoxi-2-hidroxibenzaldehído

Ligando	Carbono %	Hidrógeno %	Nitrógeno %
H ₂ L ¹	65,7 (65,8)*	6,2 (6,2)	8,6 (8,5)
H ₂ L ³	66,4 (66,7)	6,2 (6,5)	8,2 (8,2)
H ₂ L ⁵	67,5 (67,4)	6,5 (6,8)	7,9 (7,9)
H ₂ L ⁷	69,8 (70,2)	5,4 (5,4)	7,3 (7,4)
H ₂ L ⁹	66,3 (66,7)	6,6 (6,5)	8,2 (8,2)
H ₂ L ¹¹	67,6 (68,0)	7,1 (7,5)	7,5 (7,6)

*experimental (teórico)

Tabla 3.6. Datos analíticos de los ligandos derivados de 3-metoxi-2-hidroxibenzaldehído

Bases de Schiff derivadas de 3-etoxi-2-hidroxibenzaldehído

Ligando	Carbono %	Hidrógeno %	Nitrógeno %
H ₂ L ²	67,2 (67,4)*	6,9 (6,8)	7,9 (7,9)
H ₂ L ⁴	67,7 (68,0)	6,8 (7,0)	7,6 (7,6)
H ₂ L ⁶	68,5 (68,7)	6,8 (7,3)	7,2 (7,2)
H ₂ L ⁸	72,0 (71,3)	6,0 (5,9)	6,7 (6,9)
H ₂ L ¹⁰	68,2 (68,1)	7,2 (7,1)	7,6 (7,6)
H ₂ L ¹²	69,2 (69,3)	7,9 (7,6)	7,1 (7,1)

*experimental (teórico)

Tabla 3.7. Datos analíticos de los ligandos derivadas de 3-etoxi-2-hidroxibenzaldehído

Espectroscopia IR

El estudio espectral de esta serie de ligandos ha sido realizada en KBr, y las señales más representativas se recogen en las **Tablas 3.8 y 3.9**.

Bases de Schiff derivadas de 3-metoxi-2-hidroxibenzaldehído.

Ligando	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{O}-\text{H})$
H ₂ L ¹	1633	1251	3448
H ₂ L ³	1630	1256	3441
H ₂ L ⁵	1630	1256	3441
H ₂ L ⁷	1612	1256	3439
H ₂ L ⁹	1632	1257	3439
H ₂ L ¹¹	1639	1250	3439

Tabla 3.8. Bandas de IR (cm^{-1}) más significativas de los ligandos derivados de 3-metoxi-2-hidroxibenzaldehído

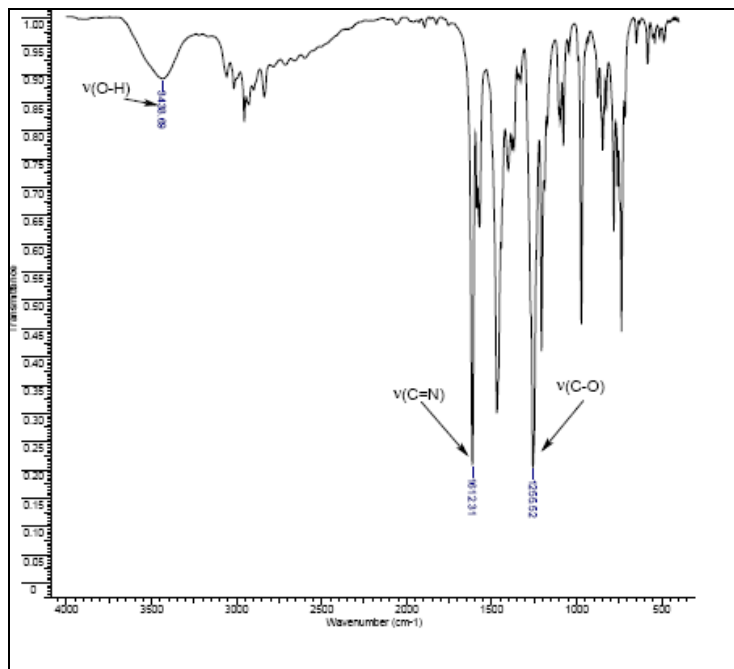


Fig .3.8 .Espectro IR del ligando H₂L⁷

Bases de Schiff derivadas de 3-etoxi-2-hidroxibenzaldehído.

Ligando	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{O}-\text{H})$
H ₂ L ²	1633	1250	3448
H ₂ L ⁴	1632	1248	3446
H ₂ L ⁶	1628	1254	3435
H ₂ L ⁸	1617	1254	3414
H ₂ L ¹⁰	1633	1253	3433
H ₂ L ¹²	1637	1248	3437

Tabla 3.9. Bandas de IR (cm⁻¹) más significativas de los ligandos derivados de 3-etoxi-2-hidroxibenzaldehído

Debido al estudio IR de estas bases de Schiff, y gracias a la asignación de bandas encontradas en la bibliografía para compuestos similares^{33,43-45} podemos asignar las bandas más características encontradas en estos ligandos, las cuales se resumen a continuación:

1. Se observa una banda débil alrededor de 3400 cm⁻¹, correspondiente a la vibración de tensión del grupo (O-H).
2. Una banda fuerte y estrecha entre 1613-1646 cm⁻¹, que corresponde a la vibración del enlace (C=N).
3. Una banda intensa entre 1246 y 1257 cm⁻¹, correspondiente a la vibración del enlace (C-O).

Los estudios IR evidencian la formación de los ligandos (bases de Schiff), debido a la aparición de las bandas características del grupo imino y la desaparición de las bandas correspondientes a los productos de partida.

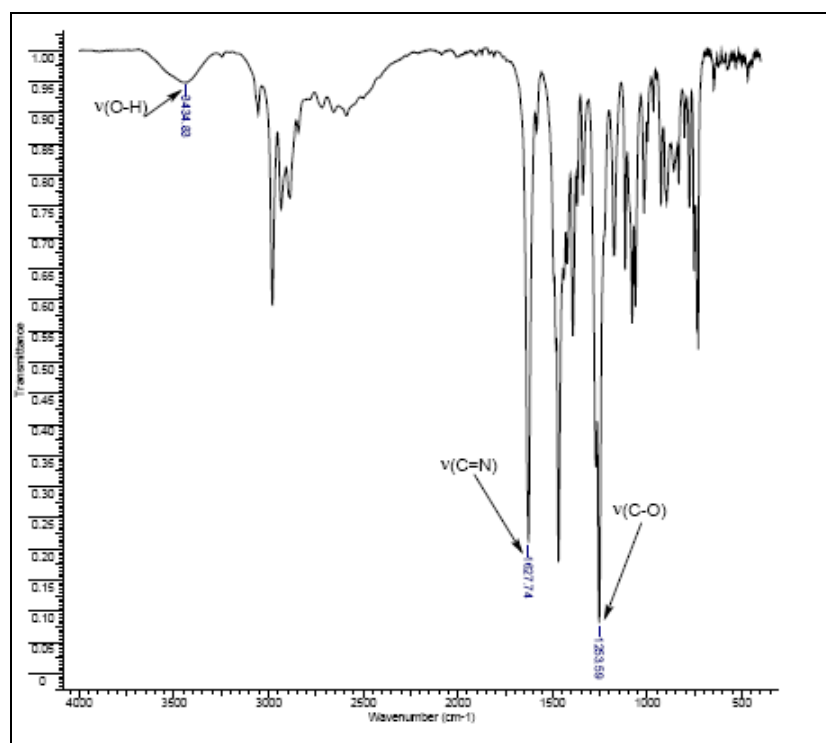


Fig. 3.2. Espectro IR del ligando H₂L⁶

3.2.4. ESTUDIO DE LOS LIGANDOS EN DISOLUCIÓN

Espectrometría de masas

Para la caracterización de todos los ligandos por el método de espectrometría de masas se utilizó la técnica de ión positivo-electrospray (ES).

En las **Tablas 3.10 y 3.11** se recogen los valores del pico del ión molecular.

Los picos correspondientes al fragmento [L+1]⁺ son los más intensos, lo que nos confirma tanto la formación como la pureza de los ligandos.

Bases de Schiff derivadas de 3-metoxi-2-hidroxibenzaldehído

Ligando	Peso molecular (g./mol)	[L+1] ⁺
H ₂ L ¹	328	329
H ₂ L ³	342	343
H ₂ L ⁵	356	357
H ₂ L ⁷	376	377
H ₂ L ⁹	342	343
H ₂ L ¹¹	370	371

Tabla 3.10. Datos de espectrometría de masas (ES) para los ligandos derivados de 3-metoxi-2-hidroxibenzaldehído

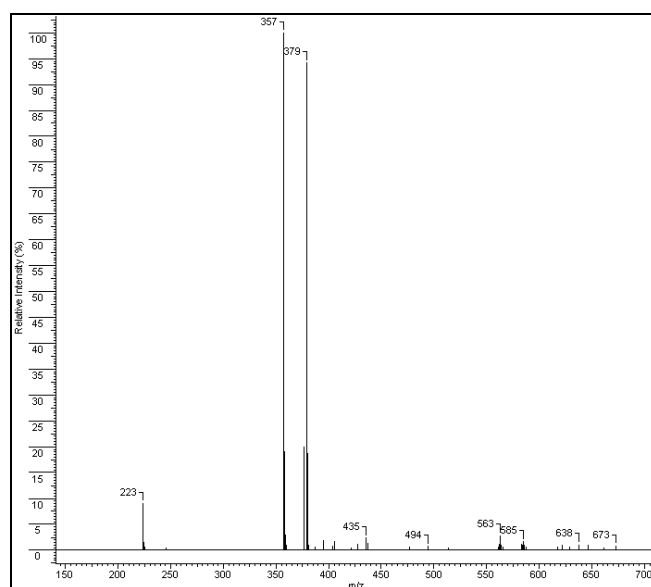


Fig. 3.3. Espectro de masas del ligando H₂L⁵

Bases de Schiff derivadas de 3-etoxi-2-hidroxibenzaldehído

Ligando	Peso molecular (g./mol)	[L+1] ⁺
H ₂ L ²	356	357
H ₂ L ⁴	370	371
H ₂ L ⁶	384	385
H ₂ L ⁸	404	405
H ₂ L ¹⁰	370	371
H ₂ L ¹²	398	399

Tabla 3.10. Datos de espectrometría de masas (ES) para los ligandos derivados de 3-etoxi-2-hidroxibenzaldehído

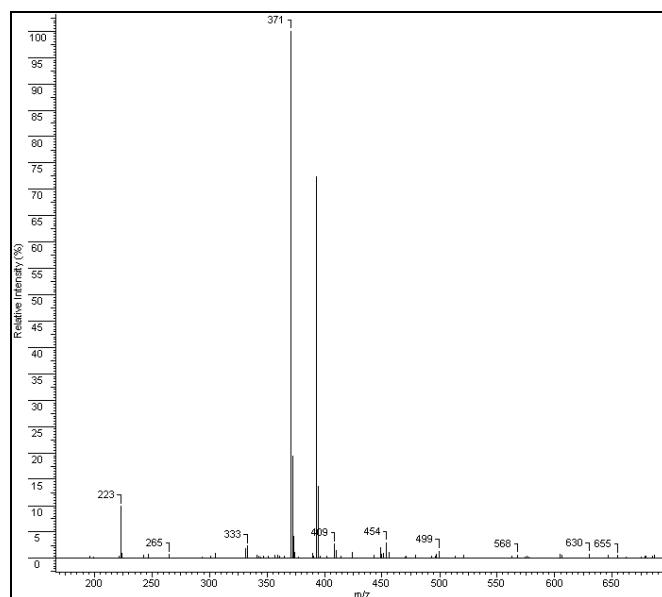


Fig. 3.4. Espectro de masas del ligando H_2L^4

Espectroscopia de RMN.

Los ligandos (bases de Schiff) fueron caracterizados por RMN de 1H y ^{13}C , empleando como disolvente dimetilsulfóxido deuterado ($DMSO-d_6$).

La asignación de las señales se ha realizado teniendo en cuenta los datos encontrados en la bibliografía.^{33,44,160-162}

Los valores de los desplazamientos químicos (δ) de RMN de 1H con respecto al tetrametilsilano se recogen en las **Tablas 3.12 y 3.13**, y los correspondientes a RMN de ^{13}C se encuentran en las **Tablas 3.14 y 3.15**.

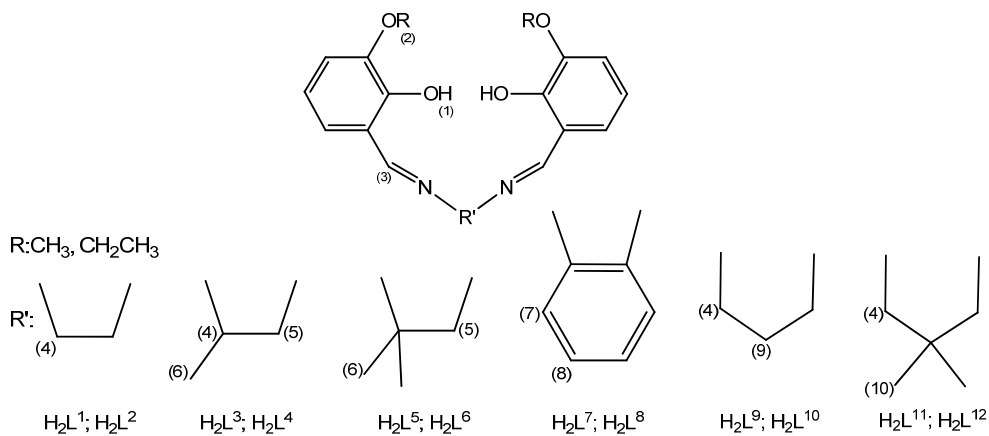


Fig. 3.5. Posiciones de los hidrógenos en los ligandos

- **RMN de ^1H .**

En la **Figura 3.5** se indican las posiciones de los hidrógenos en los ligandos.

Bases de Schiff derivadas de 3-metoxi-2-hidroxibenzaldehído

	H_2L^1	H_2L^3	H_2L^5	H_2L^7	H_2L^9	H_2L^{11}
$\delta(-\text{OH})_1$	n.d.	13,52 (s, 2H)	n.d.	12,92 (s, 2H)	n.d.	13,80 (s, 2H)
$\delta(\text{OCH}_3)_2$	3,77 (s, 6H)	3,75 (s, 6H)	3,74 (s, 6H)	3,80 (s, 6H)	3,75 (s, 6H)	3,77 (s, 6H)
$\delta(-\text{HC}=\text{N}-)_3$	8,54 (s, 2H)	8,53; 8,50 (s, 2H)	8,54 8,48 (s, 2H)	8,90 (s, 2H)	8,54 (s, 2H)	8,51 (s, 2H)
$\delta(\text{arom-H})$	7,00 (d, 2H) 6,97 (d, 2H) 6,76 (t, 2H)	7,00 (d, 2H) 6,77 (d, 2H) 6,73(t, 2H)	7,01 (d, 2H) 6,77 (d, 2H) 6,75 (t, 2H)	7,10 (d, 2H) 6,91 (d, 2H) 6,86 (t, 2H)	7,01 (d, 2H) 6,80 (d, 2H) 6,77 (t, 2H)	7,03 (d, 2H) 6,82 (d, 2H) 6,80 (t, 2H)
$\delta(\text{CH}_2)_4$	3,92 (s, 4H)	3,32 (m, 1H)	-----	-----	3,66 (t, 4H)	3,48 (s, 4H)
$\delta(\text{CH}_2)_5$	-----	3,84 (d, 2H)	3,74 (s, 2H)	-----	-----	-----
$\delta(\text{CH}_3)_6$	-----	1,31 (d, 3H)	1,34 (s, 6H)	-----	-----	-----
$\delta(\text{aromH})_{7,8}$	-----	-----	-----	7,42 (m 2H) 7,25 (d, 2H)	-----	-----
$\delta(\text{CH}_2)_9$	-----	-----	-----	-----	2,02 (q, 2H)	-----
$\delta(\text{CH}_3)_{10}$	-----	-----	-----	-----	-----	0,99 (s, 6H)

Tabla 3.12. Datos de RMN de ^1H (ppm) para los ligandos derivados de 3-metoxi-2-hidroxibenzaldehído

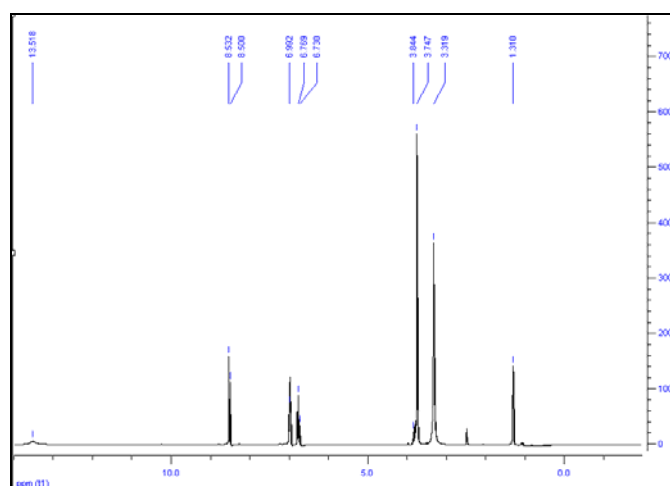
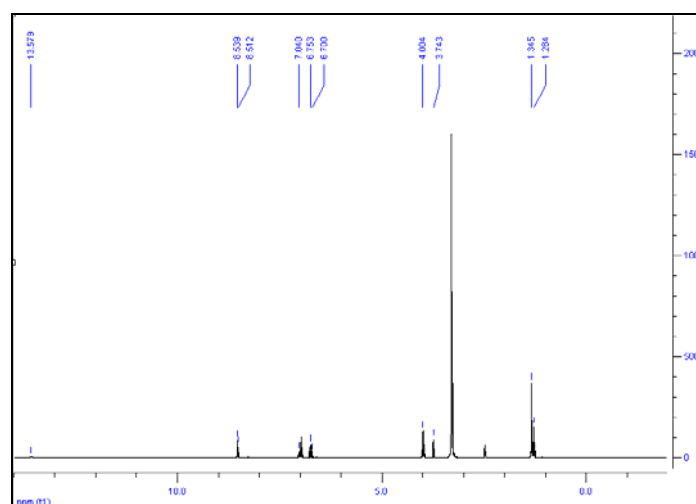


Fig. 3.6. Espectro de RMN ^1H del ligando H_2L^3

Bases de Schiff derivadas de 3-etoxi-2-hidroxibenzaldehído

	H ₂ L ²	H ₂ L ⁴	H ₂ L ⁶	H ₂ L ⁸	H ₂ L ¹⁰	H ₂ L ¹²
$\delta(\text{-OH})_1$	n.d.	13,53 (s, 2H)	13,58 (s, 2H)	13,12 (s, 2H)	n.d.	n.d.
$\delta(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$	4,05/1,30 (q,4H)/ (t, 6H)	4,02/1,31 (q,4H)/ (t, 6H)	4,00/1,28 (q,4H)/ (t,6H)	4,05/1,34 (q,4H)/(t,6 H)	4,02/1,31 (q,4H)/ (t, 6H)	4,01/1,30 (q,4H)/ (t, 6H)
$\delta(\text{-HC=N-})_3$	8,54 (s, 2H)	8,53; 8,50 (s, 2H)	8,54; 8,51 (s, 2H)	8,86 (s, 2H)	8,55 (s, 2H)	8,51 (s, 2H)
$\delta(\text{arom-H})$	6,99(d, 2H) 6,97(d, 2H) 6,74 (t, 2H)	6,97 (d, 2H) 6,76 (d, 2H) 6,72 (t, 2H)	7,04 (d, 2H) 6,75 (d, 2H) 6,70 (t,2H)	6,89 (t, 2H) 7,02 (d, 2H) 7,26 (d, 2H)	7,00 (d, 2H) 6,98 (d, 2H) 6,76 (t, 6H)	7,01 (d, 2H) 6,80 (d, 2H) 6,77 (t, 6H)
$\delta(\text{CH}_2)_4$	3,92 (s, 4H)	n.d.	-----		3,68 (t, 4H)	3,47 (s,4H)
$\delta(\text{CH}_2)_5$	-----	3,99 3,75 (m, 2H)	3,74 (s,2H)		-----	-----
$\delta(\text{CH}_3)_6$	-----	1,36 (m, 3H)	1,35 (s, 6H)		-----	-----
$\delta(\text{arom-H})_{7y8}$	-----	-----	-----	7,61 (m,4H)	-----	-----
$\delta(\text{CH}_2)_9$	-----	-----	-----		2,02 (q, 2H)	-----
$\delta(\text{CH}_3)_{10}$	-----	-----	-----		-----	0,97 (s, 6H)

Tabla 3.13. Datos de RMN de ¹H (ppm) para los ligandos derivados de 3-etoxi-2-hidroxibenzaldehídoFig. 3.7. Espectro de RMN ¹H del ligando H₂L⁶

A la hora de la caracterización de estas bases de Schiff mediante RMN de ¹H podemos destacar las siguientes señales:

- Un singlete entre 13,8 y 12,9 ppm, asignado a los protones fenólicos. En algunos casos no se ha podido observar, posiblemente como consecuencia de los intercambios con los protones del disolvente, debido a su labilidad.
- Un singlete alrededor de 8,5 ppm, asignado a los protones imínicos, lo que nos indica la formación del enlace imino, en el caso de los

- ligandos H_2L^3 y H_2L^5 la señal se desdobra, debido a la asimetría que presenta la molécula.
- c) Las señales de los protones aromáticos aparecen entre 7,0 y 6,7 ppm, se identifican como dobletes y tripletes de complicada asignación debido a la multitud de señales existentes en esta región.
 - d) En el caso de los ligandos derivados de 3-metoxi-2-hidroxibenzaldehído, aparece un singulete alrededor de 3,7 ppm, debido a los protones del grupo metoxi.
 - e) Para el caso de los ligandos derivados de 3-etoxi-2-hidroxibenzaldehído, aparecen un cuatriplete y un triplete correspondientes al grupo etoxi, el cuatriplete alrededor de 4 ppm, debido a los protones ($O-CH_2-$), y el triplete sobre 1,3 ppm, debido a los protones ($-CH_3$).

A parte de las anteriores, se pueden observar las siguientes señales, debidas a los distintos sustituyentes R' :

- $H_2L^1-H_2L^2$; Un singulete a 3,90 ppm debido a los protones ($-CH_2$)₄ de la cadena alifática.

- $H_2L^3-H_2L^4$; Un doblete a 3,75-3,99 ppm debido a los protones ($-CH_2$)₅, y otro doblete a 1,31 ppm correspondiente a los protones metilénicos ($-CH_3$)₆.

- $H_2L^5-H_2L^6$; Un singulete a 3,74 ppm debido los protones ($-CH_2$)₅, y otro a 1,35 ppm correspondiente a los protones metilénicos ($-CH_3$)₆.

- $H_2L^7-H_2L^8$; Un multiplete entre 7,42 y 7,25 debido a los protones aromáticos.

- $H_2L^9-H_2L^{10}$; aparece un cuatriplete a 2,02 ppm asignado a los protones metilénicos $-CH_2$ (9), que se acoplan con los protones $-CH_2$ (4); y un triplete a 3,68 ppm correspondiente a estos protones metilénicos $-CH_2$ (4) acoplados con los protones $-CH_2$ (9).

- $H_2L^{11}-H_2L^{12}$; aparece un singulete a 3,48 ppm correspondiente al acoplamiento de los protones $-CH_2$ (4) con los protones $-CH_3$ (10). Aparece también un singulete a 0,99 ppm generado por el grupo metilo $-CH_3$ -(10)

- **RMN de ^{13}C .**

La espectroscopia RMN de ^{13}C de las bases de Schiff sintetizadas se han realizado empleando dimetilsulfóxido deuterado como disolvente.

Para poder asignar correctamente todas las señales que aparecen en el espectro nos basamos, al igual que para RMN de 1H , en los datos encontrados en la bibliografía.³³

3. BASES DE SCHIFF

En el espectro se pueden observar las señales correspondientes a los diferentes átomos de carbono presentes en el ligando, lo que nos indica la formación de las bases de Schiff deseadas.

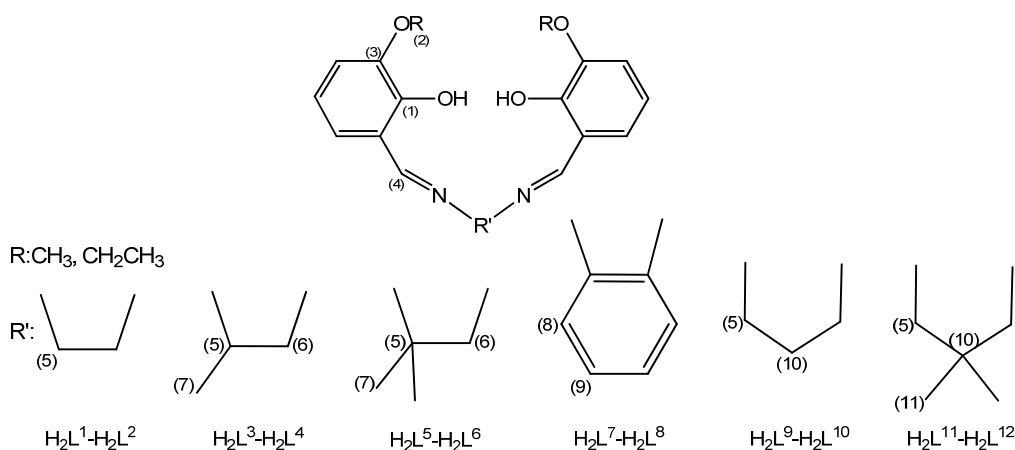


Fig.3.8. Posiciones de los carbonos en los ligandos

Bases de Schiff derivadas de 3-metoxi-2-hidroxibenzaldehído

	H ₂ L ¹	H ₂ L ³	H ₂ L ⁵	H ₂ L ⁷	H ₂ L ⁹	H ₂ L ¹¹
(C-OH) ₁	152,3	152,0	153,0	151,4	152,6	152,5
(O-CH ₃) ₂	56,20	56,5	56,5	56,4	56,1	56,5
(-C-OCH ₃) ₃	148,7	148,7	148,9	148,6	148,8	148,7
(-C=N-) ₄	167,7	167,7/165,8	167,9/163,3	164,9	166,9	167,4
(-CH ₂ -) ₅	59,0	56,5	56,4	-----	56,5	67,3
(-CH ₂ -) ₆	-----	64,0	69,4	-----	-----	-----
(-CH ₃) ₇	-----	20,5	25,7	-----	-----	-----
(aromC) _{8y9}	-----	-----	-----	128,4/124,5	-----	-----
(-CH ₂ -) ₁₀	-----	-----	-----	-----	32,2	36,4
(-CH ₃) ₁₁	-----	-----	-----	-----	-----	24,3

Tabla 3.14. Datos de RMN de ¹³C (ppm) para los ligandos derivados de 3-metoxi-2-hidroxibenzaldehído

Bases de Schiff derivadas de 3-etoxi-2-hidroxibenzaldehído

	H ₂ L ²	H ₂ L ⁴	H ₂ L ⁶	H ₂ L ⁸	H ₂ L ¹⁰	H ₂ L ¹²
(C-OH) ₁	152,6	152,4	152,4	148,4	152,6	152,6
(O-CH ₂ -CH ₃) ₂	64,7/15,4	64,8/15,4	64,7/15,4	64,2/40,2	67,3/15,5	64,7/15,5
(-C-OCH ₃) ₃	147,8	147,7	147,8	152,7	147,9	147,9
(-C=N-) ₄	167,7	167,8/165,9	167,9/163,3	165,1	165,8	167,5
(-CH ₂ -) ₅	58,9	64,0	60,3	-----	64,7	67,4
(-CH ₂ -) ₆	-----	64,7	69,4	-----	-----	-----
(-CH ₃) ₇	-----	20,6	25,7	-----	-----	-----
(aromC) _{8y9}	-----	-----	-----	123,9/116,3	-----	-----
(-CH ₂ -) ₁₀	-----	-----	-----	-----	36,4	36,4
(-CH ₃) ₁₁	-----	-----	-----	-----	-----	24,3

Tabla 3.15. Datos de RMN de ¹³C (ppm) para los ligandos derivados de 3-etoxi-2-hidroxibenzaldehído

Se pueden destacar las siguientes señales:

1. La señal correspondiente al carbono fenólico C_1 aparece alrededor de 152 ppm.
2. La señal correspondiente al carbono imínico C_4 aparece entre 163 y 167 ppm.
3. Las señales de los carbonos aromáticos aparecen en un intervalo comprendido entre 115 y 123 ppm.
4. La señal que se corresponde con el grupo (-C-O) C_3 aparece alrededor de 148 ppm.
5. La señal correspondiente al carbono del grupo metoxi (-OCH₃)₍₂₎ aparece alrededor de 56 ppm.
6. Las señales correspondientes a los carbonos del grupo etoxi (-OCH₂CH₃)₍₂₎ aparecen alrededor de 64 y 15 ppm respectivamente.
7. Las señales correspondientes a los distintos carbonos pertenecientes a la cadena alifática de la amina (C₅-C₁₁) aparecen a valores comprendidos entre 70 y 20 ppm.

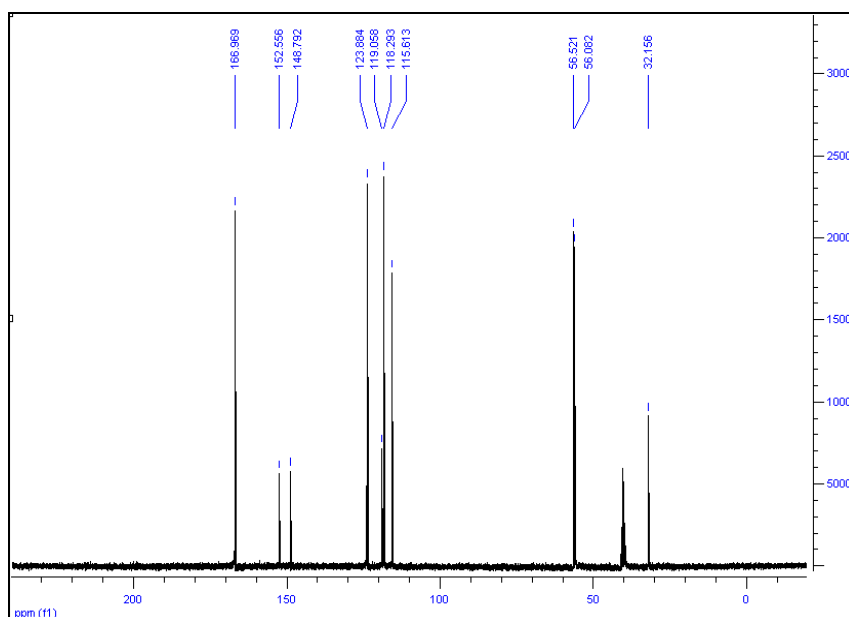


Fig. 3.9. Espectro de RMN ¹³C del ligando H₂L⁹

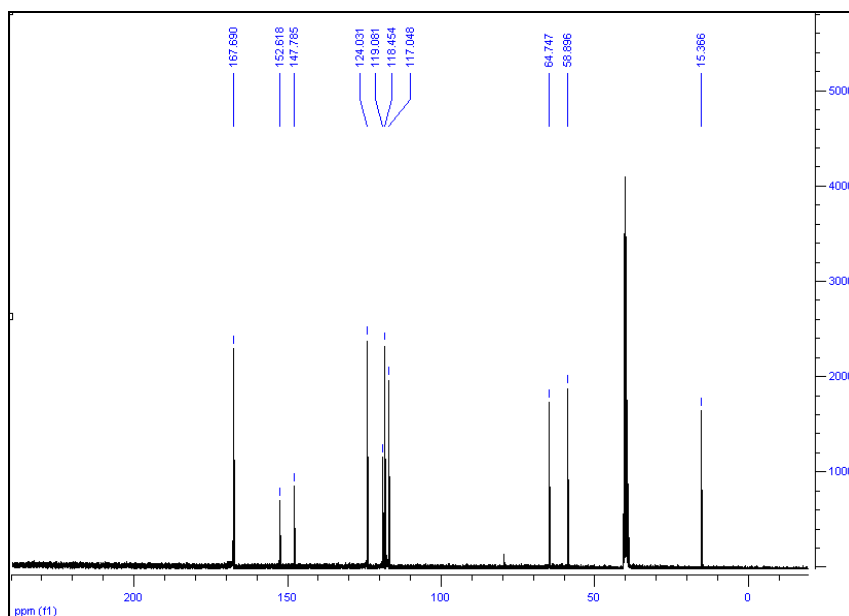


Fig. 3.10. Espectro de RMN ^{13}C del ligando H_2L^2

3.2.5. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Se han obtenido cristales adecuados para su resolución de los ligandos sintetizados mediante evaporación lenta de la disolución metanólica preparada para su síntesis, mostrando una gran tendencia a la cristalización.

Estructura cristalina de H_2L^1

Los datos fueron recogidos a 100 K en un difractómetro BRUKER APPEX-II CCD con radiación de $\text{K}\alpha$ de Mo. La **Figura 3.11** muestra la celda elemental de empaquetamiento perpendicular al eje b de las unidades del ligando.

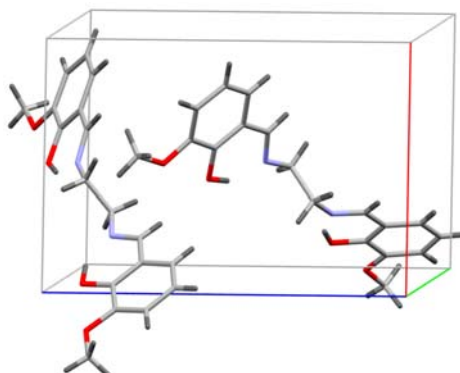


Fig. 3.11. Empaquetamiento perpendicular al eje b del ligando H_2L^1

Los datos cristalográficos y los detalles experimentales se recogen en la Tabla 3.16.

Fórmula empírica	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ O ₄
Peso molecular	328,36
Tamaño cristal	0,25 × 0,19 × 0,15 mm ³
Longitud de onda	0,71073 Å
Temperatura	100(2) K
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	Pc
Dimensiones de la celda unidad	a = 9,2377 (4) Å α = 90 ° b = 6,2192(2) Å β = 93,256(2) c = 14,4081(5) Å γ = 90°
Volumen	826,42(5) Å ³
Z	2
Densidad (calculada)	1,32 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0,094 mm ⁻¹
F(000)	348
Reflexiones tomadas	12029
Reflexiones independientes	1698
Índices R Finales [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0,0256; wR2 = 0,0631
índices R (todos los datos)	R1 = 0,0282; wR2 = 0,0650
Amplitud de barrido	3,49 a 26,31°

Tabla 3.16. Datos cristalográficos y detalles experimentales del ligando H₂L¹

Los datos de las distancias y ángulos de enlace se recogen en las **Tablas 3.17** y **3.18**, mientras que en la **Figura 3.12** se muestra la estructura cristalina del ligando H₂L¹.

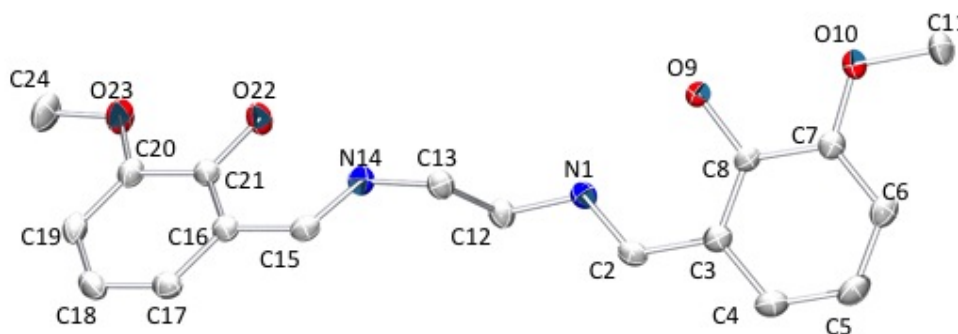


Fig. 3.12. Estructura molecular del ligando H₂L¹

Distancias de enlace (Å)			
C(15)-N(14)	1,278(2)	C(2)-N(1)	1,275(2)
C(13)-N(14)	1,459(2)	C(12)-N(1)	1,455(2)
C(2)-C(3)	1,456(3)	C(15)-C(16)	1,461(3)
C(8)-O(9)	1,356(2)	O(22)-C(21)	1,350(2)
O(9)-H(9)	0,94(3)	O(22)-H(22)	0,87(3)
C(7)-O(10)	1,366(2)	C(20)-O(23)	1,372(2)
O(10)-C(11)	1,425(2)	O(23)-C(24)	1,431(2)
C(13)-C(12)	1,530(2)		

Tabla 3.17. Distancias de enlace (Å) más importantes para el ligando H₂L¹

Ángulos de enlace (°)			
C(24)-O(23)-C(20)	115,99(14)	C(7)-O(10)-C(11)	117,32(16)
O(22)-C(20)-C(21)	118,24(15)	O(9)-C(8)-C(7)	118,01(16)
O(22)-C(21)-C(16)	122,46(15)	O(9)-C(8)-C(3)	122,36(16)
N(14)-C(15)-C(16)	121,02(16)	N(1)-C(3)-C(2)	122,63(16)
C(15)-N(14)-C(13)	118,95(15)	C(2)-N(1)-C(12)	118,85(15)
C(12)-C(13)-N(14)	109,69(14)	N(1)-C(13)-C(12)	109,38(14)

Tabla 3.18. Ángulos de enlace (°) más significativos para H_2L^1

Como se puede observar en la Tabla 3.17, las distancias de enlace C(15)-N(14) de 1,278 Å y C(2)-N(1) de 1,275 Å se corresponden con un doble enlace, lo que evidencia la formación de los grupos iminos (-C=N).¹⁶³

Las distancias C(21)-O(22) y C(8)-O(9) de 1,350 y 1,356 Å, son las esperadas para un enlace sencillo, estos oxígenos fenólicos conservan sus átomos de hidrógeno, lo que indica la presencia de los grupos hidroxilo O(22)-H(22) y O(9)-H(9) con unas distancias de 0,87 y 0,94 Å. Las distancias C(20)-O(23) y C(7)-O(10) de los grupos metoxi son de 1,372 y 1,366 Å respectivamente, estas son ligeramente mayores que las distancias de los grupos fenólicos (C(8)-O(9) de 1,356 y C(21)-O(22) de 1,350 Å, al ser menor la diferencia de electronegatividad entre los átomos.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O(9)-H(9)...N(1)	0,94	1,77	2,6107	148
O(22)-H(22)...N(14)	0,87	1,75	2,5601	153
C(4)-H(4)...O(22)*	0,95	2,44	3,2273	140
C(15)-H(15)...O(9)**	0,95	2,46	3,3930	168

Operación de simetría: *1+x,-1+y,z ** x,1-y,-1/2+z

Tabla 3.19. Distancias y ángulos de enlace de hidrógeno (Å, °) para H_2L^1

La molécula presenta dos enlaces de hidrógeno intramoleculares a través de los hidrógenos H(9) y H(22) de los oxígenos fenólicos O(9) y O(22) con los nitrógenos imínicos N(1) y N(14). Tal y como se puede observar en la **Figura 3.13**.

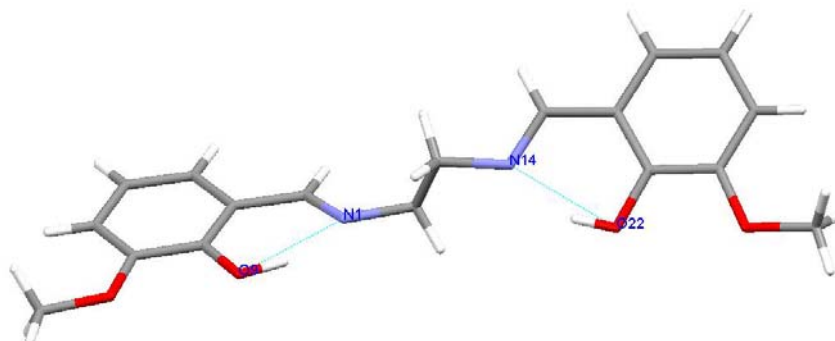


Fig. 3.13. Representación mercurio del ligando H_2L^1 indicando los enlaces de hidrógeno intramoleculares

Además presenta también dos enlaces de hidrógeno intermoleculares, uno entre el carbono aromático C(4) y el oxígeno fenólico O(22) de una molécula vecina y otro entre el carbono imínico C(15) y el oxígeno fenólico O(9) de otra molécula vecina distinta como se describe en la **Tabla 3.19**.

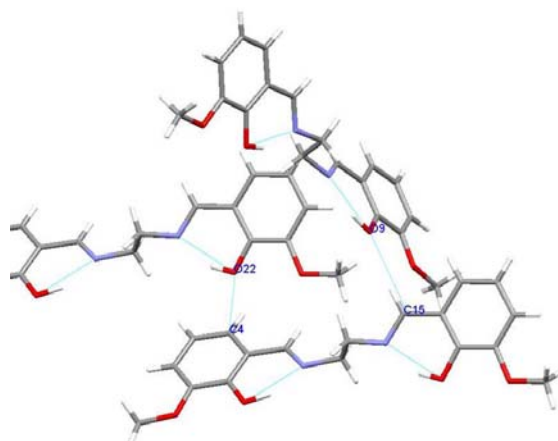


Fig. 3.14. Representación mercury del ligando H_2L^1 indicando los enlaces de hidrógeno intra- e intermoleculares

Estructura cristalina de H_2L^5

Los datos fueron recogidos a 100 K en un difractorómetro BrukerAXS ApexII-CCD con radiación de $MoK\alpha$. La **Figura 3.15** muestra el empaquetamiento perpendicular al eje b de las unidades del ligando.

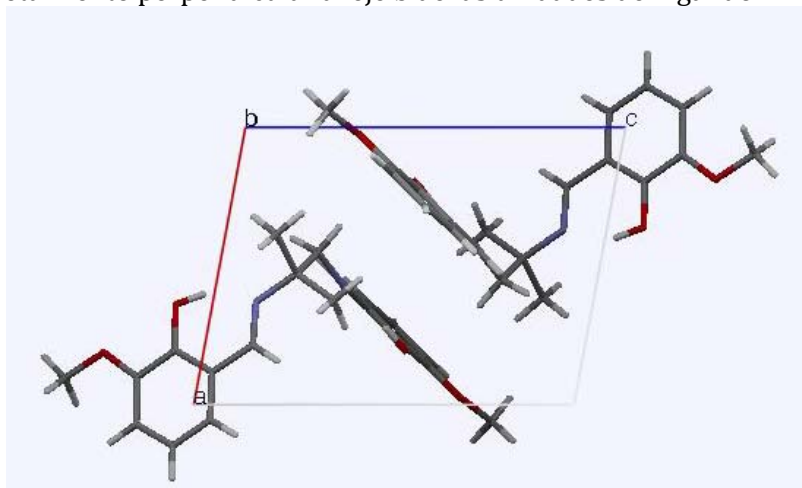


Fig. 3.15. Empaquetamiento del ligando H_2L^5 perpendicular al eje b

Los datos cristalográficos y los detalles experimentales se recogen en la **Tabla 3.20**.

Fórmula empírica	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₄
Peso molecular	356,41
Tamaño cristal	0,20 x 0,11 x 0,03 mm ³
Longitud de onda	0,7107 Å
Temperatura	100(2) K
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda unidad	a = 8,3632 (6) Å α = 108,689 (2) ° b = 10,5626 (7) Å β = 95,176 (2) ° c = 11,4846 (7) Å γ = 103,965 (2) °
Volumen	917,00 (11) Å ³
Z	2
Densidad (calculada)	1,291 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0,090 mm ⁻¹
F(000)	380
Reflexiones tomadas	11933
Reflexiones independientes	3607
Índices R Finales [<i>I</i>>2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0,0488, wR2 = 0,101
índices R (todos los datos)	R1 = 0,1157, wR2 = 0,128
Amplitud de barrido	1,90 a 26,00°

Tabla 3.20. Datos cristalográficos y detalles experimentales del ligando H₂L⁵

Los datos de las distancias y ángulos de enlace se recogen en las **Tablas 3.21 y 3.22**, mientras que en la **Figura 3.16** se muestra la estructura cristalina del ligando H₂L⁵.

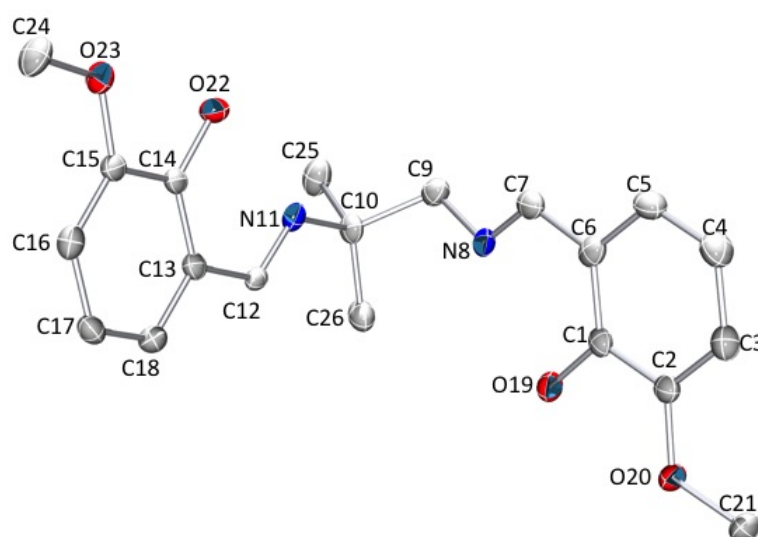


Fig. 3.16. Estructura cristalina del ligando H₂L⁵

Distancias de enlace (Å)			
O(20)-C(21)	1,433 (3)	O(23)-C(24)	1,430 (3)
C(2)-O(20)	1,374 (3)	C(15)-O(23)	1,369 (3)
C(1)-C(2)	1,405 (3)	C(14)-C(15)	1,402 (3)
C(1)-O(19)	1,354 (3)	C(14)-O(22)	1,351 (3)
C(1)-C(6)	1,403 (3)	C(13)-C(14)	1,408 (3)
C(6)-C(7)	1,448 (4)	C(12)-C(13)	1,455 (3)
C(7)-N(8)	1,279 (3)	N(11)-C(12)	1,272 (3)
N(8)-C(9)	1,464 (3)	C(10)-N(11)	1,483 (3)
C(9)-C(10)	1,531 (3)		

Tabla 3.21. Distancias de enlace (Å) más importantes para el ligando H_2L^5

Ángulos de enlace (°)			
C(21)-O(20)-C(2)	115,92 (19)	C(24)-O(23)-C(15)	117,15 (19)
O(20)-C(2)-C(1)	115,5 (2)	O(23)-C(15)-C(14)	114,7 (2)
O(19)-C(2)-C(1)	118,4 (2)	O(22)-C(14)-C(15)	118,1 (2)
O(19)-C(1)-C(6)	122,5 (2)	O(22)-C(14)-C(13)	122,0 (2)
C(1)-C(6)-C(7)	120,3 (2)	C(14)-C(13)-C(12)	120,7 (2)
N(8)-C(7)-C(6)	122,0 (2)	N(11)-C(12)-C(13)	121,6 (2)
C(7)-N(8)-C(9)	118,4 (2)	C(12)-N(11)-C(10)	122,9 (2)
N(8)-C(9)-C(10)	113,8 (2)	N(11)-C(10)-C(9)	106,65 (19)
C(9)-C(10)-C(25)	107,8 (2)	C(25)-C(10)-C(26)	110,2 (2)

Tabla 3.22. Ángulos de enlace (°) más significativos para H_2L^5

La asimetría de la molécula surge por los dos grupos metilo situados en el carbono núm. 10. Las distancias de enlace entre el N(8)-C(7) y N(11)-C(12) son 1,279 Å y 1,272 Å respectivamente, las cuales se corresponden con un doble enlace (grupos imino). Mientras que las distancias entre N(8)-C(9) y N(11)-C(10) son 1,464 Å y 1,483 Å respectivamente, correspondientes con un enlace sencillo.¹⁶⁴

Las distancias de los grupos hidroxilo C(1)-O(19) y C(14)-O(22) se corresponden con un enlace sencillo (1,354 y 1,351 Å), así como las distancias (C-O) de los grupos metoxi O(20)-C(21) y O(23)-C(24) (1,433 y 1,430 Å).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O(19)-H(19)...N(8)	0,96	1,73	2,5839	146
O(22)-H(22)...N(11)	0,93	1,72	2,5891	154
C(9)-H(9B)...O(19)*	0,99	2,55	3,4451	151

Operación de simetría: *1-x,1-y,1-z

Tabla 3.23. Distancias y ángulos de enlace de hidrógeno (Å, °) para H_2L^5

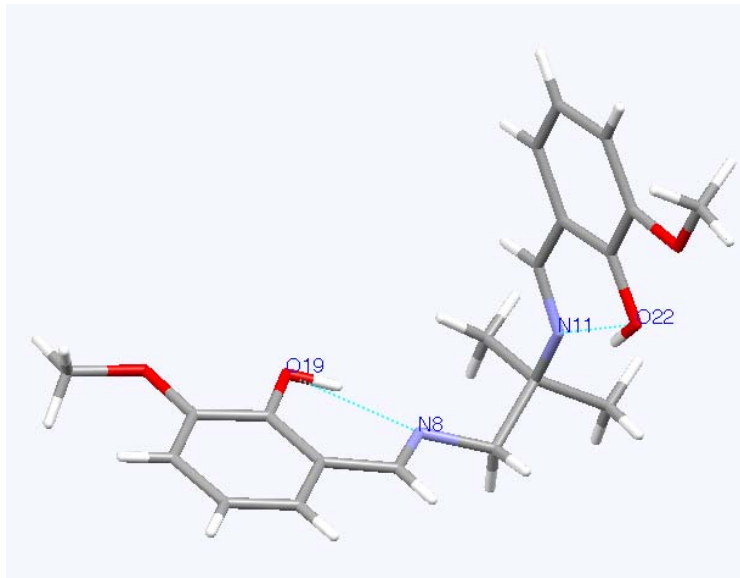


Fig. 3.17. Representación mercury del ligando H_2L^5 indicando los enlaces de hidrógeno intramoleculares

Los enlaces de hidrógeno intramoleculares que se establecen, recogidos en la tabla 3.23, entre los grupos hidroxilo y los grupos imino, generan anillos de seis miembros. La disposición de la molécula en el empaquetamiento cristalino está condicionada por los enlaces de hidrógeno intermoleculares, que se producen entre el carbono núm. 9 de una molécula y el grupo hidroxilo de la molécula vecina. Como resultado de estas interacciones los anillos aromáticos se encuentran prácticamente perpendiculares entre ellos.

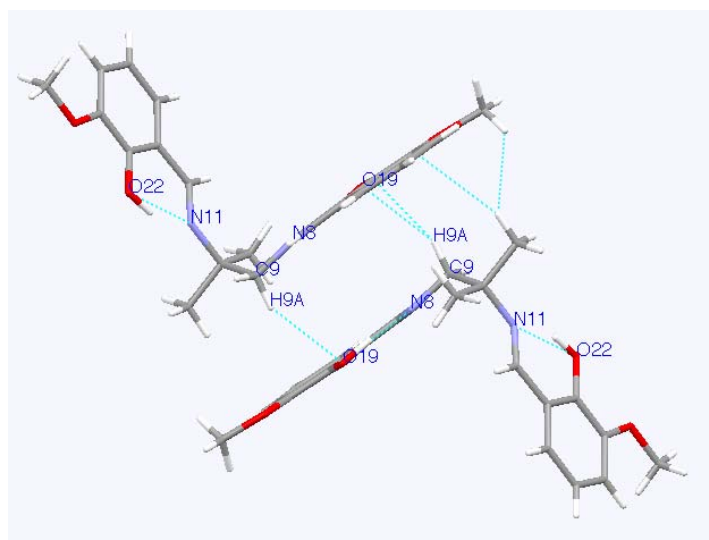


Fig. 3.18. Representación mercury del ligando H_2L^5 indicando los enlaces de hidrógeno intra- e intermoleculares

Estructura cristalina de H₂L⁷

Los datos fueron recogidos a 293 K en un difractómetro 'Enraf Nonius FR590', empleando radiación Cu-K α .

La estructura de empaquetamiento de este ligando se muestra en la **Figura 3.19**, mientras que en la **Tabla 3.24**, se da información sobre los datos cristalográficos y los detalles experimentales.

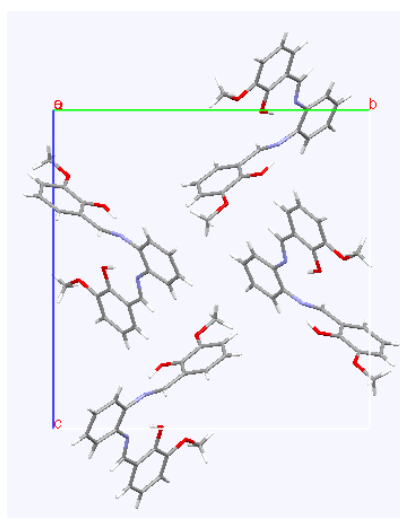


Fig. 3.19. Empaquetamiento perpendicular al eje a para el ligando H₂L⁷

Fórmula empírica	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₄
Peso molecular	376,4
Tamaño cristal	0,54 x 0,14 x 0,08 mm ³
Longitud de onda	1,54184 Å
Temperatura	293(2) K
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 21/c
Dimensiones de la celda unidad	a = 6,6552(8) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 16,8679(11) Å $\beta = 97,925^\circ$ c = 17,1788(11) Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	1910,1(3) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1,309 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0,744 mm ⁻¹
F(000)	792
Reflexiones tomadas	3889
Reflexiones independientes	2440
Índices R Finales [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0589; wR2 = 0,1548
índices R (todos los datos)	R1 = 0,114; wR2 = 0,1819
Amplitud de barrido	3,69 a 74,87°

Tabla 3.24. Datos cristalográficos y detalles experimentales del ligando H₂L⁷

Los datos de las distancias y ángulos de enlace se recogen en las **Tablas 3.25 y 3.26**, mientras que en la **Figura 3.20** se muestra la estructura cristalina del ligando H_2L^7 .

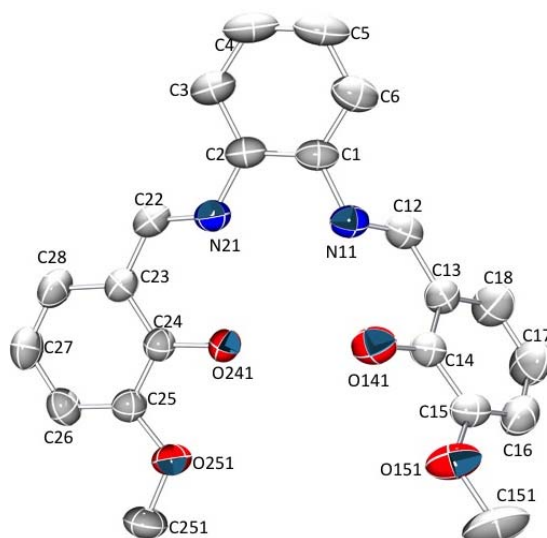


Fig. 3.20. Estructura cristalina del ligando H_2L^7

Distancias de enlace (Å)			
C(1)-C(2)	1,393(3)	N(21)-C(22)	1,280(3)
C(1)-N(11)	1,411(3)	C(22)-C(23)	1,460(3)
C(2)-N(21)	1,423(3)	C(23)-C(24)	1,403(3)
N(11)-C(12)	1,279(3)	C(24)-O(241)	1,348(3)
C(12)-C(13)	1,444(3)	C(25)-O(251)	1,373(3)
C(14)-O(141)	1,341(2)	O(251)-C(251)	1,423(3)
O(151)-C(151)	1,423(3)	C(14)-O(141)	1,341(2)

Tabla 3.25. Distancias de enlace (Å) más importantes para el ligando H_2L^7

Ángulos de enlace (°)			
C(2)-C(1)-N(11)	116,77(19)	C(1)-C(2)-N(21)	118,33(19)
C(12)-N(11)-C(1)	123,52(19)	O(151)-C(151)-H(15A)	109,5
N(11)-C(12)-C(13)	121,20(2)	O(151)-C(151)-H(15B)	109,5
C(18)-C(13)-C(14)	119,3(2)	C(22)-N(21)-C(2)	118,51(19)
C(18)-C(13)-C(12)	120,5(2)	N(21)-C(22)-C(23)	121,8(2)
C(14)-C(13)-C(12)	120,20(19)	C(28)-C(23)-C(22)	118,9(2)
O(141)-C(14)-C(13)	122,48(19)	O(241)-C(24)-C(23)	122,3(2)
O(141)-C(14)-C(15)	118,29(18)	O(241)-C(24)-C(25)	118,9(2)
O(151)-C(15)-C(16)	125,8(2)	C(26)-C(25)-O(251)	125,6(2)
O(151)-C(15)-C(14)	114,02(18)	O(251)-C(25)-C(24)	114,0(2)
C(14)-O(141)-H(141)	105(2)	C(25)-O(251)-C(251)	116,8(2)
C(15)-O(151)-C(151)	117,71(19)	O(251)-C(251)-H(25A)	109,5

Tabla 3.26. Ángulos de enlace (°) más significativos para H_2L^7

Como observamos en la **Tabla 3.25** los dobles enlaces imínicos (-C=N-) están localizados, observándose unos valores de C(12)-N(11) y C(22)-N(21) de 1,279(3) Å y 1,280(3) Å respectivamente que son casi idénticos y corresponden con un doble enlace.

Hay dos oxígenos de los grupos hidroxilo que conservan sus átomos de hidrógeno siendo la distancia C(14)-O(141) de 1,341(2) Å y C(24)-O(241) de 1,348(3) Å, dichos valores son los esperados para un enlace sencillo (C-O).

El anillo bencénico central forma ángulos diedros de 3,2(2) y 61,1(1)° con los anillos bencénicos exteriores.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O(141)-H(141)...N(11)	1,03	1,62	2,561	149
O(241)-H(241)...N(21)	0,93	1,90	2,641	138

Tabla 3.27. Distancias y ángulos de enlace de hidrógeno (Å, °) para H₂L⁷

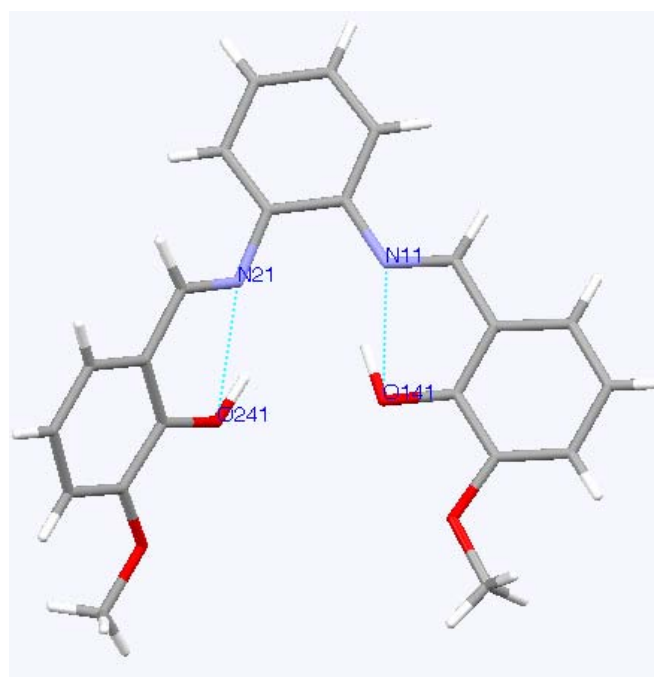


Fig. 3.21. Representación mercury del ligando H₂L⁷ indicando los enlaces de hidrógeno intramoleculares

La molécula presenta enlaces hidrógeno intramoleculares a través de los hidrógenos H(141) y H(241) de los oxígeno fenólicos O(141) y O(241) con los

nitrógenos imínicos N(11) y N(21) respectivamente. Estos enlaces de hidrógeno intramoleculares son típicos de bases de Schiff derivadas de salicilaldehídos.¹⁶⁵⁻¹⁶⁶

A pesar de las interacciones intramoleculares descritas y la conjugación parcial de la molécula, ésta, sin embargo, no es planar, probablemente debido al empaquetamiento basado de los enlaces de hidrógeno intermoleculares y las interacciones de π -stacking entre los residuos salicílicos de moléculas vecinas.¹⁶⁷

- **Estructura cristalina de H_2L^9**

Los datos fueron recogidos a 100 K en un difractómetro BrukerAXS ApexII-CCD con radiación de Mo $K\alpha$. La **Figura 3.22** muestra el empaquetamiento perpendicular al eje b de las unidades del ligando.

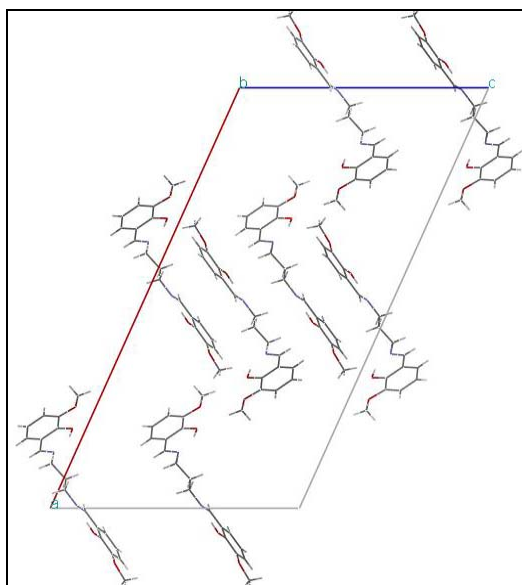


Fig. 3.22. Empaquetamiento del ligando H_2L^9 perpendicular al eje b

Los datos cristalográficos y los detalles experimentales se recogen en la **Tabla 3.28**.

Fórmula empírica	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₄
Peso molecular	342,39
Tamaño cristal	0,43 x 0,32 x 0,16 mm ³
Longitud de onda	0,71073 Å
Temperatura	100(2) K
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C 1 2/c 1
Dimensiones de la celda unidad	a = 33,133(5) Å α = 90° b = 6,716(10) Å β = 113,76° c = 17,568(3) Å γ = 90°
Volumen	3577,61(10) Å ³
Z	8
Densidad (calculada)	1,271 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0,090 mm ⁻¹
F(000)	1456
Reflexiones tomadas	46540
Reflexiones independientes	4437
Índices R Finales [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0,0364, wR2 = 0,0968
índices R (todos los datos)	R1 = 0,0429, wR2 = 0,1002
Amplitud de barrido	2,34 a 28,28°.

Tabla 3.28. Datos cristalográficos y detalles experimentales del ligando H₂L⁹

Los datos de las distancias y ángulos de enlace se recogen en las **Tablas 3.29 y 3.30**, mientras que en la **Figura 3.23** se muestra la estructura cristalina del ligando H₂L⁹.

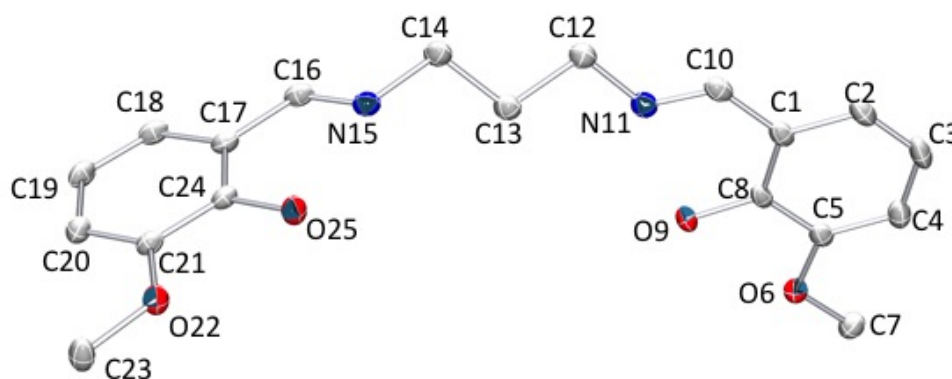


Fig. 3.23. Estructura cristalina del ligando H₂L⁹

Distancias de enlace (Å)			
O(6)-C(7)	1,4287(13)	O(22)-C(23)	1,4292(12)
C(5)-O(6)	1,3667(12)	C(21)-O(22)	1,3700(11)
C(5)-C(8)	1,4116(15)	C(21)-C(24)	1,4074(14)
C(8)-O(9)	1,3509(12)	C(24)-O(25)	1,3522(11)
C(1)-C(8)	1,4033(14)	C(17)-C(24)	1,4070(13)
C(1)-C(10)	1,4625(15)	C(16)-C(17)	1,463(14)
C(10)-N(11)	1,2773(14)	N(15)-C(16)	1,2795(13)
N(11)-C(12)	1,4632(13)	C(14)-N(15)	1,4594(13)
C(12)-C(13)	1,5226(14)	C(13)-C(14)	1,5231(14)

Tabla 3.29. Distancias de enlace (Å) más importantes para el ligando H_2L^9

Ángulos de enlace (°)			
C(5)-O(6)-C(7)	116,80(8)	C(21)-O(22)-C(23)	116,78(8)
O(6)-C(5)-C(8)	114,90(8)	O(22)-C(21)-C(24)	114,41(8)
O(9)-C(8)-C(5)	118,28(9)	O(25)-C(24)-C(21)	118,38(8)
O(9)-C(8)-C(1)	122,34(9)	O(25)-C(24)-C(17)	122,04(9)
C(8)-C(1)-C(10)	120,34(9)	C(24)-C(17)-C(16)	119,73(9)
N(11)-C(10)-C(1)	121,95(9)	N(15)-C(16)-C(17)	121,37(9)
C(10)-N(11)-C(12)	118,99(9)	C(16)-N(15)-C(14)	119,70(8)
N(11)-C(12)-C(13)	110,61(8)	N(15)-C(14)-C(13)	111,20(8)
C(12)-C(13)-C(14)	110,55(8)		

Tabla 3.30. Ángulos de enlace (°) más significativos para H_2L^9

La molécula se encuentra rotada en torno al puente 1,3-diaminopropano y el ángulo entre las dos unidades de metoxibenzaldehído es de $87,96(4)^\circ$. Las distancias de enlace entre el N(11)-C(10) y N(15)-C(16) son $1,2773 \text{ \AA}$ y $1,2795 \text{ \AA}$ respectivamente, las cuales se corresponden con un doble enlace (grupos imino). Mientras que las distancias entre N(11)-C(12) y N(15)-C(14) son $1,4632 \text{ \AA}$ y $1,4594 \text{ \AA}$ respectivamente, correspondientes con un enlace sencillo.

Las distancias de los grupos hidroxilo C(8)-O(9) y C(24)-O(25) se corresponden con un enlace sencillo ($1,3509$ y $1,3522 \text{ \AA}$), así como las distancias (C-O) de los grupos metoxi O(6)-C(7) y O(22)-C(23) ($1,4287$ y $1,4292 \text{ \AA}$).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O(9)-H(9)...N(11)	0,94	1,72	2,595	153
O(25)-H(15)...N(15)	0,91	1,72	2,554	151
C(2)-H(2)...O(9)*	0,93	2,49	3,226	137
C(3)-H(3)...O(6)*	0,93	2,54	3,344	145
C(23)-H(23C)...O(25)**	0,96	2,48	3,436	173

Operación de simetría: *x,-1+y,z **1/2-x,3/2-y,1-z

Tabla 3.31. Distancias y ángulos de enlace de hidrógeno (Å, °) para H_2L^9

La molécula presenta dos enlaces de hidrógeno intramoleculares a través del H(9) del oxígeno fenólico O(9) con el nitrógeno imínico N(11), y otro a través del H(15) del nitrógeno imínico N(15) con el oxígeno fenólico O(25). Además

presenta también tres enlaces de hidrógeno intermoleculares, uno entre el carbono aromático C(2) y el oxígeno fenólico O(9) de una molécula vecina, otro entre el carbono aromático C(3) y el oxígeno metoxi O(6) de esa molécula vecina, y por último uno entre el carbono metoxi C(23) y el oxígeno fenólico O(25) de otra molécula vecina, como se describe en la **Tabla 3.31**.

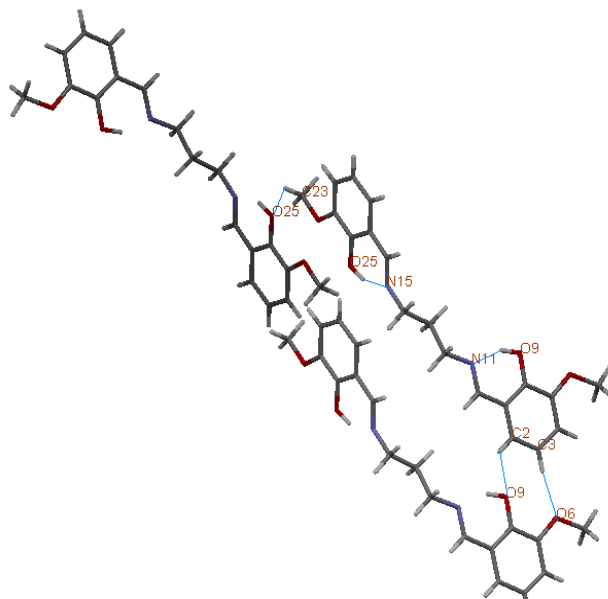


Fig. 3.24. Representación mercury del ligando H_2L^2 indicando los enlaces de hidrógeno intra- e intermoleculares

Estructura cristalina de H_2L^2

Los datos fueron recogidos a 293 K en un difractor Enraf Nonius FR590, empleando radiación Cu-K α . La **Figura 3.25** muestra el empaquetamiento perpendicular al eje b de las unidades del ligando.

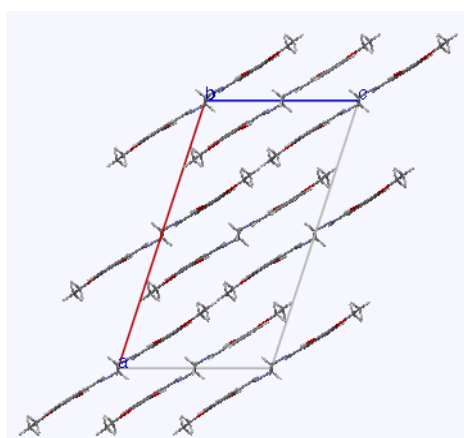


Fig. 3.25. Empaquetamiento del ligando H_2L^2 perpendicular al eje b

Los datos cristalográficos y los detalles experimentales se recogen en la **Tabla 3.32**.

Fórmula empírica	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₄
Peso molecular	356,41
Tamaño cristal	0,40 x 0,10 x 0,04 mm ³
Longitud de onda	1,5418Å
Temperatura	293(2) K
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C 2/c
Dimensiones de la celda unidad	a = 22,581(5) Å α= 90° b = 7,0115(9) Å β= 108,336° c = 12,4645(19)Å γ= 90°
Volumen	1873,3(6) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1,264Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0,721 mm ⁻¹
F(000)	760
Reflexiones tomadas	1694
Reflexiones independientes	1606
Índices R Finales [I>2σ(I)]	R1 = 0,0599; wR2 = 0,1353
índices R (todos los datos)	R1 = 0,1993; wR2 = 0,1899
Amplitud de barrido	9,25 a 23,12°

Tabla 3.32. Datos cristalográficos y detalles experimentales del ligando H₂L²

Los datos de las distancias y ángulos de enlace se recogen en las **Tablas 3.33 y 3.34**, mientras que en la **Figura 3.26** se muestra la estructura cristalina del ligando H₂L².

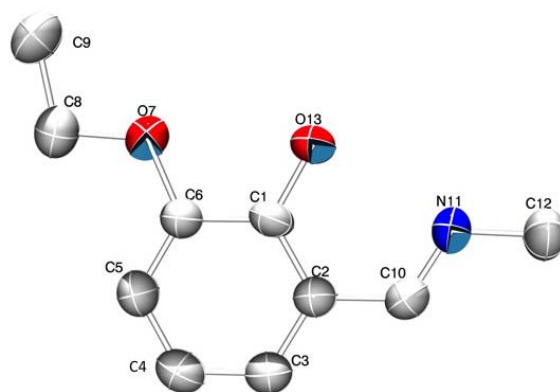


Fig. 3.26. Estructura cristalina del ligando H₂L². La molécula es simétrica por lo que se indican los átomos hasta el carbono n° 12

Distancias de enlace (Å)			
C(1)-O(13)	1,344(4)	C(1)-C(6)	1,408(5)
C(6)-O(7)	1,372(5)	O(7)-C(8)	1,417(5)
C(8)-C(9)	1,501(6)	C(1)-C(2)	1,399(5)
C(2)-C(10)	1,453(6)	C(10)-N(11)	1,272(5)
N(11)-C(12)	1,461(5)		

Tabla 3.33. Distancias de enlace (Å) más importantes para el ligando H_2L^2

La estructura cristalina revela que la molécula está compuesta por dos unidades de 3-metoxi-2-hidroxibenzaldehído idénticas, conectadas a través de la cadena flexible metilénica C12-C12B, por lo que únicamente se discutirá una de ellas.⁴⁵ ¡Error! Marcador no definido. La distancia de enlace entre el N(11)-C(10) de 1,272 Å se corresponde con un doble enlace (grupo imino). Mientras que la distancia entre N(11)-C(12) de 1,461 Å se corresponde con un enlace sencillo. El ángulo de 120,2(4)° en torno al átomo N11 confirma su carácter sp^2 .

Ángulos de enlace (°)			
O(13)-C(1)-C(2)	121,8(4)	C(2)-C(1)-C(6)	119,6(4)
O(13)-C(1)-C(6)	118,5(4)	C(3)-C(2)-C(1)	119,6(4)
C(3)-C(2)-C(10)	120,5(4)	C(1)-C(2)-C(10)	119,9(4)
C(5)-C(6)-O(7)	126,6(4)	O(7)-C(6)-C(1)	113,9(4)
C(6)-O(7)-C(8)	117,4(4)	O(7)-C(8)-C(9)	106,2(4)
N(11)-C(10)-C(2)	121,9(4)	C(10)-N(11)-C(12)	120,2(4)

Tabla 3.34. Ángulos de enlace (°) más significativos para H_2L^2

Las distancias de los grupos hidroxilo C(1)-O(13) se corresponden con un enlace sencillo (1,344 Å), así como las distancias (C-O) de los grupos etoxi O(7)-C(8) (1,417 Å).

La disposición adoptada por el ligando libre en estado sólido está condicionada por dos fuertes interacciones de enlace de hidrógeno que forman dos anillos de seis miembros. Estas interacciones surgen del contacto entre los grupos hidroxilo y los grupos imínicos.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O(13)-H(13)...N(11)	1,03	1,59	2,555	154

Tabla 3.35. Distancias y ángulos de enlace de hidrógeno (Å, °) para H_2L^2

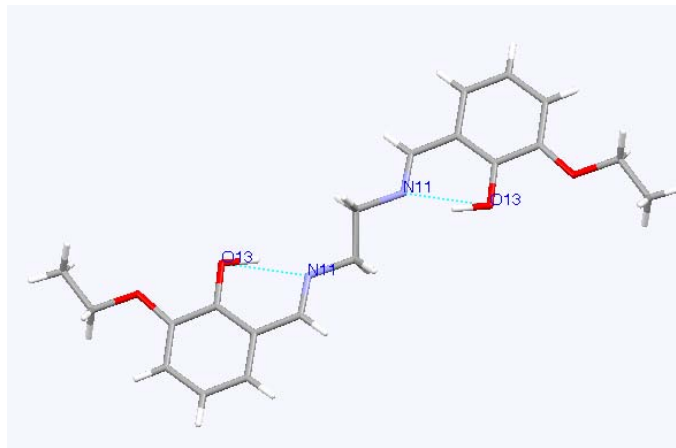


Fig. 3.27. Representación mercury del ligando H_2L^2 indicando los enlaces de hidrógeno

Estructura cristalina de H_2L^4

Los datos fueron recogidos a 110 K en un difractor Smart-CCD-1000 BRUKER, empleando radiación Mo-K α . La **Figura 3.28** muestra el empaquetamiento perpendicular al eje b de las unidades del ligando.

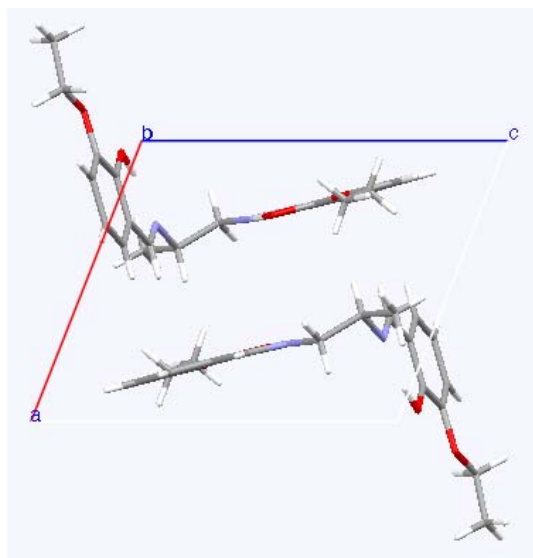


Fig. 3.28. Empaquetamiento del ligando H_2L^4 perpendicular al eje b

Los datos cristalográficos y los detalles experimentales se recogen en la **Tabla 3.36**.

Fórmula empírica	C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O ₄
Peso molecular	370,44
Tamaño cristal	0,44 x 0,31 x 0,11 mm ³
Longitud de onda	0,71069 Å
Temperatura	110(2) K
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda unidad	a=8,9765(19) Å α=107,474(3)° b=10,703(2) Å β=108,487(3)° c=11,360(2) Å γ=95,969(3)°
Volumen	963,1(4) Å ³
Z	2
Densidad (calculada)	1,277 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0,089 mm ⁻¹
F(000)	396
Reflexiones tomadas	11779
Reflexiones independientes	3925
Índices R Finales [<i>I</i>>2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0,0383; wR2 = 0,1007
índices R (todos los datos)	R1 = 0,0576; wR2 = 0,1080
Amplitud de barrido	2,02 a 26,37°

Tabla 3.36. Datos cristalográficos y detalles experimentales del ligando H₂L⁴

Los datos de las distancias y ángulos de enlace se recogen en las **Tablas 3.37** y **3.38**, mientras que en la **Figura 3.29** se muestra la estructura cristalina del ligando H₂L⁴.

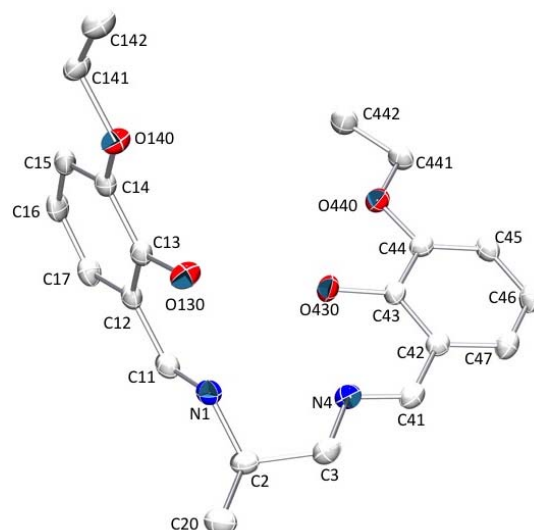


Fig. 3.29. Estructura cristalina del ligando H₂L⁴

Distancias de enlace (Å)			
C(13)-O(130)	1,3516(16)	C(43)-O(430)	1,3486(15)
C(14)-O(140)	1,3645(16)	C(44)-O(440)	1,3682(16)
O(140)-C(141)	1,4412(17)	C(441)-O(440)	1,4354(16)
N(1)-C(2)	1,4635(17)	C(3)-N(4)	1,4631(17)
N(1)-C(11)	1,2717(18)	N(4)-C(41)	1,2733(17)
C(2)-C(20)	1,5270(19)	C(2)-C(3)	1,5163(19)

Tabla 3.37. Distancias de enlace (Å) más importantes del ligando H_2L^4

Ángulos de enlace (°)			
C(11)-N(1)-C(2)	119,28(12)	C(41)-N(4)-C(3)	117,73(12)
N(1)-C(2)-C(3)	108,50(11)	N(4)-C(3)-C(2)	111,51(12)
C(14)-O(140)-C(141)	116,43(11)	C(44)-O(440)-C(441)	117,10(10)
C(13)-C(12)-C(11)	120,32(13)	C(43)-C(42)-C(41)	120,65(12)
N(1)-C(2)-C(20)	108,94(11)	C(3)-C(2)-C(20)	110,11(12)

Tabla 3.38. Ángulos de enlace (°) más significativos para H_2L^4

La molécula no es totalmente simétrica, ya que se producen pequeñas variaciones en las distancias y en los ángulos de enlace. Estas pequeñas variaciones se deben a la asimetría que el grupo $-CH_3$ unido al C(2) (perteneciente al grupo imino) provoca en la molécula. Como ejemplo de estas variaciones podemos ver que la distancia de enlace entre el N(1) y el C(11) del grupo imino tiene un valor de 1,2717 Å, mientras que su homólogo al otro lado de la molécula, el enlace entre el N(4) y el C(41), tiene un valor de 1,2733 Å los cuales se corresponden con un doble enlace (grupos imino). Mientras que las distancias N(1)-C(2) y C(3)-N(4) son 1,4635 Å y 1,4631 Å respectivamente, correspondientes con un enlace sencillo.

Las distancias de los grupos hidroxilo C(13)-O(130) y C(43)-O(430) se corresponden con un enlace sencillo (1,3516 y 1,3486 Å), así como las distancias (C-O) de los grupos etoxi O(140)-C(14) y O(440)-C(44) (1,3645 y 1,3682 Å).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O(130)-H(130)...N(1)	0,97	1,62	2,5701	152
O(430)-H(430)...N(4)	0,93	1,75	2,6112	152
C(3)-H(3A)...O(130)*	0,99	2,49	3,431	159

Operación de simetría: *-x,2-y,-z

Tabla 3.39. Distancias y ángulos de enlace de hidrógeno (Å, °) para H_2L^4

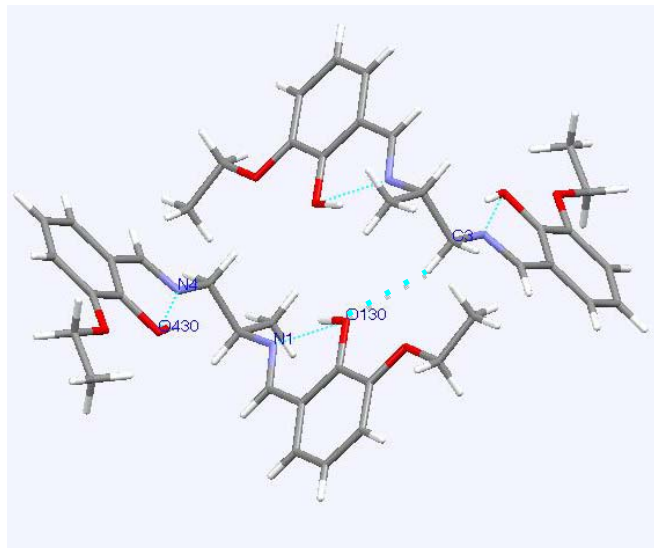


Fig. 3.30. Representación mercury del ligando H_2L^4 indicando los enlaces de hidrógeno intra- e intermoleculares

La molécula presenta dos enlaces de hidrógeno intramoleculares a través del H(130) del oxígeno fenólico O(130) con el nitrógeno imínico N(1), y otro a través del H(430) del oxígeno fenólico O(430) con el nitrógeno imínico N(4).¹⁶⁸ Además presenta también un enlace de hidrógeno intermolecular entre el carbono de la cadena amínica C(3) y el oxígeno fenólico O(130) de una molécula vecina, como se describe en la **Tabla 3.39**.

Estructura cristalina de H_2L^6

Los datos fueron recogidos a 100 K en un difractómetro BRUKER APPEX-II CCD, empleando radiación Mo-K α . La **Figura 3.31** muestra el empaquetamiento perpendicular al eje b de las unidades del ligando.

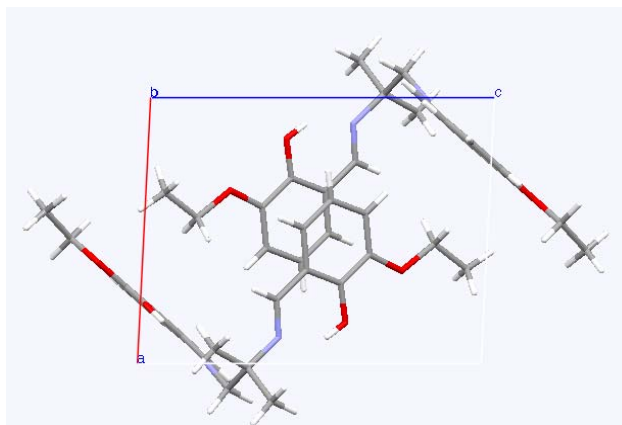


Fig. 3.31. Empaquetamiento del ligando H_2L^6 perpendicular al eje b

Los datos cristalográficos y los detalles experimentales se recogen en la **Tabla 3.40**.

Fórmula empírica	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₄
Peso molecular	384,46
Tamaño cristal	0,27 x 0,14 x 0,08 mm ³
Longitud de onda	0,7107 Å
Temperatura	100(2) K
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda unidad	a= 8,8541(7) Å α= 66,206(3)° b= 10,9635(8) Å β= 87,401(4)° c= 12,0754(9) Å γ= 77,215(4)°
Volumen	1044,69(14) Å ³
Z	2
Densidad (calculada)	1,222 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0,084 mm ⁻¹
F(000)	412
Reflexiones tomadas	14538
Reflexiones independientes	3926
Índices R Finales [<i>I</i>>2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0,0927; wR2 = 0,2400
índices R (todos los datos)	R1 = 0,1114; wR2 = 0,2439
Amplitud de barrido	1,85 a 25,68°

Tabla 3.39. Datos cristalográficos y detalles experimentales del ligando H₂L⁶

Los datos de las distancias y ángulos de enlace se recogen en las **Tablas 3.41** y **3.42**, mientras que en la **Figura 3.32** se muestra la estructura cristalina del ligando H₂L⁶.

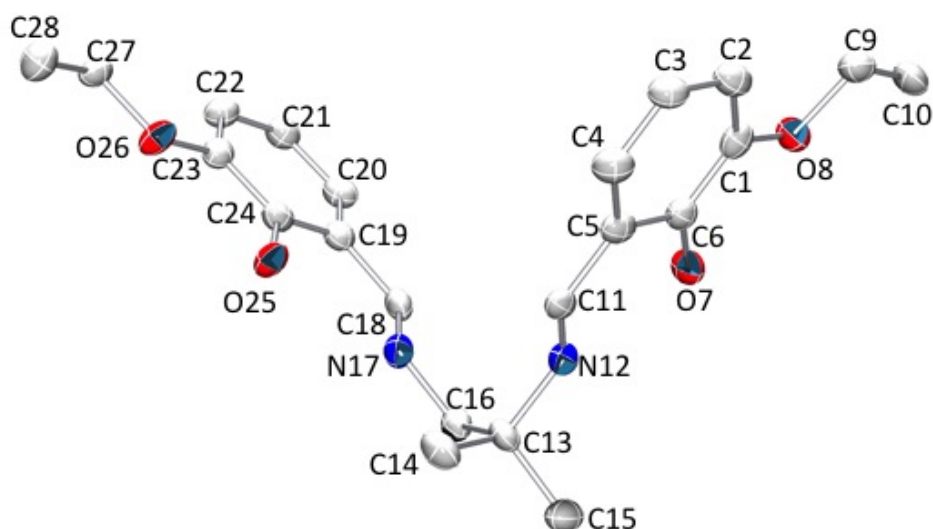


Fig. 3.32. Estructura cristalina del ligando H₂L⁶

Distancias de enlace (Å)			
C(9)-O(8)	1,436(6)	C(27)-O(26)	1,430(5)
C(1)-O(8)	1,389(5)	C(23)-O(26)	1,372(5)
C(1)-C(6)	1,398(6)	C(23)-C(24)	1,400(6)
O(7)-C(6)	1,339(6)	C(24)-O(25)	1,360(5)
C(6)-C(5)	1,413(7)	C(24)-C(19)	1,394(6)
C(5)-C(11)	1,440(6)	C(19)-C(18)	1,457(6)
N(12)-C(11)	1,262(6)	C(18)-N(17)	1,278(6)
N(12)-C(13)	1,483(5)	N(17)-C(16)	1,461(6)
C(13)-C(15)	1,540(6)	C(13)-C(16)	1,522(6)
C(13)-C(14)	1,527(6)		

Tabla 3.41. Distancias de enlace (Å) más importantes del ligando H_2L^6

Ángulos de enlace (°)			
C(10)-C(9)-O(8)	108,1(4)	C(28)-C(27)-O(26)	106,0(4)
C(9)-O(8)-C(1)	117,9(4)	C(27)-O(26)-C(23)	116,9(3)
O(8)-C(1)-C(6)	114,8(4)	O(26)-C(23)-C(24)	115,7(4)
C(1)-C(6)-O(7)	118,5(4)	C(23)-C(24)-O(25)	117,2(4)
O(7)-C(6)-C(5)	121,9(4)	O(25)-C(24)-C(19)	122,3(4)
N(12)-C(11)-C(5)	124,1(4)	N(17)-C(18)-C(19)	121,4(4)
C(11)-N(12)-C(13)	123,3(4)	C(18)-N(17)-C(16)	117,6(4)
N(12)-C(13)-C(16)	107,4(4)	N(17)-C(16)-C(13)	111,7(4)
N(12)-C(13)-C(15)	106,3(4)	N(12)-C(13)-C(14)	114,7(4)
C(15)-C(13)-C(14)	109,3(4)		

Tabla 3.42. Ángulos de enlace (°) más significativos para H_2L^6

La molécula presenta cierta asimetría puesto que se producen pequeñas variaciones en las distancias y en los ángulos de enlace. Estas pequeñas variaciones se deben a la asimetría que los grupos $-CH_3$ unidos al C(13) provoca en la molécula. Como ejemplo de estas variaciones podemos ver que la distancia de enlace entre el N(12) y el C(11) del grupo imino tiene un valor de 1,262 Å, mientras que su homólogo al otro lado de la molécula, el enlace entre el N(17) y el C(18), tiene un valor de 1,278 Å los cuales se corresponden con un doble enlace (grupos imino). Mientras que las distancias N(12)-C(13) y C(16)-N(17) son 1,483 Å y 1,461 Å respectivamente, correspondientes con un enlace sencillo.¹⁶⁹

Las distancias de los grupos hidroxilo C(6)-O(7) y C(24)-O(25) se corresponden con un enlace sencillo (1,339 y 1,360 Å), así como las distancias (C-O) de los grupos etoxi O(8)-C(1) y O(26)-C(23) (1,389 y 1,372 Å).

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O(7)-H(7)...N(12)	0,91	1,81	2,5929	143
O(25)-H(25)...N(17)	0,78	1,87	2,5944	152
C(18)-H(18)...O(7)*	0,95	2,59	3,4538	152

Operación de simetría: *2-x,1-y,1-z

Tabla 3.43. Distancias y ángulos de enlace de hidrógeno (Å, °) para H_2L^6

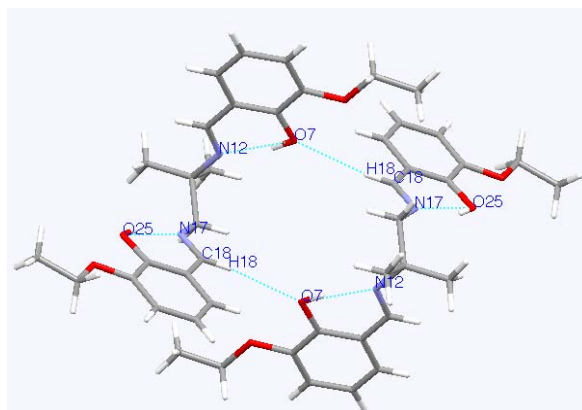


Fig. 3.33. Representación mercury del ligando H_2L^6 indicando los enlaces de hidrógeno intra- e intermoleculares

La molécula presenta dos enlaces de hidrógeno intramoleculares a través del H(7) del oxígeno fenólico O(7) con el nitrógeno imínico N(12), y otro a través del H(25) del oxígeno fenólico O(25) con el nitrógeno imínico N(17). Además presenta también un enlace de hidrógeno intermolecular entre el carbono del grupo imínico C(18) y el oxígeno fenólico O(7) de una molécula vecina, como se describe en la **Tabla 3.43**.

Estructura cristalina de H_2L^{10}

Los datos fueron recogidos a 293 K en un difractómetro 'MACH3 Enraf Nonius', empleando radiación Cu- $K\alpha$. La **Figura 3.34** muestra el empaquetamiento perpendicular al eje a de las unidades del ligando.

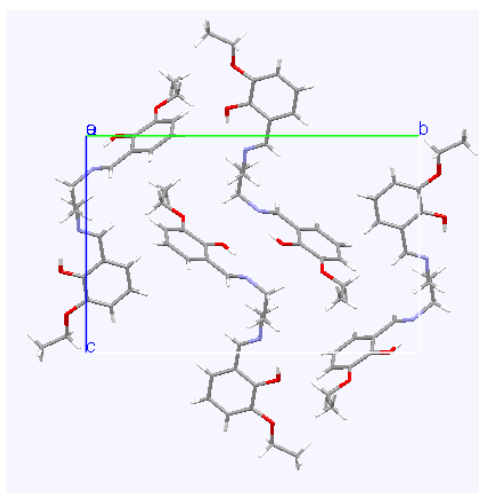


Fig. 3.34. Empaquetamiento del ligando H_2L^{10} perpendicular al eje a

Los datos cristalográficos y los detalles experimentales se recogen en la **Tabla 3.44**.

Fórmula empírica	C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O ₄
Peso molecular	370,44
Longitud de onda	1,5418 Å
Temperatura	293(2) K
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/c
Dimensiones de la celda unidad	a= 10,024(5) Å α= 90° b= 17,794(5) Å β= 101,485(5)° c= 11,761(5) Å γ= 90°
Volumen	2055,8(15) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1,197 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0,083 mm ⁻¹
F(000)	792
Reflexiones tomadas	3614
Reflexiones independientes	3437
Índices R Finales [I>2σ(I)]	R1 = 0,0515; wR2 = 0,1397
índices R (todos los datos)	R1 = 0,1231; wR2 = 0,1720
Amplitud de barrido	2,07 a 24,71°

Tabla 3.44. Datos cristalográficos y detalles experimentales del ligando H₂L¹⁰

Los datos de las distancias y ángulos de enlace se recogen en las **Tablas 3.45** y **3.46**, mientras que en la **Figura 3.35** se muestra la estructura cristalina del ligando H₂L¹⁰.

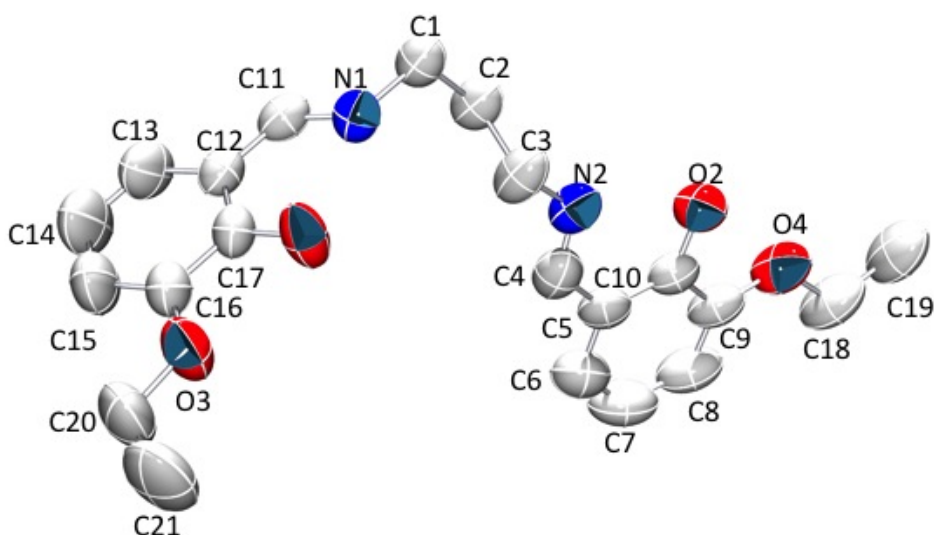


Fig. 3.35. Estructura cristalina del ligando H₂L¹⁰

Distancias de enlace (Å)			
C(20)-O(3)	1,400(3)	C(18)-O(4)	1,408(4)
C(16)-O(3)	1,372(3)	C(9)-O(4)	1,361(4)
C(16)-C(17)	1,408(3)	C(9)-C(10)	1,399(4)
O(1)-C(17)	1,294(3)	C(10)-O(2)	1,338(3)
C(17)-C(12)	1,416(3)	C(10)-C(5)	1,393(4)
C(12)-C(11)	1,406(4)	C(5)-C(4)	1,466(4)
N(1)-C(11)	1,291(3)	C(4)-N(2)	1,260(3)
N(1)-C(1)	1,457(3)	N(2)-C(3)	1,468(3)
C(1)-C(2)	1,522(3)	C(3)-C(2)	1,513(4)

Tabla 3.45. Distancias de enlace (Å) más importantes del ligando H_2L^{10}

Ángulos de enlace (°)			
C(21)-C(20)-O(3)	109,8(3)	C(19)-C(18)-O(4)	109,1(3)
C(20)-O(3)-C(16)	119,3(2)	C(18)-O(4)-C(9)	119,9(3)
O(3)-C(16)-C(17)	114,5(2)	O(4)-C(9)-C(10)	114,8(3)
C(16)-C(17)-O(1)	120,1(2)	C(9)-C(10)-O(2)	118,1(3)
O(1)-C(17)-C(12)	121,5(2)	O(2)-C(10)-C(5)	122,2(2)
N(1)-C(11)-C(12)	123,6(2)	N(2)-C(4)-C(5)	122,5(3)
C(11)-N(1)-C(1)	122,9(2)	C(4)-N(2)-C(3)	118,7(3)
N(1)-C(1)-C(2)	111,5(2)	N(2)-C(3)-C(2)	109,6(2)
C(1)-C(2)-C(3)	112,2(2)	C(15)-C(13)-C(14)	109,3(4)

Tabla 3.46. Ángulos de enlace (°) más significativos para H_2L^{10}

La estructura de la molécula muestra dos partes idénticas giradas alrededor de una cadena alifática central, que actúa como un espaciador. Las distancias entre el N(1) y el C(11) y entre el N(2) y el C(4), correspondientes a los grupos imínicos, son de 1,291 Å y 1,260 Å, respectivamente. La distancia C17-O1 de 1,294 Å es considerablemente inferior que la distancia C(10)-O(2) de 1,338 Å; ésta última corresponde a la distancia de un enlace sencillo C-O, mientras que la primera muestra cierto carácter de enlace doble. Este comportamiento puede explicarse mediante la atracción del átomo de hidrógeno fenólico (H1) por el átomo de nitrógeno vecino N1. Este proceso está favorecido por el denominado efecto esponja protónica,¹⁷⁰ que consiste en el incremento de la basicidad de los átomos de nitrógeno imínicos debido a la cercanía espacial de sus pares electrónicos solitarios. La situación inestable generada por la proximidad de estos dos pares electrónicos es resuelta por la atracción del protón del grupo hidroxilo por uno de los átomos de nitrógeno. A pesar de la simetría del compuesto el otro par imino/fenol no muestra este fenómeno, por la contra se produce una típica interacción de enlace de hidrógeno.¹⁷¹

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O(1)-H(1)...N(1)	0,82	1,85	2,583	149
O(2)-H(2)...N(2)	0,82	1,85	2,574	147
C(1)-H(1A)...O(3)*	0,97	2,46	3,416	171

Operación de simetría: *1-x,-y,-z

Tabla 3.47. Distancias y ángulos de enlace de hidrógeno (Å, °) para H_2L^{10}

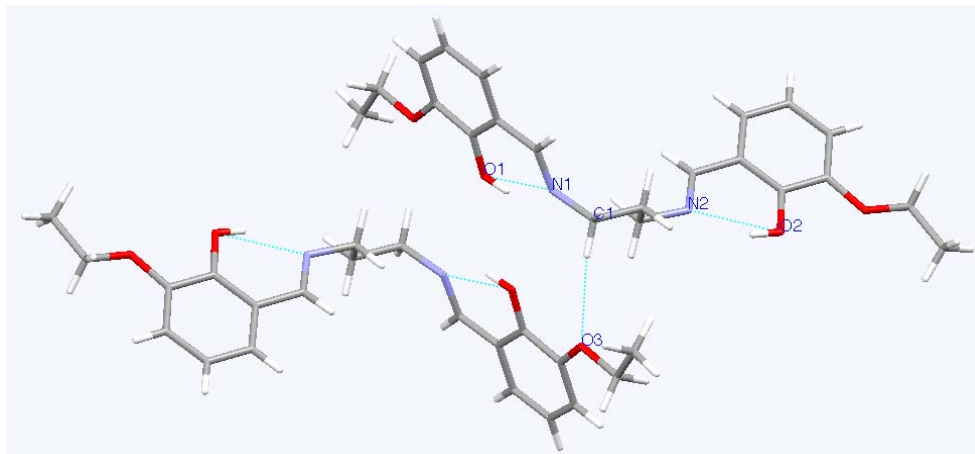


Fig. 3.36. Representación mercury del ligando H_2L^{10} indicando los enlaces de hidrógeno intra- e intermoleculares

Además la molécula presenta también un enlace de hidrógeno intermolecular entre el carbono de la cadena amínica C(1) y el oxígeno del grupo etoxi O(3) de una molécula vecina, como se describe en la **Tabla 3.47**.

Estructura cristalina de H_2L^{12}

Los datos fueron recogidos a 100 K en un difractómetro BRUKER APPEX-II CCD, empleando radiación Mo- $K\alpha$. La **Figura 3.37** muestra el empaquetamiento perpendicular al eje a de las unidades del ligando.

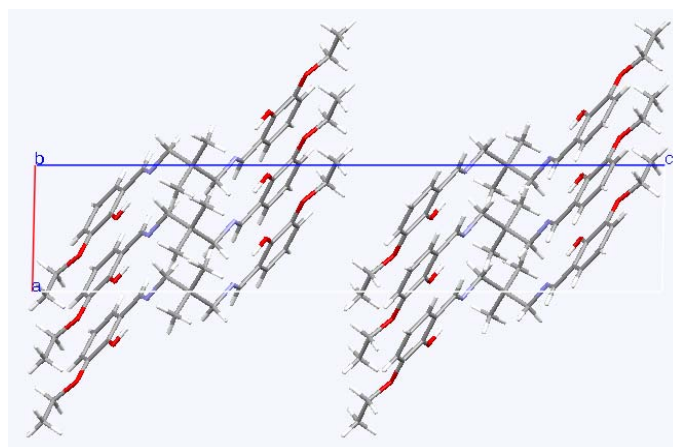


Fig. 3.37. Empaquetamiento del ligando H_2L^{12} perpendicular al eje b

Los datos cristalográficos y los detalles experimentales se recogen en la **Tabla 3.48**.

Fórmula empírica	C ₂₃ H ₃₀ N ₂ O ₄
Peso molecular	398,49
Tamaño cristal	0,48 x 0,37 x 0,26 mm ³
Longitud de onda	0,71073 Å
Temperatura	100 (2) K
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C 2/c
Dimensiones de la celda unidad	a= 5,6520(2) Å α= 90° b= 12,9506(4) Å β= 91,265(2)° c= 28,3592(8) Å γ= 90°
Volumen	2075,30(11) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1,275 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0,087 mm ⁻¹
F(000)	856
Reflexiones tomadas	22090
Reflexiones independientes	2125
Índices R Finales [I>2σ(I)]	R1 = 0,0358; wR2 = 0,0928
índices R (todos los datos)	R1 = 0,0437; wR2 = 0,0972
Amplitud de barrido	1,44 a 26,41°

Tabla 3.48. Datos cristalográficos y detalles experimentales del ligando H₂L¹²

Los datos de las distancias y ángulos de enlace se recogen en las **Tablas 3.49** y **3.50**, mientras que en la **Figura 3.38** se muestra la estructura cristalina del ligando H₂L¹².

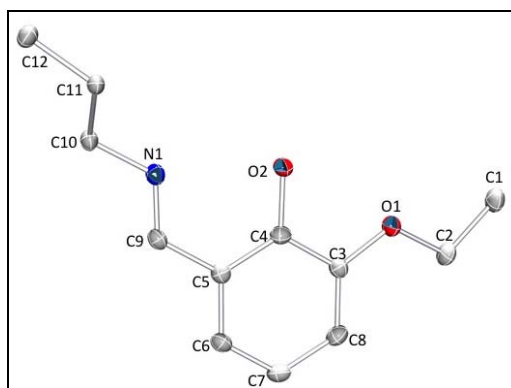


Fig. 3.38. Estructura cristalina del ligando H₂L¹².

Distancias de enlace (Å)			
C(1)-C(2)	1,5085(17)	C(2)-O(1)	1,4371(13)
O(1)-C(3)	1,3692(13)	C(3)-C(4)	1,4098(16)
C(4)-O(2)	1,3501(13)	C(4)-C(5)	1,4055(16)
C(5)-C(9)	1,4611(15)	C(9)-N(1)	1,2753(15)
N(1)-C(10)	1,4563(14)	C(10)-C(11)	1,5377(14)
C(11)-C(12)	1,5324(14)	O(2)-H(20)	0,939(15)
C(9)-H(9)	0,9500		

Tabla 3.49. Distancias de enlace (Å) más importantes del ligando H₂L¹²

Ángulos de enlace (°)			
C(3)-O(1)-C(2)	117,29(9)	O(1)-C(2)-C(1)	107,30(9)
O(1)-C(3)-C(4)	114,63(10)	O(2)-C(4)-C(3)	118,36(10)
O(2)-C(4)-C(5)	122,18(10)	C(4)-O(2)-H(20)	104,7(9)
N(1)-C(9)-C(5)	121,52(10)	N(1)-C(9)-H(9)	119,2
C(9)-N(1)-C(10)	120,36(9)	N(1)-C(10)-C(11)	111,27(8)
C(12)-C(11)-C(10)	108,97(6)	N(1)-C(10)-H(10A)	109,4
N(1)-C(10)-H(10B)	109,4		

Tabla 3.50. Ángulos de enlace (°) más significativos para H_2L^{12}

La molécula es simétrica por lo que se indican los átomos hasta el carbono nº 12. Las distancias de enlace C(9)-N(1) de 1,2753 Å se corresponden con un doble enlace, lo que evidencia la formación de los grupos iminos (-C=N-). Mientras que las distancias N(1)-C(10) de 1,4563 Å, se corresponden con un enlace sencillo. El grupo imino es coplanar con el anillo aromático con un ángulo de torsión N-C-C-C de -179,72(9)°. El ángulo dihedro entre los anillos aromáticos es de 28,05(5)°.

Las distancias C(4)-O(2) de 1,3501 Å, son las esperadas para un enlace sencillo, estos oxígenos fenólicos conservan sus átomos de hidrógeno, lo que indica la presencia de los grupos hidroxilo O(2)-H(20) con una distancia 0,939 Å. La distancia C(3)-O(1) del grupo etoxi es de 1,3692 Å que es ligeramente mayor que la anterior al ser menor la diferencia de electronegatividad entre los átomos. El grupo etoxi forma un ángulo de torsión C2-O1-C3-C4 de -7,20(16)°.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O(2)-H(20)...N(1)	0,932	1,713	2,574	152

Tabla 3.51. Distancias y ángulos de enlace de hidrógeno (Å, °) para H_2L^{12}

La molécula presenta dos enlaces de hidrógeno intramoleculares a través de los hidrógenos H(20) de los oxígenos fenólicos O(2) con los nitrógenos imínicos N(1), formando un anillo de seis miembros¹⁷² (Figura 3.39).

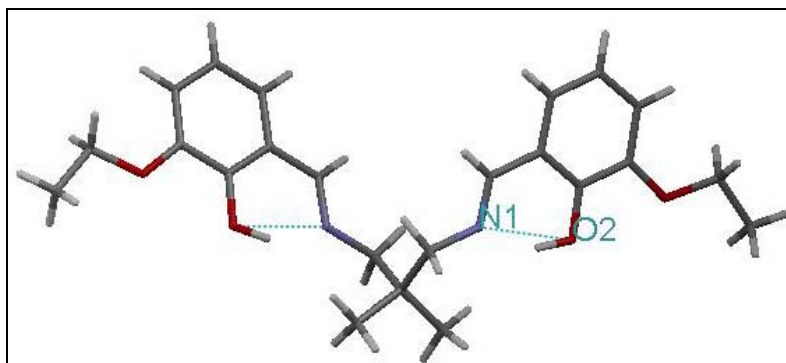


Fig. 3.39. Representación mercury del ligando H_2L^{12} indicando los enlaces de hidrógeno intramoleculares

Complejos de Mn(III) con ión DCA **4**

4. COMPLEJOS DE MANGANESO CON EL ANIÓN $\text{N}(\text{CN})_2^-$

Uno de los objetivos de este trabajo radica en obtener complejos de manganeso en estado de oxidación (III) con los ligandos bases de Schiff y aniones polidentados como el $\text{N}(\text{CN})_2^-$. Estos aniones polidentados pueden incrementar la dimensionalidad de los complejos, de forma que se trata de una vía para conseguir entidades supramoleculares.

Para la obtención de estos complejos se utiliza la “síntesis no template”, que consiste en la obtención primero de la base correspondiente y la formación a posteriori del complejo.^{25,173-174} En nuestro caso la síntesis constará de dos pasos:

- Formación de un complejo precursor empleando acetato de manganeso (II) tetrahidratado.
- Sustitución en el complejo precursor del ión acetato por el anión $\text{N}(\text{CN})_2^-$.

4.1. SÍNTESIS DEL COMPLEJO $\text{MnL}^1(\text{DCA})$

A una suspensión metanólica de 0,15 g ($4,57 \cdot 10^{-4}$ moles) del ligando H_2L^1 se le añaden directamente 0,11 g ($4,57 \cdot 10^{-4}$ moles) de acetato de manganeso (II) tetrahidratado. La disolución cambia a un color marrón oscuro, y tras treinta

4. COMPLEJOS DE Mn(III) CON DCA

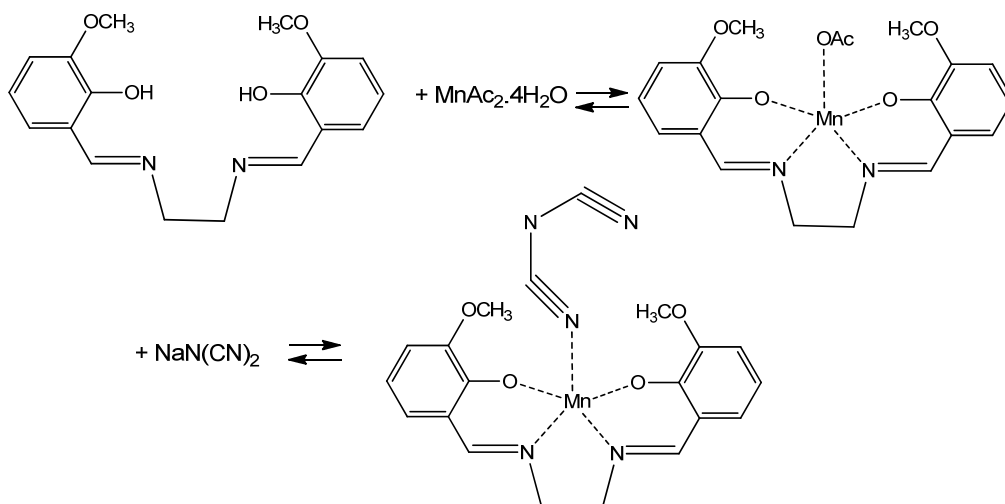
minutos con agitación magnética y calentando suavemente, se le añade una disolución de $\text{NaN}(\text{CN})_2$ ($0,04 \text{ g}$, $4,57 \cdot 10^{-4}$ moles en 10 ml de metanol)

Se mantiene bajo agitación calentando ligeramente, reduciendo el volumen de la disolución a la mitad.

A continuación se deja en reposo a temperatura ambiente para favorecer la precipitación. Al cabo de cuatro días se observa la aparición de precipitado, el cual se filtra a vacío y se lava con éter dietílico, dejándolo secar al aire, para su posterior caracterización.

Las aguas madres se dejan reposar a temperatura ambiente para favorecer la cristalización.

El esquema de reacción es el que se muestra a continuación:



Idéntica síntesis se utilizó con los ligandos H_2L^3 , H_2L^5 , H_2L^7 , H_2L^9 y H_2L^{11} . Las cantidades empleadas se resumen en la siguiente tabla:

	Ligando (g/mol)	$\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (g/mol)	$\text{NaN}(\text{CN})_2$ (g/mol)	Rdto. (%)
MnL¹(DCA)	$0,15/4,57 \cdot 10^{-4}$	$0,11/4,57 \cdot 10^{-4}$	$0,04/4,57 \cdot 10^{-4}$	71
MnL³(DCA)	$0,25/6,75 \cdot 10^{-4}$	$0,17/6,75 \cdot 10^{-4}$	$0,06/6,75 \cdot 10^{-4}$	65
MnL⁵(DCA)	$0,15/4,21 \cdot 10^{-4}$	$0,10/4,21 \cdot 10^{-4}$	$0,04/4,21 \cdot 10^{-4}$	40
MnL⁷(DCA)	$0,2/5,32 \cdot 10^{-4}$	$0,13/5,32 \cdot 10^{-4}$	$0,05/5,32 \cdot 10^{-4}$	70
MnL⁹(DCA)	$0,2/5,85 \cdot 10^{-4}$	$0,14/5,85 \cdot 10^{-4}$	$0,05/5,85 \cdot 10^{-4}$	65
MnL¹¹(DCA)	$0,2/5,41 \cdot 10^{-4}$	$0,13/5,41 \cdot 10^{-4}$	$0,05/5,41 \cdot 10^{-4}$	55

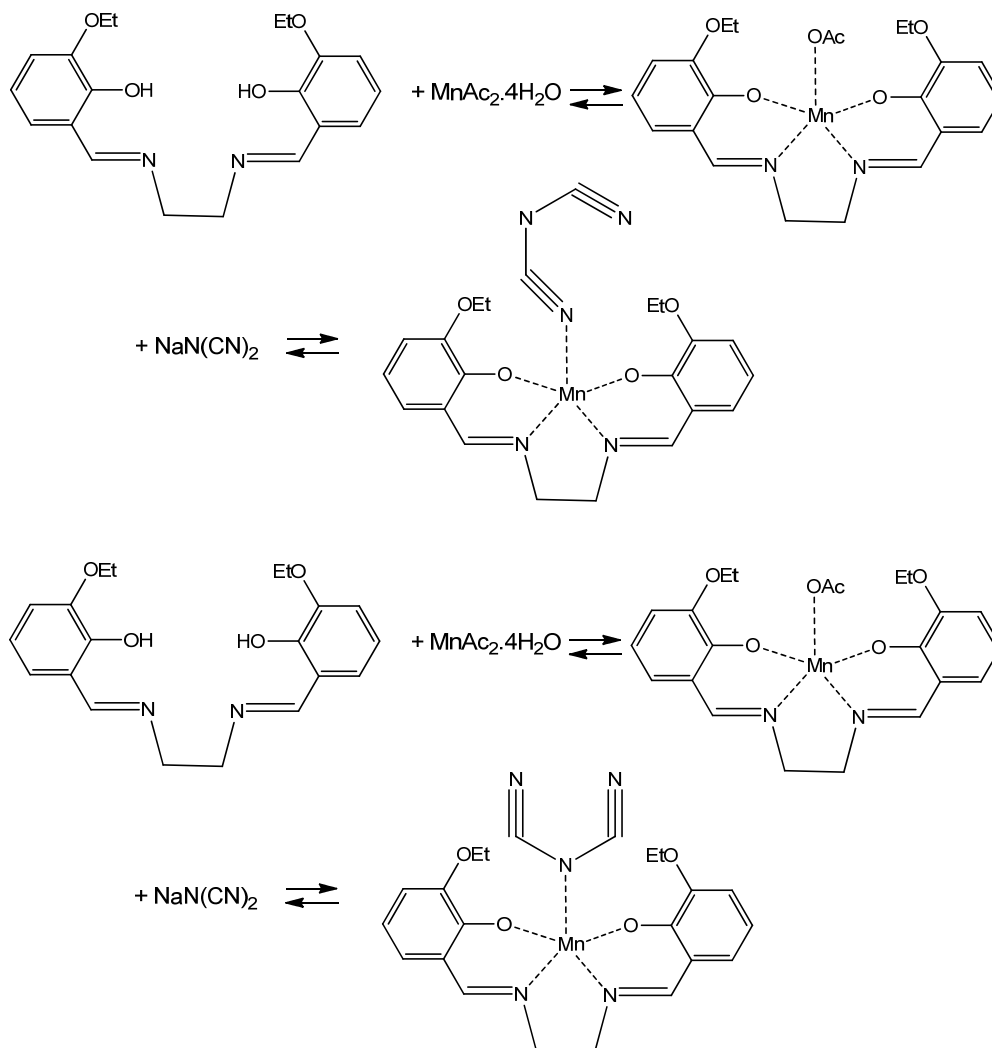
Tabla 4.1. Condiciones de síntesis de los complejos

4.2. SÍNTESIS DEL COMPLEJO $MnL^2(DCA)$

En un vaso de precipitados se disuelven 0,15 g ($4,21 \cdot 10^{-4}$ moles) del ligando H_2L^2 , en 25 ml de metanol y se mantiene en agitación hasta perfecta disolución. En este caso al utilizar acetato de manganeso no se necesita la adición de NaOH para la desprotonación de los grupos hidroxilo del ligando.

En otro vaso de precipitados se prepara otra disolución de acetato de manganeso (II) tetrahidratado (0,12 g, $4,21 \cdot 10^{-4}$ moles) en 25 ml de metanol.

Una vez preparadas las disoluciones, añadimos sobre la disolución que contiene el ligando la disolución de la sal de manganeso, observando un cambio de color a marrón oscuro. La disolución resultante se mantiene en agitación calentando ligeramente durante dos horas, sin que precipite. El esquema de reacción se muestra a continuación:



4. COMPLEJOS DE Mn(III) CON DCA

A continuación se prepara otra disolución de $\text{NaN}(\text{CN})_2$ (0,03 g, $3,37 \cdot 10^{-4}$ moles) en 10 ml de metanol. Una vez disuelta se añade sobre la disolución del complejo precursor y se mantiene bajo agitación calentando ligeramente, reduciendo el volumen de la disolución a la mitad.

A continuación se deja en reposo a temperatura ambiente para favorecer la precipitación. Al cabo de dos días se observa la aparición de precipitado, el cual se filtra a vacío y se lava con éter dietílico, dejándolo secar al aire, para su posterior caracterización.

Las aguas madres se dejan reposar a temperatura ambiente para favorecer la cristalización.

Idéntica síntesis se utilizó con los ligandos, H_2L^6 , H_2L^{10} y H_2L^{12} . Las cantidades empleadas se resumen en la siguiente tabla:

	Ligando (g/mol)	$\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (g/mol)	$\text{NaN}(\text{CN})_2$ (g/mol)	Rdto. (%)
MnL²(DCA)	0,15/ $4,21 \cdot 10^{-4}$	0,12/ $4,21 \cdot 10^{-4}$	0,04/ $4,21 \cdot 10^{-4}$	40
MnL⁶(DCA)	0,15/ $3,91 \cdot 10^{-4}$	0,10/ $3,91 \cdot 10^{-4}$	0,04/ $3,91 \cdot 10^{-4}$	60
MnL¹⁰(DCA)	0,15/ $4,05 \cdot 10^{-4}$	0,11/ $4,05 \cdot 10^{-4}$	0,04/ $4,05 \cdot 10^{-4}$	70
MnL¹²(DCA)	0,15/ $3,76 \cdot 10^{-4}$	0,11/ $3,76 \cdot 10^{-4}$	0,03/ $3,76 \cdot 10^{-4}$	57

Tabla 4.2. Condiciones de síntesis de los complejos

4.3. CARACTERIZACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Siguiendo el objetivo de este trabajo, una vez sintetizados y caracterizados los ligandos (bases de Schiff), se procede a la síntesis y caracterización de los complejos de manganeso (III).

Los complejos obtenidos se caracterizan mediante análisis elemental, espectroscopia RMN de ^1H , espectroscopia IR, espectrometría de masas, medidas de susceptibilidad magnética, medidas de conductividad y espectrofotometría UV-VIS. Además en el caso de algunos complejos, se han obtenido monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos-X.

4.3.1. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS

Propiedades físicas y solubilidad

Los complejos de manganeso sintetizados, son sólidos de color marrón de distintas tonalidades. Algunos son pulverulentos y otros presentan aspecto cristalino. Son estables a la luz y al aire.

Los complejos presentan moléculas de agua o en su fórmula química y una buena solubilidad tanto en metanol como en DMF (dimetilformamida).

4.3.2. ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS EN ESTADO SÓLIDO

Análisis elemental

En las **Tablas 4.3 y 4.4**, se encuentran recogidos los datos de los análisis elementales de los complejos sintetizados (% de C, H y N); debido a las distintas posibilidades de coordinación y a los porcentajes experimentales obtenidos se proponen las fórmulas indicadas para cada complejo sintetizado.

Se obtienen complejos de fórmula general $[\text{MnL}^n(\text{DCA})(\text{D})](\text{D})_x$; $\text{D}=\text{H}_2\text{O}$.

1. Empleando Bases de Schiff, derivadas de 3-metoxi-2-hidroxibenzaldehído.

Complejo	Carbono %	Hidrógeno %	Nitrógeno %
$[\text{MnL}^1(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	50,5 (49,7)*	4,4 (4,6)	14,8 (14,5)
$[\text{MnL}^3(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	50,5 (50,7)	4,6 (4,8)	14,5 (14,1)
$[\text{MnL}^5(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	51,3 (51,7)	5,0 (5,1)	13,4 (13,7)
$[\text{MnL}^7(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	54,9 (54,1)	3,9 (4,3)	13,4 (13,1)
$[\text{MnL}^9(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	49,8 (50,7)	4,6 (4,9)	13,8 (14,1)
$[\text{MnL}^{11}(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	53,2 (52,6)	5,2 (5,4)	12,9 (13,3)

*experimental (teórico)

Tabla 4.3. Datos analíticos de los complejos de Mn (III) derivados de 3-metoxi-2-hidroxibenzaldehído

2. Empleando Bases de Schiff, derivadas de 3-etoxi-2-hidroxibenzaldehído.

Complejo	Carbono %	Hidrógeno %	Nitrógeno %
$[\text{MnL}^2(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	51,0 (51,7)*	4,9 (5,1)	13,5 (13,7)
$[\text{MnL}^6(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	52,4 (51,7)	5,3 (5,8)	12,7 (12,6)
$[\text{MnL}^{10}(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	51,5 (52,6)	5,0 (5,3)	13,0 (13,3)
$[\text{MnL}^{12}(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	53,8 (54,2)	5,7 (5,8)	12,1 (12,6)

*experimental (teórico)

Tabla 4.4. Datos analíticos de los complejos de Mn (III) derivados de 3-etoxi-2-hidroxibenzaldehído

Espectroscopia IR

El estudio espectral de los complejos se ha realizado en KBr, en la región media de IR, en las **Tablas 4.5 y 4.6** se recogen las señales más representativas de los complejos.

La asignación de las bandas se ha realizado contrastando con las de los ligandos libres, con trabajos realizados por nuestro grupo de investigación,^{39,44} y con las publicaciones encontradas en la bibliografía.^{89,175-176} Las regiones más útiles del espectro IR, para el estudio de la interacción entre la base de Schiff y el manganeso, son aquellas en las que se producen vibraciones asociadas con los grupos imino, fenólicos y de los aniones presentes en los complejos.

4. COMPLEJOS DE Mn(III) CON DCA

1. Empleando Bases de Schiff, derivadas de 3-metoxi-2-hidroxibenzaldehído.

Complejo	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{O-H})$	$\nu_s(\text{C}\equiv\text{N})$ $\nu_{as}(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu_s(\text{C-N})$ $\nu_{as}(\text{C-N})$
$[\text{MnL}^1(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	1259	1624	3421	2148/2250	860/1300
$[\text{MnL}^3(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	1254	1616	3427	2142/2256	867/1300
$[\text{MnL}^5(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	1255	1610	3425	2148/2266	860/1303
$[\text{MnL}^7(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	1254	1600	3433	2151/2254	982/1254
$[\text{MnL}^9(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	1253	1612	3412	2144/2252	858/1253
$[\text{MnL}^{11}(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	1252	1612	3448	2149/2266	978/1252

Tabla 4.5. Bandas de IR (cm^{-1}) más significativas para los complejos sintetizados derivados de 3-metoxi-2-hidroxibenzaldehído

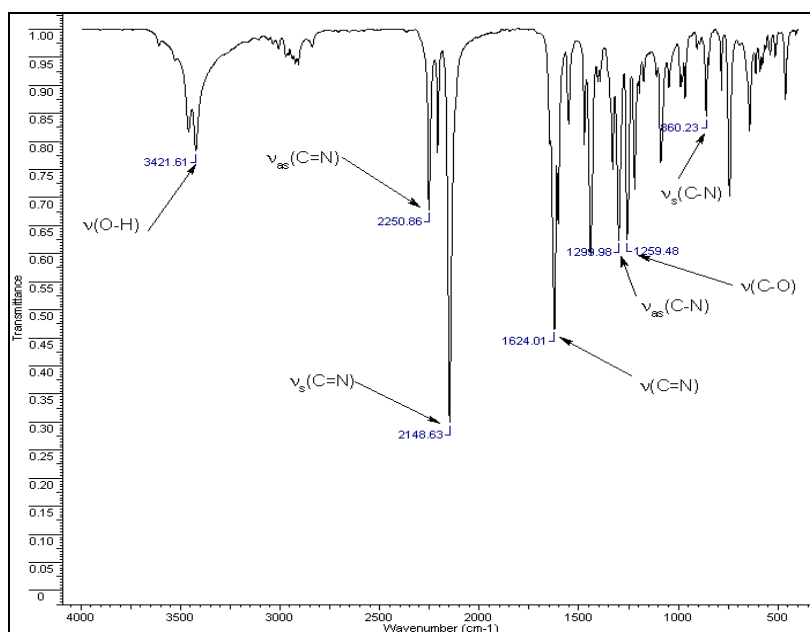


Fig.4.1. Espectro IR del complejo $[\text{MnL}^1(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

2. Empleando Bases de Schiff, derivadas de 3-etoxi-2-hidroxibenzaldehído.

Complejo	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{O-H})$	$\nu_s(\text{C}\equiv\text{N})$ $\nu_{as}(\text{C}\equiv\text{N})$	$\nu_s(\text{C-N})$ $\nu_{as}(\text{C-N})$
$[\text{MnL}^2(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	1252	1620	3418	2152/2268	895/1300
$[\text{MnL}^6(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1253	1616	3427	2142/2256	867/1300
$[\text{MnL}^{10}(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	1252	1624	3420	2147/2260	863/1303
$[\text{MnL}^{12}(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	1252	1612	3404	2148/2255	899/1300

Tabla 4.6. Bandas de IR (cm^{-1}) más significativas para los complejos sintetizados derivados de 3-etoxi-2-hidroxibenzaldehído

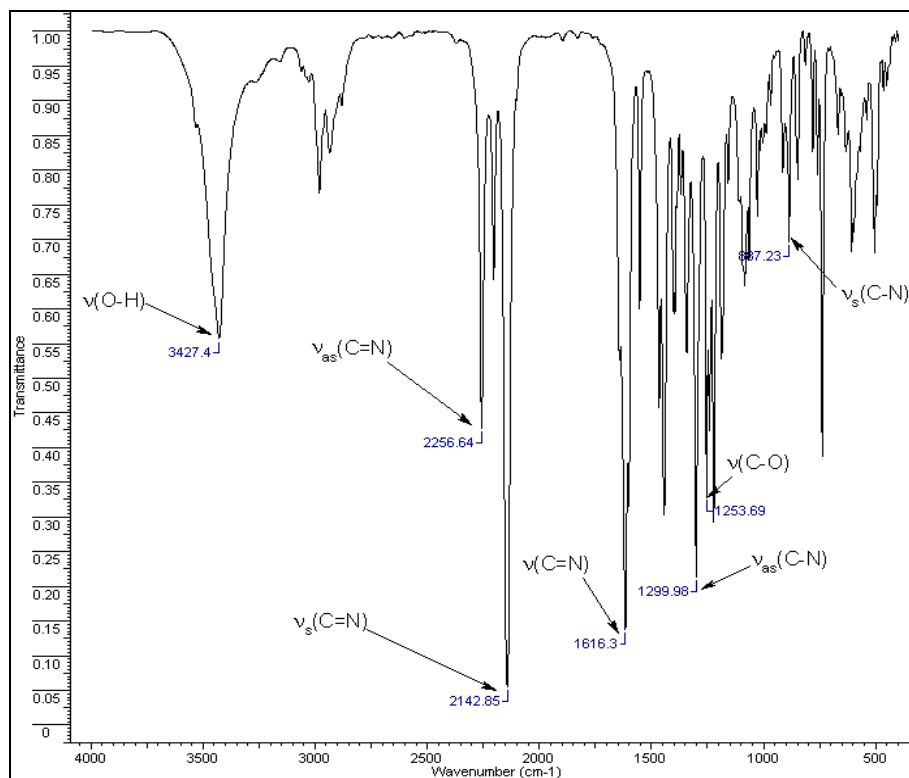


Fig.4.2. Espectro IR del complejo $[MnL_6(DCA)(H_2O)] \cdot 2H_2O$

El estudio de los complejos por espectroscopia infrarroja se ha llevado a cabo fundamentalmente, observando los desplazamientos que experimentan las posiciones de las bandas en las que se encuentran los átomos coordinados de los ligandos libres con el metal.

Estos desplazamientos pueden ayudar a conocer por qué átomo o átomos se une el metal al ligando.

Como resultado de la comparación entre los espectros de IR de los ligandos y de los complejos se puede decir que:

1. Alrededor de 3400 cm^{-1} aparece una banda ancha y débil correspondiente a la vibración de tensión $\nu(O-H)$ que indica la presencia de agua en el complejo, impidiendo así observar la posible desprotonación de los oxígenos fenólicos.
2. Las bandas del grupo imino ($-C=N-$) aparecen desplazadas respecto a los valores de los ligandos libres, lo que indica la posible coordinación del grupo imino al centro metálico.
3. Las bandas correspondientes al modo de tensión (C-O) aparecen ligeramente desplazadas respecto de la posición que presentan en los

4. COMPLEJOS DE Mn(III) CON DCA

ligandos libres, lo que indica la posible coordinación del manganeso a los oxígenos fenólicos.

- Las bandas de la dicianamida coordinada¹⁷⁵⁻¹⁷⁶ aparecen sobre 2140 cm^{-1} y 2250 cm^{-1} que son los valores que presentan las bandas ν_s y ν_{as} respectivamente del triple enlace (C≡N), también observamos las bandas ν_s y ν_{as} del enlace (C-N) a unos valores de 860 cm^{-1} y 1300 cm^{-1} .

Momento magnético

Los valores de los momentos magnéticos se obtienen a partir de las medidas de susceptibilidad magnética a temperatura ambiente, tal y como se explica en las *Técnicas Experimentales*.

El momento magnético nos sirve para conocer el estado de oxidación del metal y la posible estructura del complejo.

El manganeso en estado de oxidación (III), presenta un momento magnético comprendido entre 4,8 y 5,0 MB. Como se puede ver en la **Tabla 4.7**, todos los valores obtenidos experimentalmente, están próximos a este intervalo de valores teóricos. Lo que indica, que en estos complejos, el manganeso se encuentra en estado de oxidación (III), comportándose como un sistema d^4 en un entorno octaédrico de alto espín.

Complejo	μ (MB)
[MnL ¹ (DCA)(H ₂ O)]·H ₂ O	5,0
[MnL ² (DCA)(H ₂ O)]·H ₂ O	5,0
[MnL ³ (DCA)(H ₂ O)]·H ₂ O	4,9
[MnL ⁵ (DCA)(H ₂ O)]·H ₂ O	5,1
[MnL ⁶ (DCA)(H ₂ O)]·2H ₂ O	5,3
[MnL ⁷ (DCA)(H ₂ O)]·H ₂ O	4,8
[MnL ⁹ (DCA)(H ₂ O)]·H ₂ O	4,7
[MnL ¹⁰ (DCA)(H ₂ O)]·H ₂ O	5,0
[MnL ¹¹ (DCA)(H ₂ O)]·H ₂ O	4,9
[MnL ¹² (DCA)(H ₂ O)]·H ₂ O	4,9

Tabla 4.7. Momentos magnéticos de los complejos de Mn(III).

Las variaciones entre los datos experimentales y los valores teóricos para los complejos de manganeso, puede deberse a la presencia de pequeñas trazas de impurezas, a las interacciones entre distintos centros metálicos o el diferente grado de distorsión octaédrico en función de los grupos sustituyentes.

4.3.3. ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS EN DISOLUCIÓN

Medidas de conductividad

En las **Tablas 4.8 y 4.9** se recogen los valores de conductividad de cada uno de los complejos de Mn(III).

4. COMPLEJOS DE Mn(III) CON DCA

Estas medidas se realizan para comprobar si los complejos son iónicos en disolución, y en ese caso, presenten el valor de conductividad correspondiente al número de iones que contiene la disolución. Para ello se preparan disoluciones 10^{-3} M, utilizando metanol o dimetilformamida como disolvente, dependiendo de la solubilidad de los complejos en ellos.

- Metanol como disolvente

Complejo	$\Lambda_M (\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})$
$[\text{MnL}^1(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	63
$[\text{MnL}^2(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	68
$[\text{MnL}^3(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	72
$[\text{MnL}^5(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	73
$[\text{MnL}^6(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	67
$[\text{MnL}^{10}(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	74
$[\text{MnL}^{12}(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	65

Tabla 4.8. Conductividad de los complejos de Mn(III) disueltos en MeOH

- Dimetilformamida como disolvente

Complejo	$\Lambda_M (\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})$
$[\text{MnL}^7(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	54
$[\text{MnL}^9(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	41
$[\text{MnL}^{11}(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	50

Tabla 4.9. Conductividad de los complejos de Mn(III) disueltos en DMF

Los valores obtenidos se encuentran fuera del intervalo correspondiente a compuestos electrólitos (1:1) tanto en metanol como en dimetilformamida, de acuerdo con Geary¹⁷⁷, lo que nos induce a proponer que la DCA está coordinada.

Espectrometría de masas

Para la caracterización de los complejos se utilizó la técnica ión positivo-electrospray (ES).

La **Tabla 4.10**, recoge los fragmentos más importantes. En todos los espectros se puede ver el pico correspondiente a la especie $[\text{MnL}]^+$ (lo que confirma la coordinación del átomo de manganeso a la base de Schiff), además de otros fragmentos asignables a otras posibles especies.

4. COMPLEJOS DE Mn(II) CON DCA

Complejo	Fragmento	Asignación
$[\text{MnL}^1(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	381; 828	$[\text{MnL}]^+; [(\text{MnL})_2\text{N}(\text{CN})_2]$
$[\text{MnL}^2(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	409; 475	$[\text{MnL}]^+; [(\text{MnL})\text{N}(\text{CN})_2]$
$[\text{MnL}^3(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	395; 464	$[\text{MnL}]^+; [(\text{MnL})\text{N}(\text{CN})_2]$
$[\text{MnL}^5(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	409; 884	$[\text{MnL}]^+; [(\text{MnL})_2\text{N}(\text{CN})_2]$
$[\text{MnL}^6(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	437; 940	$[\text{MnL}]^+; [(\text{MnL})_2\text{N}(\text{CN})_2]$
$[\text{MnL}^7(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	429; 496	$[\text{MnL}]^+; [(\text{MnL})\text{N}(\text{CN})_2]$
$[\text{MnL}^9(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	395	$[\text{MnL}]^+$
$[\text{MnL}^{10}(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	423; 490	$[\text{MnL}]^+; [(\text{MnL})\text{N}(\text{CN})_2]$
$[\text{MnL}^{11}(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	423; 490	$[\text{MnL}]^+; [(\text{MnL})\text{N}(\text{CN})_2]$
$[\text{MnL}^{12}(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	451; 518	$[\text{MnL}]^+; [(\text{MnL})\text{N}(\text{CN})_2]$

Tabla 4.10. Datos del MS (ES) de los complejos de manganeso (III)

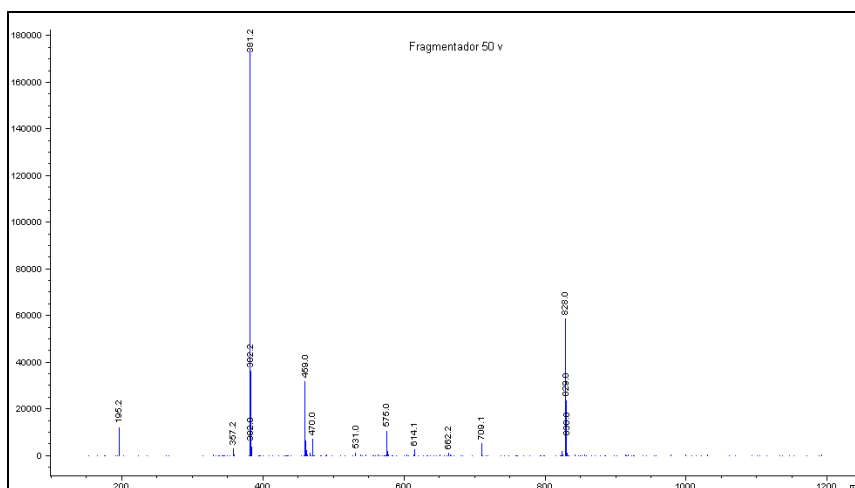


Fig.4.3. Espectro de masas del complejo $[\text{MnL}^1(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

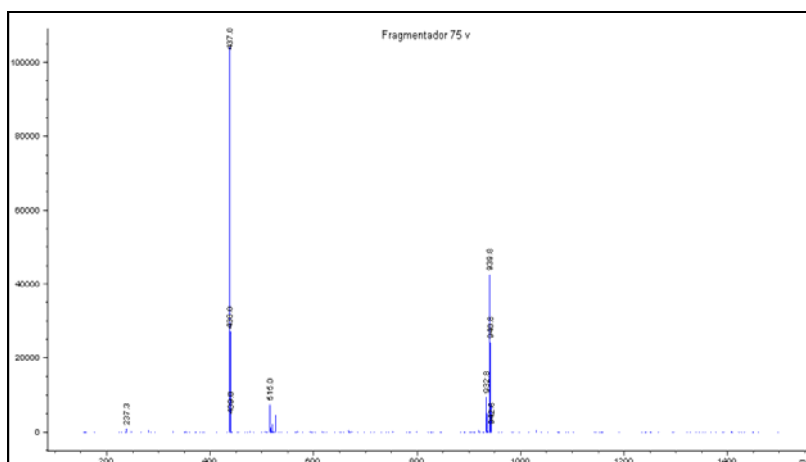


Fig.4.4. Espectro de masas del complejo $[\text{MnL}^6(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Espectroscopia RMN

Los complejos de manganeso (III) fueron caracterizados por RMN de ^1H , empleando dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d_6) como disolvente.

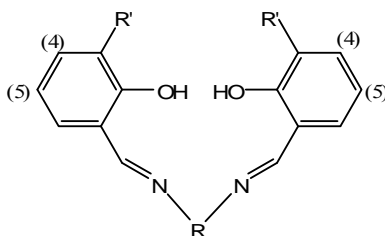
Los valores de los desplazamientos químicos (δ) más significativos de RMN de ^1H con respecto al tetrametilsilano se recogen en la **Tabla 4.11**.

El manganeso tiene un estado electrónico fundamental $^5\text{E}_g$ en un entorno octaédrico de alto espín, a pesar de ser el manganeso (III) un ión de transición paramagnético es posible la observación de los espectros de RMN de ^1H abriendo una gran ventana desde 100 a -80 ppm.

Para la asignación de las señales presentes en los espectros se ha utilizado los estudios realizados por V. L. Pecoraro y otros¹⁷⁸ y por nuestro Grupo de Investigación.^{33-34,44}

En estos trabajos se asignan las señales que aparecen en torno a -15 ppm y -21 ppm a los hidrógenos aromáticos en las posiciones 4 y 5 respectivamente para los complejos con cadena aniónica alquílica. Sin embargo, no se observan las señales de los protones en la posición orto con respecto a los grupos dadores del anillo.

En el complejo con el separador amínico aromático aparece una nueva señal a -29,0 ppm, debido probablemente a los H en posición meta de dicho ciclo.



Complejo	$\delta(\text{ppm})$ H4	$\delta(\text{ppm})$ H5
$[\text{MnL}^1(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	-17,3	-24,7
$[\text{MnL}^2(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	-20,7	-29,8
$[\text{MnL}^5(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	-15,6	-16,7/-24,6
$[\text{MnL}^6(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-15,4	-16,8/-25,1
$[\text{MnL}^7(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	-14,9	-20,0
$[\text{MnL}^9(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	-16,4	-18,6
$[\text{MnL}^{11}(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	-15,5	-20,0

Tabla 4.11. Datos de RMN de ^1H (DMSO-d_6) para los complejos de Mn(III)

4. COMPLEJOS DE Mn(III) CON DCA

En los espectros se puede observar la aparición de las señales correspondientes a los protones de las posiciones H(4) y H(5), en el caso de las moléculas asimétricas aparecen dos señales muy próximas.

Estos resultados nos permiten concluir que el átomo de manganeso se encuentra en estado de oxidación (III) en disolución.

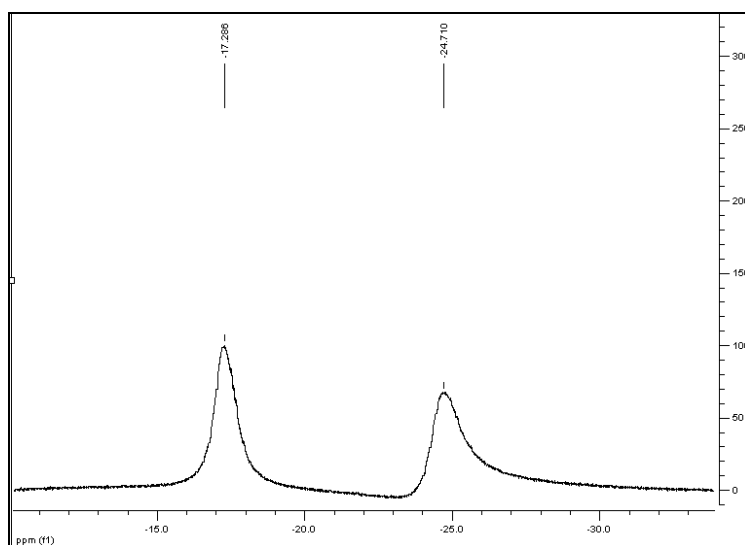


Fig.4.5. Espectro de RMN de ^1H del complejo $[\text{MnL}^1(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

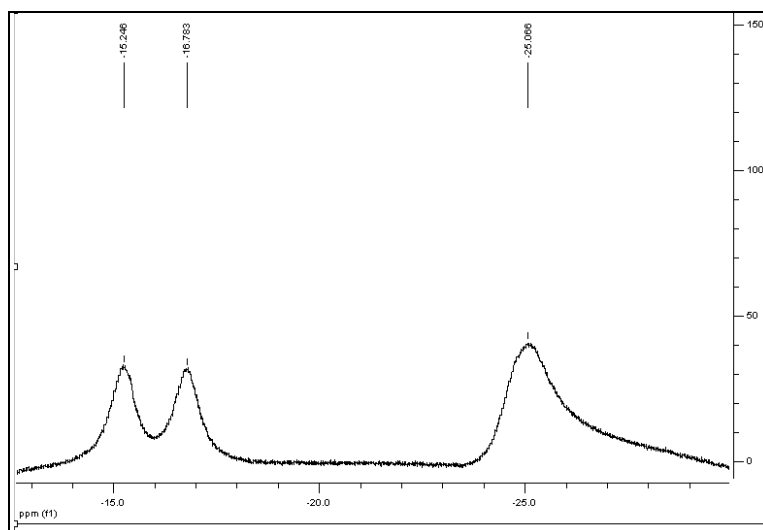


Fig.4.6. Espectro de RMN de ^1H del complejo $[\text{MnL}^6(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Espectroscopia UV-VIS

A los complejos de Mn(III) sintetizados se le han realizado medidas de espectroscopia UV-VIS, para ello se han preparado disoluciones 10^{-3} M en metanol o DMF de dichos complejos.

Los espectros presentan unos máximos en el intervalo entre 300 y 450 nm, debido a la presencia de los ligandos, moléculas orgánicas con sistemas π de electrones que van a proporcionar espectros característicos debido a las transiciones (π - π^*) desde el ultravioleta hasta el visible, así como las debidas a las transferencia de carga del ligando al metal, presentando unos coeficientes de extinción molar más elevados.

Los complejos de Mn(III), sistemas d^4 octaédricos de alto espín, están sujetos a una apreciable distorsión de Jahn-Teller.

En los espectros de los complejos de Mn(III) se observa un máximo o un hombro entre 530 y 600 nm. Este valor es próximo al esperado para un complejo octaédrico^{41,179} de configuración d^4 con distorsión Jahn-Teller pudiendo ser asignado a la transición ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$.

A continuación se muestran esos picos de absorbancia de los complejos sintetizados, así como la longitud de onda a la que se producen.

- Metanol como disolvente (10^{-3} M)

Complejo	λ (nm)	ϵ (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)
[MnL ¹ (DCA)(H ₂ O)]·H ₂ O	545	700
[MnL ² (DCA)(H ₂ O)]·H ₂ O	569	690
[MnL ³ (DCA)(H ₂ O)]·H ₂ O	520	960
[MnL ⁵ (DCA)(H ₂ O)]·H ₂ O	539	1140
[MnL ⁶ (DCA)(H ₂ O)]·2H ₂ O	565	600
[MnL ¹⁰ (DCA)(H ₂ O)]·H ₂ O	520	690
[MnL ¹² (DCA)(H ₂ O)]·H ₂ O	560	910

Tabla 4.12. Valores más significativos del espectro UV-VIS de los complejos (disueltos en metanol)

- Dimetilformamida como disolvente (10^{-3} M)

Complejo	λ (nm)	ϵ (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)
[MnL ⁷ (DCA)(H ₂ O)]·H ₂ O	602	1000
[MnL ⁹ (DCA)(H ₂ O)]·H ₂ O	553	440
[MnL ¹¹ (DCA)(H ₂ O)]·H ₂ O	535	690

Tabla 4.13. Valores más significativos del espectro UV-VIS de los complejos (disueltos en DMF)

4. COMPLEJOS DE Mn(II) CON DCA

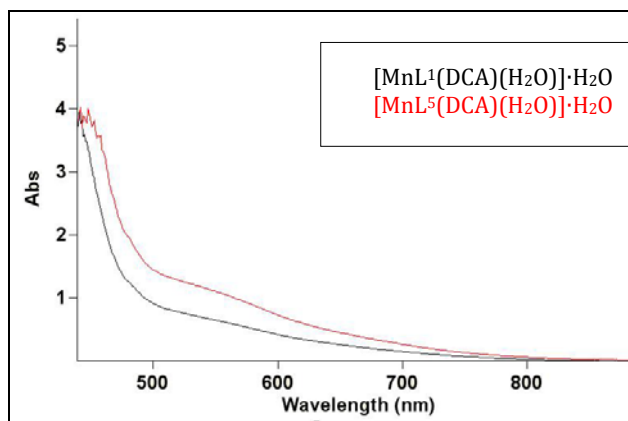


Fig.4.7. Espectro UV-VIS de los complejos derivados de 3-metoxi-2-hidroxibenzaldehído, disueltos en MeOH

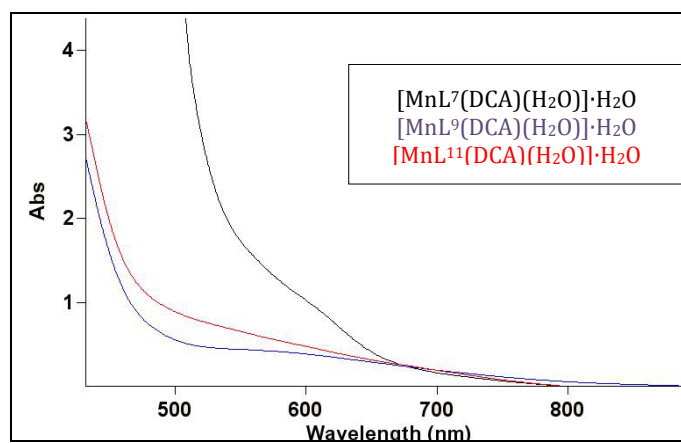


Fig.4.8. Espectro UV-VIS de los complejos derivados de 3-metoxi-2-hidroxibenzaldehído, disueltos en DMF

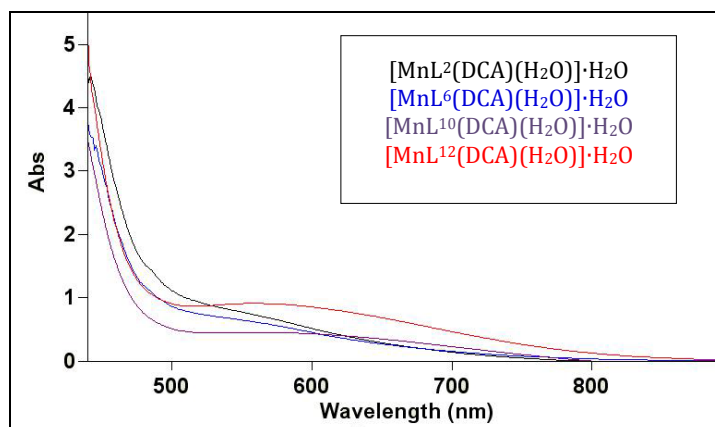


Fig.4.9. Espectro UV-VIS de los complejos derivados de 3-etoxi-2-hidroxibenzaldehído, disueltos en MeOH

4.3.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Se han obtenido monocristales válidos para la resolución de su estructura por DRX de los complejos $[\text{MnL}^1(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{MnL}^2(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{MnL}^7(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ por precipitación directa en las aguas madres.

- **Estructura cristalina de $[\text{MnL}^1(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]$**

Se han obtenido monocristales válidos para la resolución de su estructura por Difracción de Rayos-X para el complejo $[\text{MnL}^1(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]$.

Los datos fueron recogidos en el difractómetro Bruker X8 APEXII, con radiación de Mo y detector de área a baja temperatura (100K).

En la **Figura 4.10** se muestra la celda elemental del complejo $[\text{MnL}^1(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]$.

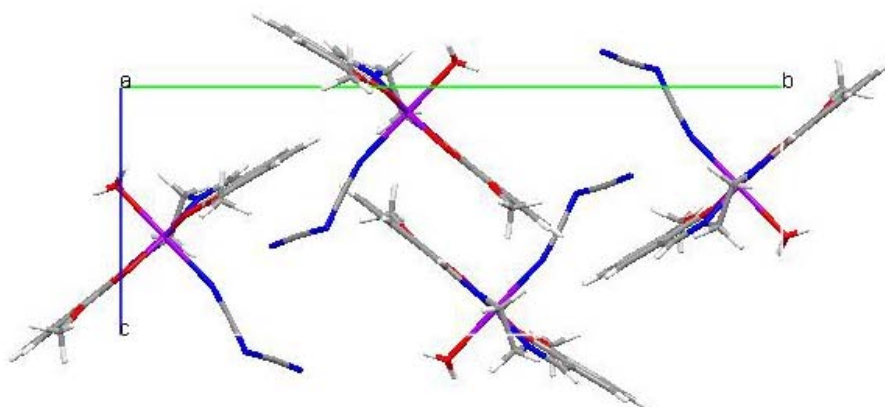


Fig.4.10. Estructura de la celda elemental del complejo $[\text{MnL}^1(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ a lo largo del eje *a*

Los datos cristalográficos y detalles experimentales se recogen en la **Tabla 4.14**, mientras que las distancias y ángulos de enlace se muestran en las **Tablas 4.15 y 4.16** respectivamente.

Como se puede observar en la **Figura 4.11** el complejo presenta una geometría octaédrica distorsionada (índice de coordinación 6) entorno al átomo central de Mn(III). En el plano ecuatorial se sitúa el ligando, que actúa como dianiónico y tetradentado, con un entorno de coordinación N_2O_2 (2 oxígenos fenólicos y 2 nitrógenos imínicos) unidos al átomo de manganeso, y completando la coordinación, en las posiciones axiales, un nitrógeno del anión dicianamida $\text{N}(\text{CN})_2$ y el oxígeno de una molécula de agua.

4. COMPLEJOS DE Mn(II) CON DCA

Fórmula Empírica	C ₂₀ H ₂₀ Mn N ₅ O ₅
Peso Molecular	465,35
Temperatura	100(2)
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema Cristalino	monoclínico
Grupo Espacial	P2 ₁ /c
Dimensiones de la celda unidad	a=11,3350(4) Å α=90° b=21,7336(9) Å β=108.591(2)° c=8,5965(3) Å γ=90°
Volumen	2007,24(13) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1,540 Mg m ⁻³
Coefficiente de absorción	0,702 mm ⁻¹
F(000)	960
Reflexiones recogidas	28313
Reflexiones independientes	4792
Índices R finales	R1 = 0,0417; wR2 = 0,1109
Índices R (todos los datos)	R1 = 0,0494; wR2 = 0,1163
Amplitud de barrido	1,87 a 27,88°

Tabla 4.14. Datos cristalográficos del complejo [MnL¹(DCA)(H₂O)]

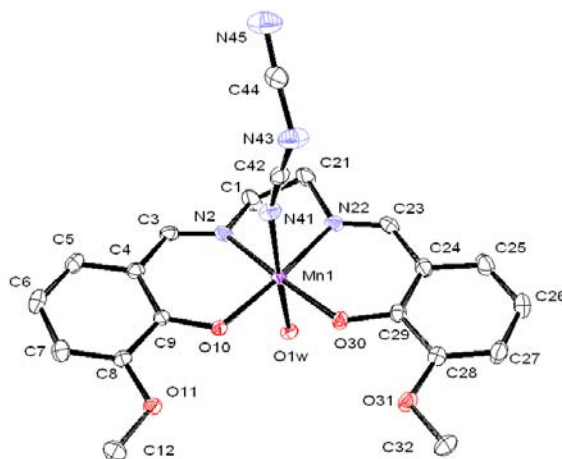


Fig.4.11. Estructura cristalina del complejo [MnL¹(DCA)(H₂O)]

En la **Figura 4.11** se observa como el anión dicianamida se coordinada al centro metálico a través de un nitrógeno terminal con una distancia Mn-N de 2,255 Å del orden de las encontradas en compuestos similares.¹⁷⁵⁻¹⁷⁶

4. COMPLEJOS DE Mn(III) CON DCA

La utilización de ligandos dianiónicos, como el H_2L^1 , hace necesaria la adición, de un anión como el $N(CN)_2^-$ para neutralizar eléctricamente el complejo de Mn(III).

Distancias de enlace (Å)			
Mn(1)-O(10)	1,880(15)	Mn(1)-O(30)	1,881(15)
Mn(1)-N(2)	1,981(18)	Mn(1)-N(22)	1,990(19)
Mn(1)-N(41)	2,255(2)	Mn(1)-O(1W)	2,303(16)
C(1)-N(2)	1,474(3)	C(21)-N(22)	1,475(3)
N(2)-C(3)	1,284(3)	N(22)-C(23)	1,282(3)
C(1)-C(21)	1,523(3)	N(41)-C(42)	1,156(3)
C(42)-N(43)	1,303(3)	N(43)-C(44)	1,318(3)
C(44)-N(45)	1,154(3)		

Tabla 4.15. Distancias de enlace más importantes del complejo $[MnL^1(DCA)(H_2O)]$

Ángulos de enlace (°)			
O(10)-Mn(1)-O(30)	93,78(6)	N(2)-Mn(1)-N(22)	82,52(8)
O(10)-Mn(1)-N(2)	91,65(7)	O(30)-Mn(1)-N(22)	91,90(7)
O(30)-Mn(1)-N(2)	172,82(7)	O(10)-Mn(1)-N(22)	173,96(7)
O(10)-Mn(1)-N(41)	94,00(7)	O(30)-Mn(1)-N(41)	92,81(7)
N(2)-Mn(1)-N(41)	91,49(7)	N(22)-Mn(1)-N(41)	87,77(8)
O(10)-Mn(1)-O(1W)	90,66(7)	O(30)-Mn(1)-O(1W)	90,11(6)
N(2)-Mn(1)-O(1W)	85,13(7)	N(22)-Mn(1)-O(1W)	87,27(7)
C(3)-N(2)-Mn(1)	125,55(15)	C(23)-N(22)-Mn(1)	126,12(15)
C(1)-N(2)-Mn(1)	113,06(14)	C(21)-N(22)-Mn(1)	112,74(14)
C(9)-O(10)-Mn(1)	127,22(13)	C(29)-O(30)-Mn(1)	129,07(14)
N(41)-Mn(1)-O(1W)	174,32(7)		

Tabla 4.16. Ángulos de enlace (°) más importantes del complejo $[MnL^1(DCA)(H_2O)]$

Las distancias Mn-O_{fenólico} del plano ecuatorial son Mn(1)-O(10) 1,880 Å y Mn(1)-O(30) 1,881 Å, las distancias Mn-N_{imínico} Mn(1)-N(2) 1,981 Å y Mn(1)-N(22) 1,990 Å, son ligeramente diferentes como es frecuente en complejos de Mn(III) octaédricos distorsionados.^{30,33-34}

En las posiciones axiales; la distancia Mn-N del ión dicianamida (Mn(1)-N(41)) es de 2,255 Å y la distancia Mn-O de una molécula de agua (Mn(1)-O(1W)) es de 2,3026 Å, estas distancias son mayores que las correspondientes al plano ecuatorial, debido a una elongación axial por distorsión Jahn-teller de la configuración d^4 de alto espín que presenta este ión, que es del mismo orden que presentan complejos de Mn(III) con este tipo de ligandos.

Las distancias N-C_{imínico}; N(2)-C(3) y N(22)-C(23) de 1,284 y 1,282 Å, son más cortas que las de los enlaces N-C_{amínico}, C(1)-N(2) y C(21)-N(22) de 1,474 y 1,475 Å, lo que evidencia el doble enlace imínico (C=N).

Como se puede observar en la **Figura 4.12** y en la **Tabla 4.17**, se forman dimeros μ - acuo por enlaces de hidrógeno a través de:

4. COMPLEJOS DE Mn(III) CON DCA

- El H(1W1) del O(1W) del H₂O coordinada se enlaza al O(10) fenólico y al O(11) metoxi de la molécula vecina.
- El H(1W2) del O(1W) del H₂O se enlaza al O(30) fenólico y al O(31) metoxi de la molécula vecina.

Esto aproxima los átomos de Mn a una distancia de Mn(1)-Mn(2) 4,841 Å, valor similar al encontrado en complejos del mismo tipo.^{33,44}

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O(1W)-H(1W1)...O(10)*	0,77(4)	2,22(4)	2,892(2)	146(4)
O(1W)-H(1W1)...O(11)*	0,77(4)	2,31(4)	2,964(2)	144(3)
O(1W)-H(1W2)...O(30)*	0,79(3)	2,28(4)	2,943(2)	142(3)
O(1W)-H(1W2)...O(31)*	0,79(3)	2,23(3)	2,932(2)	149(3)
C(6)-H(6)...O(11)**	0,95	2,46	3,359(3)	157

*: -x,-y,1-z; **: x,1/2-y,-1/2+z

Tabla 4.17. Distancias y ángulos de enlace de H del complejo [MnL^I(DCA)(H₂O)]

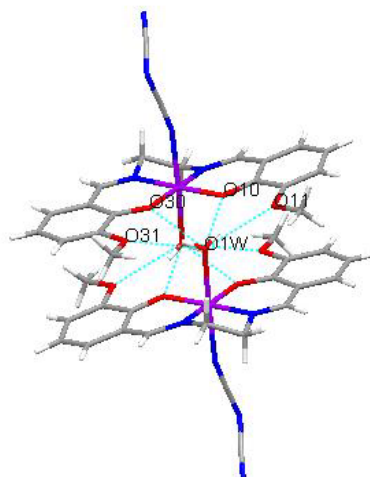


Fig. 4.12. Representación mercury del dímero μ -acuo del complejo [MnL^I(DCA)(H₂O)]

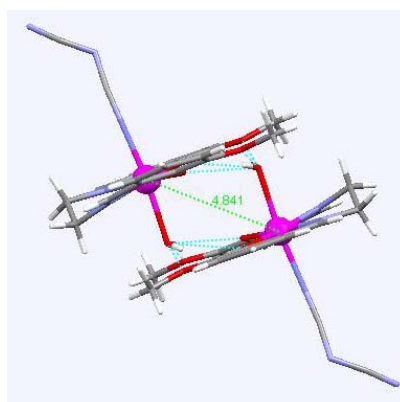


Fig. 4.13. Representación mercury del dímero μ -acuo del complejo [MnL^I(DCA)(H₂O)] donde se observa la distancia Mn-Mn

Como se aprecia en la **Figura 4.14**, a través del hidrógeno H(6) del carbono aromático C(6) se produce un enlace de hidrógeno con el oxígeno O(11) del grupo metoxi de otra molécula próxima. Las distancias a través del nitrógeno no coordinado N(45) de la dicianamida con el hidrógeno H(26) del anillo aromático de una molécula vecina de 2,676 Å es mayor que la de un enlace de hidrógeno pero suficiente para que se pueda considerar como enlace débil tipo van der Waals ($R_{vw.N}+R_{vw.H}=1,55+1,20\text{Å}$). Este tipo de interacción está presente también entre el N(45) y el H(21) del carbono C(21) de la cadena amínica de otra molécula vecina.

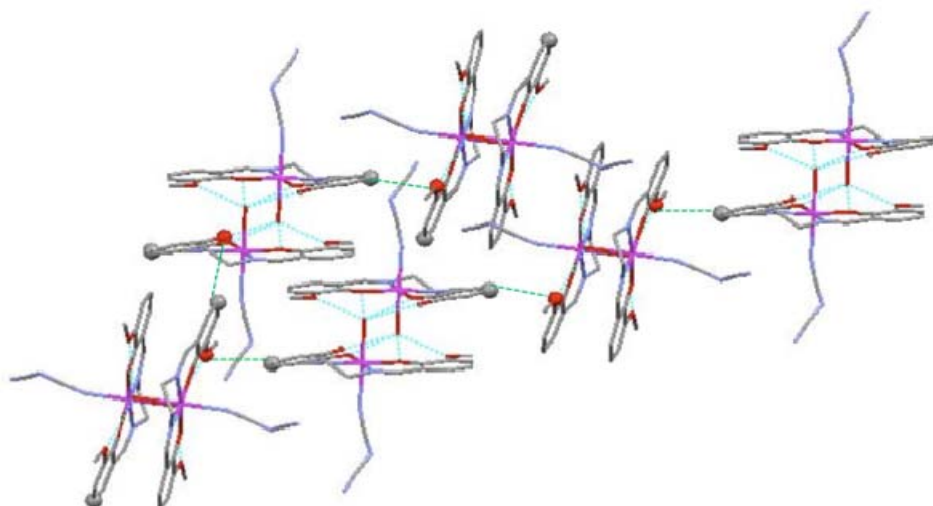


Fig. 4.14. Representación mercury en la que se observan las interacciones intermoleculares

La molécula es pues, un agregado con crecimiento tridimensional de las cadenas formadas por unión de enlaces de hidrógeno y de enlaces de van der Waals entre el átomo de N de la dicianamida y los átomos de H de una molécula vecina.

- **Estructura cristalina de $[\text{MnL}^2(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]$**

Para el complejo $[\text{MnL}^2(\text{N}(\text{CN})_2)(\text{H}_2\text{O})]$ se han obtenido monocristales válidos para la resolución de su estructura por DRX. Los datos fueron recogidos en el difractómetro Bruker Apex-II CCD 1000, con radiación de Mo y detector de área a baja temperatura (100K). En la **Figura 4.15** se muestra la celda elemental del complejo $[\text{MnL}^2(\text{DCA})(\text{H}_2\text{O})]$.

Los datos cristalográficos y detalles experimentales se recogen en la **Tabla 4.18**, mientras que las distancias y ángulos de enlace se muestran en las **Tablas 4.19 y 4.20** respectivamente.

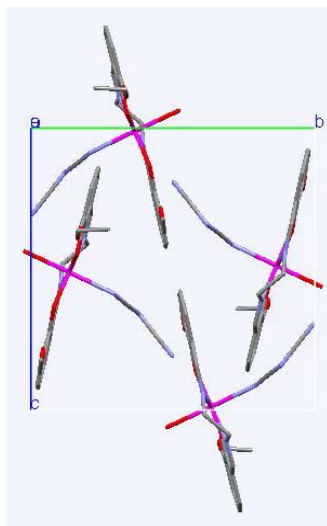


Fig. 4.15. Estructura de la celda elemental del complejo $[MnL^2(DCA)(H_2O)]$ perpendicular al eje *a*

Fórmula empírica	$C_{22} H_{24} Mn N_5 O_5$
Peso molecular	493,40
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 21/c
Dimensiones de la celda unidad	$a = 13,0012(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 13,1768(4) \text{ \AA}$ $\beta = 110,325(2)^\circ$ $c = 13,7748(4) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2212,89(11) \text{ \AA}^3$
Z	4
Densidad (calculada)	$1,481 \text{ Mg/m}^3$
Temperatura	100(2) K
Longitud de onda	$0,71069 \text{ \AA}$
Coefficiente de absorción	$0,641 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1024
Reflexiones recogidas	34661
Reflexiones independientes	5273
Índices R finales	$R1 = 0,0299$; $wR2 = 0,0689$
Índices R (todos los datos)	$R1 = 0,0410$; $wR2 = 0,0722$
Amplitud de barrido	1,67 a $27,87^\circ$.

Tabla 4.18. Datos cristalográficos del complejo $[MnL^2(DCA)(H_2O)]$.

Como se puede observar en la **Figura 4.16**, el Mn (III) se encuentra hexacoordinado con un entorno N_2O_2 de dos nitrógenos imínicos y dos oxígenos fenólicos en el plano ecuatorial procedentes de una molécula de ligando H_2L^2 , y en la posición axial se coordina a un átomo de nitrógeno del anión $N(CN)_2^-$ y a un oxígeno de una molécula de agua.

4. COMPLEJOS DE Mn(III) CON DCA

Distancia de enlace (Å)			
Mn(1)-O(230)	1,8837(10)	Mn(1)-O(530)	1,8895(10)
Mn(1)-N(2)	1,9834(12)	Mn(1)-N(5)	1,9828(13)
Mn(1)-O(6)	2,2495(11)	Mn(1)-N(7)	2,3037(13)
C(4)-N(5)	1,473(19)	N(2)-C(3)	1,474(19)
N(5)-C(51)	1,290(19)	N(2)-C(21)	1,287(2)
N(7)-C(8)	1,162(2)	C(8)-N(9)	1,301(2)
N(9)-C(10)	1,305(2)	C(10)-N(11)	1,154(2)

Tabla 4.19. Distancias de enlace (Å) del complejo $[MnL^2(DCA)(H_2O)]$

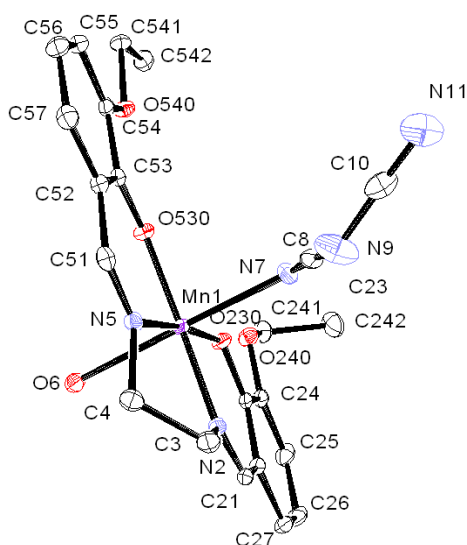


Fig. 4.16. Estructura cristalina del complejo $[MnL^2(DCA)(H_2O)]$

Ángulos de enlace (°)			
O(230)-Mn(1)-O(530)	94,19(4)	N(2)-Mn(1)-N(5)	82,26(5)
O(230)-Mn(1)-O(6)	93,45(5)	N(5)-Mn(1)-N(7)	85,62(5)
O(230)-Mn(1)-N(2)	92,11(5)	N(7)-Mn(1)-O(6)	168,90(5)
O(230)-Mn(1)-N(5)	173,87(5)	Mn(1)-N(2)-C(3)	113,35(9)
O(230)-Mn(1)-N(7)	96,56(5)	Mn(1)-N(2)-C(21)	125,68(11)
O(530)-Mn(1)-O(6)	92,79(5)	Mn(1)-N(5)-C(4)	113,15(9)
O(530)-Mn(1)-N(5)	91,48(5)	Mn(1)-N(5)-C(51)	126,00(10)
O(530)-Mn(1)-N(7)	91,25(5)	N(2)-Mn(1)-N(7)	87,15(5)
N(2)-Mn(1)-O(6)	87,70(5)	C(21)-N(2)-C(3)	120,97(13)
N(5)-Mn(1)-O(6)	83,95(5)	C(51)-N(5)-C(4)	120,84(13)

Tabla 4.20. Ángulos de enlace (°) del complejo $[MnL^2(DCA)(H_2O)]$

Las distancias de enlace Mn-O_{fenólicos} difieren ligeramente; así la distancia entre Mn(1)-O(230) es de 1,8837 Å y la distancia entre Mn(1)-O(530) es de 1,8895 Å. Al igual que las distancias Mn-N_{imínico}; Mn(1)-N(2) de 1,9834 Å y Mn(1)-N(5) de 1,9828 Å. Esto es frecuente en complejos de Mn(III) con geometría octaédrica distorsionada.

4. COMPLEJOS DE Mn(III) CON DCA

En las posiciones axiales; la distancia Mn-N de la dicianamida (Mn(1)-N(7)) es de 2,3037 Å y la distancia Mn-O de una molécula de agua (Mn(1)-O(6)) es de 2,2495 Å, estas distancias son mayores que las correspondientes al plano ecuatorial, debido a una elongación axial por distorsión Jahn-Teller de la configuración d^4 de alto espín que presenta este ión, que es del mismo orden que las de otros complejos de Mn(III) con este tipo de ligando.

Las distancias N-C_{imínico}; N(5)-C(51) y N(2)-C(21) de 1,290 y 1,287 Å, son más cortas que las de los enlaces N-C_{amínico}, N(5)-C(4) y C(3)-N(2) de 1,473 y 1,474 Å, lo que evidencia el doble enlace imínico (C=N).

La distancia Mn-N(CN)₂ es de 2,304 Å similar a la de otros complejos ya preparados que se encuentra entre 2,184-2,228 Å.^{175-176,180}

Como se puede observar en la **Figura 4.17** y en la **Tabla 4.21**, se forman dímeros μ -acuo por enlaces de hidrógeno a través de:

- El H(6A) del O(6) del H₂O coordinada se enlaza al O(530) fenólico y al O(540) etoxi de la molécula vecina.
- El H(6B) del O(6) del H₂O se enlaza al O(230) fenólico y al O(240) etoxi de la molécula vecina.

Estas interacciones aproximan los átomos de manganeso a una distancia Mn-Mn de 4,770 Å valor similar al encontrado en complejos del mismo tipo.^{33,44}

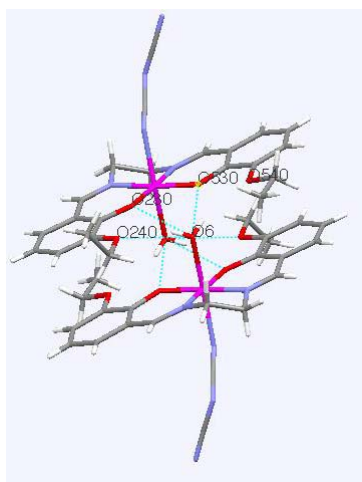


Fig. 4.17. Representación mercury del dímero μ -acuo del complejo $[MnL^2(DCA)(H_2O)]$

Los valores de los enlaces de hidrógeno se encuentran recogidos en la **Tabla 4.21**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(6)--H(6A)..O(530)*	0,79(4)	2,18(3)	2,8509(17)	143(2)
O(6)--H(6A)..O(540)*	0,79(4)	2,37(2)	3,0630(16)	148(3)'
O(6)--H(6B)..O(230)*	0,75(2)	2,30(2)	2,9300(16)	142(2)
O(6)--H(6B)..O(240)*	0,75(2)	2,35(2)	3,0169(16)	149(2)'
C(4)--H(4A)..N(11)**	0,97	2,58	3,247(2)	126
C(51)--H(51)..N(11)***	0,934(19)	2,337(19)	3,229(2)	159,5(15)

* 1-x,1-y,-z ** 1/2-x,1/2+y,z *** 2-x,1/2+y,1/2-z

Tabla 4.21. Distancias y ángulos (Å, °) de los enlaces de hidrógeno del $[MnL^2(DCA)(H_2O)]$

En la **Figura 4.18** se puede observar la formación de enlaces de hidrógeno entre, el hidrógeno H(4A) del carbono aromático C(4) y el nitrógeno N(11) de la dicianamida de una molécula próxima, así como entre el hidrógeno H(51) del carbono del grupo imino C(51) con el nitrógeno N(11) de la dicianamida de otra molécula vecina. La molécula es pues, un agregado con crecimiento tridimensional de las cadenas formadas por unión de enlaces de hidrógeno entre el átomo de N de la dicianamida y los átomos de H de una molécula vecina.

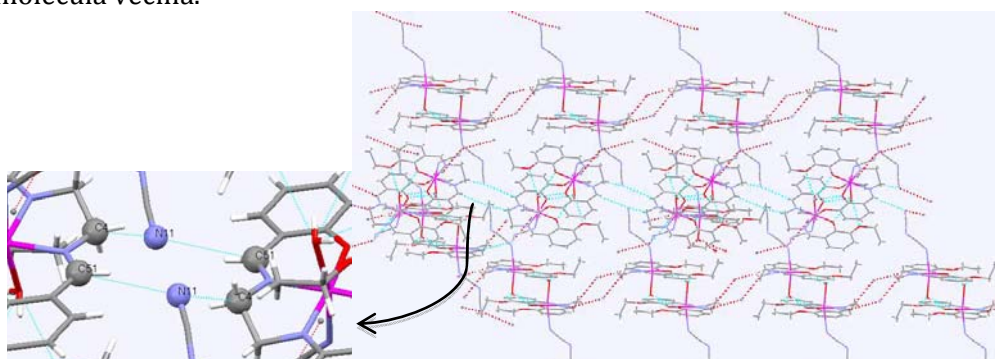


Fig. 4.18. Representación mercury en la que se observan las interacciones intermoleculares

• Estructura cristalina de $[MnL^7(DCA)(H_2O)]$

Se han obtenido monocristales válidos para la resolución de su estructura por DRX para el complejo $[MnL^7(DCA)(H_2O)]$.

Los datos fueron recogidos en el difractorómetro Bruker APPEX-II CCD, con radiación de Mo y detector de área a baja temperatura (100 K).

El cristal difractaba bien y tiene una celda elemental que podemos ver en la **Figura 4.19**.

Los datos cristalográficos y detalles experimentales se recogen en la **Tabla 4.22**, mientras que las distancias y ángulos de enlace se muestran en las **Tablas 4.23** y **4.24** respectivamente.

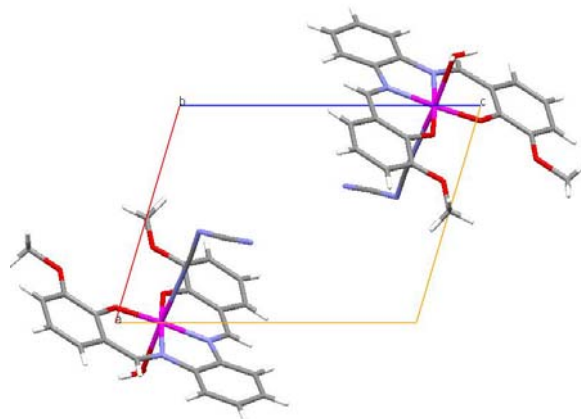


Fig. 4.19. Estructura de la celda elemental del complejo $[MnL7(DCA)(H_2O)]$ perpendicular al eje *b*

Fórmula empírica	$C_{24} H_{20} Mn N_5 O_5$
Peso Molecular	513,39
Temperatura	100(2)
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda unidad	a=8,3157(4)Å α =114,321(3)° b=11,9711(6)Å β =102,633(3)° c=12,7633(10)Å γ =97,626(2)°
Volumen	1093,74(11) Å ³
Z	2
Densidad	1,559 g cm ⁻³
Coefficiente de absorción	0,653 mm ⁻¹
F(000)	528
Amplitud de barrido	2,60 a 26,30°
Reflexiones recogidas	20087
Reflexiones independientes	4293
Índices R finales	R1=0,0374; wR2=0,0752
Índices R (todos los datos)	R1=0,0630; wR2=0,0816

Tabla 4.22. Datos cristalográficos del complejo $[MnL7(DCA)(H_2O)]$.

Como se puede observar en la **Figura 4.20**, el Mn (III) se encuentra hexacoordinado con un entorno N_2O_2 de dos nitrógenos imínicos y dos oxígenos fenólicos en el plano ecuatorial que proceden de un ligando H_2L_7 , y en la posición axial se coordina a un átomo de nitrógeno del anión $N(CN)_2^-$ y a un oxígeno de una molécula de agua.

4. COMPLEJOS DE Mn(III) CON DCA

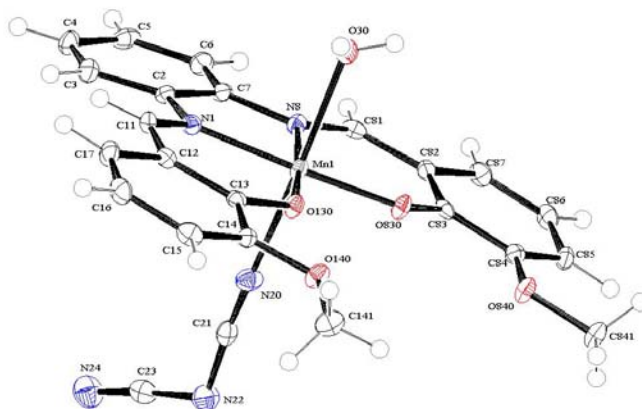


Fig. 4.20. Estructura cristalina del complejo $[MnL^7(DCA)(H_2O)]$

Distancia de enlace (Å)			
Mn(1)-O(830)	1,870(15)	Mn(1)-O(130)	1,870(15)
Mn(1)-N(1)	1,982(19)	Mn(1)-N(8)	1,994(19)
Mn(1)-N(20)	2,257(2)	Mn(1)-O(30)	2,286(18)
C(21)-N(22)	1,310(3)	N(22)-C(23)	1,327(3)
N(1)-C(11)	1,306(3)	N(8)-C(81)	1,302(3)
N(1)-C(2)	1,428(3)	C(7)-N(8)	1,430(3)
N(20)-C(21)	1,151(3)	C(23)-N(24)	1,157(3)
C(83)-O(830)	1,321(3)	C(13)-O(130)	1,320(3)

Tabla 4.23. Distancias de enlace (Å) más importantes para el complejo $[MnL^7(DCA)(H_2O)]$

Ángulos de enlace (°)			
O(830)-Mn(1)-O(130)	91,03(7)	O(830)-Mn(1)-O(9)	90,13(6)
O(130)-Mn(1)-N(1)	92,72(7)	N(1)-Mn(1)-O(9)	84,56(6)
O(830)-Mn(1)-N(1)	176,10(7)	N(8)-Mn(1)-O(9)	86,02(6)
O(130)-Mn(1)-N(8)	175,45(7)	N(20)-Mn(1)-O(9)	172,60(6)
O(830)-Mn(1)-N(8)	93,30(7)	N(1)-Mn(1)-O(30)	88,60(7)
N(1)-Mn(1)-N(8)	82,93(8)	N(8)-Mn(1)-O(30)	87,88(7)
O(130)-Mn(1)-N(20)	95,13(7)	N(20)-Mn(1)-O(30)	173,92(7)
O(830)-Mn(1)-N(20)	91,36(7)	C(11)-N(1)-C(2)	122,3(2)
N(1)-Mn(1)-N(20)	89,40(8)	C(11)-N(2)-Mn(1)	124,73(17)
N(8)-Mn(1)-N(20)	86,17(8)	C(2)-N(1)-Mn(1)	112,98(14)
O(130)-Mn(1)-O(30)	90,70(7)	C(6)-C(7)-N(8)	125,0(2)
O(830)-Mn(1)-O(30)	90,26(7)	C(2)-C(7)-N(8)	115,51(19)
C(81)-N(8)-C(7)	122,7(2)	C(81)-N(8)-Mn(1)	124,44(16)
C(7)-N(8)-Mn(1)	112,58(14)	N(1)-C(11)-C(12)	126,0(2)
C(13)-O(130)-Mn(1)	129,04(14)	N(8)-C(81)-C(82)	125,5(2)
O(830)-C(83)-C(82)	124,3(2)	C(21)-N(20)-Mn(1)	173,09(19)
N(20)-C(21)-N(22)	175,3(3)	C(21)-N(22)-C(23)	116,2(2)
N(24)-C(23)-N(22)	176,0(3)		

Tabla 4.24. Ángulos de enlace (°) más importantes para el complejo $[MnL^7(DCA)(H_2O)]$

4. COMPLEJOS DE Mn(III) CON DCA

Las distancias de enlace Mn-O_{fenólicos} son prácticamente idénticas; así la distancia entre Mn(1)-O(830) es de 1,870 Å y la distancia entre Mn(1)-O(130) es de 1,8705 Å. Mientras que las distancias Mn-N_{imínico} difieren ligeramente; Mn(1)-N(1) de 1,982 Å y Mn(1)-N(8) de 1,994 Å. Esto es frecuente en complejos de Mn(III) con geometría octaédrica distorsionada.

En las posiciones axiales; la distancia Mn-N de la dicianamida (Mn(1)-N(20)) es de 2,257 Å, y la distancia Mn-O de una molécula de agua (Mn(1)-O(30)) es de 2,286 Å, estas distancias son mayores que las correspondientes al plano ecuatorial, debido a una elongación axial por distorsión Jahn-Teller de la configuración d⁴ de alto espín que presenta este ión, que es del mismo orden que las de otros complejos de Mn(III) con este tipo de ligando.

Las distancias N(1)-C(11) y N(8)-C(81) de 1,306 y 1,302 Å, son más cortas que las de los enlaces N(1)-C(2) y C(7)-N(8) de 1,428 y 1,430 Å, lo que evidencia el enlace imínico (C=N).

El ligando ión dicianamida se coloca en la posición axial y presenta las distancias N(20)-C(21) 1,151(3) y C(23)-N(24) 1,157(3) correspondientes al triple enlace mientras que N(22)-C(23) 1,327(3) y C(21)-N(22) 1,310(3) lo son de enlace simple reforzado, esta molécula presenta un ángulo C(21)-N(22)-C(23) de 116,2(2)°.¹⁷⁵⁻¹⁷⁶

Se forman enlaces de hidrógeno entre los H (30A) y H (30B) del O(30) del agua coordinada y los fenoxi y metoxi de la molécula vecina originándose dímeros μ -acu, así el H(30A) del O(30) se enlaza con el O(131) fenoxi y el O(140) metoxi de la molécula vecina, mientras que el H(30B) del O(30) se enlaza con el O(850) fenoxi y el O(840) metoxi con distancias que figuran en la **Tabla 4.25**.

La distancia Mn-Mn en estos dímeros es de 4,964 Å, valor similar al encontrado en complejos del mismo tipo.^{33,44}

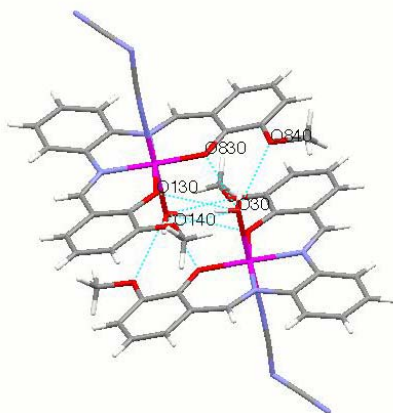


Fig. 4.21. Representación mercury del dímero μ -acu del complejo [MnL⁷(DCA)(H₂O)]

4. COMPLEJOS DE Mn(III) CON DCA

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(30)-H(30A)...O(130)*	0,83(2)	2,43(2)	3,061(2)	134(2)
O(30)-H(30A)...O(141)*	0,83(2)	2,12(2)	2,908(2)	158(2)
O(30)-H(30B)...O(830)*	0,76(3)	2,40(2)	3,034(3)	141(2)
O(30)-H(30B)...O(840)*	0,76(3)	2,23(3)	2,922(3)	152(2)
C(841)-H(84A)...N(24)**	0,98	2,51	3,449(4)	160

*-x, -y, 2-z **1-x, 1-y, 2-z

Tabla 4.25. Distancias y ángulos de enlace de hidrógeno (Å, °) para $[MnL^7(DCA)(H_2O)]$.

Como se aprecia en la **Figura 4.22**, existe un enlace de hidrógeno entre el nitrógeno terminal de la dicianamida N(24) y el hidrógeno H(84A) del carbono metoxi C(841), mientras que la distancias del N(24) con el hidrógeno H(84C) del carbono metoxi C(841) de otra molécula vecina (2,715 Å), es mayor que la de un enlace de hidrógeno pero suficiente para que se pueda considerar como enlace débil tipo van der Waals ($R_{vw.N}+R_{vw.H}=1,55+1,20=2,75$ Å). Este tipo de interacción está presenta también entre el nitrógeno terminal de la dicianamida N(24) y el hidrógeno H(11) del carbono imínico C(11) de otra molécula próxima.

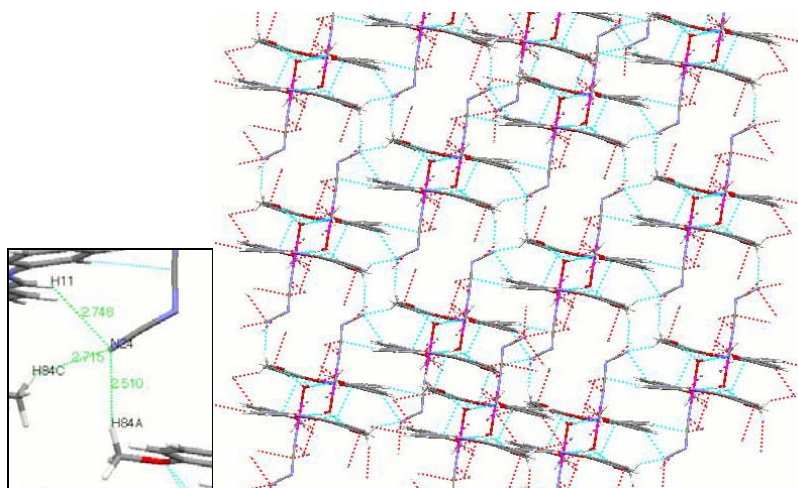


Fig. 4.22. Distancias de enlace intermolecular entre unidades de $[MnL^7(DCA)(H_2O)]$.

La molécula es pues, un agregado con crecimiento tridimensional de los dímeros μ -acu mediante enlaces de hidrógeno y enlaces de van der Waals entre los átomos de N y los átomos de H de moléculas vecinas.

Complejos de Mn(III) con SCN⁻ **5**

5. COMPLEJOS DE MANGANESO CON EL ANIÓN SCN⁻

Uno de los objetivos de este trabajo radica en obtener complejos de manganeso en estado de oxidación (III) con los ligandos bases de Schiff imino-imino y aniones ambidentados como el SCN⁻.

Se intentará sintetizar complejos con aniones ambidentados que puedan aumentar su dimensionalidad, pudiendo llegar así a entidades supramoleculares.

Para la obtención de estos complejos se utiliza la "síntesis no template", que consiste en la obtención primero de la base correspondiente y la formación a posteriori del complejo. En nuestro caso la síntesis constará de dos pasos:

- Formación de un complejo precursor empleando acetato de manganeso (II) tetrahidratado.
- Sustitución en el complejo precursor del ión acetato por el anión ambidentado SCN⁻.

5.1. SÍNTESIS DEL COMPLEJO MnL¹(NCS)

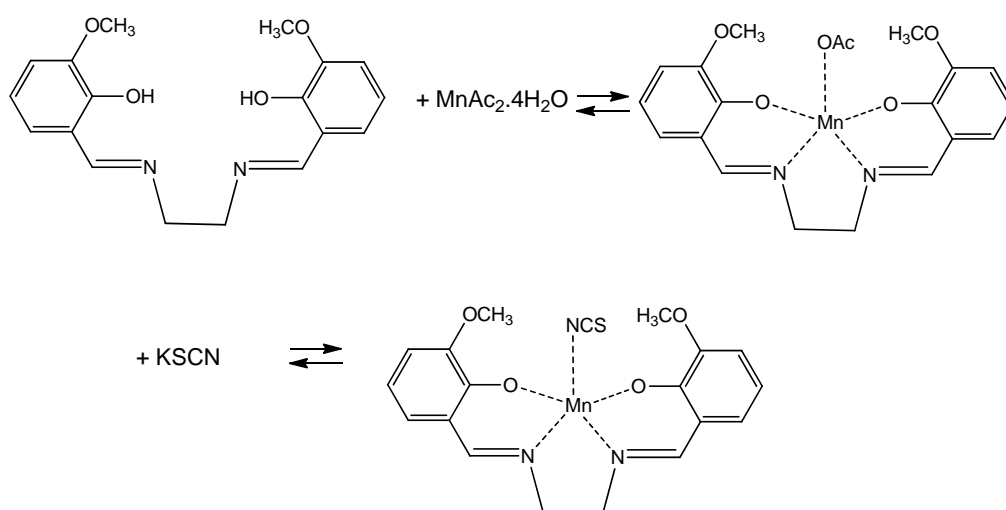
En un vaso de precipitados se prepara una disolución del ligando H₂L¹ (0,15 g / 4,21·10⁻⁴ moles) , en 30 ml de metanol y se mantiene en agitación hasta perfecta disolución. En otro vaso de precipitados se disuelven (0,12 g, 4,21·10⁻⁴ moles) de acetato de manganeso (II) tetrahidratado en 25 ml de metanol aproximadamente.

5. COMPLEJOS DE Mn(III) CON SCN⁻

Una vez preparadas las disoluciones, añadimos sobre la disolución que contiene el ligando la disolución de la sal de manganeso, observando un cambio de color a marrón oscuro. La disolución resultante se mantiene en agitación calentando ligeramente durante dos horas aproximadamente.

Transcurrido este periodo de tiempo añadiremos una disolución de KSCN (0,03 g, $2,81 \cdot 10^{-4}$ moles en 10 ml de metanol), la disolución resultante se mantiene en agitación calentando ligeramente una hora más, hasta que su volumen se reduzca a la mitad. Una vez reducido el volumen se procede a filtrar a vacío el sólido formado, se lava y se seca con éter dietílico, para su posterior caracterización. Las aguas madres se dejan reposar a temperatura ambiente para favorecer la cristalización.

El esquema de reacción es el que se muestra a continuación:



Idéntica síntesis se utilizó con los ligandos H₂L³, H₂L⁵, H₂L⁷, H₂L⁹ y H₂L¹¹. Las cantidades empleadas se resumen en la siguiente tabla:

	Ligando (g/mol)	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O (g/mol)	KSCN (g/mol)	Rdto. (%)
H₂L¹	0,15/4,57·10 ⁻⁴	0,12/4,57·10 ⁻⁴	0,04/4,57·10 ⁻⁴	78
H₂L³	0,15/4,39·10 ⁻⁴	0,11/4,39·10 ⁻⁴	0,04/4,39·10 ⁻⁴	65
H₂L⁵	0,15/4,21·10 ⁻⁴	0,10/4,21·10 ⁻⁴	0,04/4,21·10 ⁻⁴	71
H₂L⁷	0,2/5,31·10 ⁻⁴	0,13/5,31·10 ⁻⁴	0,04/5,31·10 ⁻⁴	70
H₂L⁹	0,2/5,84·10 ⁻⁴	0,14/5,84·10 ⁻⁴	0,04/5,84·10 ⁻⁴	75
H₂L¹¹	0,2/5,40·10 ⁻⁴	0,13/5,40·10 ⁻⁴	0,04/5,40·10 ⁻⁴	68

Tabla 5.1. Condiciones de síntesis de los complejos de Mn(III) con SCN⁻ derivados de bases de Schiff H₂L¹, H₂L³, H₂L⁵, H₂L⁷, H₂L⁹ y H₂L¹¹.

5.2. SÍNTESIS DEL COMPLEJO MnL²(NCS)

En un vaso de precipitados se disuelven 0,15 g ($4,21 \cdot 10^{-4}$ moles) del ligando H₂L², en 25 ml de metanol y se mantiene en agitación hasta perfecta disolución. En este caso al utilizar acetato de manganeso no se necesita la adición de NaOH para la desprotonación de los grupos hidroxilo del ligando.

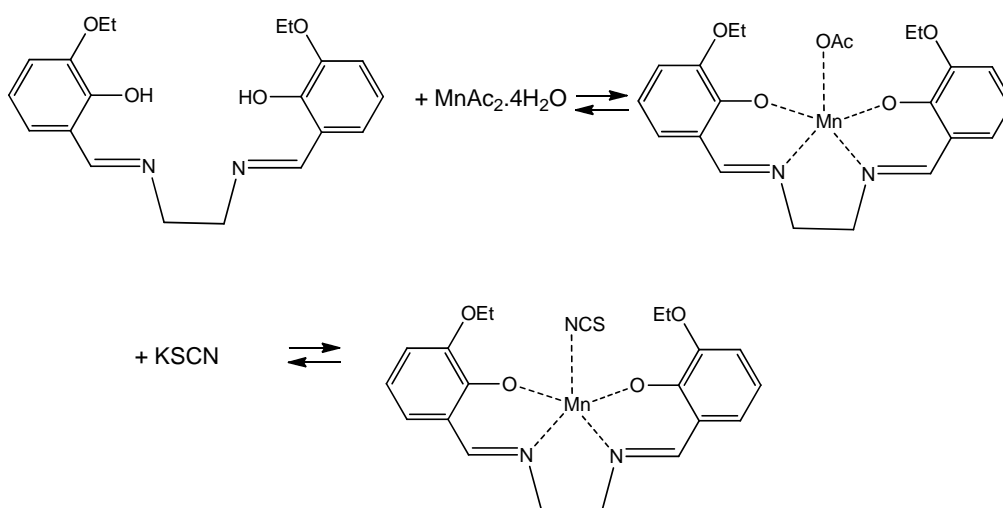
En otro vaso de precipitados se prepara otra disolución de acetato de manganeso (II) tetrahidratado (0,12 g, $4,21 \cdot 10^{-4}$ moles) en 25 ml de metanol.

Una vez preparadas las disoluciones, añadimos sobre la disolución que contiene el ligando la disolución de la sal de manganeso, observando un cambio de color a marrón oscuro. La disolución resultante se mantiene en agitación calentando ligeramente durante dos horas, sin que precipite.

A continuación se prepara otra disolución de KSCN (0,03 g, $2,81 \cdot 10^{-4}$ moles) en 10 ml de metanol. Una vez disuelta se añade sobre la disolución del complejo precursor y se mantiene bajo agitación calentando ligeramente durante una hora.

Pasado este tiempo se observa la aparición de precipitado, el cual se filtra a vacío y se lava con éter dietílico, dejándolo secar al aire, para su posterior caracterización. Las aguas madres se dejan reposar a temperatura ambiente para favorecer la cristalización.

El esquema de reacción se muestra a continuación:



Idéntica síntesis se utilizó con los ligandos H₂L⁴, H₂L⁶, H₂L¹⁰ y H₂L¹². Las cantidades empleadas se resumen en la siguiente tabla:

	Ligando (g/mol)	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O (g/mol)	KSCN (g/mol)	Rdto. (%)
H ₂ L ²	0,15/4,21·10 ⁻⁴	0,12/4,21·10 ⁻⁴	0,04/4,21·10 ⁻⁴	54
H ₂ L ⁴	0,15/4,05·10 ⁻⁴	0,10/4,05·10 ⁻⁴	0,04/4,05·10 ⁻⁴	52
H ₂ L ⁶	0,15/3,91·10 ⁻⁴	0,10/3,91·10 ⁻⁴	0,04/3,91·10 ⁻⁴	42
H ₂ L ¹⁰	0,15/4,21·10 ⁻⁴	0,11/4,05·10 ⁻⁴	0,04/4,05·10 ⁻⁴	67
H ₂ L ¹²	0,15/4,21·10 ⁻⁴	0,11/3,76·10 ⁻⁴	0,04/3,76·10 ⁻⁴	90

Tabla 5.2. Condiciones de síntesis de los complejos de Mn(III) con SCN⁻ derivados de bases de Schiff H₂L², H₂L⁴, H₂L⁶, H₂L¹⁰ y H₂L¹².

5.3. CARACTERIZACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Los complejos obtenidos se caracterizan mediante análisis elemental, espectroscopia RMN de ¹H, espectroscopia IR, espectrometría de masas, medidas de susceptibilidad magnética, medidas de conductividad y espectrofotometría UV-VIS.

Además en el caso de algunos complejos, se han obtenido monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos-X.

5.3.1. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS.

Propiedades físicas y solubilidad.

Los complejos de manganeso sintetizados, son sólidos de color marrón de distintas tonalidades, a excepción del [Mn(L¹¹)(NCS)(H₂O)](H₂O) que presenta un color verdoso. Algunos son pulverulentos y otros presentan aspecto cristalino. Son estables a la luz y al aire.

Algunos complejos presentan moléculas de agua o disolvente en su fórmula química y una buena solubilidad tanto en metanol como en DMF (dimetilformamida).

5.3.2. ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS EN ESTADO SÓLIDO.

Análisis elemental.

En las **Tablas 5.3 y 5.4**, se encuentran recogidos los datos de los análisis elementales de los complejos sintetizados (% de C, H, N y S); debido a las distintas posibilidades de coordinación y a los porcentajes experimentales obtenidos se proponen las fórmulas indicadas para cada complejo sintetizado.

Se obtienen complejos de fórmula general [MnLⁿ(NCS)(D)]_x(D)_y; D=H₂O, CH₃OH, excepto en el caso del complejo resultado de la síntesis con H₂L⁹, que posee fórmula [KMnL⁹(NCS)₂](CH₃OH).

1. Empleando Bases de Schiff, derivadas de 3-metoxi-2-hidroxibenzaldehído.

Complejo	Carbono %	Hidrógeno %	Nitrógeno %	Azufre %
[MnL ¹ (NCS)(H ₂ O)] ₂	48,7 (49,9)*	4,1 (4,4)	8,6 (9,2)	6,8 (7,0)
[MnL ³ (NCS)(CH ₃ OH)]·H ₂ O	49,7 (50,1)	5,1 (5,2)	8,3 (8,3)	6,0 (6,4)
[MnL ⁵ (NCS)(H ₂ O)]·H ₂ O	50,1 (50,1)	4,8 (5,2)	8,2 (8,4)	6,1 (6,4)
[MnL ⁷ (NCS)(H ₂ O)] ₂	54,6 (54,6)	3,9 (4,0)	8,5 (8,3)	5,9 (6,3)
[KMnL ⁹ (NCS) ₂]·(CH ₃ OH)	46,9 (46,4)	4,2 (4,2)	9,6 (9,6)	11,0 (10,5)
[MnL ¹¹ (NCS)(H ₂ O)]·H ₂ O	51,8 (51,1)	5,2 (5,5)	7,8 (8,1)	6,1 (6,2)

*experimental (teórico)

Tabla 5.3. Datos analíticos de los complejos de Mn (III) derivados de 3-metoxi-2-hidroxibenzaldehído

2. Empleando Bases de Schiff, derivadas de 3-etoxi-2-hidroxibenzaldehído.

Complejo	Carbono %	Hidrógeno %	Nitrógeno %	Azufre %
[MnL ² (NCS)(H ₂ O)] ₂	51,3 (52,0)*	4,9 (5,0)	8,6 (8,7)	6,0 (6,6)
[MnL ⁴ (NCS)(H ₂ O)]·H ₂ O	51,5 (51,1)	5,1 (5,5)	8,0 (8,1)	5,9 (6,2)
[MnL ⁶ (NCS)(CH ₃ OH)]·H ₂ O	53,4 (52,8)	5,3 (5,7)	8,1 (7,7)	6,0 (5,9)
[MnL ¹⁰ (NCS)(H ₂ O)]·H ₂ O	51,6 (51,1)	5,1 (5,5)	8,2 (8,1)	6,1 (6,2)
[MnL ¹² (NCS)(H ₂ O)]·2H ₂ O	51,9 (51,2)	5,6 (6,1)	7,5 (7,5)	5,3 (5,7)

*experimental (teórico)

Tabla 5.4. Datos analíticos de los complejos de Mn (III) derivados de 3-etoxi-2-hidroxibenzaldehído

Espectroscopia IR.

El estudio espectral de los complejos se ha realizado en KBr, en la región media de IR, en las **Tablas 5.5 y 5.6** se recogen las señales más representativas de los complejos.

La asignación de las bandas se ha realizado contrastando con las de los ligandos libres, con trabajos realizados por nuestro grupo de investigación,^{33,43} y con las publicaciones encontradas en la bibliografía.¹⁸¹⁻¹⁸⁴

Las regiones más útiles del espectro IR, para el estudio de la interacción entre la base de Schiff y el manganeso, son aquellas en las que se producen vibraciones asociadas con los grupos imino, fenólicos y de los aniones presentes en los complejos.

1. Empleando Bases de Schiff, derivadas de 3-metoxi-2-hidroxibenzaldehído.

5. COMPLEJOS DE Mn(III) CON SCN⁻

Complejo	v(C-O)	v(C=N)	v(O-H)	v(SCN)	v(C-S)
[MnL ¹ (NCS)(H ₂ O)] ₂	1248	1624	3439	2057/2040	736
[MnL ³ (NCS)(CH ₃ OH)]·H ₂ O	1252	1622	3479	2067	739
[MnL ⁵ (NCS)(H ₂ O)]·H ₂ O	1252	1614	3427	2073	733
[MnL ⁷ (NCS)(H ₂ O)] ₂	1254	1603	3444	2062	735
[KMnL ⁹ (NCS) ₂]·(CH ₃ OH)	1248	1614	3398	2056	746
[MnMeL ¹¹ (NCS)(H ₂ O)]·H ₂ O	1250	1614	3433	2060	746

Tabla 5.5. Bandas de IR (cm⁻¹) más significativas para los complejos sintetizados derivados de 3-metoxi-2-hidroxibenzaldehído.

2. Empleando Bases de Schiff, derivadas de 3-etoxi-2-hidroxibenzaldehído.

Complejo	v(C-O)	v(C=N)	v(O-H)	v(SCN)	v(C-S)
[MnL ² (NCS)(H ₂ O)] ₂	1255	1628	3439	2046	737
[MnL ⁴ (NCS)(H ₂ O)]·H ₂ O	1255	1626	3439	2040	737
[MnL ⁶ (NCS)(CH ₃ OH)]·H ₂ O	1255	1618	3439	2037	735
[MnL ¹⁰ (NCS)(H ₂ O)]·H ₂ O	1257	1616	3425	2071	739
[MnL ¹² (NCS)(H ₂ O)]·2H ₂ O	1252	1608	3437	2054	742

Tabla 5.6. Bandas de IR (cm⁻¹) más significativas para los complejos sintetizados derivados de 3-etoxi-2-hidroxibenzaldehído.

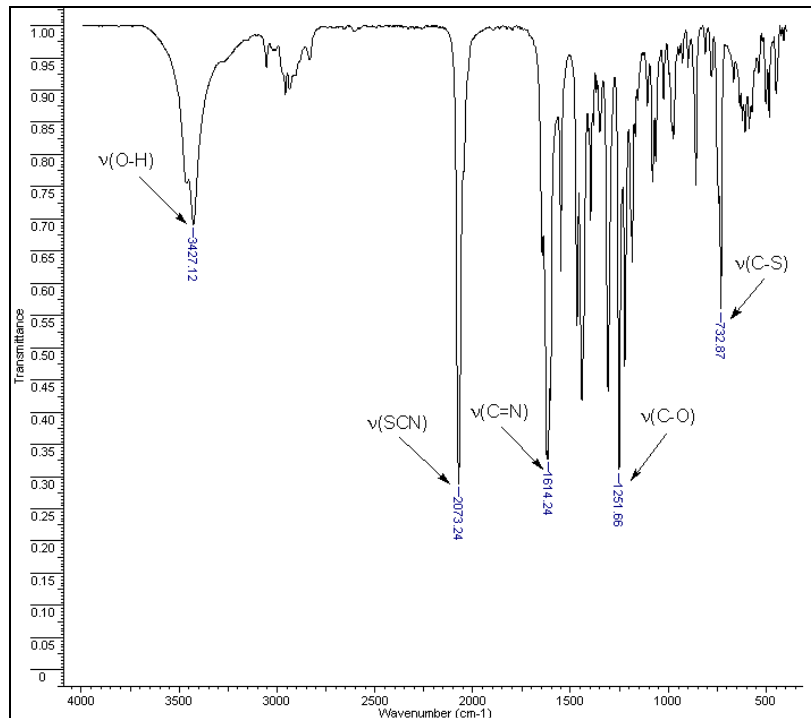


Fig. 5.1. Espectro IR del complejo [MnL⁵(NCS)(H₂O)]·H₂O

5. COMPLEJOS DE Mn(III) CON SCN-

El estudio de los complejos por espectroscopia infrarroja se ha llevado a cabo fundamentalmente, observando los desplazamientos que experimentan las posiciones de las bandas en las que se encuentran los átomos coordinados de los ligandos libres con el metal.

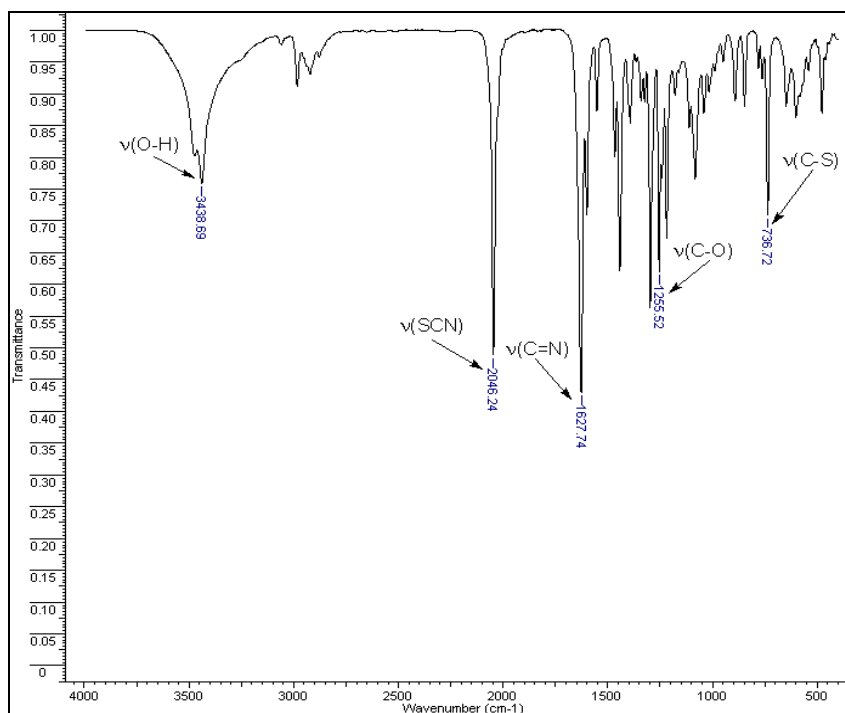


Fig. 5.2. Espectro IR del complejo $[\text{MnL}_2(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})]_2$

Estos desplazamientos pueden ayudar a conocer por cuál átomo o átomos se une el metal al ligando.

Como resultado de la comparación entre los espectros de IR de los ligandos y de los complejos se puede decir que:

1. Alrededor de 3400 cm^{-1} aparece una banda ancha y débil correspondiente a la vibración de tensión $\nu(\text{O-H})$ que indica la presencia de agua o metanol en el complejo, impidiendo así observar la posible desprotonación de los oxígenos fenólicos.
2. Las bandas del grupo imino ($-\text{C}=\text{N}-$) aparecen desplazadas respecto a los valores de los ligandos libres, lo que indica la posible coordinación del grupo imino al centro metálico.
3. Las bandas correspondientes al modo de tensión (C-O) aparecen ligeramente desplazadas respecto de la posición que presentan en los

ligandos libres, lo que indica la posible coordinación del manganeso a los oxígenos fenólicos.

4. Aparecen nuevas bandas correspondientes al anión SCN⁻, una entre 2073 y 2037 cm⁻¹, debida a la vibración (-NCS⁻) lo que indica la coordinación a través del átomo de N, puesto que una coordinación a través del átomo de S nos daría una banda entre 2120-2160 cm⁻¹ y otra alrededor de 740 cm⁻¹, debida al enlace (-C-S).^{71,185}

Momento magnético

Los valores de los momentos magnéticos se obtienen a partir de las medidas de susceptibilidad magnética a temperatura ambiente, tal y como se explica en las *Técnicas Experimentales*.

El momento magnético nos sirve para conocer el estado de oxidación del metal y la posible estructura del complejo.

El manganeso en estado de oxidación (III), presenta un momento magnético comprendido entre 4,8 y 5,0 MB. Como se puede ver en la **Tabla 5.7**, todos los valores obtenidos experimentalmente, están próximos a este intervalo de valores teóricos. Lo que indica, que en estos complejos, el manganeso se encuentra en estado de oxidación (III), comportándose como un sistema d⁴ en un entorno octaédrico de alto espín.¹⁸⁶

Complejo	μ (MB)
[MnL ¹ (NCS)(H ₂ O)] ₂	4,8
[MnL ² (NCS)(H ₂ O)] ₂	4,7
[MnL ³ (NCS)(CH ₃ OH)]·H ₂ O	4,8
[MnL ⁴ (NCS)(H ₂ O)]·H ₂ O	4,9
[MnL ⁵ (NCS)(H ₂ O)]·H ₂ O	4,7
[MnL ⁶ (NCS)(CH ₃ OH)]·H ₂ O	4,9
[MnL ⁷ (NCS)(H ₂ O)] ₂	4,8
[KMnL ⁹ (NCS) ₂]·(CH ₃ OH)	4,8
[MnL ¹⁰ (NCS)(H ₂ O)]·H ₂ O	4,8
[MnL ¹¹ (NCS)(H ₂ O)]·H ₂ O	4,7
[MnL ¹² (NCS)(H ₂ O)]·2H ₂ O	4,9

Tabla 5.7. Momentos magnéticos de los complejos de Mn(III).

Las variaciones entre los datos experimentales y los valores teóricos para los complejos de manganeso, puede deberse a la presencia de pequeñas trazas de impurezas, a las interacciones entre distintos centros metálicos o el diferente grado de distorsión octaédrico en función de los grupos sustituyentes.

5.3.3. ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS EN DISOLUCIÓN

Medidas de conductividad

En las **Tablas 5.8 y 5.9** se recogen los valores de conductividad de cada uno de los complejos de Mn(III).

Estas medidas se realizan para comprobar si los complejos son iónicos en disolución, y en ese caso, presenten el valor de conductividad correspondiente al número de iones que contiene la disolución. Para ello se preparan disoluciones 10⁻³ M, utilizando metanol o dimetilformamida como disolvente, dependiendo de la solubilidad de los complejos en ellos.

- Metanol como disolvente

Complejo	$\Lambda_M (\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})$
[MnL ¹ (NCS)(H ₂ O)] ₂	59
[MnL ³ (NCS)(CH ₃ OH)]·H ₂ O	50
[MnL ⁵ (NCS)(H ₂ O)]·H ₂ O	58
[MnL ² (NCS)(H ₂ O)] ₂	56
[MnL ⁴ (NCS)(H ₂ O)]·H ₂ O	43
[MnL ⁶ (NCS)(CH ₃ OH)]·H ₂ O	37
[MnL ¹⁰ (NCS)(H ₂ O)]·H ₂ O	53
[MnL ¹² (NCS)(H ₂ O)]·2H ₂ O	34

Tabla 5.8. Conductividad de los complejos de Mn(III) disueltos en MeOH

- Dimetilformamida como disolvente

Complejo	$\Lambda_M (\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})$
[MnL ⁷](NCS)(H ₂ O)] ₂	42
[KMnL ⁹ (NCS) ₂]·(CH ₃ OH)	35
[MnMeL ¹¹ (NCS)(H ₂ O)]·H ₂ O	46

Tabla 5.9. Conductividad de los complejos de Mn(III) disueltos en DMF

Los valores obtenidos se encuentran fuera del intervalo correspondiente a compuestos electrólitos (1:1) tanto en metanol como en dimetilformamida, de acuerdo con Geary.¹⁷⁷

Estos complejos presentan un valor de conductividad molar bajo, lo que indica el comportamiento de estos compuestos como no electrolitos, coincidiendo con los datos encontrados en la bibliografía consultada.¹⁸⁷

Espectrometría de masas

Para la caracterización de los complejos se utilizó la técnica ión positivo-electrospray (ES).

La **Tabla 5.10**, recoge los fragmentos más importantes. En todos los espectros se puede ver el pico correspondiente a la especie $[\text{MnL}]^+$ (lo que confirma la coordinación del átomo de manganeso a la base de Schiff), además de otros fragmentos asignables a otras posibles especies.

Complejo	Fragmento	Asignación
$[\text{MnL}^1(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})]_2$	381; 479	$[\text{MnL}]^+$; $[(\text{MnL}(\text{NCS})\text{K})]$
$[\text{MnL}^3(\text{NCS})(\text{CH}_3\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	395; 463	$[\text{MnL}]^+$; $[\text{MnLCH}_3\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$
$[\text{MnL}^5(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	409; 477	$[\text{MnL}]^+$; $[\text{MnLCH}_3\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$
$[\text{MnL}^7(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})]_2$	429; 497	$[\text{MnL}]^+$; $[\text{MnLCH}_3\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$
$[\text{KMnL}^9(\text{NCS})_2]\cdot(\text{CH}_3\text{OH})$	395; 434; 493	$[\text{MnL}]^+$; $[(\text{MnL}(\text{NCS})\text{K})]$; $[\text{MnLK}]$
$[\text{MnL}^{11}(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	423; 491	$[\text{MnL}]^+$; $[\text{MnLCH}_3\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$
$[\text{MnL}^2(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})]_2$	410; 468	$[\text{MnL}]^+$; $[(\text{MnL}(\text{NCS})]$
$[\text{MnL}^4(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	423; 491	$[\text{MnL}]^+$; $[\text{MnLCH}_3\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$
$[\text{MnL}^6(\text{NCS})(\text{CH}_3\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	437; 505	$[\text{MnL}]^+$; $[\text{MnLCH}_3\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$
$[\text{MnL}^{10}(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	423; 485	$[\text{MnL}]^+$; $[\text{MnLCH}_3\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$
$[\text{MnL}^{12}(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	451; 546	$[\text{MnL}]^+$; $[\text{MnL}\cdot\text{SCN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$

Tabla 5.10. Datos del MS (ES) de los complejos de manganeso (III)

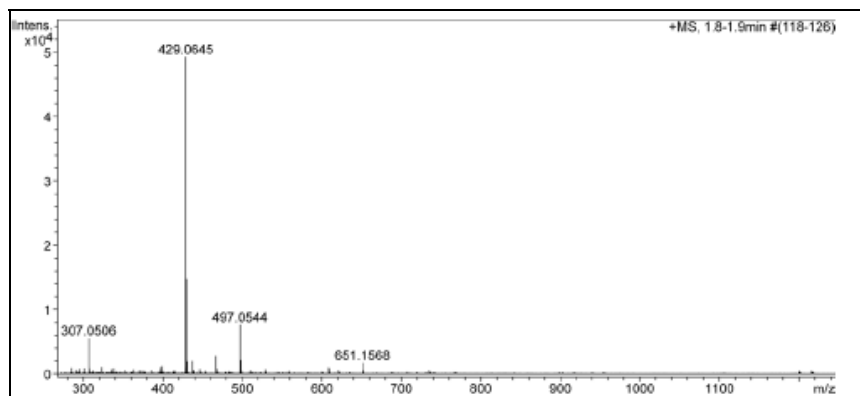


Fig. 5.3. Espectro de masas del complejo $[\text{MnL}^7(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})]_2$

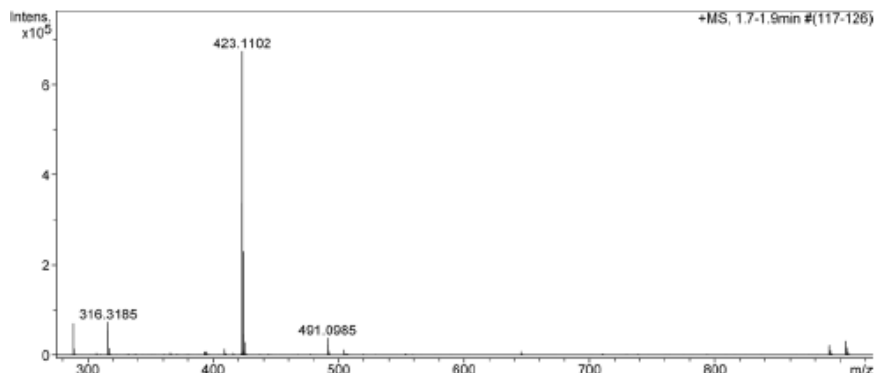


Fig .5.4.Espectro de masas del complejo $[MnL^4(NCS)·H_2O]·H_2O$

Espectroscopia RMN

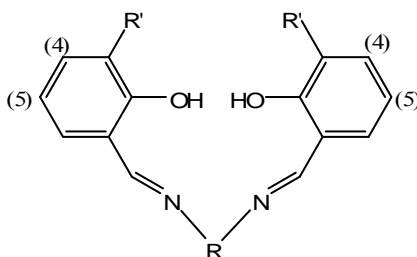
Los complejos de manganeso (III) fueron caracterizados por RMN de 1H , empleando dimetilsulfóxido deuterado ($DMSO-d_6$) como disolvente.

Los valores de los desplazamientos químicos (δ) más significativos de RMN de 1H con respecto al tetrametilsilano se recogen en la **Tabla 5.11**.

El manganeso tiene un estado electrónico fundamental 5E_g en un entorno octaédrico de alto espín, a pesar de ser el manganeso (III) un ión de transición paramagnético es posible la observación de los espectros de RMN de 1H abriendo una gran ventana desde 100 a -80 ppm.

Para la asignación de las señales presentes en los espectros se ha utilizado los estudios realizados por V. L. Pecoraro y otros^{178,188} y por nuestro Grupo de Investigación.^{33-34,44}

En estos trabajos se asignan las señales que aparecen en torno a -15 ppm y -21 ppm a los hidrógenos aromáticos en las posiciones 4 y 5 respectivamente para los complejos con cadena aniónica alquílica. Sin embargo, no se observan las señales de los protones en la posición orto con respecto a los grupos dadores del anillo. En el complejo con el separador amínico aromático aparece una nueva señal a -29,0 ppm, debido probablemente a los H en posición meta de dicho ciclo.



5. COMPLEJOS DE Mn(III) CON SCN-

Complejo	$\delta(\text{ppm})$ H4	$\delta(\text{ppm})$ H5
$[\text{MnL}^1(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})]_2$	-26,7	-18,8
$[\text{MnL}^3(\text{NCS})(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	-27,8	-18,2/-19,2
$[\text{MnL}^5(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	-28,1	-17,8/-19,2
$[\text{MnL}^7(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})]_2$	-29,0	-16,1/-18,6
$[\text{KMnL}^9(\text{NCS})_2] \cdot (\text{CH}_3\text{OH})$	-20,7	-15,9
$[\text{MnL}^{11}(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	-19,5	-15,2
$[\text{MnL}^2(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})]_2$	-29,5	-20,3
$[\text{MnL}^4(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	-27,6	-18,0/-19,0
$[\text{MnL}^6(\text{NCS})(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	-27,9	-17,3/-19,1
$[\text{MnL}^{10}(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$		-14,0
$[\text{MnL}^{12}(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-22,0	-17,7

Tabla 5.11. Datos de RMN de ^1H ($\text{DMSO}-d_6$) para los complejos de Mn(III)

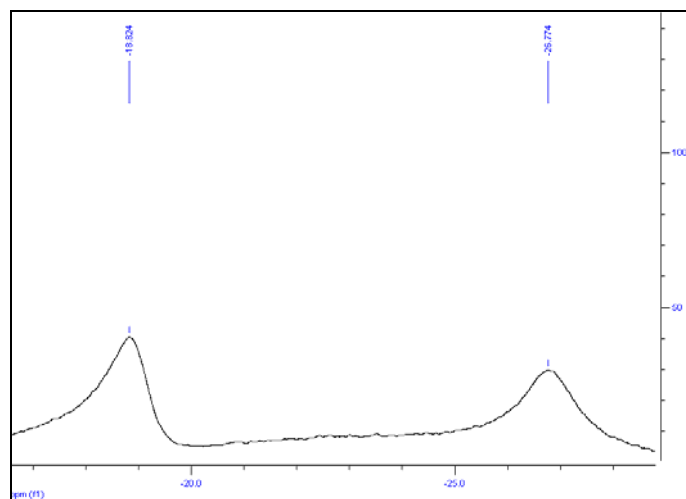


Fig. 5.5. Espectro de RMN de ^1H del complejo $[\text{MnL}^1(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})]_2$

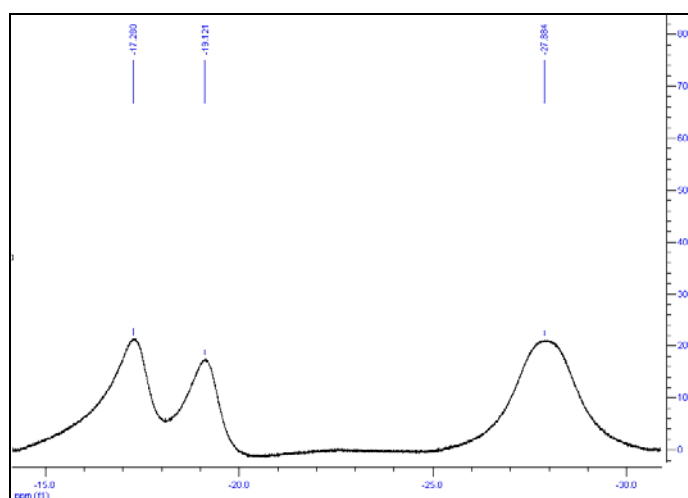


Fig. 5.6. Espectro de RMN de ^1H del complejo $[\text{MnL}^6(\text{NCS}) \cdot \text{CH}_3\text{OH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

En los espectros se puede observar la aparición de las señales correspondientes a los protones de las posiciones H(4) y H(5), en el caso de las moléculas asimétricas aparecen dos señales muy próximas.

Estos resultados nos permiten concluir que el átomo de manganeso se encuentra en estado de oxidación (III) en disolución.

Espectroscopia UV-VIS

A los complejos de Mn(III) sintetizados se le han realizado medidas de espectroscopia UV-VIS, para ello se han preparado disoluciones 10^{-3} M en metanol o DMF de dichos complejos.

Los espectros presentan unos máximos en el intervalo entre 300 y 450 nm, debido a la presencia de los ligandos, moléculas orgánicas con sistemas π de electrones que van a proporcionar espectros característicos debido a las transiciones (π - π^*) desde el ultravioleta hasta el visible, así como las debidas a las transferencia de carga del ligando al metal, presentando unos coeficientes de extinción molar más elevados.

Los complejos de Mn(III), sistemas d^4 octaédricos de alto espín, están sujetos a una apreciable distorsión de Jahn-Teller.

En los espectros de los complejos de Mn(III) se observa un máximo o un hombro entre 530 y 600 nm. Este valor es próximo al esperado para un complejo octaédrico de configuración d^4 con distorsión Jahn-Teller⁴¹ pudiendo ser asignado a la transición ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$.

A continuación se muestran esos picos de absorbancia de los complejos sintetizados, así como la longitud de onda a la que se producen.

- Metanol como disolvente(10^{-3} M)

Complejo	λ (nm)	ϵ (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)
[MnL ¹ (NCS)(H ₂ O)] ₂	570	960
[MnL ³ (NCS)(CH ₃ OH)]·H ₂ O	540	680
[MnL ⁵ (NCS)(H ₂ O)]·H ₂ O	551	580
[MnL ² (NCS)(H ₂ O)] ₂	567	740
[MnL ⁴ (NCS)(H ₂ O)]·H ₂ O	552	560
[MnL ⁶ (NCS)(CH ₃ OH)]·H ₂ O	548	390
[MnL ¹⁰ (NCS)(H ₂ O)]·H ₂ O	570	670
[MnL ¹² (NCS)(H ₂ O)]·2H ₂ O	560	710

Tabla 5.12. Valores más significativos del espectro UV-VIS de los complejos (disueltos en metanol)

- Dimetilformamida como disolvente (10^{-3} M)

Complejo	λ (nm)	ϵ (L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)
[MnL ⁷ (NCS)(H ₂ O)] ₂	600	670
[KMnL ⁹ (NCS) ₂]·(CH ₃ OH)	565	580
[MnL ¹¹ (NCS)(H ₂ O)]·H ₂ O	537	940

Tabla 5.13. Valores más significativos del espectro UV-VIS de los complejos (disueltos en DMF)

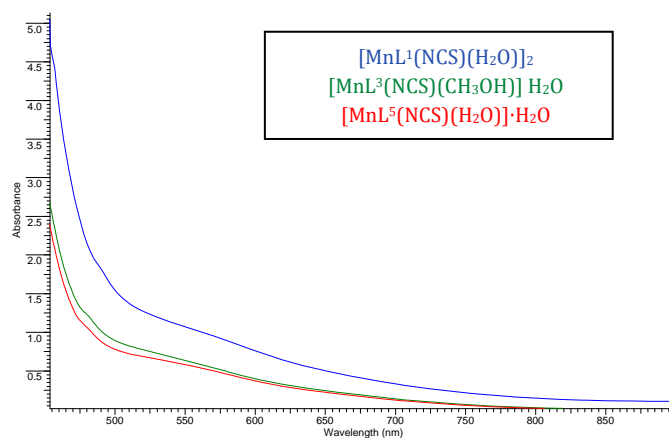


Fig. 5.7. Espectro UV-VIS de los complejos derivados de 3-metoxi-2-hidroxibenzaldehído, disueltos en MeOH

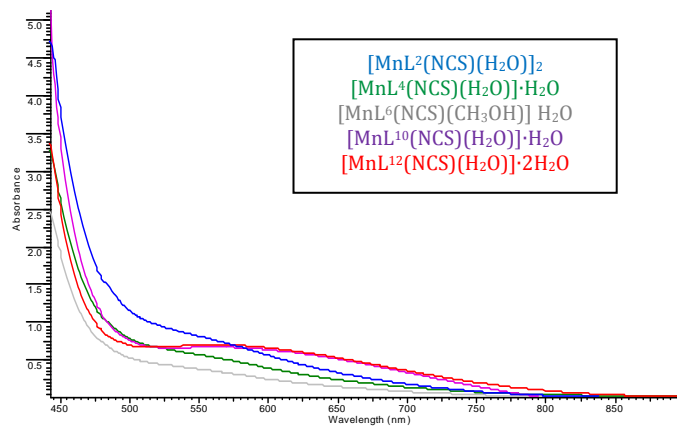


Fig. 5.8. Espectro UV-VIS de los complejos derivados de 3-etoxi-2-hidroxibenzaldehído, disueltos en MeOH

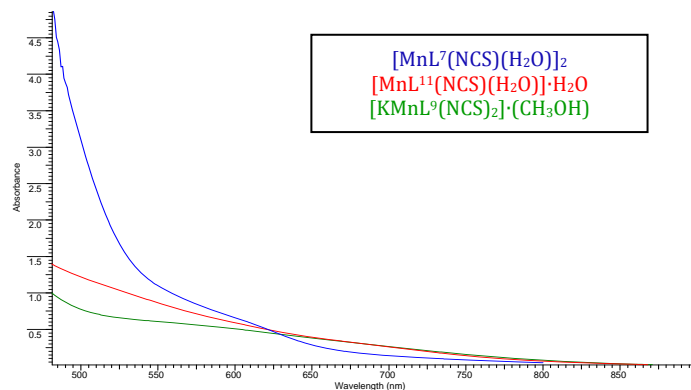


Fig. 5.9. Espectro UV-VIS de los complejos derivados de 3-metoxi-2-hidroxibenzaldehído, disueltos en DMF

5.3.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Se han obtenido monocristales válidos para la resolución de su estructura por Difracción de Rayos X de los complejos $[\text{MnL}^1(\text{NCS})\text{H}_2\text{O}]_2$, $[\text{MnL}^3(\text{NCS})\text{CH}_3\text{OH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{MnL}^7(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})]_2$, $[\text{KMnL}^9(\text{NCS})_2](\text{CH}_3\text{OH})$ y $[\text{MnL}^2(\text{NCS})\text{H}_2\text{O}]_2$ por precipitación directa en las aguas madres, y $[\text{MnL}^{11}(\text{NCS})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $[\text{MnL}^{12}(\text{NCS})(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ por recristalización en etanol y metanol respectivamente.

De acuerdo a los diferentes tipos de estructuras que presentan los complejos, se clasificaron en los siguientes grupos:

- a) Estructuras de monómeros:
 - $[\text{MnL}^3(\text{NCS})\text{CH}_3\text{OH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$
 - $[\text{MnL}^{11}(\text{NCS})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$
 - $[\text{MnL}^{12}(\text{NCS})(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$
- b) Estructuras de dímeros (μ -acu):
 - $[\text{MnL}^1(\text{NCS})\text{H}_2\text{O}]_2$
 - $[\text{MnL}^7(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})]_2$
 - $[\text{MnL}^2(\text{NCS})\text{H}_2\text{O}]_2$
- c) Estructura tetramera (dímero de dímero):
 - $[\text{KMnL}^9(\text{NCS})_2](\text{CH}_3\text{OH})$

a) Estructura de monómeros:

• Estructura cristalina de $[\text{MnL}^3(\text{NCS})\text{CH}_3\text{OH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Se han obtenido monocristales válidos para la resolución de su estructura por Difracción de Rayos-X para el complejo $[\text{MnL}^3(\text{NCS})(\text{CH}_3\text{OH})]\text{H}_2\text{O}$.

Los datos fueron recogidos en el difractómetro Bruker APPEX-II CCD, con radiación de Mo y detector de área a baja temperatura (100K).

En la **Figura 5.10** se muestra la celda elemental del complejo $[\text{MnL}^3(\text{NCS})(\text{CH}_3\text{OH})]\text{H}_2\text{O}$.

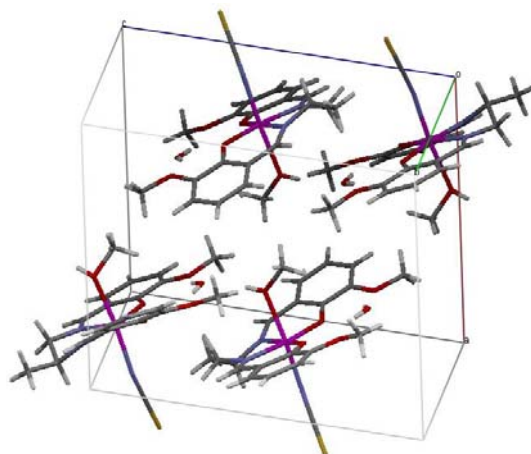


Fig. 5.10. Estructura de la celda elemental del complejo $[\text{MnL}^3(\text{NCS})(\text{CH}_3\text{OH})]\text{H}_2\text{O}$ a lo largo del eje *b*

Los datos cristalográficos y detalles experimentales se recogen en la **Tabla 5.14**, mientras que las distancias y ángulos de enlace se muestran en las **Tablas 5.15 y 5.16** respectivamente.

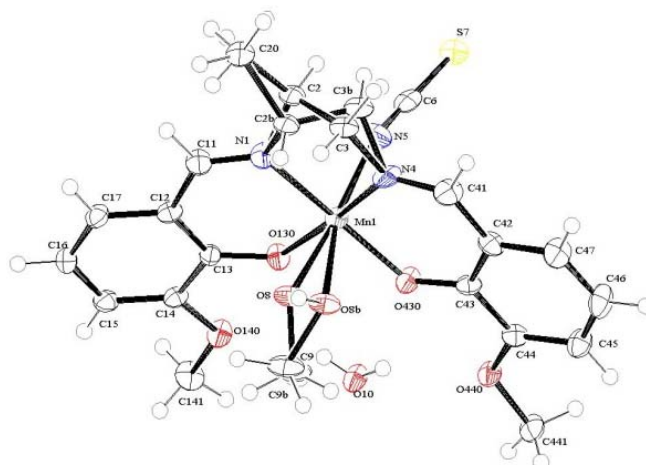


Fig. 5.11. Estructura cristalina del complejo $[\text{MnL}^3(\text{NCS})(\text{CH}_3\text{OH})]\text{H}_2\text{O}$

5. COMPLEJOS DE Mn(III) CON SCN⁻

Fórmula Empírica	C ₂₁ H ₂₆ Mn N ₃ O ₆ S
Peso Molecular	503,45
Temperatura	100(2)
Longitud de onda	0,7107Å
Sistema Cristalino	monoclínico
Grupo Espacial	P2 ₁ /c
Dimensiones de la celda unidad	a=11,487(10) Å α=90° b=13,990(13) Å β=98,64° c=14,133(15) Å γ=90°
Volumen	2245,5(4)Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1,489 Mg m ⁻³
Coefficiente de absorción	0,724 mm ⁻¹
F(000)	1048
Reflexiones recogidas	22005
Reflexiones independientes	4430
Índices R finales	R1=0,0545 wR2=0,1278
Índices R (todos los datos)	R1=0,0965 wR2=0,1498
Amplitud de barrido	2,9 a 34,2°

Tabla 5.14. Datos cristalográficos del complejo [MnL³(NCS)(CH₃OH)]H₂O

Como se puede observar en la **Figura 5.11** el complejo presenta una geometría octaédrica distorsionada (índice de coordinación 6) entorno al átomo central de Mn(III). En el plano ecuatorial se sitúa el ligando, que actúa como dianiónico y tetradentado, con un entorno de coordinación N₂O₂ (2 oxígenos fenólicos y 2 nitrógenos imínicos) unidos al átomo de manganeso, y completando la coordinación, en las posiciones axiales, el nitrógeno del anión SCN⁻ y el oxígeno de una molécula de metanol.

Distancias de enlace (Å)			
Mn(1)-O(130)	1,880(2)	Mn(1)-O(430)	1,883(3)
Mn(1)-N(4)	1,974(3)	Mn(1)-N(1)	1,988(3)
Mn(1)-O(8)	2,318(4)	Mn(1)-N(5)	2,192(4)
N(1)-C(11)	1,291(5)	N(4)-C(41)	1,289(5)
N(1)-C(2)	1,502(5)	N(1)-C(2B)	1,580(16)
N(4)-C(3)	1,523(6)	C(3B)-N(4)	1,468(17)
C(13)-O(130)	1,328(4)	C(43)-O(430)	1,318(4)
O(140)-C(14)	1,374(4)	C(44)-O(440)	1,372(4)
N(5)-C(6)	1,155(5)	C(6)-S(7)	1,635(5)
Mn(1)-O(8B)	2,332(18)		

Tabla 5.15. Distancias de enlace más importantes del complejo [MnL³(NCS)(CH₃OH)]H₂O

5. COMPLEJOS DE Mn(III) CON SCN⁻

La utilización de ligandos dianiónicos, como el H₂L³, hace necesaria la adición, de un anión como el SCN⁻ para neutralizar eléctricamente el complejo de Mn(III), encontrándose en la bibliografía ejemplos^{183,189-190} de complejos similares estabilizados con este anión, que además está coordinado al catión central Mn(III).

Ángulos de enlace (°)			
O(130)-Mn(1)-N(1)	92,25(12)	O(430)-Mn(1)-N(4)	92,82(12)
O(130)-Mn(1)-N(4)	172,52(14)	N(1)-Mn(1)-O(430)	172,32(14)
O(130)-Mn(1)-N(5)	94,40(13)	N(5)-Mn(1)-O(430)	94,49(13)
N(4)-Mn(1)-N(5)	89,72(14)	N(1)-Mn(1)-N(5)	90,62(14)
O(130)-Mn(1)-O(8)	87,33(16)	O(430)-Mn(1)-O(8B)	76,9(6)
O(430)-Mn(1)-O(8)	90,94(18)	O(130)-Mn(1)-O(8B)	98,3(5)
O(8)-Mn(1)-N(4)	87,98(17)	N(1)-Mn(1)-O(8B)	96,9(5)
O(8)-Mn(1)-N(1)	83,77(18)	N(4)-Mn(1)-O(8B)	78,6(5)
N(5)-Mn(1)-O(8)	174,20(16)	N(5)-Mn(1)-O(8B)	165,0(6)
C(13)-C(12)-C(11)	122,7(13)	N(4)-C(41)-C(42)	126,1(4)
N(1)-C(11)-C(12)	125,4(4)	C(41)-N(4)-Mn(1)	125,7(3)
C(11)-N(1)-Mn(1)	124,9(3)	C(43)-C(42)-C(41)	122,1(4)
O(130)-Mn(1)-O(430)	93,07(11)	N(4)-Mn(1)-N(1)	81,45(13)
C(6)-N(5)-Mn(1)	165,2(3)	N(5)-C(6)-S(7)	179,2(4)
O(8)-Mn(1)-O(8B)	17,4(5)		

Tabla 5.16. Ángulos de enlace (°) más importantes del complejo [MnL³(NCS)(CH₃OH)]H₂O

Las distancias Mn-O_{fenólico} del plano ecuatorial son Mn(1)-O(130) 1,880 Å y Mn(1)-O(430) 1,883 Å, las distancias Mn-N_{imínico} Mn(1)-N(4) 1,974 Å y Mn(1)-N(1) 1,988 Å, son ligeramente diferentes como es frecuente en complejos de Mn(III) octaédricos distorsionados.^{184,189,191}

En las posiciones axiales se encuentran el N del grupo isotiocianato y un O de una molécula de metanol a unas distancias de Mn(1)-N(5) 2,192 Å y Mn(1)-O(8) 2,318 Å, mayores que las distancias ecuatoriales.

Con estos datos, podemos observar también que el complejo presenta una elongación axial provocada por el efecto Jahn-Teller de la configuración d⁴ de alto espín que presenta este ión, comúnmente observada en los complejos de Mn(III) y del orden de otros complejos de Mn(III) con este tipo de ligandos.

Las distancias N(1)-C(11) y N(4)-C(41) son 1,291 Å y 1,289 Å, más cortas que las de los enlaces N(1)-C(2) y C(3)-N(4) 1,502 Å y 1,523 Å lo que evidencia la existencia del enlace imínico (-C=N-).

La distancia Mn-N del grupo NCS es similar a la de otros complejos presentes en la bibliografía^{183,189-190} que se encuentran entre 2,156-2,218 Å y que se enlazan así mismo por el N del grupo isotiocianato, debido probablemente a ser este átomo una base más dura que el S.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O(8)-H(8)...O(10) *	0,79	1,94	2,709	163
O(10)-H(10A)...O(430)	0,73	2,44	3,043	141
O(10)-H(10A)...O(440)	0,73	2,22	2,878	151
O(10)-H(10B)...O(130)	0,73	2,46	3,056	140
O(10)-H(10B)...O(140)	0,73	2,17	2,838	153

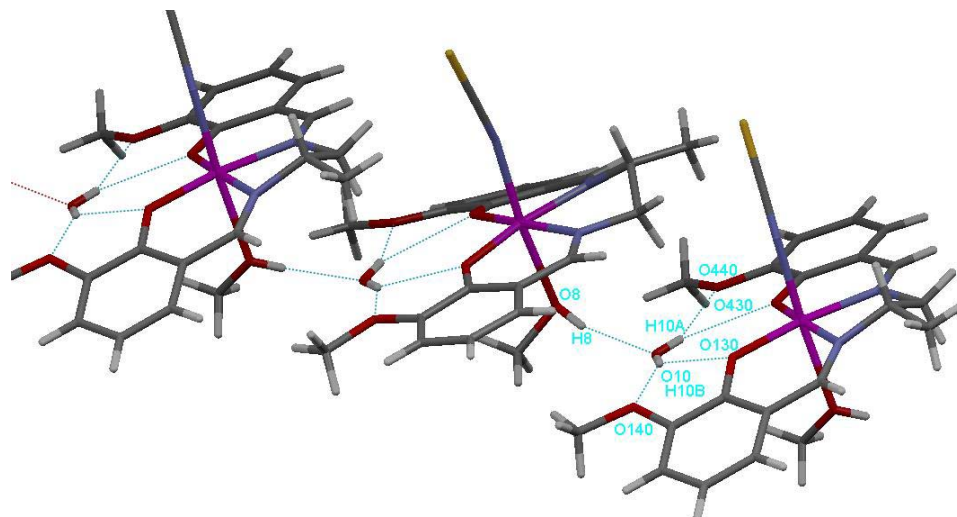
*x,1/2-y,-1/2+z

Tabla 5.17. Distancias y ángulos de enlace de H del complejo complejo $[MnL^3(NCS)(CH_3OH)]H_2O$

Como se puede observar en la **Figura 5.12** y en la **Tabla 5.17**, se forman cadenas de enlaces de hidrógeno a través de:

- El H(10A) del O(10) de la molécula de agua ocluida se enlaza al O(430) fenólico y al O(440) metoxi y el H(10B) del O(10) se enlaza al O(130) fenólico y al O(140) metoxi de la molécula.
- El H(8) del O(8) de la molécula de metanol coordinada, se enlaza al O(10) de la molécula de agua ocluida de otra unidad.

La molécula de agua actúa así de puente entre distintas moléculas del complejo.

**Fig. 5.12.** Representación mercury del complejo $[MnL^3(NCS)(CH_3OH)]H_2O$ en la que se pueden apreciar los enlaces de hidrógeno que originan la cadena

Como se aprecia en la **Figura 5.12**, las distancias a través del S del grupo isotiocianato como S(7)-H(45) del carbono aromático C(45) de una molécula vecina, de 2,950 Å, es mayor que la de un enlace de hidrógeno pero suficiente para que se pueda considerar como enlace débil tipo van der Waals

($R_{vw.S}+R_{vw.H}=1,80+1,20\text{\AA}$). Este tipo de interacción está presente también entre el S(7) y el H(17) del carbono aromático C(17) de una molécula vecina y entre el S(7) y el H(3B) del C(3) de la cadena amínica.

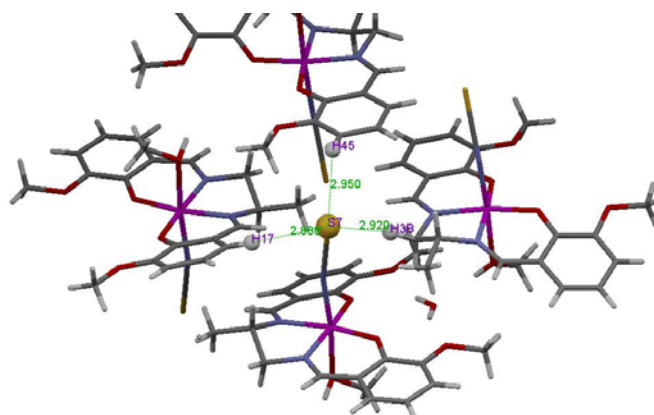


Fig. 5.13. Representación mercury en la que se observan las interacciones intermoleculares

La molécula es pues, un agregado con crecimiento tridimensional de las cadenas formadas por unión de enlaces de hidrógeno y de enlaces de van der Waals entre el átomo de S y los átomos de H de una molécula vecina.

Las distancias Mn...Mn son demasiado largas para que puedan existir posibles interacciones magnéticas metal-metal, siendo la distancia Mn...Mn más baja de $7,108\text{\AA}$.

- **Estructura cristalina de $[\text{MnL}^{11}(\text{NCS})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$**

Para el complejo $[\text{MnL}^{11}(\text{NCS})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})]\text{H}_2\text{O}$ se han obtenido monocristales válidos para la resolución de su estructura por DRX.

Los datos fueron recogidos en el difractor Bruker AXS X8 ApexII-CCD, con radiación de Mo y detector de área a baja temperatura (100K).

En la **Figura 5.14** se muestra la celda elemental del complejo $[\text{MnL}^{11}(\text{SCN})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})]\text{H}_2\text{O}$.

Los datos cristalográficos y detalles experimentales se recogen en la **Tabla 5.18**, mientras que las distancias y ángulos de enlace se muestran en las **Tablas 5.19 y 5.20** respectivamente.

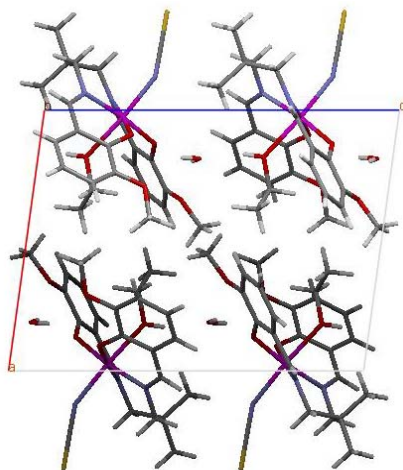


Fig. 5.14. Estructura de la celda elemental del complejo $[MnL^{11}(NCS)(CH_3CH_2OH)]H_2O$ perpendicular al eje *b*

Fórmula empírica	$C_{24}H_{32}MnN_3O_6S$
Peso molecular	545,53
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 21/c
Dimensiones de la celda unidad	$a = 11,1715(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 15,6687(11) \text{ \AA}$ $\beta = 97,585^\circ$ $c = 14,5784(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2529,5(3) \text{ \AA}^3$
Z	4
Densidad (calculada)	1432 Mg/m^3
Temperatura	100(2) K
Longitud de onda	$0,7107 \text{ \AA}$
Coefficiente de absorción	$0,649 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1144
Reflexiones recogidas	23347
Reflexiones independientes	4984
Índices R finales	$R1 = 0,0308$; $wR2 = 0,0687$
Índices R (todos los datos)	$R1 = 0,0419$; $wR2 = 0,0725$
Amplitud de barrido	1,84 a $26,02^\circ$.

Tabla 5.18. Datos cristalográficos del complejo $[MnL^{11}(NCS)(CH_3CH_2OH)]H_2O$.

Como se puede observar en la **Figura 5.15**, el Mn (III) se encuentra hexacoordinado con un entorno N_2O_2 de dos nitrógenos imínicos y dos oxígenos fenólicos en el plano ecuatorial procedentes de una molécula de ligando H_2L^{11} , y en la posición axial se coordina a un átomo de nitrógeno del anión SCN^- y a un oxígeno de una molécula de etanol (utilizado como disolvente en la recristalización).

5. COMPLEJOS DE Mn(III) CON SCN⁻

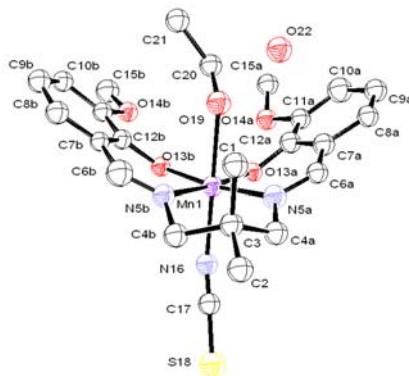


Fig. 5.15. Estructura cristalina del complejo $[MnL^{11}(NCS)(CH_3CH_2OH)]H_2O$

La utilización de ligandos dianiónicos, como el H_2L^{11} , hace necesaria la adición, de un anión como el SCN^- para neutralizar eléctricamente el complejo de Mn(III), encontrándose en la bibliografía ejemplos^{183,189} de complejos estabilizados con este anión, que además está coordinado al catión central Mn(III).

Distancia de enlace (Å)			
Mn(1)-O(13a)	1,8844(12)	Mn(1)-O(13b)	1,8941(12)
Mn(1)-N(5a)	2,0372(15)	Mn(1)-N(5b)	2,0383(14)
Mn(1)-N(16)	2,1802(16)	Mn(1)-O(19)	2,2969(13)
O(13a)-C(12a)	1,321(2)	C(12b)-O(13b)	1,320(2)
C(6b)-N(5b)	1,288(2)	N(5a)-C(6a)	1,291(2)
C(4b)-N(5b)	1,475(2)	N(5a)-C(4a)	1,474(2)
N(16)-C(17)	1,160(2)	C(17)-S(18)	1,631(2)
O(14a)-C(11a)	1,369(2)	C(11b)-O(14b)	1,373(2)
C(20)-O(19)	1,442(2)		

Tabla 5.19. Distancias de enlace (Å) del complejo $[MnL^{11}(NCS)(CH_3CH_2OH)]H_2O$

Ángulos de enlace (°)			
O(13A)-Mn(1)-N(5A)	89,21(6)	O(13B)-Mn(1)-N(5B)	88,80(6)
O(13A)-Mn(1)-N(5B)	172,63(6)	O(13B)-Mn(1)-N(5A)	175,57(6)
O(13A)-Mn(1)-O(13B)	89,30(5)	N(5A)-Mn(1)-N(5B)	92,16(6)
O(13A)-Mn(1)-N(16)	95,58(6)	O(13B)-Mn(1)-N(16)	95,74(6)
N(5A)-Mn(1)-N(16)	88,55(6)	N(5B)-Mn(1)-N(16)	91,69(6)
O(13A)-Mn(1)-O(19)	87,04(5)	O(13B)-Mn(1)-O(19)	88,64(5)
N(5A)-Mn(1)-O(19)	87,12(5)	N(5B)-Mn(1)-O(19)	85,81(5)
N(16)-Mn(1)-O(19)	174,91(5)	N(16)-C(17)-S(18)	179,17(19)
C(12B)-O(13B)-Mn(1)	123,16(11)	C(12A)-O(13A)-Mn(1)	124,54(11)
C(4A)-N(5A)-Mn(1)	119,94(11)	C(4B)-N(5B)-Mn(1)	120,42(11)
C(6A)-N(5A)-Mn(1)	122,63(12)	C(6B)-N(5B)-Mn(1)	121,97(12)
C(4B)-C(2)-C(4A)	111,54(15)	C(1)-C(2)-C(3)	109,99(15)

Tabla 5.20. Ángulos de enlace (°) del complejo $[MnL^{11}(NCS)(CH_3CH_2OH)]H_2O$

5. COMPLEJOS DE Mn(III) CON SCN-

Las distancias de enlace Mn-O_{fenólicos} difieren ligeramente; así la distancia entre Mn(1)-O(13a) es de 1,8844 Å y la distancia entre Mn(1)-O(13b) es de 1,8941 Å. Las distancias Mn-N_{imínico} son casi idénticas; Mn(1)-N(5a) de 2,0372 Å y Mn(1)-N(5b) de 2,0383 Å. Esto es frecuente en complejos de Mn(III) con geometría octaédrica distorsionada.

En las posiciones axiales, la distancia Mn-N del grupo isotiocianato (Mn(1)-N(16)) es de 2,1802 Å y la distancia Mn-O de una molécula de etanol (Mn(1)-O(19)) es de 2,2969 Å, estas distancias son mayores que las correspondientes al plano ecuatorial, debido a una elongación axial por distorsión Jahn-Teller de la configuración d⁴ de alto espín que presenta este ión, que es del mismo orden que las de otros complejos de Mn(III) con este tipo de ligando.

Las distancias N-C_{imínico}; N(5a)-C(6a) y N(5b)-C(6b) de 1,291 y 1,288 Å, son más cortas que las de los enlaces N-C_{aminico}, N(5a)-C(4a) y C(4b)-N(5b) de 1,474 y 1,475 Å, lo que evidencia el doble enlace imínico (C=N).

La distancia Mn-NCS es de 2,1802 Å similar a la de otros complejos ya preparados que se encuentra entre 2,156-2,218 Å y que se enlazan así mismo por el N del grupo isotiocianato, probablemente al ser este átomo una base más dura que el S.

En la siguiente figura se puede ver que la estructura cristalina del complejo no presenta una conformación planar. Los anillos aromáticos están fuera del entorno de coordinación N₂O₂, generando una conformación tipo bote (el ángulo diedro entre los anillos aromáticos es de 66,74°).^{24,29}

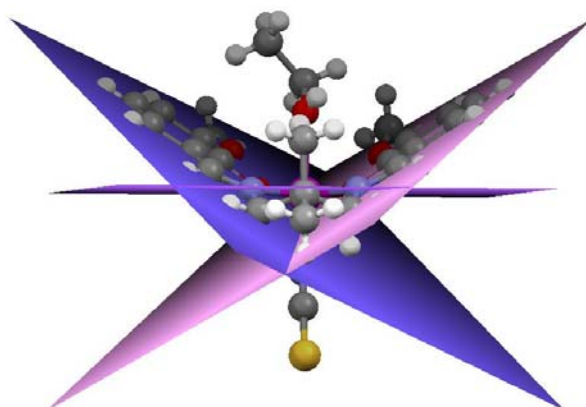


Fig. 5.16. Conformación tipo bote de la estructura cristalina del complejo $[MnL^{11}(NCS)(CH_3CH_2OH)]H_2O$

Existen interacciones entre moléculas distintas mediante enlaces de hidrógeno a través de las moléculas de agua ocluidas, como se aprecia en la **Figura 5.17**.

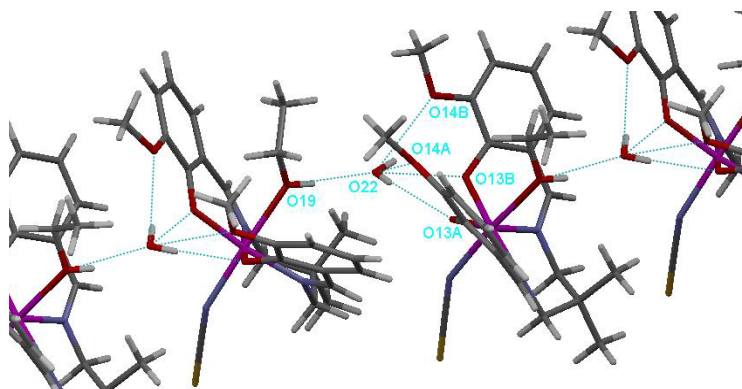


Fig. 5.17. Representación mercury de $[MnL^{11}(NCS)(CH_3CH_2OH)]H_2O$ en la que se aprecian los enlaces de hidrógeno que originan la cadena

Los valores de los enlaces de hidrógeno se encuentran recogidos en la **Tabla 5.21**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(19)-H(19A)...O(22)*	0,77	1,91	2,662	164
O(22)-H(22A)...O(13B)**	0,79	2,33	2,9738	140
O(22)-H(22A)...O(14B)**	0,79	2,33	3,005	145
O(22)-H(22B)...O(13A)**	0,78	2,24	2,893	141
O(22)-H(22B)...O(14A)**	0,78	2,28	2,932	142

* $x, 1/2-y, -1/2+z$ ** $-x, 1/2+y, 1/2-z$
Tabla 5.21. Distancias y ángulos ($^{\circ}$) de los enlaces de hidrógeno del $[MnL^{11}(NCS)(CH_3CH_2OH)]H_2O$

El complejo $[MnL^{11}(NCS)(CH_3CH_2OH)]H_2O$ forma cadenas a través de enlaces de hidrógeno: el H(22A) del O(22) de la molécula de agua ocluida se enlaza a los oxígenos O(13B) fenólico y O(14B) metoxi, y el hidrógeno H(22B) se une al oxígeno fenólico O(13A) y al oxígeno metoxi O(14A). Por otro lado el oxígeno etanólico O(19) se une a través del H(19A) al oxígeno O(22) del agua ocluida de una molécula vecina. La molécula de agua ocluida actúa así de puente entre las moléculas del complejo.

En la **Figura 5.18**, se pueden observar otras distancias intermoleculares interesantes.

La distancia S(18)-H(21B) del C(21) etanólico de una molécula vecina es 2,892 Å y la distancia S(18)-H(15C) del C(15) metoxi de esa misma molécula vecina es 2,922 Å, mayores que las distancias de enlace de hidrógeno intermolecular, pero suficiente para que se pueda considerar como enlace débil tipo van der Waals ($R_{vw.S} + R_{vw.H} = 1,80 + 1,20$).

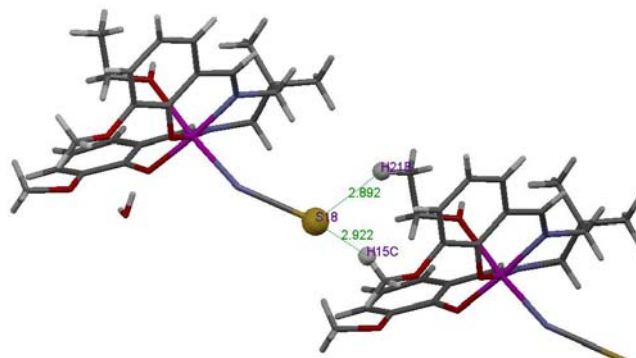


Fig. 5.18. Distancias de enlace intermolecular entre unidades de $[MnL^{11}(NCS)(CH_3CH_2OH)]H_2O$

Como se puede ver en la **Figura 5.19**, la molécula es un agregado con crecimiento tridimensional de las cadenas formadas por unión de enlaces de hidrógeno y de enlaces de van der Waals entre el átomo de S y los átomos de H de una molécula vecina.

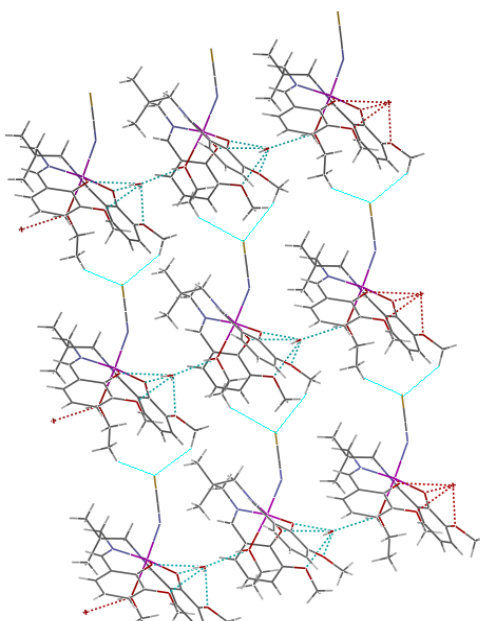


Fig. 5.19. Representación mercury en la que se observan las interacciones intermoleculares del $[MnL^{11}(NCS)(CH_3CH_2OH)]H_2O$

Las distancias Mn...Mn son demasiado largas (7,410 Å) para que puedan existir posibles interacciones magnéticas metal-metal.

- **Estructura cristalina de $[\text{MnL}^{12}(\text{NCS})(\text{CH}_3\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$**

Se han obtenido monocristales válidos para la resolución de su estructura por DRX para el complejo $[\text{MnL}^{12}(\text{NCS})(\text{CH}_3\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Los datos fueron recogidos en el difractómetro Bruker-APEXII, con radiación de Mo y detector de área a baja temperatura (100 K).

El cristal difractaba bien y tiene una celda elemental que podemos ver en la **Figura 5.20**.

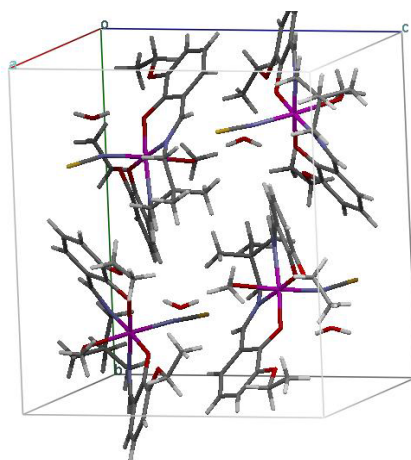


Fig. 5.20. Estructura de la celda elemental del complejo $[\text{MnL}^{12}(\text{NCS})(\text{CH}_3\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ perpendicular al eje b

Los datos cristalográficos y detalles experimentales se recogen en la **Tabla 5.22**, mientras que las distancias y ángulos de enlace se muestran en las **Tablas 5.23** y **5.24** respectivamente.

Fórmula empírica	$\text{C}_{25} \text{H}_{31} \text{Mn} \text{N}_3 \text{O}_5 \text{S}, \text{H}_2\text{O}$
Peso Molecular	558,55
Temperatura	100(2)
Longitud de onda	0,71073
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P 21/c
Dimensiones de la celda unidad	a=11,9383(2)Å $\alpha=90^\circ$ b=15,9021(3)Å $\beta=91,6860(10)^\circ$ c=14,3887(2)Å $\gamma=90^\circ$
Volumen	2730,43 Å ³
Z	4
Densidad	1,359 g cm ⁻³
Coefficiente de absorción	0,603 mm ⁻¹
F(000)	1172
Amplitud de barrido	2,53 a 26,88°
Reflexiones recogidas	39988
Reflexiones independientes	6279
Índices R finales	R1=0,0464; wR2=0,1274
Índices R (todos los datos)	R1=0,0604; wR2=0,1339

Tabla 5.22. Datos cristalográficos del complejo $[\text{MnL}^{12}(\text{NCS})(\text{CH}_3\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

5. COMPLEJOS DE Mn(III) CON SCN⁻

Como se puede observar en la **Figura 5.21**, el Mn (III) se encuentra hexacoordinado con un entorno N₂O₂ de dos nitrógenos imínicos y dos oxígenos fenólicos en el plano ecuatorial que proceden de un ligando H₂L¹², y en la posición axial se coordina a un átomo de nitrógeno del anión SCN⁻ y a un oxígeno de una molécula de metanol.

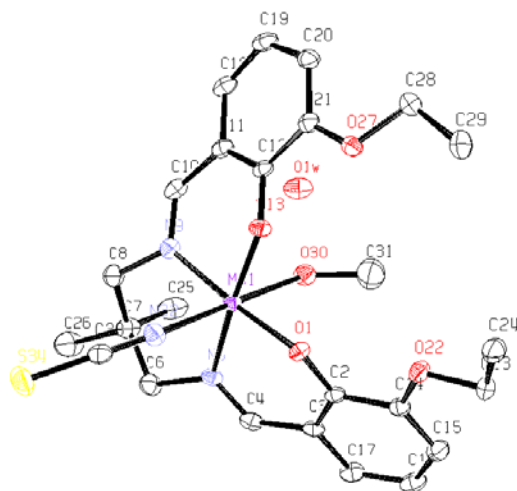


Fig. 5.21. Estructura cristalina del complejo $[MnL^{12}(NCS)(CH_3OH)] \cdot H_2O$

Distancia de enlace (Å)			
Mn(1)-O(1)	1,887(2)	Mn(1)-O(13)	1,902(2)
Mn(1)-N(5)	2,046(3)	Mn(1)-N(9)	2,023(3)
Mn(1)-N(32)	2,186(2)	Mn(1)-O(30)	2,344(18)
O(1)-C(2)	1,320(3)	C(12)-O(13)	1,321(3)
C(4)-N(5)	1,297(3)	N(5)-C(6)	1,473(3)
C(8)-N(9)	1,475(3)	N(9)-C(10)	1,294(3)
N(32)-C(33)	1,164(3)	C(33)-S(34)	1,625(3)
O(30)-C(31)	1,443(4)	C(21)-O(27)	1,372(3)
C(14)-O(22)	1,366(3)		

Tabla 5.23. Distancias de enlace (Å) más importantes para el complejo $[MnL^{12}(NCS)(CH_3OH)] \cdot H_2O$

Ángulos de enlace (°)			
O(1)-Mn(1)-N(5)	89,8(1)	N(5)-Mn(1)-O(13)	174,4(1)
O(1)-Mn(1)-N(32)	94,6(8)	O(13)-Mn(1)-N(32)	96,8(8)
O(1)-Mn(1)-N(9)	175,2(1)	N(9)-Mn(1)-O(13)	89,4(1)
N(5)-Mn(1)-N(9)	91,7(1)	O(1)-Mn(1)-O(30)	87,8(7)
N(9)-Mn(1)-O(30)	87,7(7)	O(13)-Mn(1)-O(30)	87,7(7)
N(5)-Mn(1)-O(30)	86,7(8)	C(12)-C(11)-C(10)	121,1(2)
N(32)-Mn(1)-O(30)	174,8(7)	C(2)-C(3)-C(4)	121,2(2)
N(9)-C(10)-C(11)	127,0(2)	N(5)-C(4)-C(3)	127,1(2)
C(10)-N(9)-Mn(1)	122,9(17)	C(4)-N(5)-Mn(1)	122,1(16)
O(1)-Mn(1)-O(13)	88,6(7)	C(33)-N(32)-Mn(1)	151,7(19)
N(32)-C(33)-S(34)	179,4(3)		

Tabla 5.24. Ángulos de enlace (°) más importantes para el complejo $[MnL^{12}(NCS)(CH_3OH)] \cdot H_2O$

Las distancias de enlace Mn-O_{fenólicos} difieren ligeramente; así la distancia entre Mn(1)-O(1) es de 1,887 Å y la distancia entre Mn(1)-O(13) es de 1,902 Å. Así como las distancias Mn-N_{imínico}; Mn(1)-N(5) de 2,046 Å y Mn(1)-N(9) de 2,023 Å. Esto es frecuente en complejos de Mn(III) con geometría octaédrica distorsionada.^{30,33-34}

En las posiciones axiales; la distancia Mn-N del grupo isotiocianato (Mn(1)-N(32)) es de 2,186 Å, y la distancia Mn-O de una molécula de metanol (Mn(1)-O(30)) es de 2,344 Å, estas distancias son mayores que las correspondientes al plano ecuatorial, debido a una elongación axial por distorsión Jahn-Teller de la configuración d⁴ de alto espín que presenta este ión, que es del mismo orden que las de otros complejos de Mn(III) con este tipo de ligando.

Las distancias N(5)-C(4) y N(9)-C(10) de 1,297 y 1,294 Å, son más cortas que las de los enlaces N(5)-C(6) y C(8)-N(9) de 1,473 y 1,475 Å, lo que evidencia el enlace imínico (C=N).

La distancia Mn-NCS es de 2,186 Å similar a la de otros complejos ya preparados que se encuentra entre 2,156-2,218 Å y que se enlazan así mismo por el N del grupo isotiocianato, probablemente al ser este átomo una base mas dura que el S.⁷⁰

La estructura cristalina del complejo no presenta una conformación planar, como se puede observar en la siguiente figura. Los anillos aromáticos están fuera del entorno de coordinación N₂O₂, generando una conformación tipo bote (el ángulo diedro entre los anillos aromáticos es de 56,53°).^{24,29}

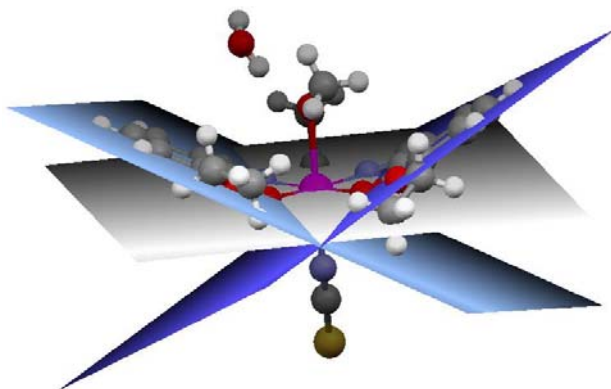


Fig. 5.22. Conformación tipo bote de la estructura cristalina del complejo $[MnL^{12}(NCS)(CH_3OH)] \cdot H_2O$

Existen interacciones entre moléculas distintas mediante enlaces de hidrógeno a través de las moléculas de agua ocluidas, como se aprecia en la **Figura 5.23**.

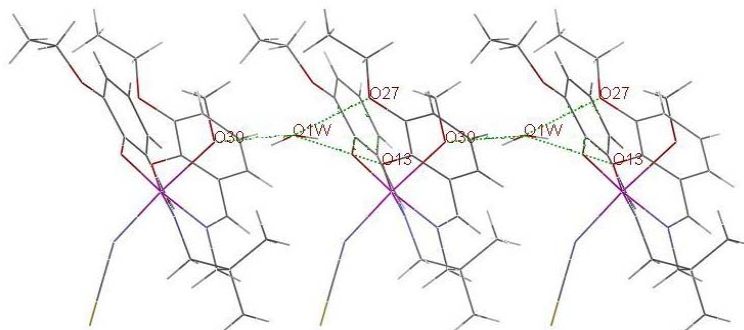


Fig. 5.23. Representación mercury de $[MnL^{12}(NCS)(CH_3OH)] \cdot H_2O$ en la que se aprecian los enlaces de hidrógeno

Los valores de los enlaces de hidrógeno se encuentran recogidos en la siguiente tabla:

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1W)-H(1W)...O(13)	0,82(4)	2,17(4)	2,924(3)	155(3)
O(1W)-H(1W)...O(27)	0,82(4)	2,53(4)	3,169(3)	136(3)
O(1W)-H(2W)...O(30)*	0,81(9)	1,94(9)	2,684(3)	153(13)

* $x, 1/2-y, -1/2+z$

Tabla 5.25. Distancias y ángulos de enlace de hidrógeno (Å,°) para $[MnL^{12}(NCS)(CH_3OH)] \cdot H_2O$

El complejo $[MnL^{12}(NCS)(H_2O)]$ forma cadenas a través de enlaces de hidrógeno: El H(1W) del O(1W) de la molécula de agua ocluida se enlaza a el O(13) fenólico, y al O(27) etoxi y el hidrógeno H(2W) del O(1W) de la molécula de agua ocluida se enlaza a el O(30) metoxi de una molécula vecina. La molécula de agua actúa así de puente entre las moléculas del complejo.

La distancia S(34)-H(23A) del C(23) etoxi de una molécula vecina es 2,876 Å, mayor que la distancia de enlace de hidrógeno intermolecular, pero suficiente para que se pueda considerar como enlace débil tipo van der Waals (Rvw.S + Rvw.H= 1,80+1,20).

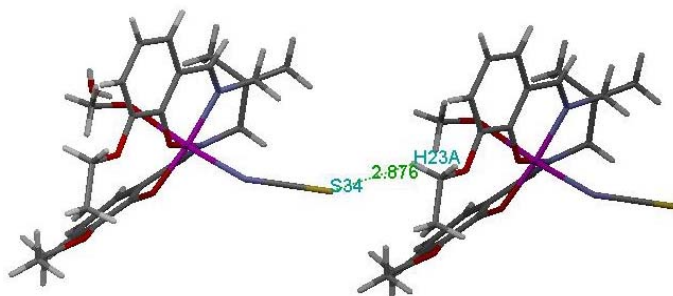


Fig. 5.24. Distancia de enlace intermolecular entre unidades de $[MnL^{12}(NCS)(CH_3OH)] \cdot H_2O$

Se observa entonces que la molécula es un agregado con crecimiento tridimensional de las cadenas formadas por unión de enlaces de hidrógeno y de enlaces de van der Waals entre el átomo de S y el átomo de H de una molécula vecina. Como se puede ver en la **Figura 5.24**.

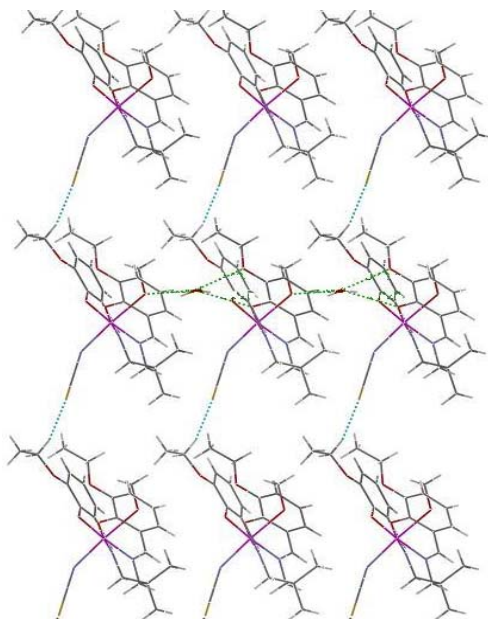


Fig. 5.25. Representación de la estructura cristalina del complejo $[MnL^{12}(NCS)(CH_3OH)] \cdot H_2O$

Las distancias Mn...Mn son demasiado largas para que puedan existir posibles interacciones magnéticas metal-metal, siendo la distancia Mn...Mn más corta de 7,484 Å.

b) Estructuras de dímeros (μ -acu):

- **Estructura cristalina de $\{[MnL^1(NCS)(H_2O)]_2\}_n$**

Para el complejo $\{[MnL^1(NCS)(H_2O)]_2\}_n$ se han obtenido monocristales válidos para la resolución de su estructura por Difracción de Rayos-X.

Los datos fueron recogidos en el difractor Bruker Smart-CCD-1000, con radiación de Mo y detector de área a baja temperatura (100K).

La celda elemental del complejo $\{[MnL^1(NCS)(H_2O)]_2\}_n$ se muestra en la **Figura 5.26**.

En la **Tabla 5.26** se recogen los datos cristalográficos y detalles experimentales, mientras que las distancias y ángulos de enlace se muestran en las **Tablas 5.27 y 5.28** respectivamente.

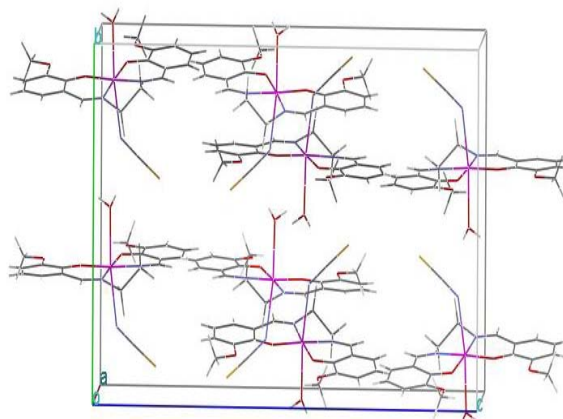


Fig. 5.26. Estructura de la celda elemental del complejo {[MnL¹(NCS)(H₂O)]₂}_n a lo largo del eje c

Fórmula Empírica	C ₁₉ H ₂₀ Mn N ₃ O ₅ S
Peso Molecular	457,38
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda	0,71069 Å
Sistema Cristalino	Ortorrombico
Grupo Espacial	P b c a
Dimensiones de la celda unidad	a = 12,595(3) Å α = 90°. b = 13,281(3) Å β = 90°. c = 23,259(5) Å γ = 90°.
Volumen	3890(14) Å ³
Z	8
Densidad (calculada)	1,562 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0,823 mm ⁻¹
F(000)	1888
Reflexiones recogidas	44484
Reflexiones independientes	4002
Índices R finales	R1 = 0,0380, wR2 = 0,0964
Índices R (todos los datos)	R1 = 0,0544, wR2 = 0,1037
Amplitud de barrido	1,75 a 26,44°

Tabla 5.26. Datos cristalográficos del complejo {[MnL¹(NCS)(H₂O)]₂}_n

Como se puede observar en la **Figura 5.27** el complejo presenta una geometría octaédrica distorsionada (índice de coordinación 6) entorno al átomo central de Mn(III). En el plano ecuatorial se sitúa el ligando, que actúa como dianiónico y tetradentado, con un entorno de coordinación N₂O₂ (2 oxígenos fenólicos y 2 nitrógenos imínicos) unidos al átomo de manganeso, y completando la coordinación, en las posiciones axiales, el nitrógeno del anión SCN⁻ y el oxígeno de una molécula de agua.

La utilización de ligandos dianiónicos, como el H₂L¹, hace necesaria la adición, de un anión como el SCN⁻ para neutralizar eléctricamente el complejo de

5. COMPLEJOS DE Mn(III) CON SCN⁻

Mn(III), encontrándose en la bibliografía ejemplos^{69-71,181-183} de complejos estabilizados con este anión, que además está coordinado al catión central Mn(III).

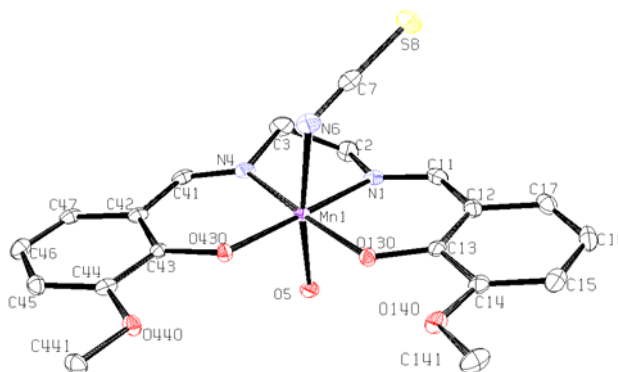


Fig. 5.27. Estructura cristalina del complejo {[MnL¹(NCS)(H₂O)]₂}_n

Distancias de enlace (Å)			
Mn(1)-O(130)	1,8773(16)	Mn(1)-O(430)	1,8779(16)
Mn(1)-N(4)	1,973(2)	Mn(1)-N(1)	1,987(2)
Mn(1)-O(5)	2,2825(18)	Mn(1)-N(6)	2,265(2)
N(1)-C(11)	1,288(3)	N(4)-C(41)	1,285(3)
N(1)-C(2)	1,475(3)	N(4)-C(3)	1,475(3)
C(13)-O(130)	1,314(3)	C(43)-O(430)	1,329(3)
O(140)-C(14)	1,364(3)	C(44)-O(440)	1,372(3)
N(6)-C(7)	1,172(3)	C(7)-S(8)	1,635(3)
C(2)-C(3)	1,510(3)		

Tabla 5.27. Distancias de enlace más importantes del complejo {[MnL¹(NCS)(H₂O)]₂}_n

Ángulos de enlace (°)			
O(130)-Mn(1)-N(1)	91,76(8)	O(430)-Mn(1)-N(4)	92,12(8)
O(130)-Mn(1)-N(4)	174,82(8)	N(1)-Mn(1)-O(430)	173,76(8)
O(130)-Mn(1)-N(6)	90,40(7)	N(6)-Mn(1)-O(430)	97,16(7)
N(4)-Mn(1)-N(6)	89,91(8)	N(1)-Mn(1)-N(6)	86,87(8)
O(130)-Mn(1)-O(5)	90,56(7)	O(430)-Mn(1)-O(5)	92,78(7)
O(5)-Mn(1)-N(4)	88,24(7)	O(5)-Mn(1)-N(1)	83,11(7)
N(1)-C(11)-C(12)	125,5(2)	N(4)-C(41)-C(42)	125,4(2)
C(11)-N(1)-Mn(1)	125,59(17)	C(41)-N(4)-Mn(1)	126,49(16)
O(130)-Mn(1)-O(430)	92,97(7)	N(4)-Mn(1)-N(1)	83,10(8)
C(7)-N(6)-Mn(1)	129,60(18)	N(6)-C(7)-S(8)	178,2(2)
N(6)-Mn(1)-O(5)	169,96(7)		

Tabla 5.28. Ángulos de enlace (°) más importantes del complejo {[MnL¹(NCS)(H₂O)]₂}_n

Como se puede observar en la **Tabla 5.27** las distancias Mn-O_{fenólico} en el complejo son prácticamente idénticas; así la distancia entre Mn-O(130) y entre Mn-O(430) es de 1,8773 y 1,8779 Å respectivamente. Las distancias Mn-N_{imínico} difieren ligeramente; Mn-N(1) de 1,987 Å y Mn-N(4) de 1,973 Å.

5. COMPLEJOS DE Mn(III) CON SCN⁻

Las distancias Mn-O(5) y Mn-N(6) situadas en la posición axial son de 2,283 y 2,265 Å respectivamente, estas distancias son mayores a las anteriores, correspondiendo a una elongación axial debida al efecto Jahn-Teller de la configuración d⁴ de alto espín que presenta el Mn(III). Este tipo de elongación es comúnmente observada en complejos de Mn(III) con este tipo de ligandos.^{30,33-34}

El ángulo entre [O(5)-Mn(1)-N(6)] de 169,96° es menor de 180° como correspondería a la posición apical, debido probablemente además de a la distorsión de la geometría octaédrica a la acomodación del enlace N(6)-C(7)-S(8) del grupo SCN⁻.

El complejo {[MnL¹(NCS)(H₂O)]₂}_n presenta cuatro enlaces de hidrógeno intermoleculares; sin embargo en este complejo no existe enlaces de hidrógeno intramoleculares. Entre las moléculas hay enlaces de hidrógeno μ-acuo que originan el dímero; el H(5A) del O(5) de la molécula de agua coordinada se enlaza al O(430) fenólico y al O(440) metoxi de la molécula vecina.

En la **Figura 5.28** se puede observar como el complejo se presenta en forma de dímero, conteniendo dos unidades [MnL¹(NCS)(H₂O)] puenteadas mediante enlaces de hidrógeno.

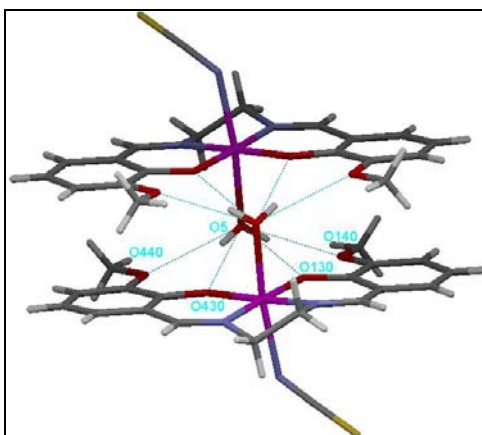


Fig. 5.28. Representación del dímero {[MnL¹(NCS)(H₂O)]₂}_n

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O(5)-H(5A)...O(430) *	0,85	2,17	2,955	154
O(5)-H(5A)...O(440) *	0,85	2,35	3,009	135
O(5)-H(5B)...O(130) *	0,79	2,24	2,882	139
O(5)-H(5B)...O(140) *	0,79	2,20	2,916	151

*= 1-x,1-y,-z

Tabla 5.29. Distancias y ángulos de enlace de H del complejo {[MnL¹(NCS)(H₂O)]₂}_n.

El H(5B) del O(5) del H₂O se enlaza al O(130) fenólico y al O(140) metoxi de la molécula vecina. Estos enlaces μ-acuo hacen que los átomos de manganeso se aproximen a una distancia de 4,838 Å (Mn-Mn), valor parecido al que presentan otros complejos similares encontrados en la bibliografía,^{44, 69, 192-193} los

cuales presentan unas interacciones ferromagnéticas metal-metal, con valores de $J=1,8-1,0 \text{ cm}^{-1}$. Existen interacciones π - π stacking entre los anillos bencénicos (3,4-3,8 Å), que también contribuyen a la aproximación entre centros metálicos.

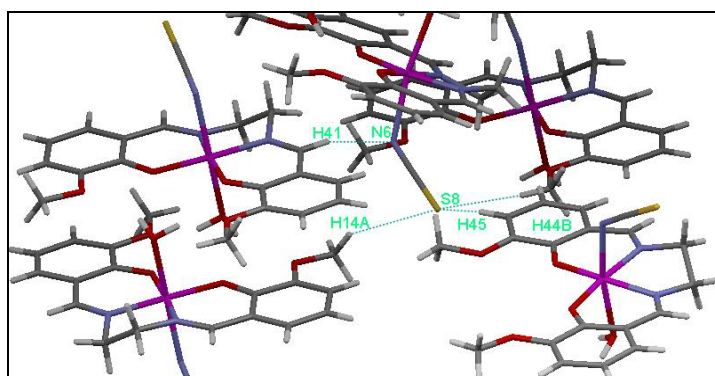


Fig. 5.29. Representación mercury del complejo $\{[MnL^7(NCS)(H_2O)]_2\}_n$ donde se observan las interacciones tridimensionales

Como se aprecia en la **Figura 5.29**, las distancias a través del S del grupo isotiocianato como S(8)-H(14A) del carbono metoxi C(14) de una molécula vecina de 2,956 Å es mayor que la de un enlace de hidrógeno pero suficiente para que se pueda considerar como enlace débil tipo van der Waals ($R_{vw.S}+R_{vw.H}=1,80+1,20\text{Å}$). Este tipo de interacción está presente también entre el S(8) y el H(44B) del grupo metoxi de otra molécula vecina, y entre el S(8) y el H(45) del C(45) aromático de otra molécula vecina distinta. (S(8)-H(44B)=2,949Å y S(8)-H(45)=2,923Å).

Además el nitrógeno del grupo isotiocianato N(6) se une al carbono C(41) imino de otra molécula vecina a través del H(41), esta distancia también es mayor a la de un enlace de hidrógeno, pero suficiente para considerarse un enlace débil tipo van der Waals ($R_{vw.N}+R_{vw.H}=1,55+1,20\text{Å}$) (N(6)-H(41)=2,661Å).

La molécula es entonces, un agregado con crecimiento tridimensional de las cadenas formadas por unión de enlaces de hidrógeno y de enlaces de van der Waals entre los átomos de S y de N y los átomos de H de una molécula vecina.

- **Estructura cristalina $\{[MnL^7(NCS)(H_2O)]_2\}_n$**

Para el complejo de Mn(III), $\{[MnL^7(NCS)(H_2O)]_2\}_n$ se han obtenido monocristales válidos para la resolución de su estructura por Difracción de Rayos-X.

Los datos se han recogido en un difractor 'Smart-CCD-1000 BRUKER', con radiación Mo-K α , detector de área a baja temperatura (100 K).

5. COMPLEJOS DE Mn(III) CON SCN⁻

La estructura de empaquetamiento de este complejo se muestra en la **Figura 5.30**, mientras que en las **Tablas 5.31 y 5.32** se da información sobre las distancias y ángulos de enlace más importantes.

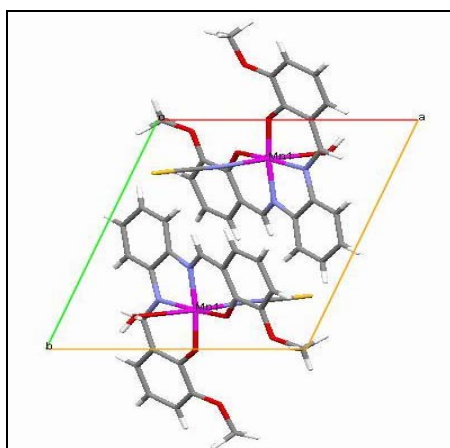


Fig. 5.30. Estructura de empaquetamiento del complejo $\{[MnL^7(NCS)(H_2O)]_2\}_n$ perpendicular al eje c

Fórmula Empírica	C ₂₃ H ₂₀ MnN ₃ O ₅ S
Peso Molecular	505,42
Temperatura	100(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	P-1
Dimensiones de la celda unidad	a=8,6328(3)Å α=107,560(3)° b=11,5237(4)Å β=99,160(3)° c=11,7648(6)Å γ=105,388(2)°
Volumen	1038,7(6) Å ³
Z	2
Densidad (calculada)	1,616 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0,78 mm ⁻¹
F(000)	520
Reflexiones recogidas	4238
Reflexiones independientes	3355
Índices R finales	R1 = 0,0333; wR2 = 0,0711
Índices R (todos los datos)	R1 = 0,0510; WR2 = 0,0757
Amplitud de barrido	2,54 a 26,22°

Tabla 5.30. Datos cristalográficos del complejo $\{[MnL^7(NCS)(H_2O)]_2\}_n$

Como se puede observar en la **Figura 5.31** el complejo presenta una geometría octaédrica (índice de coordinación 6) entorno al átomo de Mn(III). En el plano ecuatorial se sitúa el ligando, que actúa como dianiónico y tetradentado, con un entorno N₂O₂ (2 O_{fenólicos} y 2 N_{imínicos}) unidos al átomo de manganeso, y completando la coordinación en posición axial se encuentran el nitrógeno del anión SCN⁻ y el oxígeno de una molécula de agua.

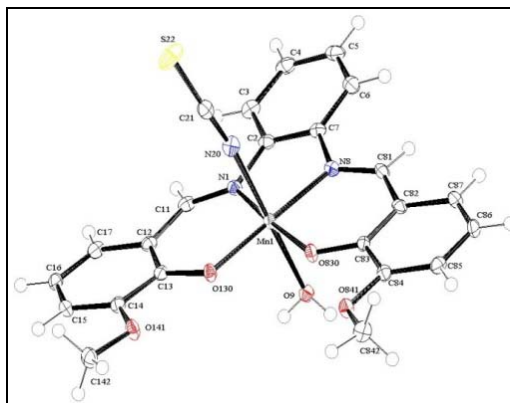


Fig. 5.31. Estructura cristalina del complejo $\{[MnL^7(NCS)(H_2O)]_2\}_n$

Distancias de enlace (Å)			
Mn(1)-O(130)	1,882(14)	Mn(1)-O(830)	1,884(14)
Mn(1)-N(1)	1,993(17)	Mn(1)-N(8)	1,994(17)
Mn(1)-N(20)	2,227(18)	Mn(1)-O(9)	2,348(16)
C(21)-S(22)	1,639(2)	C(7)-N(8)	1,424(3)
N(1)-C(11)	1,301(3)	N(8)-C(81)	1,305(2)
N(1)-C(2)	1,430(3)	C(7)-N(8)	1,424(3)
O(9)-H(9A)	0,830(2)	O(9)-H(9B)	0,760(2)
O(141)-C(142)	1,423(2)	O(841)-C(842)	1,438(2)
Mn-Mn	4,976		

Tabla 5.31. Distancias de enlace (Å) más importantes para el complejo $\{[MnL^7(NCS)(H_2O)]_2\}_n$

Las distancias Mn-O_{fenólico} del plano ecuatorial son Mn(1)-O(130) 1,8822 Å y Mn(1)-O(830) 1,8839 Å, las cuales se diferencian ligeramente, y las distancias Mn-N_{imínico} Mn(1)-N(1) 1,9931 Å y Mn(1)-N(8) 1,9935 Å son prácticamente iguales como es frecuente en complejos de Mn(III) octaédricos distorsionados.^{184, 191}

En las posiciones axiales se encuentra el N del grupo isotiocianato y un O de una molécula de agua a unas distancias de Mn(1)-N(20) 2,2268 Å y Mn(1)-O(9) 2,3477 Å, mayores que las distancias ecuatoriales, correspondiendo a una elongación axial por distorsión Jahn-Teller comúnmente observada en los complejos de Mn(III) y del mismo orden que las de otros complejos de Mn(III) con este tipo de ligando.

Las distancias N(1)-C(11) y N(8)-C(81): 1,301(3) y 1,305(2) Å son más cortas que las de los enlaces N(1)-C(2) y C(7)-N(8) 1,430 y 1,424 Å lo que evidencia la existencia del enlace imínico (-C=N).

La distancia Mn-NCS (2,2268 Å) es similar a la de otros complejos ya preparados^{183,189-190} que se encuentran entre 2,156 y 2,218 Å, y que se enlazan

5. COMPLEJOS DE Mn(III) CON SCN-

así mismo por el N del grupo isotiocianato, probablemente al ser este átomo una base mas dura que el S.

Ángulos de enlace (°)			
O(130)-Mn(1)-O(830)	92,47(6)	O(830)-Mn(1)-O(9)	90,13(6)
O(130)-Mn(1)-N(1)	92,88(6)	N(1)-Mn(1)-O(9)	84,56(6)
O(830)-Mn(1)-N(1)	172,41(6)	N(8)-Mn(1)-O(9)	86,02(6)
O(130)-Mn(1)-N(8)	173,57(7)	N(20)-Mn(1)-O(9)	172,60(6)
O(830)-Mn(1)-N(8)	91,87(6)	C(7)-C(2)-N(1)	115,12(18)
N(1)-Mn(1)-N(8)	82,37(7)	C(81)-N(8)-Mn(1)	125,06(14)
O(130)-Mn(1)-N(20)	92,41(6)	C(7)-N(8)-Mn(1)	112,88(12)
O(830)-Mn(1)-N(20)	97,01(6)	N(1)-C(11)-C(12)	125,67(19)
N(1)-Mn(1)-N(20)	88,14(7)	C(21)-N(20)-Mn(1)	172,63(17)
N(8)-Mn(1)-N(20)	91,78(7)	N(20)-C(21)-S(22)	178,6(2)
O(130)-Mn(1)-O(9)	89,22(6)	C(13)-O(130)-Mn(1)	127,64(13)
C(83)-O(830)-Mn(1)	129,52(13)	-	

Tabla 5.32. Ángulos de enlace (°) más importantes para el complejo $\{[MnL^2(NCS)(H_2O)]_2\}_n$

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O(9)-H(9A)...O(130) *	0,83	2,19	2,931	149
O(9)-H(9A)...O(141) *	0,83	2,41	3,113	143
O(9)-H(9B)...O(830) *	0,80	2,41	2,995	132
O(9)-H(9B)...O(841) *	0,80	2,26	3,025	160
C(6)-H(6)...N(20) **	0,93	2,56	3,459	164

*1-x, -y, 1-z **1-x, 1-y, 1-z

Tabla 5.33. Distancias y ángulos de enlace de hidrógeno (Å, °) para el complejo $\{[MnL^2(NCS)(H_2O)]_2\}_n$

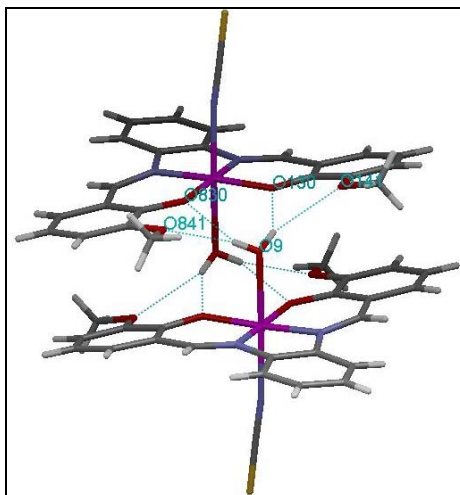


Fig. 5.32. Representación del dímero μ -acuo del complejo $\{[MnL^2(NCS)(H_2O)]_2\}_n$

Como se puede observar en la **Figura 5.32** se forman dímeros μ -acuo por enlaces de hidrógeno a través de:

El H(9A) del O(9) del H₂O coordinada se enlaza al O(130) fenólico y al O(141) metoxi de la molécula vecina.

El H(9B) del O(9) del H₂O se enlaza al O(830) fenólico y al O(841) metoxi de la molécula vecina. Esto aproxima los átomos de Mn a una distancia de Mn(1)-Mn(2) 4,976 Å, valor similar al encontrado en complejos del mismo tipo¹⁹²⁻¹⁹³ que presentan unas interacciones metal-metal ferromagnética con valores de $J=1,8-1,0 \text{ cm}^{-1}$.

A través del H(6) del C(6) aromático se produce un enlace de hidrógeno con el N(20) del isotiocianato a otra molécula próxima.

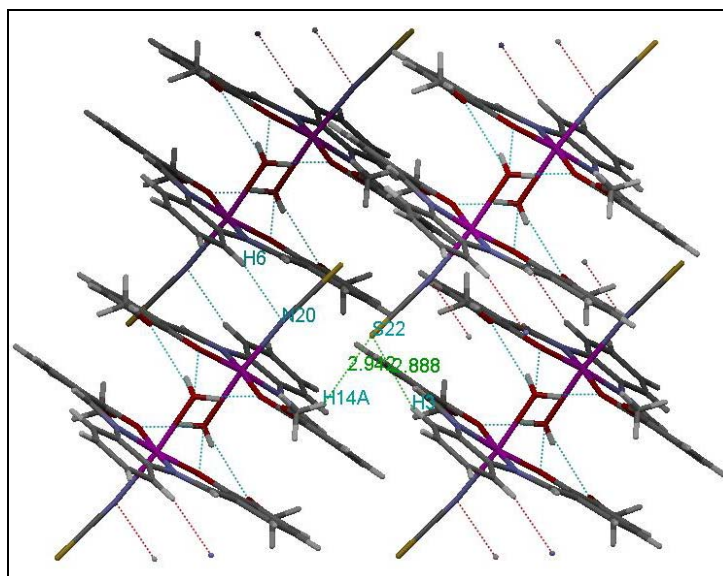


Fig. 5.33. Representación mercury en la que se observan los enlaces de hidrógeno, así como interacciones tipo van der Waals

Las distancias S-H(3) de C(3) aromático de una molécula vecina de 2,888 Å son mayores que la de un enlace de hidrógeno, pero suficiente para que se pueda considerar como enlace débil tipo van de Waals ($R_{vw.S}+R_{vw.H}=1,80+1,20$), también tenemos S-H(14A) del C(142) metilo del grupo metoxi de otra molécula vecina con idénticas interacciones.

Con lo que podemos observar que la molécula es un agregado con crecimiento tridimensional de las cadenas de los dimeros μ -acuo, mediante los enlaces de hidrógeno de un C_{aromático} al N del grupo isotiocianato de una molécula vecina, y de los enlaces de van del Waals del S con hidrógenos de dos moléculas vecinas.

- **Estructura cristalina de $\{[MnL^2(NCS)(H_2O)]_2\}_2$**

Se han obtenido monocristales válidos para la resolución de su estructura por DRX para el complejo $\{[MnL^2(NCS)(H_2O)]_2\}_n$.

Los datos fueron recogidos en el difractómetro BRUKER APPEX-II CCD, con radiación de Mo-K α y detector de área a baja temperatura (100K).

Este cristal tiene una celda elemental que presentamos en la **Figura 5.34**.

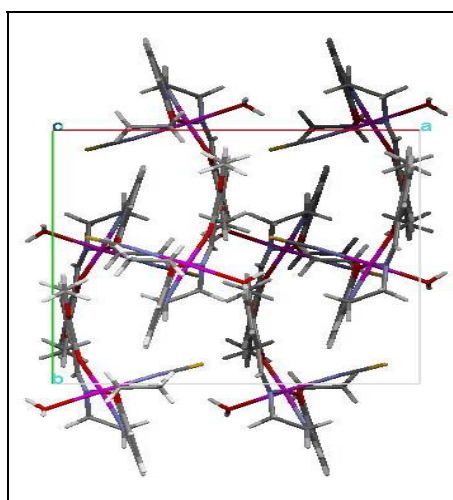


Fig. 5.34. Estructura de la celda elemental del complejo $\{[MnL^2(NCS)(H_2O)]_2\}_n$, a lo largo del eje b

En la **Figura 5.34**, se pueden apreciar las agrupaciones dimeras originadas por enlaces de hidrógeno en las posiciones axiales como veremos más adelante.

La utilización de un ligando dianiónico, H_2L^2 , para formar el complejo de Mn(III) hace necesaria la adición de un anión tal como el SCN⁻ para neutralizar eléctricamente el complejo. En este caso además el anión SCN⁻ se encuentra coordinado al átomo de manganeso.

Los datos cristalográficos y detalles experimentales se recogen en la **Tabla 5.34**, mientras que las distancias y ángulos de enlace se muestran en las **Tablas 5.35 y 5.36** respectivamente.

La estructura del complejo $\{[MnL^2(NCS)(H_2O)]_2\}_n$ está representada en la **Figura 5.35**, donde se puede observar que el manganeso presenta una coordinación octaédrica distorsionada. En el plano ecuatorial se sitúa una molécula de ligando con un entorno N₂O₂ unido al átomo de manganeso, el cual completa su esfera de coordinación uniéndose a una molécula de isotiocianato y a una molécula de agua en sus posiciones axiales.

5. COMPLEJOS DE Mn(III) CON SCN-

Fórmula empírica	C ₂₁ H ₂₄ Mn N ₃ O ₅ S
Peso molecular	485,43
Tamaño del cristal	0,16 x 0,13 x 0,02 mm ³
Sistema Cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	P b c a
Dimensiones de la celda unidad	a=13,0541(12) Å α=90° b=13,7554(12) Å β=90° c=24,193(2) Å γ=90°
Volumen	4344,2(7) Å ³
Z	8
Densidad (calculada)	1,484 Mg/m ³
Temperatura	100(2) K
Longitud de onda	0,71069 Å
Coefficiente de absorción	0,742 mm ⁻¹
F(000)	2016
Reflexiones recogidas	25179
Reflexiones independientes	4310
Índices R finales	R1 = 0,0421, wR2 = 0,0832
Índices R (todos los datos)	R1 = 0,0765, wR2 = 0,0920
Amplitud de barrido	1,68 a 26,38°

Tabla 5.34. Datos cristalográficos del complejo {[MnL²(NCS)(H₂O)]₂}_n.

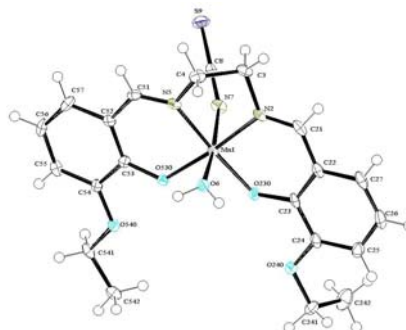


Fig.5.35. Estructura cristalina del complejo {[MnL²(NCS)(H₂O)]₂}_n

Distancias de enlace (Å)			
Mn(1)-O(230)	1,8820(18)	Mn(1)-O(530)	1,8939(17)
Mn(1)-N(2)	1,984(2)	Mn(1)-N(5)	1,992(2)
Mn(1)-O(6)	2,279(2)	Mn(1)-N(7)	2,248(2)
N(7)-C(8)	1,165(3)	C(8)-S(9)	1,634(3)
N(2)-C(3)	1,475(3)	C(4)-N(5)	1,479(3)
N(2)-C(21)	1,284(3)	N(5)-C(51)	1,283(3)

Tabla 5.35. Distancias de enlace (Å) más importantes para el complejo {[MnL²(NCS)(H₂O)]₂}_n.

Ángulos de enlace (°)			
O(230)-Mn(1)-O(530)	95,02(7)	N(2)-Mn(1)-N(5)	82,22(9)
O(230)-Mn(1)-O(6)	91,26(8)	N(5)-Mn(1)-N(7)	86,59(9)
O(230)-Mn(1)-N(2)	91,84(9)	N(7)-Mn(1)-O(6)	170,72(8)
O(230)-Mn(1)-N(5)	172,86(8)	Mn(1)-N(2)-C(3)	112,62(17)
O(230)-Mn(1)-N(7)	97,27(8)	Mn(1)-N(2)-C(21)	125,8(2)
O(530)-Mn(1)-O(6)	90,68(8)	Mn(1)-N(5)-C(4)	112,54(17)
O(530)-Mn(1)-N(5)	90,82(8)	Mn(1)-N(5)-C(51)	125,74(19)
O(530)-Mn(1)-N(7)	92,20(8)	N(2)-Mn(1)-N(7)	88,67(9)
N(2)-Mn(1)-O(6)	87,40(9)	C(21)-N(2)-C(3)	121,6(2)
N(5)-Mn(1)-O(6)	84,55(9)	C(51)-N(5)-C(4)	125,74(19)

Tabla 5.36. Ángulos de enlace (°) más importantes para el complejo $\{[MnL^2(NCS)(H_2O)]_2\}_n$

Como se puede observar en la **Tabla 5.35** las distancias Mn-O_{fenólico} en el complejo son distintas entre sí; así la distancia entre Mn-O(230) y entre Mn-O(530) son de 1,8820 y 1,8939 Å respectivamente. Las distancias Mn-N_{imínico} son casi idénticas; Mn-N(2) de 1,984 Å y Mn-N(5) de 1,992 Å.

Las distancias Mn-O(6) y Mn-N(7) situadas en la posición axial son de 2,279 y 2,248 Å respectivamente, estas distancias son mayores a las anteriores, correspondiendo a una elongación axial debida al efecto Jahn-Teller de la configuración d^4 de alto espín que presenta el Mn(III). Este tipo de elongación es comúnmente observada en complejos de Mn(III) con este tipo de ligandos.^{184,189,191}

En la **Figura 5.36** se puede observar como el complejo se presenta en forma de dímero, conteniendo dos unidades $[MnL^2(NCS)(H_2O)]$ puenteadas mediante enlaces de hidrógeno.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O(6)-H(6A)...O(230)*	0,81	2,33	2,994	139
O(6)-H(6A)...O(240)*	0,81	2,25	2,986	151
O(6)-H(6B)...O(530)*	0,79	2,22	2,898	145
O(6)-H(6B)...O(540)*	0,79	2,44	3,121	145
C(3)-H(3B)...S(9)**	0,97	2,87	3,753	151
C(21)-H(21)...N(7)**	0,93	2,61	3,490	159

Operaciones de simetría: * 1-x,1-y,-z. ** 1/2-x,1/2+y,z.

Tabla 5.37. Distancias de enlace de hidrógeno para $\{[MnL^2(NCS)(H_2O)]_2\}_n$

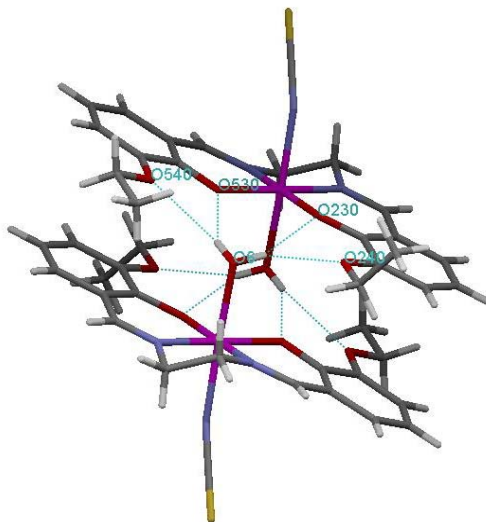


Fig. 5.36. Estructura de los dímeros μ -acuo del complejo $\{[MnL^2(NCS)(H_2O)]_2\}_n$, mostrando los enlaces de hidrógeno

El complejo $\{[MnL^2(NCS)(H_2O)]_2\}_n$ presenta seis enlaces de hidrógeno intermoleculares; sin embargo en este complejo no existe enlaces de hidrógeno intramoleculares. Entre las moléculas hay enlaces de hidrógeno μ -acuo que originan el dímero; el O(6) de la molécula de agua se une a través del H(6A) al oxígeno fenólico O(230) y al oxígeno etoxi O(240) de una molécula vecina. A través del H(6B) el O(6) de la molécula de agua se une al oxígeno fenólico O(530) y al oxígeno etoxi O(540) de esa molécula vecina.

Estos enlaces μ -acuo hacen que los átomos de manganeso se aproximen a una distancia de 4,910 Å (Mn-Mn), valor parecido al que presentan otros complejos similares encontrados en la bibliografía, los cuales presentan unas interacciones ferromagnéticas metal-metal, con valores de $J=1,8-1,0 \text{ cm}^{-1}$.¹⁹²⁻¹⁹³

El carbono C(3) a través del H(3B) se une al azufre del grupo isotiocianato S(9) de otra molécula vecina. Y a través del H(21) el carbono imínico C(21) se une al nitrógeno del grupo isotiocianato N(7) de otra molécula vecina.

En la **Figura 5.37**, se pueden observar las interacciones tridimensionales que presenta este complejo.

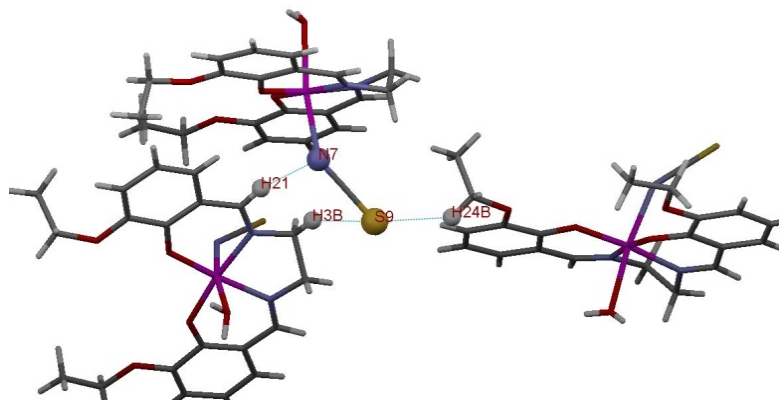


Fig. 5.37. Interacciones tridimensionales entre dímeros.

Con lo que podemos observar que la molécula es un agregado de crecimiento tridimensional de los dímeros μ -acuó formados por unión de enlaces de hidrógeno.

c) Estructura tetramera (dímero de dímeros)

- Estructura cristalina de $\{[KMnL^9(NCS)_2](CH_3OH)_2\}_2$.

Se han obtenido monocristales válidos para la resolución de su estructura por DRX para el complejo $\{[KMnL^9(NCS)_2](CH_3OH)_2\}_2$ por precipitación directa de los mismos en las aguas madres.

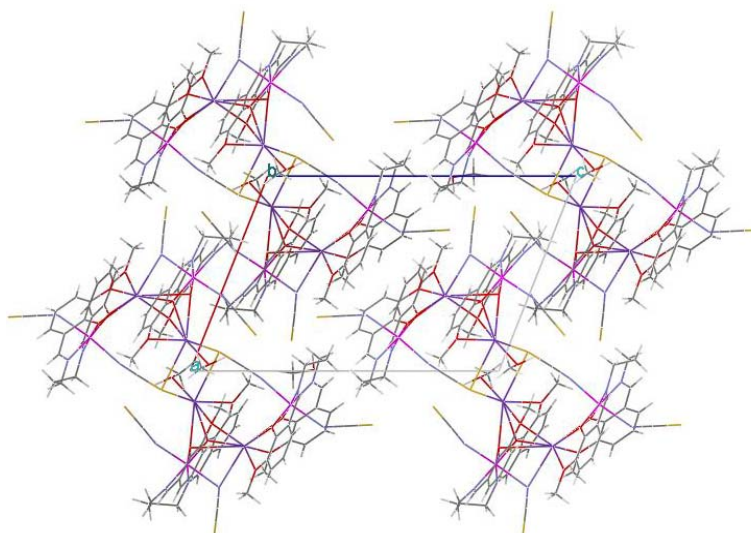


Fig. 5.38. Estructura de empaquetamiento del complejo $\{[KMnL^9(NCS)_2](CH_3OH)_2\}_2$ a lo largo del eje b

Los datos se han recogido a 100 K en un difractómetro BRUKER APPEX-II CCD empleando radiación Mo-K α . El cristal difractaba bien y presenta una estructura de empaquetamiento que podemos ver en la **Figura 5.38**.

Los datos cristalográficos y detalles experimentales se recogen en la **Tabla 5.38**, mientras que las distancias y ángulos de enlace se muestran en las **Tablas 5.39 y 5.40** respectivamente.

Fórmula Empírica	C ₄₄ H ₄₆ K ₂ Mn ₂ N ₈ O ₁₀ S ₄
Peso Molecular	1163,25
Temperatura	100(2) K
Longitud de Onda	0,71073 Å
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	P-1
Dimensiones de la celda unidad	a=12,0668(2) Å α =103,2980(10) $^\circ$ b=13,1325(3) Å β =108,2550(10) $^\circ$ c=17,8541(4) Å γ =99,4480(10) $^\circ$
Volumen	2528,01(9) Å ³
Z	2
Densidad (calculada)	1,578 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0,950 mm ⁻¹
F(000)	1196
Reflexiones recogidas	12505
Reflexiones independientes	10702
Indíces R finales	R1 = 0,03; wR2 = 0,0736
Indíces R (todos los datos)	R1 = 0,0381; wR2 = 0,0766
Amplitud de barrido	2 a 28,25 $^\circ$

Tabla 5.38. Datos cristalográficos y detalles experimentales del $\{[KMnL^9(NCS)_2](CH_3OH)_2\}_2$

Distancias de enlace (Å)			
Mn(1)-O(1)	1,903(10)	Mn(1)-N(11)	2,023(13)
Mn(1)-N(15)	2,045(12)	Mn(1)-N(26)	2,246(14)
Mn(1)-N(29)	2,249(14)	O(1)-C(2)	1,325(18)
O(8)-C(9)	1,433(17)	K(1w)-C(50)	3,432(15)
K(1w)-C(55)	3,468(15)	Mn(32)-O(51)	1,891(11)
Mn(32)-O(33)	1,903(11)	Mn(32)-N(43)	2,012(13)
Mn(32)-N(47)	2,038(13)	Mn(32)-N(58)	2,303(14)
Mn(32)-N(61)	2,211(15)	Mn(32)-K(1w)	3,642(4)
Mn(1)-Mn(32)	7,147	K(2w)-K(2w)	5,023(7)

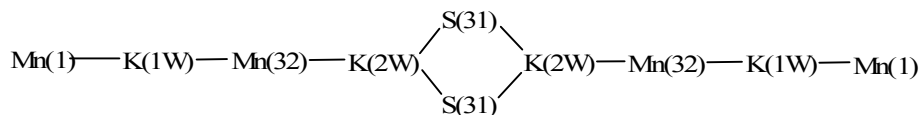
Tabla 5.39. Distancias de enlace (Å) más importantes para el complejo $\{[KMnL^9(NCS)_2](CH_3OH)_2\}_2$

5. COMPLEJOS DE Mn(III) CON SCN-

Ángulos de enlace (°)			
O(19)-Mn(1)-O(1)	87,94(4)	N(58)-Mn(32)-K(1W)	51,19(3)
O(19)-Mn(1)-N(11)	176,53(5)	O(51)-Mn(32)-K(2W)	44,53(3)
O(1)-Mn(1)-N(11)	89,11(5)	O(33)-Mn(32)-K(2W)	49,06(3)
O(19)-Mn(1)-N(15)	89,33(5)	N(43)-Mn(32)-K(2W)	134,25(4)
O(1)-Mn(1)-N(15)	175,04(5)	N(47)-Mn(32)-K(2W)	126,43(4)
N(11)-Mn(1)-N(15)	93,74(5)	N(61)-Mn(32)-K(2W)	69,70(4)
O(19)-Mn(1)-N(26)	93,47(5)	N(58)-Mn(32)-K(2W)	112,84(3)
O(1)-Mn(1)-N(26)	90,71(5)	K(1W)-Mn(32)-K(2W)	62,15(9)
N(11)-Mn(1)-N(26)	88,37(5)	C(34)-O(33)-Mn(32)	129,54(9)
N(15)-Mn(1)-N(26)	85,32(5)	C(34)-O(33)-K(2W)	120,27(8)
O(19)-Mn(1)-N(29)	91,75(5)	Mn(32)-O(33)-K(2W)	100,76(4)
O(1)-Mn(1)-N(29)	93,95(5)	C(34)-O(33)-K(1W)	116,65(9)
N(11)-Mn(1)-N(29)	86,64(5)	Mn(32)-O(33)-K(1W)	95,58(4)
N(15)-Mn(1)-N(29)	90,27(5)	K(2W)-O(33)-K(1W)	82,11(3)
N(26)-Mn(1)-N(29)	173,11(5)	O(1)-K(1W)-Mn(32)	152,84(3)
O(19)-Mn(1)-K(1W)	45,16(3)	O(19)-K(1W)-Mn(32)	140,77(2)
O(1)-Mn(1)-K(1W)	44,93(3)	O(24)-K(1W)-Mn(32)	97,42(2)
N(11)-Mn(1)-K(1W)	131,50(4)	O(8)-K(1W)-Mn(32)	112,12(2)
N(15)-Mn(1)-K(1W)	133,37(4)	N(58)-K(1W)-Mn(32)	39,23(3)
N(26)-Mn(1)-K(1W)	103,88(3)	O(33)-K(1W)-Mn(32)	31,34(2)
N(29)-Mn(1)-K(1W)	82,99(3)	O(51)-K(1W)-Mn(32)	31,27(2)
O(51)-Mn(32)-O(33)	84,38(4)	O(56)-K(1W)-Mn(32)	81,43(2)
O(51)-Mn(32)-N(43)	173,21(5)	O(24)-K(1W)-Mn(1)	86,60(2)
O(33)-Mn(32)-N(43)	91,25(5)	O(8)-K(1W)-Mn(1)	85,01(2)
O(51)-Mn(32)-N(47)	90,30(5)	N(58)-K(1W)-Mn(1)	163,90(3)
O(33)-Mn(32)-N(47)	174,67(5)	O(33)-K(1W)-Mn(1)	129,20(2)
N(43)-Mn(32)-N(47)	94,03(5)	O(51)-K(1W)-Mn(1)	134,67(2)
O(51)-Mn(32)-N(61)	92,71(5)	O(56)-K(1W)-Mn(1)	87,66(2)
O(33)-Mn(32)-N(61)	90,34(5)	C(50)-K(1W)-Mn(1)	128,57(3)
N(43)-Mn(32)-N(61)	92,50(5)	O(51)-K(2W)-Mn(32)	29,22(2)
N(47)-Mn(32)-N(61)	90,20(5)	O(33)-K(2W)-Mn(32)	30,18(2)
O(51)-Mn(32)-N(58)	89,02(5)	O(36)-K(2W)-Mn(32)	83,16(2)
O(33)-Mn(32)-N(58)	91,73(5)	O(56)-K(2W)-Mn(32)	81,47(2)
N(43)-Mn(32)-N(58)	85,92(5)	S(31)-K(2W)-Mn(32)	160,80(15)
N(47)-Mn(32)-N(58)	87,89(5)	S(31)-K(2W)-Mn(32)	109,77(12)
N(61)-Mn(32)-N(58)	177,43(5)	S(31)-K(2W)-K(2W)	40,31(8)
O(51)-Mn(32)-K(1W)	57,21(3)	Mn(32)-K(2W)-K(2W)	147,27(13)
O(33)-Mn(32)-K(1W)	53,08(3)	K(1W)-K(2W)-K(2W)	116,94(13)
N(43)-Mn(32)-K(1W)	116,01(4)	N(61)-Mn(32)-K(1W)	131,38(4)
N(47)-Mn(32)-K(1W)	123,37(4)	-	-

Tabla 5.40. Ángulos de enlace (°) más importantes para el complejo $\{[KMnL^9(NCS)_2](CH_3OH)_2\}$

El complejo se puede considerar como un tetrámero formado por la unión de dos dímeros de Mn (III) iguales puenteados por dos átomos de azufre de grupos isotiocianato. Los dímeros están formados por enlaces a través del catión potasio a modo de puente (μ -K), tal como se esquematiza a continuación:



Debido a que cada átomo de Mn(III) se enlaza al ligando dianiónico (L⁹)²⁻ en el plano ecuatorial y en las posiciones axiales a dos grupos NCS⁻, utiliza un catión K⁺ para estabilizarse eléctricamente.

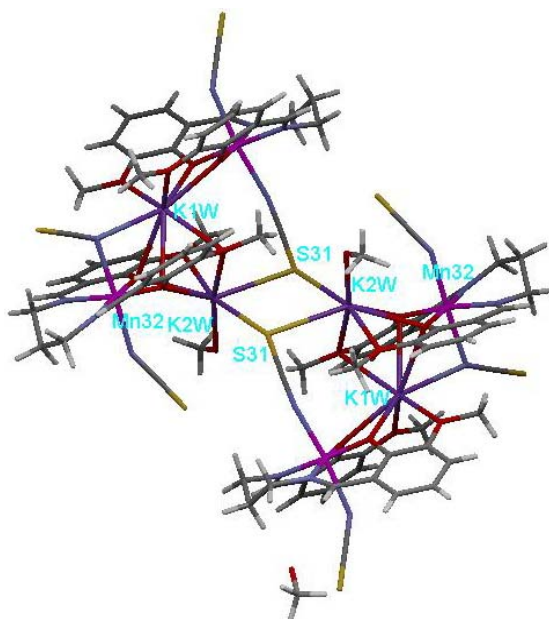


Fig. 5.39. Estructura de empaquetamiento del complejo $\{[KMnL^9(NCS)_2](CH_3OH)\}_2$

La descripción del complejo es la siguiente:

En el dímero los dos complejos de manganeso Mn(1) y Mn(32) son ligeramente diferentes y presentan una geometría octaédrica distorsionada en torno al átomo de Mn, en el plano ecuatorial se encuentran enlazados a dos oxígenos fenólicos O(1) y O(19) en el caso de Mn(1), y O(51) y O(33) en el caso de Mn(32), con unas distancias casi iguales, 1,9033, 1,8994, 1,8911 y 1,9033 Å respectivamente, y a dos nitrógenos imínicos, el Mn(1) con el N(11) y N(15), y el Mn(32) con el N(43) y N(47) siendo las distancias ligeramente diferentes; 2,0233, 2,0451, 2,0115 y 2,0378 Å respectivamente.

En las posiciones axiales dos moléculas de isotiocianato se enlazan a cada átomo de Mn, por los N(29) y N(26) para el caso del Mn(1) y a través de los N(61) y N(58) en el caso del Mn(32), con unas distancias de 2,2459, 2,9494, 2,2105, 2,3034 Å respectivamente, las cuales son diferentes en cada complejo y entre complejos.

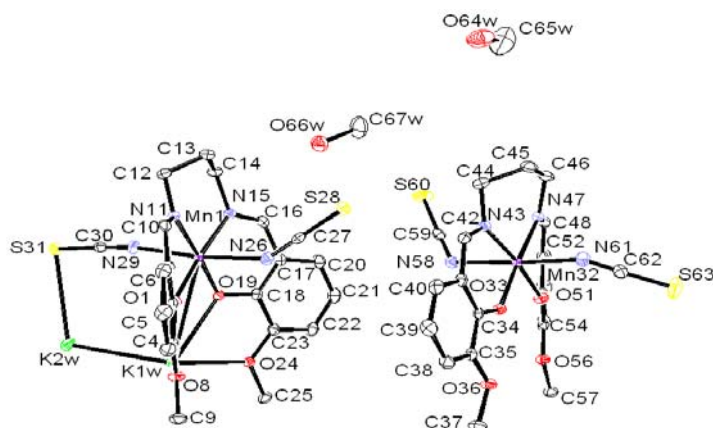


Fig.5.40. Estructura del complejo $\{[KMnL^9(NCS)_2](CH_3OH)_2\}$

En cada dímero hay dos cationes K^+ . El K(1W) está entre ambas unidades del dímero (actuando de puente entre ambas moléculas, (Figura 5.41), originando una distancia entre los átomos de manganeso de 7,147 Å, (Mn(1)-Mn(32))) con unas distancias Mn(1)-K(1W) de 3,6849(4) Å y Mn(32)-K(1W) de 3,6424(4) Å (la cuales se pueden considerar de coordinación por lo que podríamos hablar de una heptacoordinación en lugar de una hexacoordinación en torno al átomo de Mn).

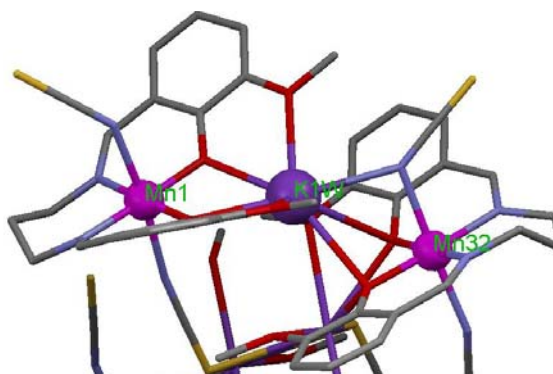


Fig. 5.41. Coordinación del átomo K(1W)

El K(2W) se encuentra enlazado a dos átomos de azufre S(31) de grupos isotiocianato coordinados a los átomos de Mn(1), formándose así un doble puente entre ambos dímeros, como se puede observar en la siguiente Figura 5.42.

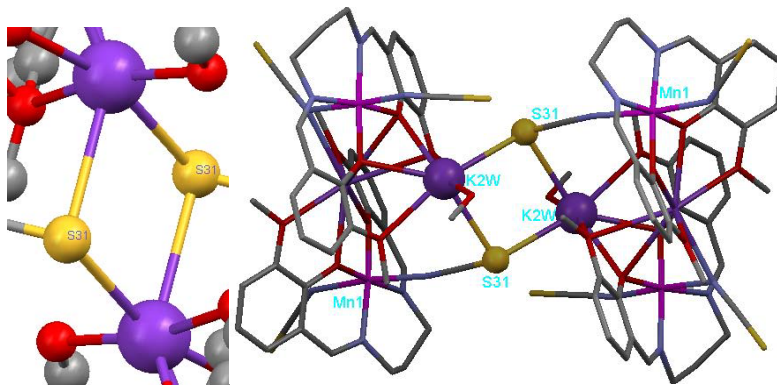


Fig. 5.42. Coordinación del átomo de K(2W)

Cada catión K^+ presenta una coordinación que se detalla a continuación:

El K(1W) presenta una decaordinación, enlazado a siete oxígenos y un nitrógeno, y a mayor distancia dos manganesos (**Figura 5.43**):

Coordinación con la unidad del Mn(1):

O(1) _{fenólico} -K(1w)	2,696(11) Å	O(19) _{fenólico} -K(1w)	2,705(11) Å
O(8) _{metoxi} -K(1w)	2,801(11) Å	O(24) _{metoxi} -K(1w)	2,708(11) Å
Mn(1)-K(1w)	3,685(4) Å		

Coordinación con la unidad del Mn(32):

K(1w)-O(33) _{fenólico}	2,926(11) Å	K(1w)-O(51) _{fenólico}	3,063(12) Å
K(1w)-O(56) _{metoxi}	3,070(11) Å	K(1w)-N(58)	2,838(13) Å
K(1w)-Mn(32)	3,642(4) Å		

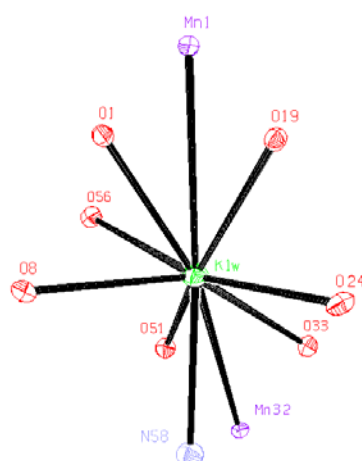


Fig. 5.43. Decaordinación que presenta el átomo de K(1W)

5. COMPLEJOS DE Mn(III) CON SCN-

El K(2W) presenta una octocoordinación, enlazado a cinco oxígenos, dos azufres y a mayor distancia a un átomo de manganeso (**Figura 5.44**):

Coordinación con la unidad del Mn(1):

K(2w)-S(31)enlazado al Mn(1) del primer dímero	3,2926(5) Å
K(2w)-S(31)enlazado al Mn(1) del segundo dímero	3,300(5) Å
K(2w)-O(64W)metanólico	2,668(15) Å

Coordinación con la unidad del Mn(32):

K(2w)-O(51) _{fenoxi}	2,717(11) Å	K(2w)-O(33) _{fenoxi}	2,860(11) Å
K(2w)-O(56) _{metoxi}	2,966(11) Å	K(2w)-O(36) _{metoxi}	2,966(12) Å
Mn(32)-K(2w)	3,720(4) Å		

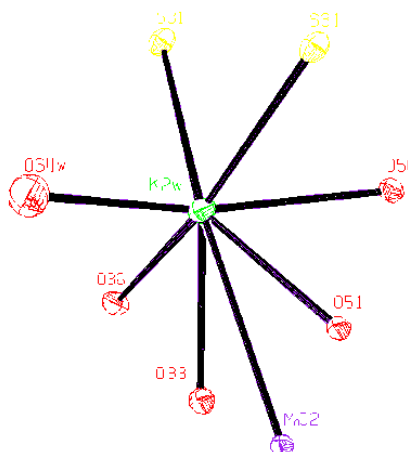


Fig. 5.44. Octocoordinación que presenta el átomo de K(2W)

Los cationes K⁺ se enlazan pues a oxígenos fenólicos, oxígenos metoxi y oxígenos metanólicos, estas distancias varían desde 2,69 a 3,07 Å, las cuales son del orden de las encontradas en complejos con salicilhidrazonas.¹⁹⁴

Los S terminales S(63) con los O del grupo metilato O(64) y con el C(12) amino forman uniones que son enlaces de H débiles, ya que tienen unas distancias mayores que las correspondientes a un enlace de hidrógeno clásico y menores que la suma de los radios de van der Waals (S+O=1,80+1,52=3,32 Å y S+C=1,80+1,70=3,50 Å).

Otros enlaces de H son el H(66w) del O(66w) metilato con S(28) del grupo isotiocianato del Mn(1), el H(10) del C(10) aromático del grupo fenólico con O(66W) del metanol de una molécula próxima, y el H(44A) del C(44) de la cadena amínica con el S(63) de una molécula próxima.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
intra: O(64)-H(64W)...S(63) *	1,03	2,21	3,2081	163
O(66W)-H(66W)...S(28) *	0,97	2,38	3,3198	163
C(10)-H(10)...O(66W) *	0,95	2,44	3,3880	175
intra: C(12)-H(12B)...S(63) **	0,99	2,86	3,5510	127
C(44)-H(44A)...S(63) ***	0,99	2,87	3,8571	179

*=-x, -y, -z **=1-x, 1-y, 1-z ***=-x, -y, 1-z

Tabla 5.41. Distancias y ángulos de enlace de hidrógeno (Å, °) para el complejo

Además de los enlaces de hidrógeno descritos, la molécula presenta interacciones que se pueden considerar como enlaces débiles tipo van der Waals entre los distintos átomos de azufre de una molécula y átomos de carbono e hidrógeno de moléculas vecinas (RvW: S+C=1,80+1,70=3,50 Å; S+H=1,80+1,20=3,00 Å) (**Figuras 5.45, 5.46 y 5.47**):

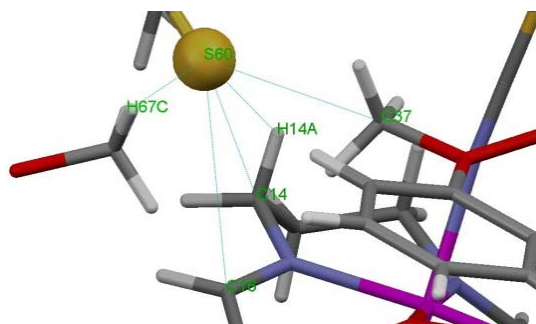


Fig. 5.45. Interacciones tipo van der Waals del átomo de S(60)

S(60)-H(14A)	2,910 Å	S(60)-C(14)	3,438 Å
S(60)-H(67C)	2,915 Å	S(60)-C(16)	3,386 Å
S(60)-C(37)	3,426 Å		



Fig. 5.46. Interacciones tipo van der Waals del átomo de S(28)

S(28)-H(12A)	2,892 Å
--------------	---------

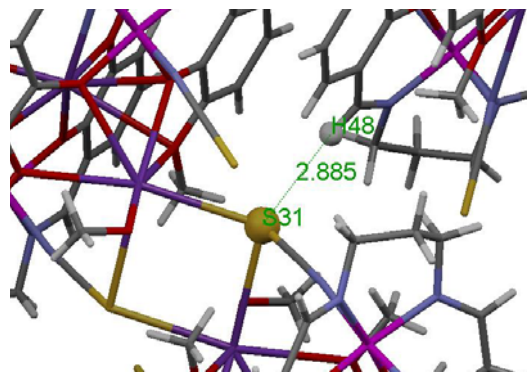


Fig. 5.47. Interacciones tipo van der Waals del átomo de S(31)

S(31)-H(48)	2,885 Å
-------------	---------

Tanto los enlaces de hidrógeno como los enlaces de van der Waals contribuyen a formar una estructura tridimensional tal como se observa en la siguiente **Figura 5.48**.

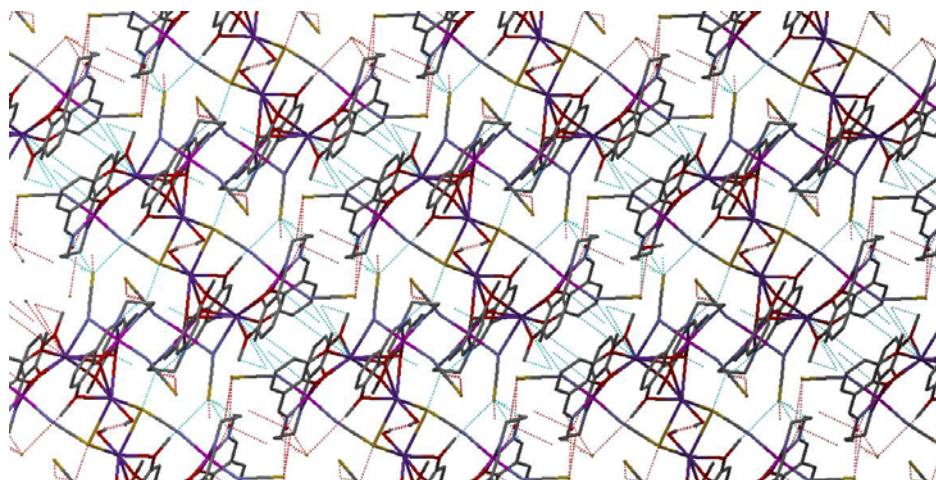


Fig. 5.48. Representación mercury del complejo {[KMnL°(NCS)₂](CH₃OH)₂} donde se observan las interacciones tridimensionales

Complejos de Mn(III) con ión NO_3^- 6

6. COMPLEJOS DE MANGANESO CON EL ANIÓN NO_3^- .

Uno de los objetivos de este trabajo consiste en obtener complejos de manganeso en estado de oxidación(III) con los ligandos bases de Schiff imino-imino y el anión nitrato.

Los resultados correspondientes a la síntesis, caracterización y actividad catalítica (peroxidasa y catalasa) de estos complejos se encuentran publicados en tres trabajos en las revistas *Polyhedron*, *Journal of Inorganic Biochemistry* y *Journal of Coordination Chemistry*. Como ya se ha indicado en la introducción de esta tesis, la forma en que se presenta este capítulo es a través de estas tres publicaciones, que se reproducen a continuación con el siguiente orden:

-“Supramolecular Networks of Mn(III)-Schiff base complexes assembled by nitrate counterions: X-ray crystal structures of 1D chains and 2D Networks”, publicado en *Polyhedron*, vol. 31, 379-385 (2012).¹⁹⁵

-“Influence of the geometry around the manganese ion on the peroxidase and catalase activities of Mn(III)-Schiff base complexes”, publicado en *Journal of Inorganic Biochemistry*, vol. 106, pp. 1538-1547 (2011).¹⁶⁷

-“Self-assembled biomimetic catalysts: Studies of the catalase and peroxidase activities of Mn(III)-Schiff base complexes”, publicado en *Journal of Coordination Chemistry*, vol. 64, pp. 3843-3858 (2011).¹⁷¹



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Polyhedron

journal homepage: www.elsevier.com/locate/poly

Supramolecular networks of Mn(III)–Schiff base complexes assembled by nitrate counterions: X-ray crystal structures of 1D chains and 2D networks

M. Ángeles Vázquez-Fernández^a, M. Isabel Fernández-García^{a,*}, Ana M. González-Noya^a, Marcelino Maneiro^{a,*}, Manuel R. Bermejo^b, M. Jesús Rodríguez-Doutón^c

^aDepartamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidade de Santiago de Compostela, Avda. Alfonso X, Lugo E-27002, Spain

^bDepartamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidade de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela E-15782, Spain

^cDepartment of Chemistry and INSTM Research Unit, University of Modena and Reggio Emilia, Via G. Campi 183, 41100 Modena, Italy

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 July 2011

Accepted 25 September 2011

Available online 1 October 2011

Keywords:

Manganese complexes

Schiff bases

Supramolecular structure

Crystal structure

Hydrogen bonds

ABSTRACT

A series of Mn(III) nitrate complexes have been synthesized from dianionic hexadentate Schiff bases obtained by condensation of 3-methoxy-2-hydroxybenzaldehyde with different diamines. The complexes have been characterised by elemental analysis, ESI mass spectrometry, IR and ¹H NMR spectroscopy. Magnetic studies and molar conductivity measurements were also performed. Complexes [MnL¹(H₂O)₂]₂·2NO₃·2CH₃OH (1), [MnL²(H₂O)₂]₂·2NO₃·2CH₃OH (2) and [MnL³(H₂O)₂]₂·2NO₃·6H₂O (5) were crystallographically characterised. The X-ray structures show an octahedral geometry around the metal with the Schiff base in the equatorial plane acting as tetradentate and water or methanol molecules in the axial positions. The octahedron entities are linked in pairs by μ-aquo bridges between neighbouring axial water molecules and also by π–π stacking interactions, establishing dimeric and polymeric structures. Nitrate anions are accommodated in the cavities of the framework and form hydrogen bonds with the aqua ligands and the methanol or crystal water, leading to infinite supramolecular aggregates of the complexes. Comparison of chloride, perchlorate and nitrate complexes indicate that the nature of the anions is the key factor directing the structural topologies.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

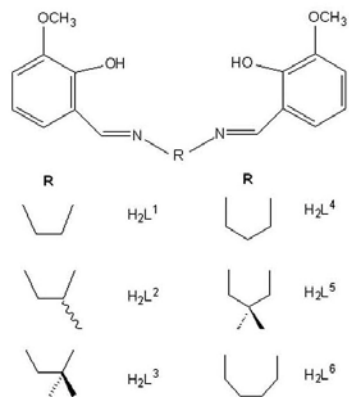
The design and synthesis of supramolecular architectures sustained by noncovalent intermolecular forces (hydrogen bonding, π–π stacking, ...) represents a rapidly expanding field that offers potential for the development of new types of functional solids [1–4]. The self-assembly of metal–organic frameworks is highly influenced by factors such as the geometric requirements of metal ions [5,6], the ligand design [7,8], the solvents used for crystallisation [9] or the selection of the counteranions [10,11]. The management of all these factors makes it possible to know the synthetic strategies that lead to the desired species with predictable structures and properties. However, establishing the general and precise principles of constructing desirable framework topologies is still a large challenge. In particular, the role of anions in self-assembly processes has emerged as an increasingly active theme [12,13]. Our recent efforts on controlled coordination-driven self-assembly of Mn–Schiff complexes also shed some lights on this point.

For years, the coordination chemistry of manganese was focused on the active role of this metal ion in many redox enzymes [14,15], but the supramolecular arrangements of manganese complexes have been less studied. Most recently, with the skill and the motivation acquired due to our successes in the construction of well-appealing supramolecular architectures [7,16,17], we are investigating the overlooked supramolecular arrangements of manganese(III) complexes. Our scheme consists of obtaining the aggregation of discrete manganese(III) complexes into multidimensional arrays through metal-free self-assembly, using Schiff base ligands with hydroxyl groups in adequate positions. Thus, we have already reviewed the supramolecular arrangements with carboxylate groups [18], chloride [19] and perchlorate [20] counterions. The hydrogen bonding net led to supramolecular systems with different dimensionality where the counterion plays a crucial role. In this paper we describe the results of our research work with the nitrate anion.

There are few examples of Mn(III)–Schiff base (or porphyrin) complexes with the nitrate anion. Of those found in the literature some of them incorporate the ion to the first coordination sphere [21]; the nitrate group may also be bridging manganese ions in Mn–carboxylate complexes [22], but there a small number of cases where the nitrate acts as counterion in this type of systems [23,24]. Moreover, even these publications do not discuss the

* Corresponding authors. Tel.: +34 982824065; fax: +34 982285872 (M. Maneiro).

E-mail addresses: misabel.fernandez.garcia@usc.es (M. Isabel Fernández-García), marcelino.maneiro@usc.es (M. Maneiro).



Scheme 1.

supramolecular arrangements of these complexes. We have also previously added nitrate groups to Mn(III)–Gd(III)–Schiff base complexes but this anion stabilised joining the Gd [25].

The ability of these anions for establishing hydrogen bonds would lead to new supramolecular architectures and would also lead to systems of interest for the selective recognition between anions and receptors [26–28]. Now we report a series of Mn(III)–Schiff-base complexes associated by nitrate counteranions, using ligands with suitable OH groups. The key role of anions in tuning the resultant structural topologies has been concluded. The selected Schiff-base ligands, H₂Lⁿ (see Scheme 1) are the result of the condensation of 3-methoxy-2-hydroxybenzaldehyde with diverse diamines (1,2-diaminoethane for H₂L¹; 1,2-diamino-2-methylethane for H₂L²; 1,2-diamino-2,2-dimethylethane for H₂L³; 1,3-diaminopropane for H₂L⁴; 1,3-diamino-2,2-dimethylpropane for H₂L⁵ and 1,4-diaminobutane for H₂L⁶). H₂L¹–H₂L⁶ contain six potential donor atoms, two imine nitrogen atoms and two phenol oxygen atoms in an inner compartment and two outer methoxy groups.

2. Material and methods

2.1. Materials

All the starting materials (Aldrich) and solvents (Probus) used for the synthesis were of commercially available reagent grade and were used without further purification.

2.2. Physical measurements

Elemental analyses were performed on a Carlo Erba Model 1108 CHNS–O elemental analyzer. The IR spectra were recorded as KBr pellets on a Bio-Rad FTS 135 spectrophotometer in the range 4000–400 cm⁻¹. ¹H and ¹³C NMR spectra were recorded on a Bruker AC-300 spectrometer using DMSO-d₆ (296 K) as solvent and SiMe₄ as an internal reference. The electro-spray mass spectra of the compounds were obtained on a Hewlett–Packard model LC-MSD 1100 instrument (positive ion mode, 98:2 CH₃OH–HCOOH as mobile phase, 30–100 V). Room-temperature magnetic susceptibilities were measured using a digital measurement system MSB-MKI, calibrated using mercury tetrakis(isothiocyanato)cobaltate(II) Hg[Co(NCS)₄] as a susceptibility standard. Variable-temperature magnetic data were obtained with a Quantum Design MPMS

SQUID susceptometer. Sample was a 3 mm diameter pellet moulded from ground crystalline sample. Electronic spectra were recorded on a Cary 230 spectrometer. Conductivities of 10⁻³ M solutions in DMF were measured on a Crison microCM 2200 conductivity meter.

2.3. Preparation of the Schiff base ligands

All the Schiff bases used in this study were prepared by condensation of the appropriate diamine with 3-methoxy-2-hydroxybenzaldehyde. H₂L¹–H₂L⁵ have been already reported and characterised by standard techniques [20,29,30]. H₂L⁶ was prepared by the method outlined below and satisfactorily characterised by elemental analysis, ¹H- and ¹³C NMR and IR spectroscopy, and ESI mass spectrometry.

2.3.1. H₂L⁶

To a methanolic solution (100 mL) of 1.00 g (6.57 mmol) of 3-methoxy-2-hydroxybenzaldehyde (1.00 g, 6.57 mmol) was added 1,4-diaminobutane (0.33 mL, 3.29 mmol). The mixture was refluxed for 3 h in a round bottom flask fitted with a Dean-Stark trap to remove the water produced during the reaction. After, the solution was concentrated to yield a yellow solid that was collected by filtration, washed with diethyl ether and dried in vacuo. Yields were almost quantitative. M.p. 143 °C. *Anal. Calc.* for C₂₀H₂₄N₂O₄ (356.4): C, 67.4; H, 6.8; N, 7.9. *Found:* C, 67.3; H, 6.8; N, 7.8%. MS ESI (*m/z*): 357. IR (KBr, cm⁻¹): ν(O–H) 3099 (m), ν(C=N) 1629 (vs), ν(C–O) 1245 (s). ¹H NMR (DMSO-d₆, ppm): δ 1.73 (q:quintuplet, 4H), 3.65 (t, 4H), 3.77 (s, 6H), 6.77 (t, 2H), 6.99 (d, 2H), 7.01 (d, 2H), 8.53 (s, 2H), 13.90 (br). ¹³C NMR (DMSO-d₆, ppm): δ 27.9 (–CH₂–), 55.7 (=N–CH₂–), 57.0 (–OCH₃), 114.6–123.2 (Car), 148.1 (C–OH), 152.4 (C–OCH₃), 165.9 (C=N).

2.4. Complex preparation

All the manganese(III) Schiff base complexes were prepared by stirring a methanol solution (50 mL) of the corresponding ligand and adding subsequently a methanol solution (30 mL) of Mn(NO₃)₂·4H₂O at room temperature. The initial light colour of the solutions rapidly changed to brown. After 3 h of stirring at room temperature slow evaporation of solvent lead to deposition of brown compounds. The products were collected by filtration, washed with diethyl ether (2 × 20 mL) and then dried in vacuo. Yields of the complexes vary, but are typically of the order of 70%.

2.4.1. [MnL¹(H₂O)₂].NO₃.CH₃OH, (1)

H₂L¹ (0.33 g, 1.00 mmol); Mn(NO₃)₂·4H₂O (0.26 g, 1.00 mmol); yield: 0.36 g (70%). *Anal. Calc.* for C₁₉H₂₆MnN₃O₁₀ (511.4): C, 44.6; H, 5.1; N, 8.2. *Found:* C, 44.5; H, 4.9; N, 8.3%. MS ESI (*m/z*): 381 [MnL¹]⁺, 824 [Mn₂L¹₂(NO₃)₂]⁺. IR (KBr, cm⁻¹): ν(O–H) 3420 (m), ν(C=N) 1619 (vs), ν(C–O) 1257 (s), ν(NO₃) 1384 (vs), 830 (m), 738 (s). ¹H NMR (DMSO-d₆, ppm): δ –30.52 (H4), –21.50 (H5). μ = 5.1 BM. A_M = 81 μS.

2.4.2. [MnL²(H₂O)₂].NO₃.CH₃OH, (2)

H₂L² (0.20 g, 0.58 mmol); Mn(NO₃)₂·4H₂O (0.15 g, 0.58 mmol); yield: 0.23 g (75%). *Anal. Calc.* for C₂₀H₂₈MnN₃O₁₀ (525.4): C, 45.7; H, 5.4; N, 8.0. *Found:* C, 45.4; H, 5.1; N, 8.0%. MS ESI (*m/z*): 395 [MnL²]⁺, 852 [Mn₂L²₂(NO₃)₂]⁺. IR (KBr, cm⁻¹): ν(O–H) 3415 (m), ν(C=N) 1619 (vs), ν(C–O) 1254 (s), ν(NO₃) 1384 (vs), 859 (m), 735 (s). ¹H NMR (DMSO-d₆, ppm): δ –27.77 (H4), –17.50, –18.95 (H5). μ = 5.0 BM. A_M = 72 μS.

2.4.3. [MnL³(H₂O)₂].NO₃.H₂O, (3)

H₂L³ (0.20 g, 0.56 mmol); Mn(NO₃)₂·4H₂O (0.14 g, 0.56 mmol); yield: 0.19 g (65%). *Anal. Calc.* for C₂₀H₂₈MnN₃O₁₀ (525.4): C,

45.7; H, 5.4; N, 8.0. Found: C, 45.8; H, 5.2; N, 8.2%. MS ESI (*m/z*): 409 [MnL³]⁺, 880 [Mn₂L₂(NO₃)⁺. IR (KBr, cm⁻¹): ν(O–H) 3415 (m), ν(C=N) 1608 (vs), ν(C–O) 1257 (s), ν(NO₃) 1384 (vs), 860 (m), 737 (s). ¹H NMR (DMSO-d₆, ppm): δ –27.94 (H4), –17.40, –18.80 (H5). μ = 5.0 BM. A_M = 71 μS.

2.4.4. [MnL⁴(H₂O)₂].NO₃.2H₂O (4)

H₂L⁴ (0.25 g, 0.73 mmol); Mn(NO₃)₂.4H₂O (0.18 g, 0.73 mmol); yield: 0.29 g (75%). Anal. Calc. for C₁₉H₂₈MnN₃O₁₁ (529.4): C, 43.1; H, 5.3; N, 7.9. Found: C, 42.9; H, 5.0; N, 7.9%. MS ESI (*m/z*): 395 [MnL⁴]⁺, 852 [Mn₂L₂(NO₃)⁺. IR (KBr, cm⁻¹): ν(O–H) 3425 (m), ν(C=N) 1613 (vs), ν(C–O) 1253 (s), ν(NO₃) 1384 (vs), 860 (m), 735 (s). ¹H NMR (DMSO-d₆, ppm): δ –20.97 (H4), –16.28 (H5). μ = 4.8 BM. A_M = 72 μS.

2.4.5. [MnL⁵(H₂O)₂].NO₃.3H₂O (5)

H₂L⁵ (0.25 g, 0.68 mmol); Mn(NO₃)₂.4H₂O (0.18 g, 0.68 mmol); yield: 0.29 g (79%). Anal. Calc. for C₂₁H₃₂MnN₃O₁₁ (557.4): C, 45.2; H, 5.8; N, 7.5. Found: C, 45.3; H, 5.7; N, 7.5%. MS ESI (*m/z*): 423 [MnL⁵]⁺, 898 [Mn₂L₂(NO₃)⁺. IR (KBr, cm⁻¹): ν(O–H) 3427 (m), ν(C=N) 1609 (vs), ν(C–O) 1254 (s), ν(NO₃) 1384 (vs), 850 (m), 739 (s). ¹H NMR (DMSO-d₆, ppm): δ –21.97 (H4), –18.00 (H5). μ = 5.3 BM. A_M = 68 μS.

2.4.6. [MnL⁶(H₂O)₂].NO₃.3H₂O (6)

H₂L⁶ (0.20 g, 0.56 mmol); Mn(NO₃)₂.4H₂O (0.14 g, 0.56 mmol); yield: 0.28 g (90%). Anal. Calc. for C₂₀H₃₂MnN₃O₁₂ (561.4): C, 42.8; H, 5.7; N, 7.5. Found: C, 42.4; H, 5.3; N, 7.4%. MS ESI (*m/z*): 409 [MnL⁶]⁺, 880 [Mn₂L₂(NO₃)⁺. IR (KBr, cm⁻¹): ν(O–H) 3438 (m), ν(C=N) 1612 (vs), ν(C–O) 1254 (s), ν(NO₃) 1384 (vs), 868 (m), 742 (s). ¹H NMR (DMSO-d₆, ppm): δ –26.23 (H4), –20.56 (H5). μ = 5.3 BM. A_M = 69 μS.

2.5. Crystallographic data collection and refinement of the structures

Single crystals of the complexes **1**, **2** and **5**, suitable for X-ray diffraction studies, were obtained by slow evaporation of the methanolic solution at room temperature.

Detailed crystal data collection and refinement for the complexes are summarised in Table 1. Intensity data were collected on a Bruker-Smart CCD-1000 diffractometer employing graphite-monochromated MoK α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å) for **2** at room temperature, and for **5** at 180 K. Data for **1** were collected at 180 K on a Stoe Imaging Plate Diffractometer System (IPDS) using a graphite monochromated MoK α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å) and equipped with an Oxford Cryosystems cooler device. The structures were solved by direct methods [31] and finally refined by full-matrix least-squares base on F^2 . An empirical absorption correction was applied using S_{ADABS} [32]. All non-hydrogen atoms were included in the model at geometrically calculated positions.

3. Results and discussion

The manganese(III) complexes **1–6** were prepared as detailed in the Section 2. They appear to be stable in the solid state and in solution, and they are moderately soluble in common organic solvents and soluble in polar aprotic coordinating solvents such as DMF and DMSO. Elemental analysis establishes their general formulae as [MnL(H₂O)₂].NO₃.*x*Solv (Solv = H₂O or CH₃OH). These formulations are in agreement with molar conductivity measurements in 10⁻³ M DMF solutions, which are in the range 68–81 μS cm⁻¹, indicating behaviour attributable to 1:1 electrolytes [33]. Furthermore, other spectroscopic techniques support such formula and give insights into both solid and solution structure of the complexes.

Table 1
Crystal data and structure refinement for **1**, **2** and **5**.

Complex	1	2	5
Empirical formula	C ₁₉ H ₂₈ MnN ₃ O ₁₀	C ₂₀ H ₃₂ MnN ₃ O ₁₀	C ₂₁ H ₃₂ MnN ₃ O ₁₁
Formula weight	511.37	525.39	557.44
T (K)	180(2)	293(2)	100(2)
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	orthorhombic	triclinic	monoclinic
Space group	Pbca	P1	I2/a
<i>a</i> (Å)	12.9621(11)	9.089(2)	25.7414(14)
<i>b</i> (Å)	14.2447(11)	12.048(3)	7.5727(4)
<i>c</i> (Å)	23.9115(15)	12.761(3)	27.682(2)
α (°)	90.00	114.03(6)	90
β (°)	90.00	108.147(4)	115.236(2)
γ (°)	90.00	91.751(4)	90
<i>V</i> (Å ³)	4415.0(6)	1192.6(5)	4881.0 (5)
<i>Z</i>	8	2	8
<i>D</i> _{calc} (g cm ⁻³)	1.539	1.463	1.517
μ (mm ⁻¹)	0.659	0.612	0.606
<i>F</i> (000)	2128	548	2336
$\theta_{min,max}$ (°)	2.32/26.03	1.87/26.44	1.63/25.68
Total data	33 158	13 613	81 746
Unique data	4312	4866	4631
<i>R</i> _{int}	0.0456	0.0238	0.0984
Restraints/parameters	6/311	6/330	11/371
Goodness-of-fit (GOF)	1.025	1.099	1.071
Final <i>R</i> indices [<i>i</i> > 2 σ (<i>i</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0319 <i>wR</i> ₂ = 0.0791	<i>R</i> ₁ = 0.0499 <i>wR</i> ₂ = 0.1503	<i>R</i> ₁ = 0.0433 <i>wR</i> ₂ = 0.0804
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0418 <i>wR</i> ₂ = 0.0840	<i>R</i> ₁ = 0.0600 <i>wR</i> ₂ = 0.1595	<i>R</i> ₁ = 0.0730 <i>wR</i> ₂ = 0.0884

All the complexes show similar IR spectra, exhibiting a strong band between 1619–1608 cm⁻¹ characteristic of the ν(C=N) stretching mode, which is shifted 8–21 cm⁻¹ lower with respect to the free Schiff base ligand, indicating the coordination to the manganese through the nitrogen atoms of the imine group. The band attributed to the ν(C–O) mode is shifted 4–10 cm⁻¹ to higher frequencies with respect to the free ligand. These data suggest the coordination of the Schiff bases through the inner phenol oxygens and the imine nitrogen atoms. Strong bands centred at ca. 3400 cm⁻¹ can be assigned to a combination of the ν(O–H) modes of coordinated and lattice water/methanol, now present in the complexes. The appearance of a new strong and sharp band at 1384 cm⁻¹, together with bands at ca. 740 and 850 cm⁻¹ are characteristic of the presence of the non-coordinated nitrate counterion (see Supplementary data, Fig. S1) [34].

ESI mass spectra registered in methanol show peaks corresponding to the fragment [MnL]⁺ for all the complexes, indicating the coordination of the Schiff base ligand to the metal centre. Other minor signals could be assigned to [Mn₂L₂(NO₃)]⁺ units, which could be attributed to the presence of dimeric species (see Section 2 and also Supplementary data, Fig. S2).

3.1. ¹H NMR studies of the complexes

Paramagnetic ¹H NMR studies of the complexes were registered using DMSO-d₆ as solvent, and the data serve to substantiate the formation of the manganese(III) complexes. The data interpretation was based on previous findings for manganese(III) complexes with related Schiff base ligands made by Pecoraro and co-workers [35] and on our own results [18,19]. The data are collected in the Section 2 and Fig. S3 of Supplementary data shows one of these spectra. The spectra contain between two and three upfield proton resonances, outside the diamagnetic region ($\delta = 0–14$ ppm), due to the isotropically shifting of the ligand protons for high-spin manganese(III) complexes in an octahedral field. The signals must arise from the H4 and H5 protons of the aromatic phenoxy rings. The

signals between -20.97 and -30.52 ppm arise from the H4 protons, while the resonances from -16.28 to -21.50 ppm arise from H5 protons. The signal corresponding to the H5 protons appears splitted in two in complexes including H₂L² and H₂L³ Schiff bases; this fact can be attributed to the asymmetric nature of the Schiff base ligand of these complexes.

3.2. Electronic spectroscopic

The electronic spectroscopic data recorded are very similar for all compounds **1–6**, indicating that the Mn^{III} complexes are behaving as high-spin octahedral d⁴ systems, suffering a Jahn–Teller distortion which affects the spectra and complicates its interpretation. A broad shoulder at about 520–600 nm ($\epsilon = 120$ –500 M⁻¹ cm⁻¹) is attributable to a d–d transition, while it is reasonable to assign the broad band obtained at 480–490 nm ($\epsilon = 2600$ –3300 M⁻¹ cm⁻¹) to the phenolate \rightarrow Mn(III) charge-transfer.

The peak, appearing around 300 nm ($\epsilon = 21000$ –23000 M⁻¹ cm⁻¹), can be assigned to intraligand π – π^* . The energy and intensity of the LMCT and d–d transitions are in agreement with those reported for related Mn^{III} complexes [36–38].

3.3. Crystallographic studies

The structures of the complexes **1**, **2** and **5** have been crystallographically solved. Main crystallographic data for these complexes are summarised in Table 1, and bond lengths and angles are listed in Table 2.

In all cases the geometry around the manganese ion can be described as distorted octahedral. An ORTEP view of **5** with the atomic numbering scheme is shown in Fig. 1.

The coordination sphere around each manganese centre for **1**, **2** and **5** comprises the planar Schiff base ligand, tightly bound to the metal ion through the inner N₂O₂ compartment by the N_{imine} and O_{phenol} atoms (Mn–N_{imine} bond lengths of 1.97–2.03 Å and Mn–O_{phenol} of 1.87–1.90 Å, which are typical of such complexes and corroborate the bisdeprotonation of the ligands [19,20]), occupying the equatorial positions and giving rise to two six-membered chelate rings (which are nearly planar) and an additional five- or six-membered chelate ring (depending of the diamine R). The axial positions of the octahedron are occupied by capping water molecules in all cases. The Jahn–Teller elongation expected for d⁴ high-spin manganese(III) appears outstanding in the axis orthogonal to the plane of the Schiff base ligand, with distances ranging from 2.20 to 2.32 Å, considerably longer than the equatorial Mn–O bond lengths quoted earlier. The deviation from an ideal octahedral geometry is also revealed by the range of angles observed

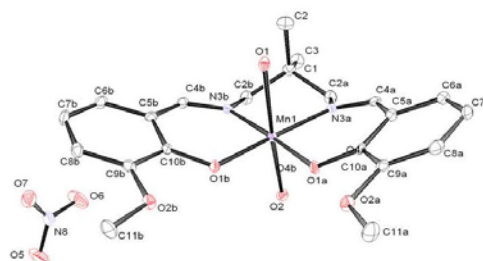


Fig. 1. An ORTEP view of the environment around the manganese centre for **5**, including the atomic numbering scheme. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Hydrogen atoms and aqua uncoordinated are omitted for clarity. This structure shows a boat-shaped conformation.

around the metal centre (from 81.92° to 94.38°), as well as by the interaxial angle OW–Mn–OW of 170.10–178.70°.

The differences between **1**, **2** and **5** arise from the superstructure of the complexes. All of them show associations via a combination of π -aryl offset interactions (3.71–3.89 Å) [39–40] and hydrogen bonds between capping water molecules and both phenoxy and methoxy oxygen atoms of the neighbouring Schiff base ligand. These hydrogen bonds are charge-assisted, that is, the hydrogen bond donor and/or acceptor carry positive and negative ionic charges, respectively, and hence they are rather strong and short [41]. As result of these supramolecular interactions, the Mn···Mn distances of about 4.7–5.1 Å are short for monomeric compounds, yielding [MnL(Solv)₂]₂²⁺ dimers for **1** and **2** (being L Schiff base and Solv the water/solvent molecules), and [MnL(Solv)₂]_nⁿ⁺ polymers in **5**. The positions of the nitrate counterions and the uncoordinated methanol and water molecules are the determining factors to induce the resulting different crystal packing of these complexes:

- (i) The [MnL(Solv)₂]₂²⁺ μ -aquo dimers in **1** and **2** are electrostatically stabilised by nitrate counterions (Fig. 2). These anions are acting as hydrogen-bonding acceptors with coordinated water or methanol, interconnecting the μ -aquo dimers and enriching the final supramolecular structure.
 - (a) In **2** the external apical water molecules of the dimers form two hydrogen bonds with two oxygen atoms of the nitrate group; one of them is also bound to a methanol molecule. Thus, there are two nitrate groups and two methanol molecules between μ -aquo dimers, generating a 1D chain (Fig. 3).
 - (b) In the case of **1** an apical water molecule establishes two hydrogen bonds: to O8 of the nitrate group and to O10 of the methanol; the nitrate ion also establishes a hydrogen bond through the O9 to a different methanol molecule, which is bound to another apical water molecule of a neighbouring dimer. This supramolecular interaction originates a 2D net (Fig. 4).
- (ii) The polymeric structure of **5** grows in one dimension, through hydrogen bonding between capping water molecules and both phenoxy and methoxy oxygen atoms of the neighbouring Schiff base ligand. In this case, nitrate groups and solvent water molecules are connecting through hydrogen bonds but they do not establish any of these interactions to the Mn–Schiff base moiety. This result in a 1D Mn–Schiff base chain, parallel to a channel made up of the nitrate counterions and the water molecules (Fig. 5). The disposition of the Schiff base ligand is not planar, and the two phenyl rings are located on the same side of the N₂O₂ coordination site

Table 2
Selected bond lengths (Å) and angles (°) for the complexes **1**, **2** and **5**.

Complex	1	2	5
Mn–O _p	1.8718(12)	1.8774(18)	1.9026(16)
Mn–N _i	1.8725(12)	1.8820(18)	1.9051(16)
Mn–O _{ax}	1.9780(14)	1.978(2)	2.032(2)
	1.9783(14)	1.972(2)	2.029(2)
	2.2405(12)	2.257(2)	2.2040(18)
	2.3257(13)	2.263(2)	2.2063(19)
O _p –Mn–O _p	93.14(5)	94.38(8)	87.34(7)
O _p –Mn–N _i	91.63(5)	91.98(9)	89.63(7)
	92.06(6)	81.92(11)	89.29(7)
	174.38(6)	173.77(9)	176.63(8)
	175.18	173.64(9)	176.96(8)
N–Mn–N	83.16(6)	88.88(9)	93.74(8)
O _p –Mn–O _{ax}	170.10(5)	178.70(10)	169.63(7)
Mn···Mn	4.736	4.876	5.082

O_p = O_{phenolate}; N_i = N_{imine}; O_{ax} = O_{axial}.

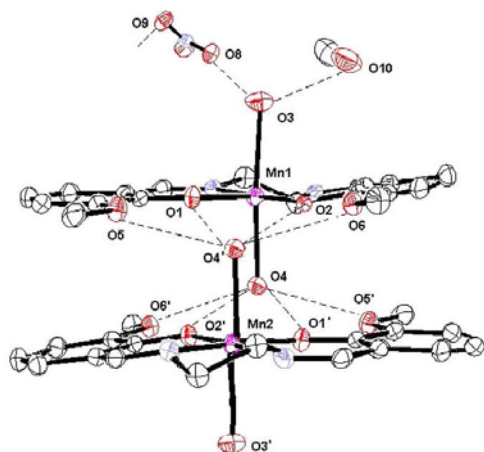
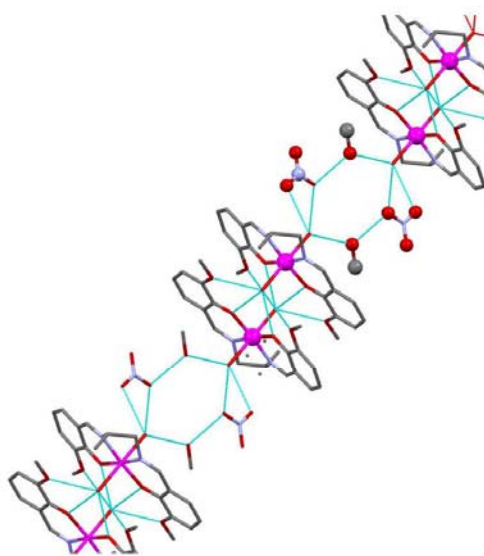


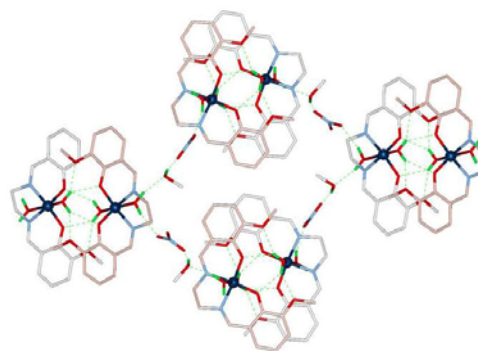
Fig. 2. Molecular structure of 1.

Fig. 3. View along the *c* axis of 2, showing two nitrate groups and two methanol molecules between μ -aquo dimers, generating a 1D chain.

plane. The deviation from the Mn–N₂O₂ mean plane in such a way gives rise to a boat-shaped conformation, already observed in literature for similar cases [25].

3.4. Magnetic studies

Values for the $\chi_M T$ product of compound 1–6 at room temperature are very close to the spin-only value of 3 cm³ mol⁻¹ K expected for high-spin magnetically diluted d⁴ manganese(III) ion.

Fig. 4. Stick diagram for 1 showing the hydrogen bonding between adjacent [MnL(H₂O)₂]²⁺ dimeric units through nitrate anions and methanol solvent molecules.

Magnetic studies at variable temperature have been done for 1 (between 150 and 2 K) in a 0.8 T applied magnetic field. The data obtained for complex 1 are collected in Table S1 of Supplementary data. Fig. 6 shows the thermal dependence of the $\chi_M T$ product per Mn₂ unit. The Curie–Weiss law is obeyed in the 15–150 K temperature range. At 150 K the $\chi_M T$ product is equal to 5.91 cm³ mol⁻¹ K, which is close to the room temperature value. As the temperature is lowered, the $\chi_M T$ is almost constant from 150 to 45 K, it decreases smoothly down to 14 K (2.54) and then more steeply, reaching a value of 0.55 cm³ mol⁻¹ K at 2 K. This behaviour is consistent with weak antiferromagnetic interactions and/or zero field splitting effects originating from the Mn(III) ion.

According to the X-ray structure of 1, which consists of μ -aquo dimers (Fig. 2), the magnetic data were analysed by using a Hamiltonian that takes into account an isotropic coupling between Mn(1)–Mn(2) centres through the hydrogen bonds [42]. The estimation of the coupling constant was performed using the Hamiltonian $H = -J S_{Mn1} S_{Mn2} + D_{Mn}(S_{Mn1}^2 + S_{Mn2}^2)$, which includes the axial single-ion local anisotropy of the Mn(III) ions, according to the solved crystal structure. This model does not take into account any intermolecular interactions, since they are expected to be weaker than J because of significantly greater distances involved.

The best fit of the experimental susceptibility data with the above Hamiltonian led to the following parameters: $J = -0.46$ cm⁻¹, $D = 2.48$, and the mean Landé factor $g = 2.016$. The J value, taking into account the magnetic exchange interaction through the pair of complementary hydrogen bonds, as well as the D value, are similar to those observed in other Mn(III)–Schiff base μ -aquo dimers with different counterions [29,42].

The solved crystal structures of 2 and 5 show a bridging scheme between the manganese(III) ions similar to 1, through hydrogen bonding between capping water molecules and both phenoxy and methoxy oxygen atoms of the neighbouring Schiff base ligand. Previous magnetic studies on related compounds between 300 and 5 K also indicated little or no antiferromagnetic interaction between the metal centres [29,43,44]. The room temperature magnetic moments observed in this study do not give cause to suppose that any different magnetic behaviour should occur.

3.5. Anion control of the self-assembly

We have early published the behaviour of the chloride and perchlorate counterions as multiple hydrogen-bond acceptors for similar manganese(III)–Schiff base complexes. Thus, each chloride ion

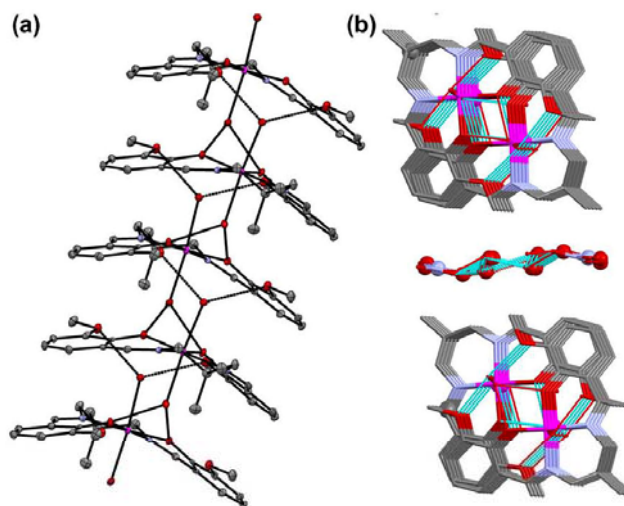


Fig. 5. (a) View along the *c* axis of the 1D chain of Mn(III) complexes for **5**; hydrogen atoms and uncoordinated nitrates and solvent water molecules are omitted for clarity; (b) packing view of **5** showing the 1D chains placing nitrates and solvent water molecules in channels.

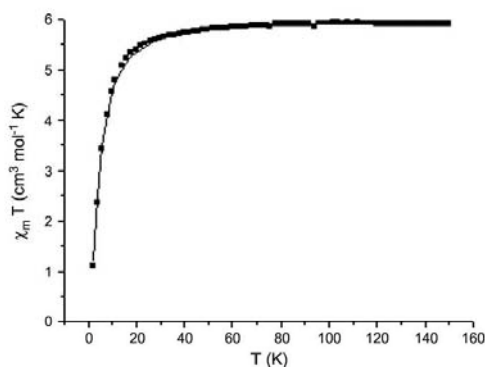


Fig. 6. Plot of $\chi_M T$ vs. temperature for **1** per Mn₂ unit.

could be involved in four O–H...Cl bonds, connecting three neighbouring cationic complexes and assembling them to constitute a 2D network [19]. The dimensionality of the supramolecular arrangement is reduced by the assembly through perchlorate counterions because each anion is able to form only two hydrogen bonds, directing preference to one direction and forming 1D chain [20].

The lower dimensionality can be interpreted in terms of the lower symmetry of the perchlorate (tetrahedral) than that of the chloride (spherical), involving a higher directionality of the network. This reasoning also justifies the behaviour of the nitrate groups in the present work. The lower symmetry of the trigonal planar nitrate anion also preferably induces 1D arrangement. This is the case of all the structures reported in this work but **1**, where the 2D network arises from the sum of the contacts due to the nitrate, methanol and water molecules.

4. Conclusions

This work again further emphasises the suitability of Schiff bases with inner and outer O–X (X = CH₃ in the present work) groups for establishing rich hydrogen-bonding networks. The results show that the nature of the counterion can control the architecture of final products in the self-assembly process by choosing more favourable noncovalent interactions in a cooperative manner. The dimensionality of the supramolecular array is affected by the nature of the anion which induces the assembly.

Acknowledgments

We thank Xunta de Galicia (09DPI004291PR and 10PXIB262132PR) for financial support.

Appendix A. Supplementary data

CCDC 785922, 785923 and 786041 contain the supplementary crystallographic data for **1**, **2** and **5**. These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223-336-033; or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk. Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.poly.2011.09.031.

References

- [1] J.M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, Wiley-VCH, Germany, 1995.
- [2] S. Leininger, B. Olenyuk, P.J. Stang, *Chem. Rev.* 100 (2000) 853.
- [3] J. van Esch, *Nature* 466 (2010) 193.
- [4] C.B. Aakeroy, N.R. Champness, C. Janiak, *CrystEngComm* 12 (2010) 22.
- [5] E.C. Constable, *Chem. Commun.* (1997) 1073.
- [6] G.F. Swiegers, T.J. Malefese, *Coord. Chem. Rev.* 225 (2002) 91.
- [7] M.R. Bermejo, A.M. Gonzalez-Noya, R. Pedrido, M.J. Romero, M. Vazquez, *Angew. Chem., Int. Ed.* 44 (2005) 4182.
- [8] M. Andruh, *Chem. Commun.* 47 (2011) 3025.

6. COMPLEJOS DE Mn(III) CON NO₃⁻

- [9] M.R. Bermejo, M. Fondo, A.M. Gonzalez, O.L. Hoyos, A. Sousa, C.A. McAuliffe, W. Hussain, R. Pritchard, V.M. Novotorsev, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1999) 2211.
- [10] R.L. Paul, Z.R. Bell, J.C. Jeffery, J.A. McCleverty, M.D. Ward, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 99 (2002) 4883.
- [11] L.P. Zhang, M. Du, W.J. Lu, T.C.W. Mak, *Inorg. Chem. Commun.* 8 (2005) 623.
- [12] B. Notash, N. Safari, H.R. Khavasi, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 11415.
- [13] T. Ghosh, S. Das, S. Pal, *Polyhedron* 29 (2010) 3074.
- [14] M. Maneiro, W.F. Ruettinger, E. Bourles, G.L. McLendon, G.C. Dismukes, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 100 (2003) 3707.
- [15] J. McEvoy, G. Brudvig, *Chem. Rev.* 106 (2006) 4455.
- [16] M. Vázquez, A. Taglietti, D. Gatteschi, L. Sorace, C. Sangregorio, A.M. Gonzalez, M. Maneiro, R.M. Pedrido, M.R. Bermejo, *Chem. Commun.* (2003) 1840.
- [17] R. Pedrido, M. Lopez, L. Sorace, A. Gonzalez-Noya, M. Cwiklinska, V. Suarez-Gomez, *Chem. Commun.* 46 (2010) 4797.
- [18] M.R. Bermejo, M.I. Fernandez, A.M. Gonzalez-Noya, M. Maneiro, R. Pedrido, M.J. Rodriguez, J.C. Garcia-Monteagudo, B. Donnadieu, *J. Inorg. Biochem.* 100 (2006) 1470, and references therein.
- [19] M.R. Bermejo, M.I. Fernandez, A.M. Gonzalez-Noya, M. Maneiro, R. Pedrido, M.J. Rodriguez, M. Vázquez, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 2769, and references therein.
- [20] M.R. Bermejo, M.I. Fernandez, E. Gomez-Forneas, A. Gonzalez-Noya, M. Maneiro, R. Pedrido, M.J. Rodriguez, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 3789.
- [21] H. Shyu, H. Wei, Y. Wang, *Inorg. Chim. Acta* 290 (1999) 8.
- [22] G. Aromi, S. Bhaduri, P. Artus, K. Folting, G. Christou, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 805.
- [23] G. Morgan, K. Murnaghan, H. Muller-Bunz, V. McKee, C. Harding, *Angew. Chem., Int. Ed.* 45 (2006) 7192.
- [24] G. Fernandez, M. Corbella, G. Aullon, M. Maestro, J. Mahia, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 1285.
- [25] J.P. Costes, F. Dahan, B. Donnadieu, M.I. Fernandez-Garcia, M.J. Rodriguez-Douton, *Dalton Trans.* (2003) 3776.
- [26] V. Amendola, M. Boiocchi, B. Colasson, L. Fabbrizzi, M. Rodriguez-Douton, F. Ugozzoli, *Angew. Chem., Int. Ed.* 45 (2006) 6920.
- [27] P.A. Gale, S.E. Garcia-Garrido, J. Garric, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 151.
- [28] J.P. Costes, B. Donnadieu, R. Gheorghe, G. Novitchi, J.P. Tuchagues, L. Vendier, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2008) 5235.
- [29] M. Maneiro, M.R. Bermejo, A. Sousa, M. Fondo, A.M. Gonzalez, A. Sousa-Pedrares, C.A. McAuliffe, *Polyhedron* 19 (2000) 47.
- [30] M. Maneiro, M.R. Bermejo, M.I. Fernandez, E. Gomez-Forneas, A.M. Gonzalez-Noya, A.M. Tyryshkin, *New J. Chem.* 27 (2003) 727.
- [31] G.M. Sheldrick, in: *SHELX-97 (SHELXS 97 and SHELXL 97)*, Programs for Crystal Structure Analyses, University of Göttingen, Germany, 1998.
- [32] G.M. Sheldrick, in: *SADABS*, Program for Scaling and Correction of Area Detector Data, University of Göttingen, Germany, 1996.
- [33] W.J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* 7 (1971) 81.
- [34] D. Kong, Y. Xie, *Inorg. Chim. Acta* 338 (2002) 142.
- [35] J.A. Bonadies, M.L. Maroney, V.L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 2044.
- [36] V. Daier, D. Moreno, C. Duhayon, J. Tuchagues, S. Signorella, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2010) 965.
- [37] M.-N. Collomb, C. Mantel, S. Romain, C. Duboc, J.-C. Leprêtre, J. Pécaut, A. Deronzier, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 3179.
- [38] D. Pursche, M.V. Triller, C. Slinn, N. Redding, A. Rompel, B. Krebs, *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004) 1695.
- [39] C. Bouchameni, C. Beghidja, A. Beghidja, P. Rabu, R. Welter, *Polyhedron* 30 (2011) 1774.
- [40] E.C. Constable, C.E. Housecroft, P. Kopecky, E. Schonhofer, J.A. Zampese, *CrystEngComm* 13 (2011) 2742.
- [41] H.A. Habib, *Polyhedron* 29 (2010) 2537.
- [42] P. Przychodzen, M. Rams, C. Guyard-Duhayon, B. Sieklucka, *Inorg. Chem. Commun.* 8 (2005) 350.
- [43] N. Matsumoto, Z.J. Zhang, H. Okawa, S. Kida, *Inorg. Chim. Acta* 160 (1989) 153.
- [44] H. Miyasaka, R. Clérac, T. Ishii, H.-C. Chang, S. Kitagawa, M. Yamashita, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 1528.



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Inorganic Biochemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jinorgbio

Influence of the geometry around the manganese ion on the peroxidase and catalase activities of Mn(III)–Schiff base complexes

M. Ángeles Vázquez-Fernández^a, Manuel R. Bermejo^b, M. Isabel Fernández-García^{a,*},
Gustavo González-Riopedre^a, M. Jesús Rodríguez-Doutón^a, Marcelino Maneiro^{a,*}

^a Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidade de Santiago de Compostela, Avda. Alfonso X O Sabio s/n, Lugo, Galicia E-27002, Spain

^b Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidade de Santiago de Compostela, Avda. das Ciencias s/n, Santiago de Compostela, Galicia E-15782, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 March 2011

Received in revised form 1 September 2011

Accepted 1 September 2011

Available online 10 September 2011

Keywords:

Manganese
Schiff bases
Peroxidase
Catalase

ABSTRACT

The peroxidase and catalase activities of eighteen manganese–Schiff base complexes have been studied. A correlation between the structure of the complexes and their catalytic activity is discussed on the basis of the variety of systems studied. Complexes **1–18** have the general formulae $[\text{MnL}^n(\text{D})_2(\text{X})(\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{OH})_m]$, where $\text{L}^n = \text{L}^1\text{–L}^{13}$; $\text{D} = \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_2\text{OH}$ or Cl ; $m = 0\text{–}2.5$ and $\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{ClO}_4^-, \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ or $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$. The dianionic tetradentate Schiff base ligands H_2L^n are the result of the condensation of different substituted (OMe-, OEt-, Br-, Cl-) hydroxybenzaldehyde with diverse diamines (1,2-diaminoethane for $\text{H}_2\text{L}^1\text{–H}_2\text{L}^2$; 1,2-diamino-2-methylethane for $\text{H}_2\text{L}^3\text{–H}_2\text{L}^4$; 1,2-diamino-2,2-dimethylethane for H_2L^5 ; 1,2-diphenylenediamine for $\text{H}_2\text{L}^6\text{–H}_2\text{L}^7$; 1,3-diaminopropane for $\text{H}_2\text{L}^8\text{–H}_2\text{L}^{11}$; 1,3-diamino-2,2-dimethylpropane for $\text{H}_2\text{L}^{12}\text{–H}_2\text{L}^{13}$). The new Mn(III) complexes $[\text{MnL}^1(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_{2.5}]$ (**2**), $[\text{MnL}^2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]$ (**4**), $[\text{MnL}^6(\text{H}_2\text{O})_2][\text{MnL}^6(\text{CH}_2\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_2(\text{CH}_2\text{OH})]$ (**8**), $[\text{MnL}^8(\text{H}_2\text{O})(\text{OAc})(\text{H}_2\text{O})]$ (**9**) and $[\text{MnL}^7(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)(\text{CH}_2\text{OH})_2]$ (**12**) were isolated and characterised by elemental analysis, magnetic susceptibility and conductivity measurements, redox studies, ESI spectrometry and UV, IR, paramagnetic ¹H NMR, and EPR spectroscopies. X-ray crystallographic studies of these complexes and of the ligand H_2L^5 are also reported. The crystal structures of the rest of the complexes have been previously published and herein we have only revised their study by those techniques still not reported (EPR and ¹H NMR for some of these compounds) and which help to establish their structures in solution. Complexes **1–12** behave as more efficient mimics of peroxidase or catalase in contrast with **13–18**. The analysis between the catalytic activity and the structure of the compounds emphasises the significance of the existence of a vacant or a labile position in the coordination sphere of the catalyst.

© 2011 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Antioxidative enzymes like peroxidases and catalases protect organisms against oxidative damage by removing the appreciable levels of hydrogen peroxide, a by-product of respiration [1]. Catalases are able to disproportionate H₂O₂ into water and dioxygen; peroxidases catalyse oxidation of a broad range of substrates by hydrogen peroxide [2]. The peroxidase activity may be successfully used for different industrial processes since peroxidases are capable of degrading a broad range of chemical structures as lignin or different recalcitrant pollutants as polycyclic aromatic hydrocarbons [3,4]. Interestingly, many of these processes can be catalysed by either the biological enzyme or by synthetic catalysts. Therefore, the synthesis and study of new biomimetic catalysts

is an active field of research [5]. Synthetic manganese peroxidases have been applied in the laundry detergent industry [6] or may be used for biopulping and biobleaching in the paper industry [7].

Manganese complexes involving tetradentate ONNO Schiff bases are one of the most versatile and interesting synthetic systems that can act as artificial mimics of peroxidases and catalases [8,9]. These systems are able to modify their basic character or steric properties as a function of the substituents on the aromatic rings. The energetics involved in the azometine group formation and its stability versus primary amines would explain why Nature is likely to choose these organic residues, instead of other more unfavourable systems [10–12]. Besides, the high stabilisation of the manganese–Schiff base complexes by the strong chelate effect makes it possible to operate in industrial processes as economic catalysts under a broad range of conditions (pH, high temperature, concentration).

We have previously reported a number of these synthetic complexes capable of mimicking peroxidases [13,14] in contrast to other non-active models [15]. A comparison of the activity of structurally characterised complexes can help delineate the functional roles of the bridging ligands and structural motifs that play a key role in the peroxidase activity.

* Corresponding authors. Tel.: +34 982824106; fax: +34 982285872.

E-mail address: marcelino.maneiro@usc.es (M. Maneiro).

Herein we report the study as peroxidase and catalase mimics of eighteen complexes using Schiff bases with different spacers between the imine groups or different substituents on the phenyl rings, and also stabilised by different anions (nitrate, chloride, perchlorate, acetate and other carboxylates). The incorporation of these different anions enhances the solubility of these systems in polar solvents and it enables its possible industrial application. The different motifs of the Schiff bases are depicted in Scheme 1. The list of anions is collected in Table 1. Complexes **2**, **4**, **8**, **9** and **12** are new compounds and they have been fully characterised by all techniques. The study of the previously reported complexes **1**, **3**, **5–7**, **10–11** and **13–18** [13–21] includes those techniques not always found in literature (EPR and ¹H NMR spectroscopies), with the aim of a suitable characterisation in solution for all complexes, in order to assess the influence of the structure in the catalytic activity of these compounds.

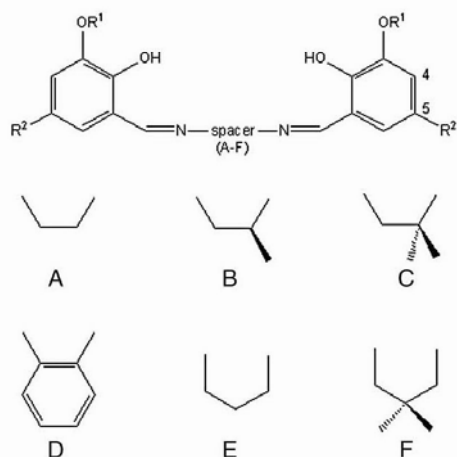
2. Experimental

2.1. Chemicals

All the starting materials (Aldrich) and solvents (Probus) used for the synthesis were of commercially available reagent grade and were used without further purification.

2.2. Physical measurements

Elemental analyses were performed on a Carlo Erba Model 1108 CHNS-O elemental analyzer. The IR spectra were recorded as KBr pellets on a Bio-Rad FTS 135 spectrophotometer in the range of 4000–400 cm⁻¹. ¹H and ¹³C NMR spectra were recorded on a Bruker AC-300 spectrometer using DMSO-d₆ (296 K) as solvent and SiMe₄ as an internal reference. The electro-spray mass spectra of the compounds were obtained on a Hewlett-Packard model LC-MSD 1100 instrument (positive ion mode, 98:2 CH₃OH-HCOOH as mobile phase, 30 to 100 V). Room-temperature magnetic susceptibilities were measured using a digital measurement system MSB-MK1, calibrated using mercury tetrakis(isothiocyanato) cobalt(II) Hg[Co(NCS)₄] as a susceptibility standard. Electronic spectra were recorded on a Cary 230 spectrometer. Conductivities of 10⁻³ M solutions in DMF were measured on a Crison microCM 2200 conductivitymeter. EPR measurements were carried out



Scheme 1. Structures for the spacers A–F placed in the main skeleton structure of the Schiff bases H₂L¹–H₂L¹⁸.

Table 1

Complexes **1–18** classified by the spacer between the imine groups and the substituents on the phenyl rings (R¹ and R²) of the Schiff bases employed (see Scheme 1 for the main skeleton structures for ligands and the spacer structures); axial and equatorial crystal distances around the manganese ion for each complex, indicating the CCDC for the crystal structure.

Spacer	Schiff base R ¹ ,R ² (H ₂ L ⁿ) ^a	Complex	Crystal distances		CCDC no. ^b
			Mn–O _{ax}	Mn–O _{eq}	
A	OMe (H ₂ L ¹)	1 [MnL ¹ (H ₂ O) ₂](NO ₃)(CH ₃ OH)	2.326	1.872	785922
	OMe (H ₂ L ¹)	2 [MnL ¹ (H ₂ O)Cl](H ₂ O) _{2.5}	2.318	1.878	This work
	OMe (H ₂ L ¹)	3 [MnL ¹ (H ₂ O) ₂](ClO ₄)	2.314	1.865	636347
B	OEt (H ₂ L ²)	4 [MnL ² (H ₂ O) ₂](NO ₃)(H ₂ O)	2.373	1.862	This work
	OMe (H ₂ L ²)	5 [MnL ² (H ₂ O) ₂](NO ₃)(CH ₃ OH)	2.263	1.880	785923
C	OEt (H ₂ L ³)	6 [MnL ³ (H ₂ O) ₂](NO ₃)(CH ₃ OH)	2.271	1.870	786037
	OMe (H ₂ L ³)	7 [MnL ³ (H ₂ O) ₂](ClO ₄)	2.36	1.851	636348
D	OMe (H ₂ L ⁴)	8A [MnL ⁴ (H ₂ O) ₂](NO ₃)(CH ₃ OH)	2.246	1.871	This work
	OMe (H ₂ L ⁴)	8B [MnL ⁴ (CH ₃ OH)(H ₂ O)](NO ₃)	2.258	1.879	This work
	OMe (H ₂ L ⁴)	9 [MnL ⁴ (H ₂ O)(OAc)](H ₂ O)	2.282	1.893	This work
	OMe (H ₂ L ⁴)	10A [MnL ⁴ (H ₂ O)(O ₂ C ₂ H ₅)]	2.308	1.869	291521
	OMe (H ₂ L ⁴)	10B [MnL ⁴ (H ₂ O)(O ₂ C ₂ H ₅)]	2.338	1.876	291521
E	OMe (H ₂ L ⁵)	11 [MnL ⁵ (H ₂ O)(O ₂ C ₂ H ₅)]	2.339	1.865	291522
	OEt (H ₂ L ⁵)	12 [MnL ⁵ (H ₂ O) ₂](NO ₃)(CH ₃ OH) ₂	2.25	1.872	This work
	OEt (H ₂ L ⁵)	13 [MnL ⁵ (H ₂ O) ₂](NO ₃)(CH ₃ OH)(H ₂ O)	2.243	1.889	786040
	OMe.Br (H ₂ L ⁵)	14 [MnL ⁵ (H ₂ O)(EtOH)](ClO ₄)	2.203	1.863	127776
	H.Cl (H ₂ L ⁵)	15 [MnL ⁵ (H ₂ O) ₂](ClO ₄)(H ₂ O)	2.22	1.88	Ref. [20]
	H.Br (H ₂ L ⁵)	16 [MnL ⁵ (H ₂ O) ₂](ClO ₄)(H ₂ O)	2.21	1.90	Ref. [17]
F	OMe (H ₂ L ⁶)	17 [MnL ⁶ (H ₂ O) ₂](NO ₃)(H ₂ O) ₂	2.206	1.904	786041
	OEt (H ₂ L ⁶)	18 [MnL ⁶ (H ₂ O) ₂](NO ₃)(H ₂ O) ₂	2.258	1.888	786042

^a Substituent on the phenyl ring of the Schiff base, R² is omitted when corresponds to H, which is the case of all the ligands except H₂L⁹–H₂L¹¹.

^b CCDC number in parentheses (reference number for complexes **15** and **16**).

on a Bruker ESP300E X-band spectrometer equipped with an ER4116 DM dual-mode cavity and an Oxford 900 continuous flow cryostat. Typical temperature for EPR measurements was 9 K, and other experimental conditions are shown in figure caption.

Electrochemical experiments (cyclic voltammetry, CV) were performed with a BAS 100B/W Electrochemical Workstation. The working electrode was a platinum microsphere and the counter electrode a platinum wire. An Ag/AgCl electrode was used as pseudo-reference and was calibrated vs. ferrocene as an internal standard. The measured potentials were referred to the Fc/Fc⁺ couple (425 mV vs. SCE). Measurements were made with ca. 10⁻³ M solutions of complexes in DMF using 0.1 M in tetraethylammonium perchlorate as a supporting electrolyte.

2.3. Preparation of the Schiff base ligands

All the thirteen Schiff bases used in this study were prepared by condensation of the appropriate diamine (1,2-diaminoethane, 1,2-diamino-2-methylethane, 1,2-diamino-2,2-dimethylethane, 1,2-diphenylenediamine, 1,3-diaminopropane, 1,3-diamino-2,2-dimethylpropane) with 3-methoxy-2-hydroxybenzaldehyde, 3-ethoxy-2-hydroxybenzaldehyde, 3-methoxy-5-bromo-2-hydroxybenzaldehyde, 5-chloro-2-hydroxybenzaldehyde or 5-bromo-2-hydroxybenzaldehyde. Schiff bases H₂L¹–H₂L¹³ have been already reported by us and characterised by elemental analysis, ¹H- and ¹³C NMR spectroscopy, ES mass spectroscopy and IR spectroscopy [13–21]. The crystal structure of H₂L⁶ is described in the present work after obtaining of crystals adequate for X-ray diffraction studies by slow evaporation of a methanol solution.

2.4. Complex preparation

The eighteen complexes used in this work have been obtained by different preparations in function of the starting salts and some of them have been already detailed in previous publications [14–21].

Herein we describe the synthesis of the new complexes not reported before (**2**, **4**, **8**, **9**, **12**).

2.4.1. [MnL¹(H₂O)Cl](H₂O)_{2.5} (**2**)

H₂L¹ (1 mmol, 0.30 g) was dissolved in methanol (40 mL) and MnCl₂·4H₂O (1 mmol, 0.20 g), dissolved in methanol was added to the initial yellow solution, which changed to green. After stirring for 10 min, NaOH (2 mmol, 0.08 g), dissolved in a small quantity of water, was added and the mixture turned black. The reaction mixture was refluxed for 2 h, and then concentrated *in vacuo* to half its volume. The complex was obtained as brown crystals, suitable for single-crystal X-ray diffraction studies, after slow concentration of the solution. These crystals were isolated by filtration, washed with diethyl ether and dried in air, yield: 0.29 g, 60%. Anal. Calc. for C₁₈H₂₅ClMnN₃O_{7.5} (479.79): C, 45.0; N, 5.8; H, 5.2. Found: C, 45.2; N, 5.6; H, 5.1%. MS ES (m/z): 381.2 (calc. 381.3) [MnL¹]⁺. IR (KBr, cm⁻¹): ν(O–H) 3416 (m (medium)), ν(C=N) 1624 (vs (very strong)), ν(C–O) 1251 (s (strong)), μ = 5.0 BM. ¹H NMR (300 MHz, [D₆]DMSO): δ = -25.51 (H4), -19.06 (H5) ppm. Conductivity (in DMF) Λ_M = 22 μS. E_{ox} = -0.585 V; E_{red} = -0.464 V; E_{1/2} = -0.525 V.

2.4.2. [MnL²(H₂O)₂](NO₃)(H₂O) (**4**)

50 mL of a methanol solution of H₂L² (0.25 g, 0.70 mmol) was added to 30 mL of a methanol solution of Mn(NO₃)₂·4H₂O (0.18 g, 0.70 mmol) at room temperature. The initial light colour of the solution rapidly changed to brown. After 3 h of stirring at room temperature slow evaporation of solvent leads to deposition of brown crystals, suitable for single-crystal X-ray diffraction studies. These crystals were collected by filtration, washed with diethyl ether (2 × 20 mL) and then dried in air, yield: 0.11 g, 30%. Anal. Calc. for C₂₀H₂₈MnN₃O₁₀ (525.4): C, 45.7; H, 5.3; N, 8.0. Found: C, 45.5; H, 5.0; N, 8.0%. MS ES (m/z): 409.4 (calc. 409.3) [MnL²]⁺, 880.7 (calc. 880.7) [Mn₂L²₂(NO₃)]⁺. IR (KBr, cm⁻¹): ν(O–H) 3414 (m), ν(C=N) 1617 (vs), ν(C–O) 1258 (s), ν(NO₃) 1384 (vs), 846 (m), 735 (s), μ = 4.9 BM. ¹H NMR (300 MHz, [D₆]DMSO): δ = -29.45 (H4), -19.93 (H5) ppm. Conductivity (in DMF) Λ_M = 82 μS. E_{ox} = -0.643 V; E_{red} = -0.779 V; E_{1/2} = -0.711 V.

2.4.3. [MnL⁶(H₂O)₂][MnL⁶(CH₃OH)(H₂O)](NO₃)₂(CH₃OH) (**8**)

The preparation procedure is similar to the nitrate complex **4**, using 0.37 g of H₂L⁶ (1.00 mmol) and 0.26 g of Mn(NO₃)₂·4H₂O (1.00 mmol); yield: 0.44 g (80%). Recrystallisation in methanol gave brown crystals, suitable for single-crystal X-ray diffraction studies. Anal. Calc. for C₄₆H₅₀Mn₂N₆O₁₉ (1100.8): C, 50.1; H, 4.5; N, 7.6. Found: C, 48.5; H, 4.5; N, 7.7% (although the elemental analysis value for C for compound **8** was unsatisfactory, the MS ES result and other spectroscopic analysis data (IR and ¹H NMR), and most definitively, the crystal structure (Fig. 3) support the formula). MS ES (m/z): 429.3 (calc. 429.3) [MnL⁶]⁺, 920.6 (calc. 920.7) [Mn₂L⁶₂(NO₃)]⁺. IR (KBr, cm⁻¹): ν(O–H) 3420 (m), ν(C=N) 1603 (vs), ν(C–O) 1253 (s), ν(NO₃) 1384 (vs), 829 (m), 740 (s). μ = 4.9 BM. ¹H NMR (300 MHz, [D₆]DMSO): δ = -28.80 (H4), -16.05, -18.80 (H5) ppm. Conductivity (in DMF) Λ_M = 82 μS. E_{ox} = -0.545 V; E_{red} = -0.445 V; E_{1/2} = -0.495 V.

2.4.4. [MnL⁶(H₂O)(OAc)](H₂O)₂ (**9**)

H₂L⁶ (1 mmol, 0.37 g) was dissolved in methanol (40 mL) and Mn(OAc)₂·4H₂O (1 mmol, 0.25 g), dissolved in methanol was added to the initial yellow solution, which changed to green. After stirring for 10 min, NaOH (2 mmol, 0.08 g), dissolved in a small quantity of water, was added and the mixture turned black. The reaction mixture was refluxed for 2 h, and then concentrated *in vacuo* to half its volume. The complex was obtained as black crystals, suitable for single-crystal X-ray diffraction studies, after slow concentration of the solution. These crystals were isolated by filtration, washed with diethyl ether and dried in air. Anal. Calc. for C₂₄H₂₇MnN₂O₉ (542.0): C, 53.1; H,

5.0; N, 5.2. Found: C, 53.1; H, 4.7; N, 5.2%. MS ES (m/z): 429.3 (calc. 429.3) [MnL⁶]⁺, 918.6 (calc. 917.6) [Mn₂L⁶₂(OAc)]⁺. IR (KBr, cm⁻¹): ν(O–H) 3437 (m), ν(C=N) 1605 (vs), ν(C–O) 1253 (s), ν_{asym}(CO₂) 1559 (s), ν_{sym}(CO₂) 1436 (m). μ = 5.0 BM. ¹H NMR (300 MHz, [D₆]DMSO): δ = -28.72 (H4), -15.55, -16.90 (H5) ppm. Conductivity (in DMF) Λ_M = 10 μS.

2.4.5. [MnL⁷(H₂O)₂](NO₃)(CH₃OH)₂ (**12**)

The preparation procedure is similar to the nitrate complex **4**, using 0.30 g of H₂L⁷ (0.74 mmol) and 0.19 g of Mn(NO₃)₂·4H₂O (0.74 mmol); yield: 0.36 g (78%). Recrystallisation in methanol gave brown crystals, suitable for single-crystal X-ray diffraction studies. Anal. Calc. for C₂₆H₃₄MnN₃O₁₁ (619.5): C, 50.4; H, 5.5; N, 6.8. Found: C, 50.4; H, 5.4; N, 6.8%. MS ES (m/z): 457.4 (calc. 457.4) [MnL⁷]⁺, 976.7 (calc. 976.8) [Mn₂L⁷₂(NO₃)]⁺. IR (KBr, cm⁻¹): ν(O–H) 3427 (m), ν(C=N) 1601 (vs), ν(C–O) 1253 (s), ν(NO₃) 1384 (vs), 852 (m), 739 (s). μ = 4.8 BM. ¹H NMR (300 MHz, [D₆]DMSO): δ = -24.70, -21.14 (H4), -17.50, -19.90 (H5) ppm. Conductivity (in DMF) Λ_M = 84 μS. E_{ox} = -0.715 V; E_{red} = -0.638; E_{1/2} = -0.677 V.

2.5. Peroxidase probes

Oxidation of 2,2'-azinobis-(3-ethylbenzothiazoline)-6-sulfonic acid (ABTS) with H₂O₂ at ca. pH 7 in the presence of the complexes was tested in the following manner. An aqueous solution of ABTS (50 μL; 0.009 M; 4.5 × 10⁻⁷ mol) and a methanolic solution of the complex (10 μL; 10⁻³ M; 10⁻⁸ mol) was added to water (3 mL). The intensity of the UV absorption bands of ABTS started to increase immediately after addition of an aqueous solution of H₂O₂ (50 μL; 10 M; 5 × 10⁻⁴ mol). Spectra were recorded every 30 s, and the data reported in Table 4 is taken from the spectra recorded 10 min after mixing.

2.6. Studies on catalase-like function

A 10 mL flask containing the solution of the complexes in methanol (3 mL, 1 mM) was sealed with septum and connected to a gas-measuring burette (precision of 0.1 mL) through double-ended needle. The solution was stirred at constant temperature on a water bath. The catalysis was initiated by introducing H₂O₂ solution (1 mL, 2.5 M) using syringe, and the evolved dioxygen was volumetrically measured.

2.7. X-ray diffraction studies

Single crystals of the ligand H₂L⁶, and of the complexes **2**, **4**, **8**, **9** and **12** suitable for X-ray diffraction studies, were obtained by slow evaporation of the methanolic solution at room temperature.

Detailed crystal data collection and refinement are summarised in Table S1 (for the ligand H₂L⁶) and Table 2 (for the complexes). Intensity data were collected on an Enraf-Nonius FR590 diffractometer using graphite-monochromated Cu-Kα radiation (λ = 1.54184 Å) for H₂L⁶ at room temperature; on a Bruker-Smart CCD-1000 diffractometer employing graphite-monochromated Mo-Kα radiation (λ = 0.71073 Å) for **2** and **4** at room temperature, for **12** at 180 K, for **8** at 120 K, and 110 K for **9**. The structures were solved by direct methods [22] and finally refined by full-matrix least-squares based on F². An empirical absorption correction was applied using SADABS [23]. All non-hydrogen atoms were included in the model at geometrically calculated positions.

3. Results and discussion

3.1. Synthesis of the complexes

The synthesis of the new manganese(III) complexes reported herein **2**, **4**, **8**, **9** and **12** is detailed in the Experimental section. In this

attributed to the $\nu(\text{C}=\text{O})$ mode at about 1250 cm^{-1} is shifted $4\text{--}10\text{ cm}^{-1}$ to higher frequencies respect to the free ligand. These data suggest the coordination of the Schiff bases through the inner phenol oxygens and the imine nitrogen atoms. Strong bands centred at ca. 3400 cm^{-1} can be assigned to a combination of the $\nu(\text{O}=\text{H})$ modes of coordinated and lattice water/methanol, now present in the complexes.

In the case of complexes **1**, **4**–**6**, **8**, **12**–**13** and **17**–**18**, the appearance of a new strong and sharp band at 1384 cm^{-1} , together with bands at ca. 740 and 850 cm^{-1} is characteristic of the non-coordinated nitrate counterion [25].

Complex **9** shows two new bands at 1559 and 1436 cm^{-1} assigned to asymmetrical and symmetrical carboxylate CO_2^- vibrational modes, respectively; besides, the difference between these two bands (123 cm^{-1}) indicates the acetate is acting as unidentate [26,27]. Also a similar behaviour has been already reported for complexes **10** and **11** [14], with differences between these bands ranging from 128 to 132 cm^{-1} .

Moreover, complexes **3**, **7** and **14**–**16** show broad unsplit bands at ca. 1100 cm^{-1} , together with bands at 630 cm^{-1} , that are indicative of the presence of a non-coordinated perchlorate counterion [15–17,19].

Values for the magnetic moments for **1**–**18** at room temperature are very close to the spin-only value of 4.9 B.M. , as expected for a high-spin magnetically diluted d^4 manganese(III) ion. Previous magnetic studies on complexes **14** and **16** between 300 and 5 K have also indicated little or non-antiferromagnetic interaction between the metal centres [16,19].

3.2.1. Crystal structure of the Schiff base H_2L^6

Crystallographic data of the Schiff base H_2L^6 are collected in Tables S1 and S2 of the Supplementary information. The crystal structure, with the atomic numbering scheme, is shown in Fig. 1.

The N11–C12 and N21–C22 distances of $1.279(3)$ and $1.280(3)\text{ \AA}$, respectively, are practically identical and consistent with $\text{C}=\text{N}$ double bonding, being both imine groups fully localised in the molecule. The two oxygen atoms O141 and O241 are forming phenolic groups; the observed C14–O141 and C24–O241 bond distances of $1.341(2)$ and

$1.348(3)\text{ \AA}$, respectively, are consistent with the $\text{C}=\text{O}$ single bonds, as well as the external $\text{C}=\text{OR}$ bond distances: C15–O151 $1.365(2)\text{ \AA}$ and C25–O251 $1.373(3)\text{ \AA}$. Intramolecular hydrogen bonds exist between the imine nitrogen atoms N11 and N21 and the neighbouring phenolic oxygen atoms O141 and O241, respectively: [H141...N11 $1.623(4)\text{ \AA}$, O141...N11 $2.561(2)\text{ \AA}$; O141–H141...N11 $149.13(3)^\circ$] and [H241...N21 $1.900(4)\text{ \AA}$, O241...N21 $2.641(3)\text{ \AA}$; O241–H241...N21 $137.87(3)^\circ$]. These intramolecular hydrogen bonds are typical of Schiff bases derived from salicylaldehydes [28,29]. Despite the mentioned intramolecular interactions and a partial conjugation of the molecule, this one is not planar, probably due to the packing based on the intermolecular hydrogen bonds and the π -stacking interactions between the salicyl residues of neighbouring molecules. One of the two aromatic rings is arranged almost perpendicular to the tetradentate cavity O141–N11–N21–O241.

3.2.2. Crystallographic studies for the complexes **2**, **4**, **8**, **9** and **12**

Main crystallographic data are summarised in Table 2 and bond lengths and angles are listed in Table 3.

In all cases the geometry around the manganese ion can be described as distorted octahedral. The coordination sphere around each manganese centre comprises the planar Schiff base ligand, tightly bound to the metal ion through the inner N_2O_2 compartment by the N-imine and O-phenol atoms (Mn–N_{imine} bond lengths of $1.96\text{--}1.99\text{ \AA}$ and Mn–O_{phenol} of $1.86\text{--}1.89\text{ \AA}$ are typical of such complexes [30,31] and corroborate the bisdeprotonation of the ligands) occupying the equatorial positions and giving rise to two six-membered chelate rings (which are nearly planar) and an additional five- or six-membered chelate ring (depending of the starting diamine).

The axial positions of the octahedron are occupied by capping water molecules, except for one of the sites in complexes **2**, **8** and **9**. In the case of **8** there are two different units; one of them has an axial position occupied by a methanol molecule (solvent used in the synthesis). **2** and **9** incorporate the chloride anion and the acetate group, respectively, in one of the axial positions of the octahedron. The distances of $2.5573(11)\text{ \AA}$ for Mn–Cl in **2** and $2.127(2)\text{ \AA}$ for Mn–

Table 3
Crystal data and structure refinement for **2**, **4**, **8**, **9** and **12**.

	2	4	8	9	12
Empirical formula	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{MnN}_2\text{O}_{15}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{MnN}_3\text{O}_8\text{SO}_9$	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{MnN}_2\text{N}_6\text{O}_{19}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{MnN}_2\text{O}_8$	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{MnN}_3\text{O}_{11}$
Formula weight	959.58	498.37	1100.8	524	615.47
Temperature [K]	293 (2)	293 (2)	120 (2)	110 (2)	180 (2)
Wavelength [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	Trigonal	Trigonal	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	R-3	P-1	P-1	P-1	P-1
a [Å]	26.493 (5)	12.115 (4)	11.589 (3)	10.5184 (32)	10.791 (5)
b [Å]	26.493 (2)	12.877 (4)	13.824 (4)	11.0230 (34)	12.638 (5)
c [Å]	16.070 (5)	16.101 (5)	16.118 (5)	11.0670 (34)	12.788 (5)
α [°]	90.00	99.074 (6)	87.808 (4)	101.951 (5)	111.183 (5)
β [°]	90.00	98.016 (5)	81.874 (4)	97.690 (5)	101.704 (5)
γ [°]	120	112.373 (5)	67.392 (4)	114.251 (5)	109.990 (5)
Volume [Å ³]	9768 (3)	2238.4 (13)	2359.4 (12)	1109.5 (5)	1418.2 (10)
Z	9	4	2	2	2
D_{calc} [g cm ⁻³]	1.468	1.479	1.549	1.568	1.441
μ (mm ⁻¹)	0.775	0.643	0.622	0.651	0.529
F(000)	4482	1036	1140	512	640
$\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}$ [°]	1.55/26.39	1.76/21.73	1.92/27.24	1.94/25.67	2.26/23.25
Total data	23547	5311	38959	4200	8259
Unique data	4375	2677	10416	3396	3816
R_{int}	0.0512	0.0539	0.0610	0.075	0.0436
Restraints/parameters	6/280	76/618	1/700	15/331	0/372
GOF	0.929	0.944	0.972	1.067	1.046
Final R indices [I > 2 σ (I)]	$R_1 = 0.0441$ $wR_2 = 0.1235$	$R_1 = 0.0717$ $wR_2 = 0.1858$	$R_1 = 0.0521$ $wR_2 = 0.1381$	$R_1 = 0.0417$ $wR_2 = 0.0981$	$R_1 = 0.0544$ $wR_2 = 0.1473$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0724$ $wR_2 = 0.1343$	$R_1 = 0.1443$ $wR_2 = 0.2143$	$R_1 = 0.0872$ $wR_2 = 0.1551$	$R_1 = 0.0579$ $wR_2 = 0.1056$	$R_1 = 0.0642$ $wR_2 = 0.1561$

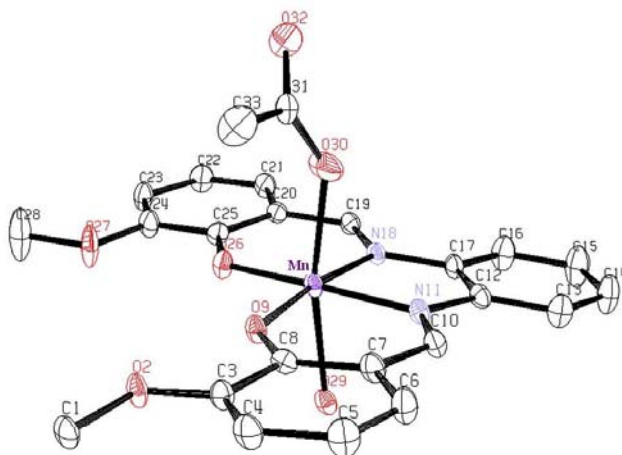


Fig. 2. ORTEP view of the environment around the manganese centre for **9**, including the atomic numbering scheme. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

O_{acetate} in **9** are also into the common range of those corresponding to reported similar systems [32,33]. Fig. 2 shows the first coordination sphere for **9**, while Figs. S1 and S2 also collect the first coordination sphere for **2** and **4**, respectively.

The Jahn–Teller elongation expected for d⁴ high-spin manganese (III) appears outstanding for **2**, **4**, **8**, **9** and **12** in the axis orthogonal to the plane of the Schiff base ligand, with distances ranging from 2.23 to 2.37 Å, considerably longer than the equatorial Mn–O bond lengths quoted earlier. The deviation from an ideal octahedral geometry is also revealed by the range of angles observed around the metal centre (from 82.32° to 93.16°), as well as by the interaxial angle O_{ax}–Mn–O_{ax} of 168.2° to 174.5°. The environment around the manganese centre can be then described as distorted tetragonally elongated octahedral geometry.

Moreover, the superstructure of the complexes involves associations via a combination of π–aryl interactions (3.71 to 3.89 Å) and hydrogen bonds between capping water molecules and both phenoxy and methoxy/ethoxy oxygen atoms of the neighbouring Schiff base ligand, forming dimers in **2**, **4**, **8**, **9** and **12**. In the complexes **2**, **8** and **9** the dimers are formed in the same way since the chloride, methanol or acetate molecule, respectively, remain in the outer axial position. As result of these supramolecular interactions, the Mn···Mn distances of about 4.8 Å are short for monomeric compounds; these types of [MnL₂]²⁺ systems (being L Schiff base and X the water/solvent/anion molecules) have been reported previously by us [14,15,34] as μ-aquo dimers. An ORTEP view of this dimeric unit in **12** with the atomic numbering scheme is shown in Fig. 3. Stick diagram views of the dimeric unit for **8** and **9** are also given in Figs. S3 and S4.

Despite the dimeric character, the cited Mn···Mn distances are too long (see Table 3) to establish intermetallic interactions between neighbouring manganese ions, in accordance with the non-antiferromagnetic behaviour shown by the magnetic studies.

The cationic [MnL₂]²⁺ entities in **4**, **8** and **12** are electrostatically stabilised in by nitrate counterions, which are acting as hydrogen-bonding acceptors, interconnecting the μ-aquo dimers. In fact, there are multiple intermolecular hydrogen bonds between the external apical water molecules of dimers and solvent molecules or counterions groups to yield infinite networks. The dimensionality of the final supramolecular array depends on the number and disposition of these contacts [15].

3.3. Characterisation in solution state: ESI spectrometry, UV, ¹H NMR and EPR spectroscopies

ES mass spectra show peaks corresponding to the molecular ion [MnL]⁺ for all the complexes, indicating the coordination of the Schiff base ligand to the metal centre. Other minor signals could be assigned to [Mn₂L₂(X)]⁺ units (being X the corresponding anion), which could be attributed to the presence of dimeric species.

The electronic spectroscopic data recorded are very similar for all the complexes, indicating that the Mn^{III} complexes are behaving as high-spin octahedral d⁴ systems, probably suffering a significant Jahn–Teller distortion which affects the spectra and complicates its interpretation. A broad shoulder at about 520–600 nm (ε = 120–500 M⁻¹ cm⁻¹) is attributable to a d–d transition, while it is reasonable to assign the broad band obtained at 480–490 nm (ε = 2600–3300 M⁻¹ cm⁻¹) to the phenolate → Mn(III) charge-transfer. The peak appearing around 300 nm (ε = 21,000–23,000 M⁻¹ cm⁻¹) can be assigned to intraligand π–π*. The energy and intensity of the LMCT and d–d transitions are in agreement with those reported for related Mn^{III} complexes [35].

Paramagnetic ¹H NMR studies of the complexes were registered using DMSO-d₆ as solvent, and the data serve to substantiate the formation of the manganese(III) complexes. The data interpretation was based on previous findings for manganese(III) complexes with related Schiff base ligands made by Pecoraro and co-workers [36] and on our own results [14]. The spectra contain between two and three upfield proton resonances, outside the diamagnetic region (δ = 0–14 ppm), due to the isotropically shifting of the ligand protons for high-spin manganese(III) complexes in an octahedral field. The signals must arise from the H4 and H5 protons of the aromatic phenoxy rings. The signals between –20.73 and –30.52 ppm arise from the H4 protons, while the resonances from –15.70 to –21.50 ppm arise from H5 protons. In the case of complexes **8**, **9** and **12**, with aromatic phenyl spacers in their Schiff base ligands, the protons of these groups in para positions to the imine nitrogens are also observable, but their resonances, very close to the H5 proton values, prevent to distinguish which signal exactly corresponds to each one (see Fig. S5). Our experience shows that signals in *ortho* positions to donor atoms are not observable for these kinds of complexes by paramagnetic ¹H NMR spectroscopy.

Parallel-mode EPR (microwave field H₁ is parallel to the static field H₀) allows further insight into structure of the Mn(III) complexes in

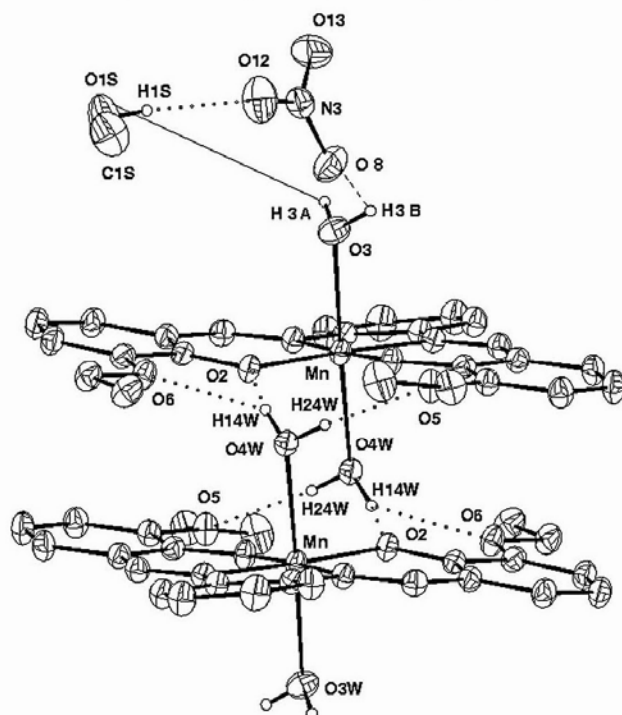


Fig. 3. Crystal structure of **12**; broken lines represent the hydrogen bonds between axially coordinated water molecules and phenoxy and methoxy oxygens of the μ -aqua dimer and the hydrogen bonds with the nitrate group and methanol.

solution. Using this technique, an electron $\Delta M_S = 0$ transitions can be detected which are hardly observable with a conventional perpendicular EPR method. Mn^{3+} has integer electron spin, $S = 2$, and has been shown for powdered samples to develop characteristic sextet pattern in parallel-mode EPR [37]. Complexes **1–18** show this well-resolved sextet centred at around $g_{eff} = 8.1$, indicative of a well-defined molecular geometry about the Mn(III) centre with no significant distribution of zero-field splitting parameters. Although the parallel mode EPR spectra for the complexes are similar, their hyperfine splittings are slightly different, ranging from 43 to 56 G, pointing out to different structural features for these complexes [13]. Fig. 4 illustrates such differences, showing the EPR spectra of **9** and **14**. Low-field portion of the spectra is only shown, since no additional lines were detected at the higher fields.

Complexes **13–18** have the centre position of the sextet at $g_{eff} = 8.1$ and hyperfine splitting of $A_{||} = 56$ G. Assuming typical $D \sim 3.4$ – 5.0 cm^{-1} and $g_{||} = 1.99$ [38], one estimates $E = 0.25$ – 0.31 cm^{-1} ($h\nu_0 = 0.31$ cm^{-1} corresponds to $\nu_0 = 9.37$ GHz in our experiments). Therefore, slight ZFS rhombicity $E/D = 0.05$ – 0.09 is derived from the spectra, which assumes highly-symmetric octahedral coordination geometry of complexes **13–18** in frozen solutions.

Complexes **1–12** present a smaller ^{55}Mn hyperfine coupling of 43–44 G, which is indicative of the electronic ground state $^5B_{1g}$ (the “hole” residing in the $d_{x^2-y^2}$ orbital), and thus these compounds are either a five-coordinate distorted square-pyramidal complexes or a six-coordinated distorted tetragonally elongated complexes [13,39].

The information provided by the different characterisation techniques used strongly indicate that all the complexes preserve in solution the coordination of the Schiff base ligand to the metal ion, indicating the highly stable Mn–Schiff base unit, where the tetradentate ligand is situated in a square plane around the Mn(III) ion. The bond distances of the axial positions are shorter to **13–18**, which display a rather

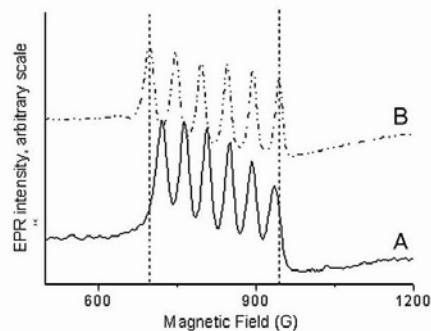


Fig. 4. Parallel-mode EPR (microwave field H_1 is parallel to the static field H_0) of **14** (A) and **9** (B) in toluene:dmF:EtOH (2:1:drop) solution (0.6 mL). Conditions: frequency, 9.37 GHz; $T = 9$ K; 20 nW microwave power.

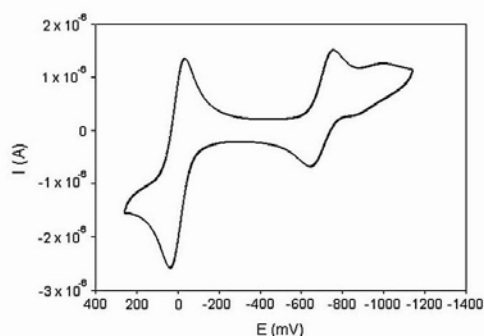


Fig. 5. Cyclic voltammogram for **12** at scan rate of 0.2 V s⁻¹, using ferrocene as an internal standard.

symmetry octahedral geometry, while **1–12** show longer axial distances according to their ground state ⁵E_g symmetry. The latter is indicative of higher lability for **1–12** than **13–18** of the axial positions and it justifies the behaviour in solution by these systems with the easy displacement of a coordinated water (or any other solvent) molecule [40].

3.4. Electrochemical studies

The electrochemical behaviour in DMF of all complexes (**1–18**) was studied by cyclic voltammetry. The experiments for complexes **2, 4, 8, 9** and **12** have been done as described in the Experimental section, while the rest of complexes has been studied as reported before, versus SCE [14]. Fig. 5 shows a typical cyclic voltammogram, in this case corresponding to complex **12**.

The ligands are electro inactive in a range of potentials varying from +1.5 to -1.5 V. The redox properties of the manganese(III)

Table 4
Peroxidase and catalase activities for **1–18** and the tetragonal elongation factor calculated from the crystal data.

Complex	Tetragonal elongation ^a	Catalytic activities	
		Peroxidase ^b	Catalase ^c
1	1.243	34 ± 3	22 ± 2
2	1.234	31 ± 2	18 ± 2
3	1.24	19 ± 2	20 ± 2
4	1.27	50 ± 3	9 ± 1
5	1.203	32 ± 1	17 ± 1
6	1.214	33 ± 1	11 ± 1
7	1.27	30 ± 3	18 ± 2
8A	1.200	29 ± 1	13 ± 2
8B	1.202	29 ± 1	13 ± 2
9	1.205	33 ± 1	19 ± 3
10A	1.235	28 ± 2	18 ± 1
10B	1.246	28 ± 2	18 ± 1
11	1.254	39 ± 2	13 ± 1
12	1.202	18 ± 1	12 ± 1
13	1.187	2.0 ± 0.4	2.1 ± 0.4
14	1.183	3.2 ± 0.4	3.1 ± 0.4
15	1.181	2.4 ± 0.4	2.2 ± 0.3
16	1.163	2.1 ± 0.4	2.0 ± 0.4
17	1.159	1.1 ± 0.3	3.0 ± 0.5
18	1.196	1.8 ± 0.3	1.7 ± 0.4

^a Tetragonal elongation expressed as the ratio between the manganese-axial oxygen distances and the manganese-equatorial oxygen distances.

^b Peroxidase activity expressed as percentage of conversion of ABTS to ABTS^{•+} measured 10 min after mixing the solutions.

^c Catalase activity expressed as percentage of H₂O₂ decomposed after 60 min.

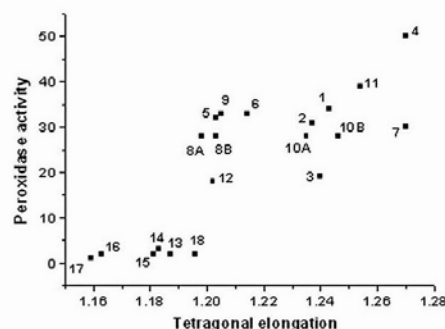


Fig. 6. Peroxidase activity, expressed as percentage of ABTS conversion to ABTS^{•+}, in function of the tetragonal elongation of the catalyst, expressed as the ratio between the Mn–O axial and Mn–O equatorial distances in the crystal structures of **1–18**.

complexes show grossly similar behaviour consisting of a quasi-reversible Mn^{III}/Mn^{II} reduction. The criteria of reversibility were checked by observing constancy of peak-peak separation ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 60$ – 140 mV) and the ratio of peak heights ($i_{pa}/i_{pc} \approx 1$) with variation of scan rates (a slower scan rate implies more reversible character). The complexes display a quasi-reversible one-electron reduction-oxidation wave, assigned to Mn(III) → Mn(II) reduction and Mn(II) → Mn(III) oxidation. The reversibility character of these redox processes makes these systems suitable potential models for catalytic purposes.

The electron-donor or -withdrawing character of the substituents on the phenyl rings of the ligands has a decisive influence on the electrochemical behaviour of the complexes [41]. A comparison of the $E_{1/2}$ values for the complexes reveals a better stabilisation of the higher oxidation state Mn(III) by the complexes with electron-donor character substituents in the phenyl ring. Another observable trend is the higher $E_{1/2}$ value for complexes with the 3-methoxy substituent salicylidene moiety in contrast to those with the 3-ethoxy substituent, indicating the better stabilisation of the lower oxidation state Mn(II) by the 3-ethoxy substituent.

3.5. Peroxidase activity

The peroxidase-like activity of the complexes was followed by the oxidation of ABTS at pH 6.8 in aqueous solution. The results are collected in Table 4. ABTS is colourless and it reacts readily with H₂O₂ in the presence of a peroxidase catalyst to yield a stable green coloured radical cation ABTS^{•+} [42], which presents characteristic absorption bands at 415, 650, 735 and 815 nm. The extent of the reaction can be measured quantitatively at $\lambda = 650$ nm since $\epsilon = 12,000$ M⁻¹ cm⁻¹ has been determined. A reduction of 1 mol of H₂O₂ requires 2 moles of ABTS, according to the mechanism:



The oxidation potential of ABTS to provide ABTS^{•+} is invariable over a wide range of pH [43]. In the absence of the complex, a solution of ABTS and H₂O₂ is stable for several hours without showing any formation of ABTS^{•+}. The reaction of ABTS with H₂O₂ in the presence of **1–12** generates ABTS^{•+} and the characteristic absorption bands of this species could be established (Table S3, Fig. S6). Further oxidation to the corresponding dication was not observed. Complexes **13–18** do not show significant peroxidase-like activity since the UV absorbances corresponding to the ABTS^{•+} radical cation are negligible in the assays with these complexes. The high rate of formation of ABTS^{•+} up to 50% indicates a noteworthy catalytic activity by

complexes **1–12**, which behave as efficient peroxidase mimics. These values are higher than previous reported manganese complexes incorporating carboxylate or perchlorate counterions [14].

The dimeric nature of the complexes plays a crucial role in the peroxidase activity since the oxidation of the hydroperoxide to generate dioxygen involves an intramolecular two-electron transfer reaction which is forbidden for monomeric Mn(III) complexes. Thus, **1–12** should maintain their described dimeric structure in solution or evolve to another binuclear system as the μ -phenoxo-bridged dimers (rather abundant behaviour for this type of complexes in solution [13,44]) in order to suffer the two electron reduction from {Mn^{III}, Mn^{III}} to {Mn^{II}, Mn^{II}} during the H₂O₂ peroxidase reaction. ESI experiments in methanolic solution also suggest the existence of these dimeric species.

The higher catalytic behaviour of **1–12** in relation to **13–18** is in agreement with our previous peroxidase studies. We have already proposed a better catalytic behaviour when the complex is able to easily coordinate the substrate molecule [13], and this is favoured if the catalyst has either a vacancy in the coordination sphere or a labile ligand [33]. The short two-carbon chain between imine groups in **1–12** constricts the chelate ring once nitrogens coordinate to the metal and it leads to a tetragonally elongated octahedral geometry. An axial water molecule in this class of distorted geometries constitutes a quite labile ligand, which would generate a vacant position in the coordination sphere to accommodate the substrate molecule [45]. On the other hand, the flexible three-membered alkyl chain between the imine groups in the Mn compounds **13–18** favours a better stabilisation of a high-symmetry octahedral geometry, which subsequently makes the generation of a vacant difficult.

The poor peroxidase activity of **13–18** is comparable to previous reported complexes with similar flexible spacer in the Schiff base ligand [16]. The hypothesis about the relation between the catalytic behaviour and the symmetry of the structure is in accordance with the results of our studies in solution by EPR spectroscopy, but also we have been investigating how to establish a prediction about this activity on the basis of the crystallographic data of the complexes. In order to measure the degree of the elongation of the orthogonal axis to the plane of the Schiff base ligand we have calculated the tetragonal elongation of the crystal structure of the octahedral complexes. This tetragonal elongation may be calculated as the ratio between the manganese-axial oxygen distances and the manganese-equatorial oxygen distances of each complex. The Mn–O_{ax} distance selected was the longer value since it should correspond to the more labile ligand (water molecule in all cases). A correlation between the factor of tetragonal elongation and peroxidase activity has been already reported [14], although its validity was limited by the small number of crystallographic solved complexes. In the present work we use a large number of crystallographic solved structures to extend the strength of this correlation between the capacity of substrate oxidation and the tetragonal elongation of the octahedral geometry in the crystal structure. Fig. 6 shows the plot of the tetragonal elongation factors versus their peroxidase activity of this collection of complexes.

3.6. Catalase activity

We have measured the stoichiometry of the disproportionation of H₂O₂ catalysed by **1–18** by volumetric determination of the evolved O₂. Experiments were made in methanol. The experimental setup was evaluated by the measurements for the catalytic decomposition of H₂O₂ (2.5×10^{-3} mol) with MnO₂: ca. 30 mL of dioxygen evolution was measured by a burette, which agrees with the calculated value based on the assumption that catalytic decomposition of H₂O₂ to H₂O and O₂ takes place.

Table 4 collects the results of the catalase activities, more modest than the peroxidase catalytic behaviour. The time course of oxygen production (Fig. S7 of the Supplementary material) is similar for each of the complexes. The reaction proceeds quickly during the

first 5–10 min and over time the total amount of oxygen evolved approaches an asymptotic limit. Complexes **1–12** achieve percentages of H₂O₂ dismutation from 9 to 22%, while complexes **13–18** show considerably smaller percentages, showing values lower than 3%. These results again highlight the importance of the existence of a vacant or a labile position in the coordination sphere of the catalyst.

The geometry around the manganese ion turned out the decisive factor for the peroxidase and catalase activity by this type of complexes. Although it is quite clear that the electrochemical properties play also a key role, and a redox reversible character of this process is a *sine qua non* for catalysis, we have not found a correlation for **1–18** between their peroxidase activity and their oxidation peak-reduction peak separation. Neither an association between the anion used (nitrate, perchlorate, acetate or other carboxylates) nor the nature of the substituent on the phenyl rings of the ligand can be clearly established. However a noticeable difference in the catalytic activity can be checked by changing the length of the spacer between the imine groups of the ligand. This behaviour should be also taken into account for the designing of new potential catalytic systems, which ought to lead to or square-pyramidal or else tetragonally elongated octahedral geometries.

4. Conclusions

Dimeric manganese–Schiff base complexes are suitable systems for mimicking peroxidases and catalases. The stability of these systems is probed by preserving the essential features of the solid state structure into solution, where only it is likely the exchange of no more than one position of the first coordination sphere of the manganese. Precisely the lability of this position enhances their peroxidase and catalase activity because the substrate molecule can be subsequently accommodated in this site. Schiff base ligands with short two-carbon chain between imine groups (**1–8**) force to tetragonally elongated octahedral geometries and induce a vacant or a labile position in the first coordination sphere of the metal ion.

The correlation of peroxidase activity of the dimeric complexes with the tetragonal elongation of the octahedral geometry around the manganese ion stresses the importance of the designing of new systems which would induce this type of geometries.

Abbreviations

ABTS	2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline)-6-sulfonic acid
DMF	dimethylformamide
ES	electrospray
Fc/Fc ⁺	ferrocene/ferrocenium
SCE	saturated calomel electrode
ZFS	zero field splitting

Acknowledgements

We thank Xunta de Galicia (09DPI004291PR) for financial support.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at doi:10.1016/j.jinorgbio.2011.09.002.

References

- [1] V. Calabrese, C. Cornelius, C. Mancuso, G. Pennisi, S. Calafato, F. Bellia, *Neurochem. Res.* 33 (2008) 2444–2471.
- [2] J.J.R. Frausto da Silva, R.J.P. Williams, *The Biological Chemistry of the Elements*, Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [3] J. Steiner, T. Ward, *Coord. Chem. Rev.* 252 (2008) 751–766.
- [4] M. Sundaramoorthy, M. Gold, T. Poulos, *J. Inorg. Biochem.* 104 (2010) 683–690.
- [5] Y. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 5588–5601.
- [6] R. Hage, J. Iburg, J. Kerschner, J. Koek, E. Lempers, R. Martens, *Nature* 369 (1994) 637–639.

6. COMPLEJOS DE Mn(III) CON NO₃⁻

- [7] J. Zakzeski, P. Bruijninx, A. Jongerijs, B. Weckhuysen, *Chem. Rev.* 110 (2010) 3552–3599.
- [8] C. Baleizao, H. Garcia, *Chem. Rev.* 106 (2006) 3987–4043.
- [9] F. Rosati, G. Roelofs, *Chem. Cat. Chem.* 2 (2010) 916–927.
- [10] A. Wu, J. Penner-Hahn, V. Pecoraro, *Chem. Rev.* 104 (2004) 903–938.
- [11] R. Rosenthal, K. Huffman, L. Fiset, C. Damphousse, W. Callaway, B. Malfroy, *J. Biol. Inorg. Chem.* 14 (2009) 979–991.
- [12] D. Moreno, V. Daier, C. Palopoli, J. Tuchagues, S. Signorella, *J. Inorg. Biochem.* 104 (2010) 496–502.
- [13] M. Maneiro, M.R. Bermejo, M. Isabel Fernandez, E. Gomez-Forneas, A.M. Gonzalez-Noya, A.M. Tyryshkin, *New J. Chem.* 27 (2003) 727–733.
- [14] M.R. Bermejo, M.L. Fernandez, A.M. Gonzalez-Noya, M. Maneiro, R. Pedrido, M.J. Rodriguez, J.C. Garcia-Montegudo, B. Donnadieu, *J. Inorg. Biochem.* 100 (2006) 1470–1478.
- [15] M.R. Bermejo, M.L. Fernandez, E. Gomez-Forneas, A. Gonzalez-Noya, M. Maneiro, R. Pedrido, M.J. Rodriguez, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 3789–3797.
- [16] M. Maneiro, M.R. Bermejo, A. Sousa, M. Fondo, A.M. Gonzalez, A. Sousa-Pedraes, C.A. McAuliffe, *Polyhedron* 19 (2000) 47–54.
- [17] M.R. Bermejo, M. Fondo, A. Garcia-Deibe, M. Rey, J. Sanmartin, A. Sousa, M. Watkinson, C.A. McAuliffe, R.G. Pritchard, *Polyhedron* 15 (1996) 4185–4194.
- [18] M.R. Bermejo, A. Castineiras, J.C. Garcia-Montegudo, M. Rey, A. Sousa, M. Watkinson, C.A. McAuliffe, R.G. Pritchard, R.L. Beddoes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1996) 2935–2944.
- [19] M. Maneiro, M.R. Bermejo, M. Fondo, A.M. Gonzalez, J. Sanmartin, J.C. Garcia-Montegudo, R.G. Pritchard, A.M. Tyryshkin, *Polyhedron* 20 (2001) 711–719.
- [20] C.A. McAuliffe, R.G. Pritchard, A. Garcia-Deibe, A. Sousa, M.R. Bermejo, *Acta Cryst.* C48 (1992) 364–366.
- [21] M. Watkinson, M. Fondo, M.R. Bermejo, A. Sousa, C.A. McAuliffe, R.G. Pritchard, N. Jaiboon, N. Aurangzeb, M. Naeem, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1999) 31–42.
- [22] G.M. Sheldrick, SHELX-97 (Shelxs 97 and Shelxl 97), Programs for Crystal Structure Analyses, University of Göttingen, Germany, 1998.
- [23] G.M. Sheldrick, SADABS, Program for Scaling and Correction of Area Detector Data, University of Göttingen, Germany, 1996.
- [24] W.J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* 7 (1971) 81–122.
- [25] D. Kong, Y. Xie, *Inorg. Chim. Acta* 338 (2002) 142–148.
- [26] N. Aurangzeb, C.E. Hulme, C.A. McAuliffe, R.G. Pritchard, M. Watkinson, A. Garcia-Deibe, M.R. Bermejo, A. Sousa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1992) 1524–1526 and references therein.
- [27] F. Paulat, V. Praneeth, C. Nather, N. Lehnert, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 2835–2856.
- [28] U. Casellato, P. Guerriero, S. Tamburini, P.A. Vigato, C. Benelli, *Inorg. Chim. Acta* 207 (1993) 39–58.
- [29] M. Albrecht, J. Ingo, R. Fröhlich, *Chem. Commun.* (2005) 157–165.
- [30] M.R. Bermejo, M.L. Fernandez, A.M. Gonzalez-Noya, M. Maneiro, R. Pedrido, M.J. Rodriguez, M. Vazquez, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 2769–2774.
- [31] M.R. Bermejo, A.M. Gonzalez-Noya, V. Abad, M.L. Fernandez, M. Maneiro, R. Pedrido, M. Vazquez, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 3696–3705.
- [32] C. Holloway, M. Melnik, *Rev. Inorg. Chem.* 16 (1996) 101–314.
- [33] H. Biava, C. Palopoli, S. Shova, M. De Gaudio, V. Daier, M. Gonzalez-Sierra, *J. Inorg. Biochem.* 100 (2006) 1660–1671.
- [34] N. Aurangzeb, C.E. Hulme, C.A. McAuliffe, R.G. Pritchard, M. Watkinson, M.R. Bermejo, A. Garcia-Deibe, J. Sanmartin, A. Sousa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994) 1153–1155.
- [35] V. Daier, D. Moreno, C. Dahayon, J. Tuchagues, S. Signorella, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2010) 965–974.
- [36] J.A. Bonadies, M.L. Maroney, V.L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 2044–2051.
- [37] E. Talsi, K. Bryliakov, *Mendeleev Commun.* (2004) 111–112.
- [38] A. Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli, G. Abbati, A. Cornia, A. Fabretti, *Angew. Chem. Int. Ed.* 36 (1997) 2329–2331.
- [39] K. Campbell, D. Force, P. Nixon, F. Dole, B. Diner, R. Britt, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 3754–3761.
- [40] S. Lee, S. Chang, D. Kossakovski, H. Cox, J. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 10152–10156.
- [41] K. Ghosh, N. Tyagi, P. Kumar, U. Singh, N. Goel, *J. Inorg. Biochem.* 104 (2010) 9–18.
- [42] M. Zippelis, W. Lee, T. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4433–4445.
- [43] J. Zhang, D. Garner, L. Liang, D. Barrios, Y. Lu, *Chem. Eur. J.* 15 (2009) 7481–7489.
- [44] M. Maneiro, M.R. Bermejo, M.L. Fernandez, A.M. Gonzalez-Noya, A.M. Tyryshkin, R.G. Pritchard, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 629 (2003) 285–290.
- [45] A. Haikarainen, J. Sipilä, P. Pietikainen, A. Pajunen, I. Mutikainen, *Bioorg. Med. Chem.* 9 (2001) 1633–1638.

Self-assembled biomimetic catalysts: studies of the catalase and peroxidase activities of Mn(III)-Schiff base complexes

M. ÁNGELES VÁZQUEZ-FERNÁNDEZ[†],
M. ISABEL FERNÁNDEZ-GARCÍA^{*†}, GUSTAVO GONZALEZ-RIOPEDRE[†],
MARCELINO MANEIRO^{*†} and M. JESÚS RODRÍGUEZ-DOUTÓN[‡]

[†]Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidade de Santiago de Compostela, Avda. Alfonso X, Lugo E-27002, Spain

[‡]Department of Chemistry and INSTM Research Unit, University of Modena and Reggio Emilia, Via G. Campi 183, 41100 Modena, Italy

(Received 29 July 2011; in final form 29 September 2011)

Five Mn(III) nitrate complexes have been synthesized from dianionic hexadentate Schiff bases obtained by the condensation of 3-ethoxy-2-hydroxybenzaldehyde with different diamines. The complexes have been characterized by elemental analysis, ESI mass spectrometry, IR and ¹H NMR spectroscopy, r. t. magnetic, and molar conductivity measurements. Parallel-mode EPR spectroscopy of **1** is also reported. Ligand H₂L³ and complexes [MnL¹(H₂O)₂](NO₃)(CH₃OH) (**1**), [MnL³(H₂O)₂](NO₃)₂(CH₃OH)(H₂O) (**3**), and [MnL⁴(H₂O)₂](NO₃)(H₂O)₂ (**4**) were crystallographically characterized. The X-ray structures show the self-assembly of the Mn(III)-Schiff base complexes through μ-aquo bridges between neighboring axial water molecules and also by π–π stacking interactions, establishing dimeric and polymeric structures. The peroxidase and catalase activities of the complexes have been studied. Complexes with the shorter spacer between the imine groups (**1**–**2**) behave as better peroxidase and catalase mimics, probably due to their ability to coordinate the hydrogen peroxide substrate to manganese.

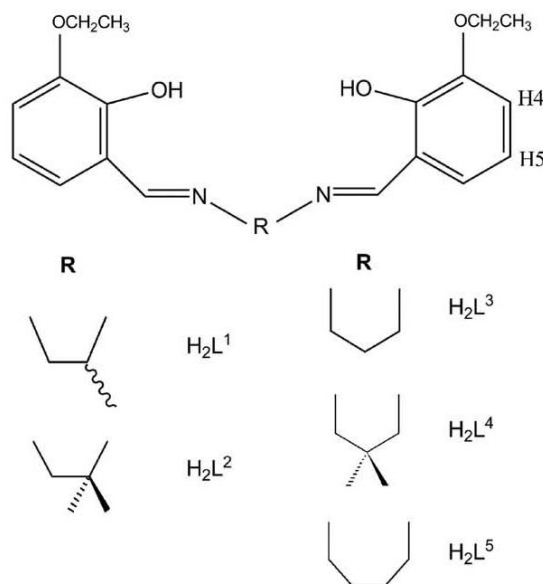
Keywords: Manganese; Schiff bases; Supramolecular structure; Catalase; Peroxidase

1. Introduction

Manganese complexes involving tetradentate ONNO Schiff bases are one of the most versatile and interesting synthetic systems that can act as artificial mimics of peroxidases and catalases [1, 2]. Catalases are able to disproportionate H₂O₂ into water and dioxygen [3]; peroxidases catalyse oxidation of a broad range of substrates by hydrogen peroxide [4]. These enzymes protect organisms against oxidative stress by removing the appreciable levels of hydrogen peroxide, a by-product of respiration [5].

In our continuing research using Mn(III) Schiff base as biomimetic models of several enzymes [6–9], we report here five complexes stabilized with nitrate counterions. Our scheme consists of obtaining ionic compounds in order to enhance their solubility

*Corresponding authors. Email: misabel.fernandez.garcia@usc.es; marcelino.maneiro@usc.es



Scheme 1. Structures of the Schiff base ligands.

in alcoholic or aqueous solutions; hence their catalytic activity in this media should also be usable.

There are few examples of Mn(III) Schiff base (or porphyrin) complexes with the nitrate anion. Of those found in the literature, some incorporate the ion to the first coordination sphere [10]; the nitrate group may also bridge manganese ions in Mn carboxylate complexes [11], but there are a small number of cases where the nitrate acts as counterion in these type of systems [12, 13]. We have also previously added nitrate groups to Mn(III) Gd(III) Schiff base complexes, but this anion stabilized joining the Gd [14].

On the other hand, the ability of these anions for establishing hydrogen bonds would lead to new supramolecular architectures [15, 16]. The key role of anions in tuning the resultant structural topologies is a growing area of interest [17], and also its potential effect on the catalytic activity of this type of compounds is less studied. The selected Schiff-base ligands, H₂Lⁿ (Scheme 1), contain six potential donors. They have an inner compartment with two imine nitrogens and two phenol oxygens in common and present two outer ethoxy groups, which may be involved in supramolecular interactions.

2. Experimental

2.1. Materials

All starting materials (Aldrich) and solvents (Probus) used for syntheses were commercially available reagent grade and used without purification.

2.2. Physical measurements

Elemental analyses were performed on a Carlo Erba Model 1108 CHNS-O elemental analyzer. IR spectra were recorded as KBr pellets on a Bio-Rad FTS 135 spectrophotometer from 4000 to 400 cm⁻¹. ¹H and ¹³C NMR spectra were recorded on a Bruker AC-300 spectrometer using DMSO-d₆ (296 K) as solvent and SiMe₄ as an internal reference. The electro-spray mass spectra of the compounds were obtained on a Hewlett-Packard model LC-MSD 1100 instrument (positive ion mode, 98:2 CH₃OH/HCOOH as mobile phase, 30 100 V). Room-temperature magnetic susceptibilities were measured using a digital measurement system MSB-MKI, calibrated using mercury tetrakis(isothiocyanato)cobaltate(II) Hg[Co(NCS)₄] as a susceptibility standard. Electronic spectra were recorded on a Cary 230 spectrometer. Conductivities of 10⁻³ mmol solutions in DMF were measured on a Crison microCM 2200 conductivity meter. EPR measurements were carried out on a Bruker ESP300E X-band spectrometer equipped with an ER4116 DM dual-mode cavity and an Oxford 900 continuous flow cryostat.

2.3. Preparation of the Schiff bases

All the Schiff bases used in this study were prepared by the condensation of the appropriate diamine with 3-ethoxy-2-hydroxybenzaldehyde. H₂L¹ H₂L⁴ have been already reported and characterized by standard techniques [6, 8, 18]. The crystal structure of H₂L³ is described in this work after obtaining crystals adequate for X-ray diffraction studies by slow evaporation of their respective methanol solutions. H₂L⁵ was prepared by the method outlined below. It was characterized by elemental analysis, ¹H and ¹³C NMR spectroscopy, ESI mass spectrometry, and IR spectroscopy.

H₂L⁵: 1.00 g (6.02 mmol) of 3-ethoxy-2-hydroxybenzaldehyde and 0.30 mL (3.01 mmol) of 1,4-diaminobutane. m.p. 135°C. Anal. Calcd for C₂₂H₂₈N₂O₄ (384.5) (%): C, 68.7; H, 7.3; N, 7.3. Found (%): C, 69.0; H, 7.5; N, 7.3. MS ESI (*m/z*): 385. IR (KBr, cm⁻¹): ν(O H) 3092 (m), ν(C=N) 1624 (vs), ν(C O) 1248 (s). ¹H NMR (DMSO-d₆, ppm): δ 1.31 (t, 6H), 1.71 (q, 4H), 3.64 (t, 4H), 4.01 (c, 4H), 6.75 (t, 2H), 6.99 (d, 2H), 7.01 (d, 2H), 8.54 (s, 2H), 13.99 (br). ¹³C NMR (DMSO-d₆, ppm): δ 15.0 (CH₃), 28.2 (CH₂), 57.4 (=N CH₂), 64.2 (OCH₂), 116.3 123.5 (Car), 147.5 (C OH), 152.7 (C OCH₂CH₃), 166.2 (C=N).

2.4. Complex preparation

All the Mg(III) Schiff base complexes were prepared by stirring a methanol solution (50 mL) of the corresponding ligand and adding subsequently a methanol solution (30 mL) of Mn(NO₃)₂·4H₂O at room temperature. The initial light color of the solutions rapidly changed to brown. After 3 h of stirring at room temperature, slow evaporation of solvent leads to deposition of brown compounds. The products were collected by filtration, washed with diethyl ether (2 × 20 mL) and then dried *in vacuo*. Yields of the complexes vary, but are typically on the order of 70%.

[MnL¹(H₂O)₂](NO₃)(CH₃OH) (1): H₂L¹ (0.20 g, 0.54 mmol); Mn(NO₃)₂·4H₂O (0.14 g, 0.54 mmol); yield: 0.19 g (65%). Anal. Calcd for C₂₂H₃₂MnN₃O₁₀ (553.45) (%): C, 47.7;

H, 5.7; N, 7.6. Found (%): C, 47.0; H, 5.7; N, 7.7. MS ESI (*m/z*): 423 [MnL¹⁺], 908 [Mn₂L₂(NO₃)⁺]. IR (KBr, cm⁻¹): ν(O-H) 3425 (m), ν(C=N) 1616 (vs), ν(C-O) 1253 (s), ν(NO₃) 1384 (vs), 852 (m), 740 (s). ¹H NMR (DMSO-d₆, ppm): δ -30.09 (H4), -17.50, -20.63 (H5). Λ_M = 68 μS.

[MnL²(H₂O)₂](NO₃)(H₂O) (2): H₂L² (0.20 g, 0.52 mmol); Mn(NO₃)₂ · 4H₂O (0.14 g, 0.52 mmol); yield: 0.20 g (70%). Anal. Calcd for C₂₂H₃₂MnN₃O₁₀ (553.4) (%): C, 47.7; H, 5.8; N, 7.6. Found (%): C, 47.2; H, 5.6; N, 7.6. MS ESI (*m/z*): 437 [MnL²⁺], 936 [Mn₂L₂(NO₃)⁺]. IR (KBr, cm⁻¹): ν(O-H) 3427 (m), ν(C=N) 1610 (vs), ν(C-O) 1254 (s), ν(NO₃) 1384 (vs), 855 (m), 738 (s). ¹H NMR (DMSO-d₆, ppm): δ -27.30 (H4), -17.40, -18.48 (H5). Λ_M = 71 μS.

[MnL³(H₂O)₂]₂(NO₃)₂(CH₃OH)(H₂O) (3): H₂L³ (0.25 g, 0.68 mmol); Mn(NO₃)₂ · 4H₂O (0.18 g, 0.68 mmol); yield: 0.29 g (79%). Anal. Calcd for C₄₃H₆₂Mn₂N₆O₂₀ (1092.84) (%): C, 47.2; H, 5.7; N, 7.7. Found (%): C, 46.3; H, 5.7; N, 7.5. MS ESI (*m/z*): 423 [MnL³⁺], 908 [Mn₂L₂(NO₃)⁺]. IR (KBr, cm⁻¹): ν(O-H) 3427 (m), ν(C=N) 1609 (vs), ν(C-O) 1254 (s), ν(NO₃) 1384 (vs), 850 (m), 739 (s). ¹H NMR (DMSO-d₆, ppm): δ -21.97 (H4), -18.00 (H5). Λ_M = 68 μS.

[MnL⁴(H₂O)₂](NO₃)(H₂O)₂ (4): H₂L⁴ (0.20 g, 0.50 mmol); Mn(NO₃)₂ · 4H₂O (0.13 g, 0.50 mmol); yield: 0.25 g (85%). Anal. Calcd for C₂₃H₃₆MnN₃O₁₁ (585.5) (%): C, 47.2; H, 6.2; N, 7.2. Found (%): C, 46.9; H, 6.1; N, 7.2. MS ESI (*m/z*): 451 [MnL⁴⁺], 964 [Mn₂L₂(NO₃)⁺]. IR (KBr, cm⁻¹): ν(O-H) 3395 (m), ν(C=N) 1612 (vs), ν(C-O) 1258 (s), ν(NO₃) 1384 (vs), 840 (m), 739 (s). ¹H NMR (DMSO-d₆, ppm): δ -20.73 (H4), -16.75 (H5). Λ_M = 86 μS.

[MnL⁵(H₂O)₂](NO₃)(H₂O) (5): H₂L⁵ (0.25 g, 0.65 mmol); Mn(NO₃)₂ · 4H₂O (0.17 g, 0.52 mmol); yield: 0.24 g (83%). Anal. Calcd for C₂₂H₃₂MnN₃O₁₀ (553.4) (%): C, 47.7; H, 5.8; N, 7.6. Found (%): C, 47.8; H, 5.6; N, 7.6. MS ESI (*m/z*): 437 [MnL⁵⁺], 936 [Mn₂L₂(NO₃)⁺]. IR (KBr, cm⁻¹): ν(O-H) 3410 (m), ν(C=N) 1613 (vs), ν(C-O) 1254 (s), ν(NO₃) 1384 (vs), 858 (m), 740 (s). ¹H NMR (DMSO-d₆, ppm): δ -29.80 (H4), -21.05 (H5). μ = 5.0 BM. Λ_M = 67 μS.

2.5. Peroxidase probes

Oxidation of 2,2'-azinobis-(3-ethylbenzothiazoline)-6-sulfonic acid (ABTS) with H₂O₂ at *ca* pH 7 in the presence of the complexes was tested in the following manner. An aqueous solution of ABTS (50 μL; 0.009 M; 4.5 × 10⁻⁷ mol) and a methanolic solution of the complex (10 μL; 10⁻³ mmol; 10⁻⁸ mol) were added to water (3 mL). The intensity of the UV absorption bands of ABTS started to increase immediately after the addition of an aqueous solution of H₂O₂ (50 μL; 10 mmol; 5 × 10⁻⁴ mol).

2.6. Studies on catalase-like function

A 10 mL flask containing the solution of the complexes in methanol (3 mL, 1 mM) was sealed with a septum and connected to a gas-measuring burette (precision of 0.1 mL) through a double-ended needle. The solution was stirred at constant temperature on a water bath. The catalysis was initiated by introducing H₂O₂ solution (1 mL, 2.5 M) using a syringe, and the evolved dioxygen was volumetrically measured.

2.7. Crystallographic data collection and refinement of the structure

Single crystals of H₂L³ and **1**, **3**, and **4**, suitable for X-ray diffraction studies, were obtained by slow evaporation of the methanolic solution at room temperature.

Detailed crystal data collection and refinement are summarized in table 1. Intensity data were collected on an Enraf-Nonius FR590 diffractometer using graphite-monochromated Cu-K α radiation ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) for H₂L³ at room temperature; on a Bruker-Smart CCD-1000 diffractometer employing graphite-monochromated Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) for **1** and **3** at room temperature, and for **4** at 110 K. The structures were solved by direct methods [19] and finally refined by full-matrix least-squares based on F^2 . An empirical absorption correction was applied using SADABS [20]. All hydrogen atoms were included in the model at geometrically calculated positions.

3. Results and discussion

3.1. Synthesis and characterization of the complexes

Manganese(III) complexes (**1**–**5**) were prepared as detailed in section 2. They appear to be stable in the solid state and in solution, and they are moderately soluble in common organic solvents and soluble in polar aprotic coordinating solvents such as DMF and DMSO. Elemental analysis establishes their general formulas as [MnL(H₂O)₂](NO₃)(D)_n (D = H₂O or CH₃OH). These formulations are in agreement with molar conductivity measurements in 10⁻³ mmol DMF solutions, which are in the range of 67–86 $\mu\text{S cm}^{-1}$, indicating behavior attributable to 1:1 electrolytes [21]. Furthermore, other spectroscopic techniques support such formula and give insights into both solid and solution structure of the complexes.

All the complexes show similar IR spectra, exhibiting a strong band between 1616 and 1609 cm^{-1} characteristic of the $\nu(\text{C}=\text{N})$ stretching mode, which is shifted 8–17 cm^{-1} lower with respect to the free Schiff base, indicating coordination to manganese through nitrogen of the imine group. The band attributed to $\nu(\text{C}=\text{O})$ shifts 4–8 cm^{-1} to higher frequencies with respect to the free ligand. These data suggest the coordination of the Schiff bases through the inner phenol oxygens and the imine nitrogens. Strong bands centered at ca 3400 cm^{-1} can be assigned to a combination of $\nu(\text{O}=\text{H})$ of coordinated and lattice water/methanol, now present in the complexes. The appearance of a new strong and sharp band at 1384 cm^{-1} , together with bands at ca 740 and 850 cm^{-1} , is characteristic of the presence of the non-coordinated nitrate [22].

ESI mass spectra registered in methanol show peaks corresponding to the fragment [MnL]⁺ for all the complexes, indicating coordination of the Schiff base ligand to the metal centre. Other minor signals could be assigned to [Mn₂L₂(NO₃)]⁺ units, which could be attributed to the presence of dimeric species.

The $\chi_{\text{M}}T$ values of all five complexes at room temperature are nearly equal and lie in the range of 5.91–6.16 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$. These results are in agreement with the expected contribution of two non-interacting or weakly interacting high-spin Mn^{III} ions (theoretical spin-only $\chi_{\text{M}}T$ value per dinuclear Mn^{III} unit = 6.00 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ for $g = 2.00$). Such behavior is typical for this class of compounds. Previous magnetic studies on related compounds between 300 and 5 K indicated little or no

Table 1. Crystal data and structure refinement for H₂L³, **1**, **3**, and **4**.

	1	3	4	H ₂ L ³
Empirical formula	C ₂₂ H ₃₂ MnN ₅ O ₁₀	C ₄₃ H ₆₂ Mn ₂ N ₉ O ₂₀	C ₂₃ H ₃₆ MnN ₃ O ₁₁	C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O ₄
Formula weight	553.45	1092.84	585.49	370.44
Temperature (K)	293(2)	293(2)	110(2)	293(2)
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Unit cell dimensions (Å, °)				
<i>a</i>	9.9779(25)	12.80(3)	7.8808(18)	10.024(5)
<i>b</i>	11.8256(30)	13.45(3)	13.052(3)	17.794(5)
<i>c</i>	12.8719(32)	15.38(3)	14.502(3)	11.761(5)
α	116.872(4)	91.41(4)	113.046(4)	90
β	105.001(4)	95.75(4)	92.638(4)	101.485(5)
γ	93.161(4)	107.15(3)	103.791(4)	90
Volume [Å ³]	1282.3 (6)	2513(9)	1316.8(5)	2055.8(15)
<i>Z</i>	2	2	2	4
Calculated density (Mgm ⁻³)	1.433	1.442	1.477	1.197
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.573	0.584	0.565	0.083
<i>F</i> (000)	580	1140	616	792
θ range for data collection (°)	1.87–27.22	1.33–23.26	1.54–26.37	2.07–24.71
Reflections collected	15,155	21,750	15,141	3614
Independent reflection	5655 [R(int) = 0.034]	7213 [R(int) = 0.0295]	5357 [R(int) = 0.0345]	3437 [R(int) = 0.0173]
Restraints/parameters	6/370	0/701	0/379	0/249
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.069	1.033	1.038	1.018
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0515, <i>wR</i> ₂ = 0.1425	<i>R</i> ₁ = 0.0439, <i>wR</i> ₂ = 0.1126	<i>R</i> ₁ = 0.0331, <i>wR</i> ₂ = 0.0724	<i>R</i> ₁ = 0.0515, <i>wR</i> ₂ = 0.1397
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.076, <i>wR</i> ₂ = 0.1537	<i>R</i> ₁ = 0.0651, <i>wR</i> ₂ = 0.1276	<i>R</i> ₁ = 0.0499, <i>wR</i> ₂ = 0.0796	<i>R</i> ₁ = 0.1231, <i>wR</i> ₂ = 0.1720

antiferromagnetic interaction between the metal centres [18, 23]. The room temperature magnetic moments observed in this study do not give cause to suppose that any different magnetic behavior should occur.

The electronic spectroscopic data recorded are very similar for **1**–**5**. A broad shoulder at 520–600 nm ($\epsilon = 120\text{--}500\text{ (mmol)}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) is attributable to a d–d transition, while it is reasonable to assign the broad band at 480–490 nm ($\epsilon = 2600\text{--}3300\text{ (mmol)}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) to the phenolate \rightarrow Mn(III) charge-transfer. The peak at 300 nm ($\epsilon = 21,000\text{--}23,000\text{ (mmol)}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) can be assigned to intraligand $\pi \rightarrow \pi^*$. The energy and intensity of the LMCT and d–d transitions are in agreement with those reported for related Mn^{III} complexes [24, 25].

3.2. ¹H NMR studies of the complexes

Spectra of the paramagnetic ¹H NMR of the complexes contain between two and three upfield proton resonances outside the diamagnetic region ($\delta = 0\text{--}14$ ppm) and are due to the isotropically shifting ligand protons for high-spin manganese(III) complexes in an octahedral field [26]. The signals must arise from the H4 and H5 protons of the aromatic phenoxy rings. The signals between -20.73 and -30.52 ppm are due to the H4 protons, while the resonances from -15.70 to -21.50 ppm are due to H5 protons. The signal corresponding to the H5 protons in **1** and **2** appears to be split into a doublet owing to the asymmetric nature of H₂L¹ and H₂L² Schiff bases. The ¹H NMR data serve to substantiate the formation of the manganese(III) complexes.

3.3. EPR spectroscopy

Parallel-mode EPR allows further insight into the structure of **1**. This technique enables one-electron $\Delta M_S = 0$ transitions to be detected that are hardly observable with a conventional EPR method ($H_1 > H_0$, perpendicular mode). Mn³⁺ has an integer electron spin, $S = 2$, and has been shown for powdered samples to develop a characteristic sextet pattern in parallel-mode EPR [27]. Figure 1 shows the spectrum

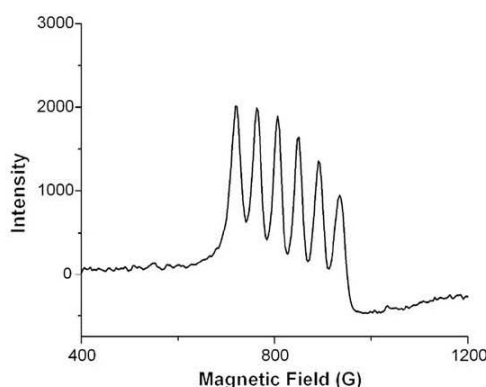


Figure 1. Parallel-mode EPR of **1** in toluene:dmf:EtOH (2:1:drop) solution. Conditions: frequency, 9.37 GHz; $T = 9$ K; 20 mW microwave power.

Table 2. Selected bond lengths (Å) and angles (°) for H₂L³.

N1–C11	1.291(3)
O1–C17	1.294(3)
O3–C16	1.372(3)
N2–C4	1.260(3)
O2–C10	1.338(3)
O4–C9	1.361(4)
N1–C1	1.457(3)
O3–C20	1.400(3)
N2–C3	1.468(3)
O4–C18	1.408(4)
<hr/>	
C11–N1–C1	122.9(2)
N1–C1–C2	111.5(2)
N1–C11–C12	123.6(2)
C4–N2–C3	118.7(3)
N2–C3–C2	109.6(2)
N2–C4–C5	122.5(3)
O1–C17–C16	120.1(2)
O1–C17–C12	121.5(2)
O2–C10–C5	122.2(2)
O2–C10–C9	118.1(3)

of **1** recorded at 9 K (conditions: frequency, 9.37 GHz; 20 mW microwave power). Only the low-field portion of the spectrum is shown, since additional lines were not detected at higher fields. A well-resolved sextet signal centred at $g_{\text{eff}} = 8.1$ is observed, with a hyperfine splitting of $A_{\parallel} = 44$ G.

The centre position of the sextet and hyperfine splitting for **1** are close to those previously reported for related μ -aquo-bridged Mn(III) Schiff base complexes [6, 9, 28]. The small ⁵⁵Mn hyperfine coupling of 44 G is indicative of the electronic ground state ⁵B_{1g}, and thus this compound is either a five-coordinate distorted square-pyramidal complex or a six-coordinate distorted tetragonally elongated complex, with two axial O atoms from coordinated water molecules and two O and two N atoms from a tetradentate Schiff base ligand that is equatorially coordinated to the ion.

3.4. Crystallographic studies

3.4.1. Crystal structure of H₂L³. Calculation of main bond lengths and angles of H₂L³ are given in table 2. The structure of H₂L³ consists of discrete molecules where two identical parts are twisted about the central aliphatic chain which acts as a spacer (figure 2). The N1–C11 and N1–C4 distances of 1.291(3) and 1.260(3) Å, respectively, are practically identical and consistent with C=N double bonding, indicating both imine groups fully localized in the molecule. The distance C17–O1 of 1.294(3) Å is considerably shorter than the C10–O2 distance of 1.34 Å; the last one fits the corresponding C–O distances for a single bond and, consequently, the former shows certain double-bond character. This behavior can be explained by the attraction of the phenol hydrogen (H1) by the neighboring nitrogen N1. This process is favored by the so-called “proton-sponge” effect [29, 30] which consists of the increase in the basicity of

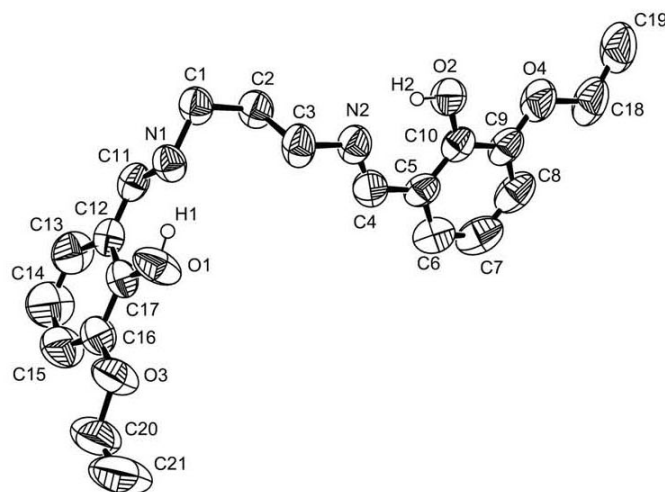


Figure 2. Molecular structure of H₂L³ showing the atomic numbering scheme.

the imine nitrogens due to the spatial nearness of their lone pairs. The instability of a situation of proximity of these two lone pairs is then solved by the attraction of the proton from the hydroxy group by one of the nitrogen atoms. Despite the symmetry of the compound, the other imine/phenol pair does not show this phenomenon, just yielding a typical hydrogen bond interaction [H2...N2 1.85(3) Å, O2...N1 2.574(3) Å, and O2 H2...N 147°]. Intermolecular interactions by hydrogen bonds can also be observed between the phenol oxygens of neighboring molecules.

The conformation of the free ligand in the solid state is of particular interest in relation to that required in a metal complex. Clearly, this conformation is not suitable for direct coordination to a metal ion in the usual arrangement for a tetradentate ligand. Therefore, significant rearrangement of the molecule must occur, involving rotation about the C2 C3 bond to give a near eclipsed conformation, for a mononuclear complexation.

3.4.2. Crystal structures of 1, 3, and 4. The structures of **1**, **3**, and **4** have been crystallographically solved. Main crystallographic data for these complexes are summarized in table 1, and bond lengths and angles are listed in table 3.

In all cases the geometry around the manganese ion can be described as distorted octahedral. An ORTEP view of **3** with the atomic numbering scheme is shown in figure 3. The coordination sphere around each manganese centre comprises the planar Schiff base ligand, tightly bound to the metal ion through the inner N₂O₂ compartment by the N_{imine} and O_{phenol} atoms (Mn N_{imine} bond lengths of 1.97–2.05 Å and Mn O_{phenol} of 1.87–1.89 Å which are typical of such complexes and corroborate the bisdeprotonation of the ligands [8, 31]), occupying the equatorial positions and giving rise to two six-membered chelate rings (which are nearly planar) and an additional five-, six-, or seven-membered chelate ring (depending on the diamine R). The axial positions of the octahedron are occupied by capping water molecules in all cases. The Jahn-Teller

Table 3. Selected bond lengths (Å) and angles (°) for **1**, **3**, and **4**.^a

	1	3A	3B	4
Mn–O _p	1.8693(18)	1.885(5)	1.887(4)	1.8852(13)
Mn–N _i	1.8705(17)	1.890(4)	1.894(5)	1.8910(13)
	1.977(2)	2.038(4)	2.034(4)	1.9947(16)
Mn–O _{ax}	1.988(3)	2.050(4)	2.048(4)	1.9927(16)
	2.230(2)	2.205(4)	2.225(4)	2.2586(16)
	2.271(2)	2.243(4)	2.203(4)	2.2538(16)
O _p –Mn–O _p	92.92(8)	86.94(11)	87.06(11)	90.59(6)
O _p –Mn–N _i	92.92(9)	89.48(12)	89.00(14)	90.48(6)
	91.52(9)	89.26(12)	90.17(12)	90.48
	174.14(9)	174.96(11)	176.02(12)	176.92(6)
	175.28(9)	175.94(11)	176.78(11)	177.33(6)
N–Mn–N	82.64(11)	95.20(12)	87.6(2)	88.31(7)
O _a –Mn–O _a	176.11(8)	172.39(9)	174.50(10)	177.12(6)
Mn···Mn	4.912	5.073	5.073	5.160

^aO_p = O_{phenolic}; N_i = N_{imino}; O_a = O_{axial}.

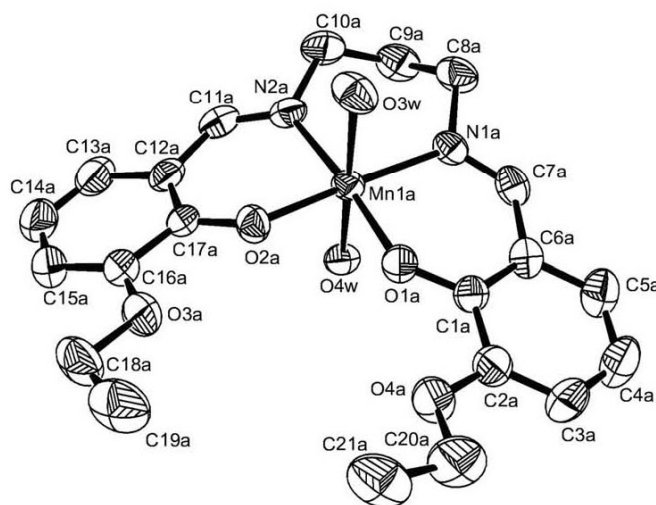
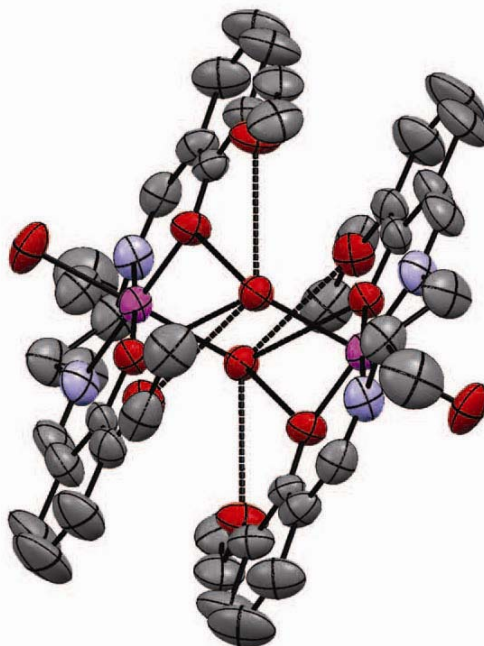


Figure 3. An ORTEP view of the environment around the manganese centre for **3**, including the atomic numbering scheme. Thermal ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Hydrogens are omitted for clarity.

elongation expected for d⁴ high-spin manganese(III) appears outstanding in the axis orthogonal to the plane of the Schiff base ligand, with distances ranging from 2.20 to 2.27 Å, considerably longer than the equatorial Mn–O bond lengths quoted earlier.

The deviation from an ideal octahedral geometry is also revealed by the range of angles observed around the metal centre (from 82.64° to 95.20°), as well as by the interaxial angle OW–Mn–OW of 172.39° to 177.12°.

In the case of **3** and **4**, disposition of the Schiff base ligand is not planar, and the two phenyl rings are located on the same (**3**) or different (**4**) (out)side of the N₂O₂

Figure 4. Molecular structure of **1**.

coordination site plane. The deviation from the Mn N₂O₂ mean plane in such a way gives rise to a boat-shaped conformation for **3** or to a chair conformation in **4**, already observed in literature for similar cases [14, 32].

Moreover, the superstructure of the complexes involves associations via a combination of π -aryl offset interactions (3.71 to 3.89 Å) and hydrogen bonds between capping water molecules and both phenoxy and methoxy/ethoxy oxygens of neighboring Schiff base ligands, forming dimers in **1** and **3** and polymers in **4**. These hydrogen bonds are charge-assisted, that is, the hydrogen bond donor and/or acceptor carry positive and negative ionic charges, respectively, and hence are rather strong and short [33]. Complex **3** presents in the dimer two different molecules with Mn(1a) Mn(1a), Mn(1b) Mn(1b), with Mn O_{phenol} and Mn N_{imine} slightly different distances.

As a result of these supramolecular interactions, the Mn...Mn distances of about 4.70 Å for **1** and **3** are short for monomeric compounds; these types of [MnL(H₂O)₂]₂²⁺ systems (being L Schiff base) have been previously reported by us [7, 9, 28] as μ -aquo dimers (figure 4). These cationic [MnL(H₂O)₂]₂²⁺ entities are electrostatically stabilized by nitrate counterions, which are hydrogen-bonding acceptors, interconnecting the μ -aquo dimers and enriching the final supramolecular structure. The external apical water/methanol molecules of the dimers form two hydrogen bonds with two oxygens of nitrate; one of them is also bound to a methanol. Thus, there are two nitrate groups and two methanol molecules between μ -aquo dimers, generating a 1-D chain (figure 5).

The polymeric structure of **4** grows in one dimension, through hydrogen bonding between capping water molecules and both phenoxy and methoxy/ethoxy oxygens of the neighboring Schiff base ligands. In this case, nitrates and solvent water molecule

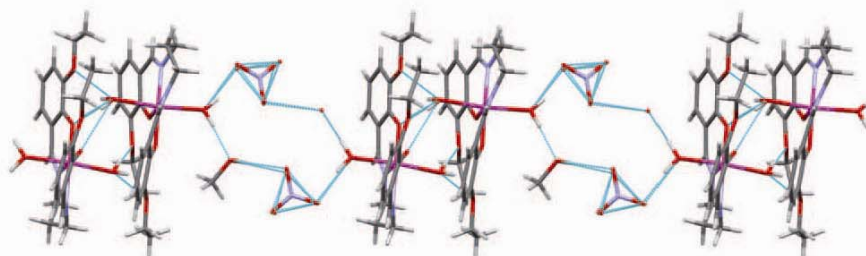


Figure 5. Stick diagram for **3** showing the hydrogen bonding between adjacent $[\text{MnL}^3(\text{H}_2\text{O})_2]_2^{2+}$ dimeric units through nitrate anions and methanol solvent molecules.

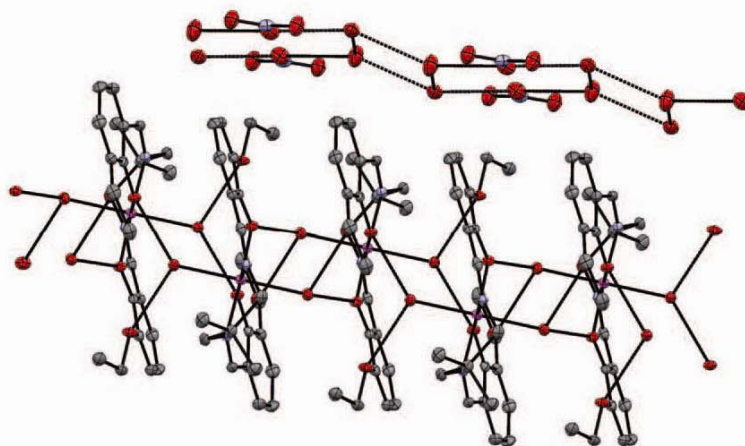


Figure 6. View along the *c*-axis of **4** showing the 1-D chains placing nitrates and solvent water molecules in channels. The chair conformation of the Schiff base ligand around the metal ion is also observed.

molecules connect through hydrogen bonds but they do not establish any of these interactions to the Mn Schiff base moiety. This results in a 1-D Mn Schiff base chain, parallel to a channel made up of the nitrate counterions and the water molecules (figure 6).

3.5. Peroxidase and catalase studies

The peroxidase-like activity of the complexes was followed by oxidation of the diammonium salt of 2,2'-azinobis(3-ethylbenzothiazoline)-6-sulfonic acid (ABTS) at pH 6.8 in aqueous solution. ABTS is colorless and reacts readily with H₂O₂ in the presence of a peroxidase catalyst to yield a stable, green radical cation ABTS^{•+} [34], which presents characteristic absorption bands at 415, 650, 735, and 815 nm. The extent of the reaction can be measured quantitatively at $\lambda = 650 \text{ nm}$ since $\epsilon = 12,000 \text{ (mmol)}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ has been determined. The oxidation potential of ABTS to provide ABTS^{•+} is invariable over a wide range of pH. In the absence of the complex, a solution of ABTS and H₂O₂ is

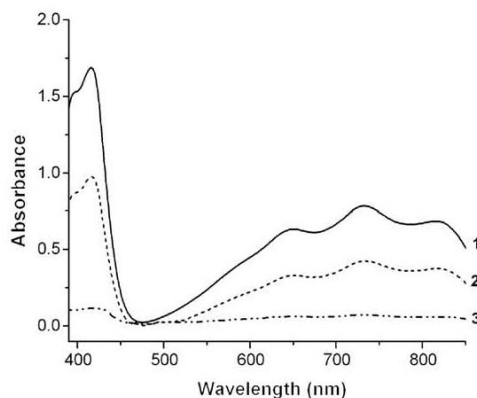


Figure 7. UV absorption spectra of **1**, **2**, and **3** recorded 10 min after injecting 10 μ L of a 10^{-3} methanolic solution of the appropriate complex to 3 mL aqueous solution in the peroxidases probes. Blank spectra of ABTS + H₂O₂ and ABTS + complex, measured separately, show absorptions lower than **3**.

Table 4. Peroxidase and catalase activities for **1**–**5**.

Complex	Catalysis	
	Peroxidase ^a	Catalase ^b
1	33 \pm 1	11 \pm 1
2	24 \pm 1	16 \pm 1
3	2 \pm 0.4	2 \pm 0.4
4	2 \pm 0.3	2 \pm 0.4
5	2 \pm 0.4	3 \pm 0.4

^aPeroxidase activity expressed as percentage of conversion of ABTS 10 min after mixing the solutions.

^bCatalase activity expressed as percentage of H₂O₂ decomposed after 60 min.

stable for several hours without showing any formation of ABTS^{•+}. The reaction of ABTS with H₂O₂ in the presence of **1** and **2** generates ABTS^{•+} and the characteristic absorption bands of this species could be established (figure 7; table 4). Further oxidation to the corresponding dication was not observed. Complexes **3**–**5** do not show significant peroxidase-like activity since the UV absorbances corresponding to the ABTS^{•+} radical cation are negligible in the assays with these complexes. The rate of formation of ABTS^{•+} of about 24–33% indicates a relevant peroxidase activity by **1** and **2** [7, 8].

We have also measured the stoichiometry of the disproportionation of H₂O₂ catalyzed by **1**–**5** by volumetric determination of the evolved O₂. Experiments were made in methanol. The experimental setup was evaluated by the measurements for the catalytic decomposition of H₂O₂ (2.5×10^{-3} mol) with MnO₂; ca 30 mL of dioxygen evolution was measured by a burette, which agrees with the calculated value based on the assumption that catalytic decomposition of H₂O₂ to H₂O and O₂ takes place. Table 4 collects the results of the catalase activities. Complexes **1** and **2** achieve

percentages of H₂O₂ dismutation from 11% to 16%, while **3**–**5** show considerably smaller percentages, with values lower than 3%.

Peroxidase and catalase studies clearly identify two trends of catalytic behavior. Complexes **1** and **2** with a 2-membered alkyl chain spacer between the imine groups are active catalysts, while **3**–**5**, with 3- or 4-membered alkyl chains between the imine groups, do not present significant catalytic activities.

The dimeric nature of the complexes is decisive on their peroxidase activity since the oxidation of hydroperoxide to generate dioxygen involves an intramolecular two-electron transfer reaction, which is forbidden for a monomeric Mn(III) complex. The X-ray crystallographic studies reveal dimeric μ -aquo entities for **1**, which are able to perform a two one-electron redox process $[\text{Mn}^{\text{III}}, \text{Mn}^{\text{III}}] \rightarrow [\text{Mn}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}]$, while the polymeric structure of **4** probably gives monomeric complexes in solution, and therefore this type of complex may not mimic peroxidases. Self-assembly of the manganese complexes through hydrogen bonding arises as a key issue to enhance the peroxidase activity for this type of complex [28, 35].

However, **3** also has a dimeric structure but poor catalytic activity. This can be explained by the ability of these compounds to coordinate the substrate molecule. We have already proposed better catalytic behavior when the complex is able to easily coordinate the substrate molecule [7], and this is favored if the catalyst either has a vacancy in the coordination sphere or a labile ligand. The short two-carbon chain between imine groups in **1** and **2** constricts the chelate ring once nitrogens coordinate to the metal and leads to a tetragonally elongated octahedral geometry. An axial water molecule in this class of distorted geometries constitutes a quite labile ligand, which would generate a vacant position in the coordination sphere to accommodate the substrate molecule. On the other hand, the flexible three- or four-membered alkyl chain between the imine groups in the Mn compounds (**3**–**5**) favors a better stabilization of a high-symmetry octahedral geometry, which subsequently makes generation of a coordination site difficult.

4. Conclusions

This work further emphasizes the suitability of Schiff bases with inner and outer O X (X = CH₂CH₃ in this work) groups for establishing rich hydrogen-bonding networks and shows that the counterion is a key factor in order to achieve supramolecular architectures.

The correlation of peroxidase and catalase activities of the complexes with the length of the spacer of the Schiff base should also be taken into account for designing new potential catalytic systems.

Supplementary material

CCDC 785921 (for H₂L³), CCDC 786037 (for **1**), CCDC 786040 (for **3**), and CCDC 786042 (for **4**) contain the supplementary crystallographic data for this article.

These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>

Acknowledgments

We thank Xunta de Galicia (09DPI004291PR) for financial support.

References

- [1] C. Baleizao, H. Garcia. *Chem. Rev.*, **106**, 3987 (2006).
- [2] F. Rosati, G. Roelfes. *ChemCatChem.*, **2**, 916 (2010).
- [3] R. Li, F.P. Huang, X.J. Jiang, M.Y. Liu, Y.Y. Song, H. Liu, J.Y. Zhang. *J. Coord. Chem.*, **63**, 1611 (2010).
- [4] J. Steinreiber, T.R. Ward. *Coord. Chem. Rev.*, **252**, 751 (2008).
- [5] V. Calabrese, C. Cornelius, C. Mancuso, G. Pennisi, S. Calafato, F. Bellia. *Neurochem. Res.*, **33**, 2444 (2008).
- [6] M. Maneiro, M.R. Bermejo, M.I. Fernandez, E. Gomez-Forneas, A.M. Gonzalez-Noya, A.M. Tyryshkin. *New J. Chem.*, **27**, 727 (2003).
- [7] M.R. Bermejo, M.I. Fernandez, A.M. Gonzalez-Noya, M. Maneiro, R. Pedrido, M.J. Rodriguez, J.C. Garcia-Monteagudo, B. Donnadiou. *J. Inorg. Biochem.*, **100**, 1470 (2006).
- [8] M.R. Bermejo, M.I. Fernandez, E. Gomez-Forneas, A. Gonzalez-Noya, M. Maneiro, R. Pedrido, M.J. Rodriguez. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3789 (2007).
- [9] G. González-Riopedre, M.I. Fernández-García, A.M. González-Noya, M.A. Vázquez-Fernández, M.R. Bermejo, M. Maneiro. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 18069 (2011).
- [10] H. Shyu, H. Wei, Y. Wang. *Inorg. Chim. Acta*, **290**, 8 (1999).
- [11] G. Aromi, S. Bhaduri, P. Artus, K. Folting, G. Christou. *Inorg. Chem.*, **41**, 805 (2002).
- [12] G. Morgan, K. Murnaghan, H. Muller-Bunz, V. Mckee, C. Harding. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 7192 (2006).
- [13] G. Fernandez, M. Corbella, G. Aullon, M. Maestro, J. Mahia. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1285 (2007).
- [14] J.P. Costes, F. Dahan, B. Donnadiou, M.I. Fernandez-Garcia, M.J. Rodriguez-Douton. *Dalton Trans.*, 3776 (2003).
- [15] V. Amendola, M. Boiocchi, B. Colasson, L. Fabbrizzi, M. Rodriguez-Douton, F. Ugozzoli. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 6920 (2006).
- [16] P.A. Gale, S.E. Garcia-Garrido, J. Garric. *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 151 (2008).
- [17] B. Notash, N. Safari, H.R. Khavasi. *Inorg. Chem.*, **49**, 11415 (2010).
- [18] M. Maneiro, M.R. Bermejo, A. Sousa, M. Fondo, A.M. Gonzalez, A. Sousa-Pedraes, C.A. McAuliffe. *Polyhedron*, **19**, 47 (2000).
- [19] G.M. Sheldrick. *SHELX-97 (SHELXS 97 and SHELXL 97)*, Programs for Crystal Structure Analyses, University of Göttingen, Göttingen, Germany (1997).
- [20] G.M. Sheldrick. *SADABS, Program for Scaling and Correction of Area Detector Data*, University of Göttingen, Göttingen, Germany (1996).
- [21] W.J. Geary. *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81 (1971).
- [22] D. Kong, Y. Xie. *Inorg. Chim. Acta*, **338**, 142 (2002).
- [23] P. Przychodzen, M. Rams, C. Guyard-Duhayon, B. Sieklucka. *Inorg. Chem. Commun.*, **8**, 350 (2005).
- [24] V. Daier, D. Moreno, C. Duhayon, J. Tuchagues, S. Signorella. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 965 (2010).
- [25] D. Pursche, M.V. Triller, C. Slinn, N. Redding, A. Rompel, B. Krebs. *Inorg. Chim. Acta*, **357**, 1695 (2004).
- [26] J.A. Bonadies, M.L. Maroney, V.L. Pecoraro. *Inorg. Chem.*, **28**, 2044 (1989).
- [27] E. Talsi, K. Bryliakov. *Mendeleev Commun.*, **14**, 111 (2004).
- [28] A. Vázquez-Fernández, M.R. Bermejo, M.I. Fernández-García, G. González-Riopedre, M.J. Rodríguez-Doutón, M. Maneiro. *J. Inorg. Biochem.*, 2011, DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2011.09.002.
- [29] A.L. Llamas-Saiz, C. Foces, J. Elguero. *J. Mol. Struct.*, **328**, 297 (1994).
- [30] D. Mekhatria, S. Rigolet, C. Janiak, A. Simon-Masseron, M.A. Hasnaoui, A. Bengueddach. *Cryst. Growth Des.*, **11**, 396 (2011).
- [31] Q. Wu, Q. Shi, Y.G. Li, E.B. Wang. *J. Coord. Chem.*, **61**, 3080 (2008).

- [32] M.R. Bermejo, M. Fondo, A. Garcia-Deibe, A.M. Gonzalez, A. Sousa, J. Sanmartin, C.A. McAuliffe, R.G. Pritchard, M. Watkinson, V. Lukov. *Inorg. Chim. Acta*, **293**, 210 (1999).
- [33] H.A. Habib, B. Gil-Hernández, K. Abu-Shandi, J. Sanchiz, C. Jamiak. *Polyhedron*, **29**, 2537 (2010).
- [34] M. Zippies, W. Lee, T. Bruice. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4433 (1986).
- [35] W. Huang, J.X. Jiang, Z.Q. Feng, X.X. Kai, C.J. Hu, H. Yu, W. Yang. *J. Coord. Chem.*, **64**, 2101 (2011).

Complejos de Mn(III) con amidos **7**

7. COMPLEJOS DE MANGANESO CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO Y CONTRAIONES METÁLICOS

7.1. SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS AMIDO-AMIDO

Los ligandos se obtienen mediante la reacción de sustitución nucleófila del fenilsalicilato con diferentes diaminas, con lo que se consigue la formación del grupo amido,¹⁹⁶⁻¹⁹⁷ obteniendo así los llamados ligandos amido-amido H_4L^{13} y H_4L^{14} , donde (H_4) se refiere al número de hidrógenos desprotonables (dos protones fenólicos y dos protones amídicos).

Estos ligandos han sido preparados haciendo reaccionar el fenilsalicilato en una relación estequiométrica 2:1 con cada diamina, en presencia de trietilamina y utilizando metanol como disolvente.

La mezcla resultante se deja calentar con agitación durante quince minutos, obteniendo así una pasta de color blanquecino. A continuación se deja enfriar y se añaden 30 mL de éter dietílico manteniendo la agitación a temperatura ambiente.

Transcurrido este tiempo, el cual varía en función del ligando a preparar, el precipitado obtenido se filtra a vacío, se lava y se seca con éter dietílico para su posterior caracterización.

En la siguiente tabla se indican las condiciones empleadas en la síntesis de los ligandos.

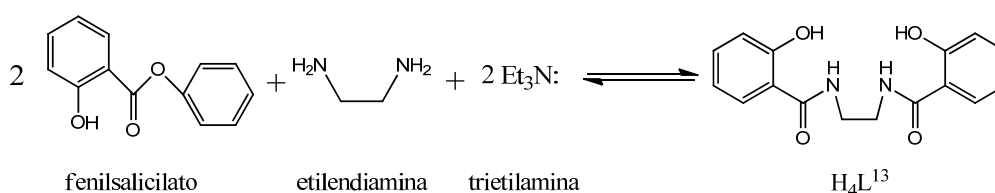
7. COMPLEJOS DE Mn(III) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

Ligando	Fenilsalicilato	Diaminas	Rendimiento
H₄L¹³	2,00 g	etilendiamina	77 %
H₄L¹⁴	2,00 g	1,3-diaminopropano	48 %

Tabla 7.1. Condiciones de síntesis de los ligandos

A continuación se muestra la síntesis detallada de cada uno de los ligandos:

Síntesis del ligando H₄L¹³



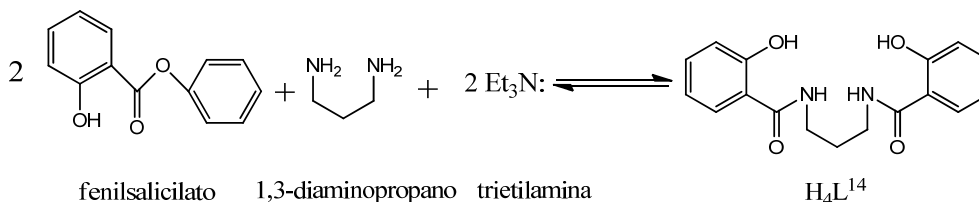
En un vaso de precipitados se pesan 2,00 grs. ($9,34 \cdot 10^{-3}$ moles) de fenilsalicilato y se le añaden 0,31 ml ($4,67 \cdot 10^{-3}$ moles) de etilendiamina y 1,3 ml ($9,34 \cdot 10^{-3}$ moles) de trietilamina.

Esta mezcla se pone con agitación y calentamiento ligero durante quince minutos, obteniendo así una pasta blanquecina.

Transcurrido este tiempo se deja enfriar la mezcla, una vez adquirida la temperatura ambiente se añaden 30 mL de éter dietílico y se deja de nuevo con agitación durante una hora.

Finalmente el producto obtenido se filtra a vacío lavándolo con éter dietílico. Se obtiene así un sólido pulverulento de color blanco con un rendimiento del 77 %.

Síntesis del ligando H₄L¹⁴



Se obtiene por reacción de 2,00 gramos ($9,34 \cdot 10^{-3}$ moles) de fenilsalicilato con 0,40 ml ($4,70 \cdot 10^{-3}$ moles) de 1,3-diaminopropano y 1,30 ml ($9,34 \cdot 10^{-3}$ moles) de trietilamina.

7. COMPLEJOS DE Mn(III) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

Esta mezcla se deja durante quince minutos en agitación calentado ligeramente, con lo que se obtiene una pasta blanquecina.

Cuando se enfría esta mezcla, se añaden 30 ml de éter dietílico y tras mantener con agitación a temperatura ambiente durante unos minutos, se obtiene un precipitado blanco que se filtra a vacío lavándolo con éter dietílico procediendo luego a su análisis y caracterización. Se obtienen así 0,70 gramos de producto con un rendimiento del 48 %.

7.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANDOS AMIDO-AMIDO

Previamente a ser utilizados en la síntesis de los complejos, los **ligandos amido-amido**, H_4L^{13} y H_4L^{14} , fueron caracterizados mediante análisis elemental, espectroscopía RMN de 1H y ^{13}C , espectrometría infrarroja y espectrometría de masas, así como por la determinación de sus puntos de fusión y por difracción de rayos X.

Los ligandos sintetizados son simétricos, tetradentados y potencialmente tetraaniónicos. Se han obtenido con gran pureza y un buen rendimiento.

7.2.1. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS

Color y punto de fusión.

Los ligandos se obtienen como sólidos blancos pulverulentos, estables al aire y a la luz.

Ligando	Punto de fusión	Color	Rendimiento
H_4L^{13}	180 °C	Blanco	65 %
H_4L^{14}	175 °C	Blanco	57 %

Tabla 7.2. Color, punto de fusión y rendimientos de los ligandos amido-amido

7.2.2. ESTUDIO DE LOS LIGANDOS EN ESTADO SÓLIDO

Análisis elemental

Los datos de los análisis elementales para los ligandos sintetizados (% C, H y N) se encuentran recogidos en la **Tabla 7.3**; éstos nos muestran unos valores experimentales muy próximos a los teóricos, lo que nos confirma la obtención de dichos ligandos con un grado de pureza elevado.

7. COMPLEJOS DE Mn(II) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

Ligando	Carbono %	Hidrógeno %	Nitrógeno %
H₄L¹³	64,0 (64,0)*	5,5 (5,4)	9,4 (9,3)
H₄L¹⁴	63,8 (64,9)	6,1 (5,7)	9,1 (8,9)

*experimental (teórico)

Tabla 7.3. Datos analíticos de los ligandos amido-amido.

Espectroscopía IR

El estudio espectral de esta serie de ligandos ha sido realizado en KBr, y las señales más representativas se recogen en la **Tabla 7.4**.

En la **Figura 7.1** se muestra a modo de ejemplo, el espectro infrarrojo del ligando H₄L¹⁴.

Ligando	ν (N-H)	ν (O-H)	ν (amido I)	ν (amido II)	ν (C-O)
H₄L¹³	3407	3060	1642	1550	1254
H₄L¹⁴	3377	3077	1645	1545	1246

Tabla 7.4. Bandas de IR (cm⁻¹) más significativas de los ligandos amido-amido.

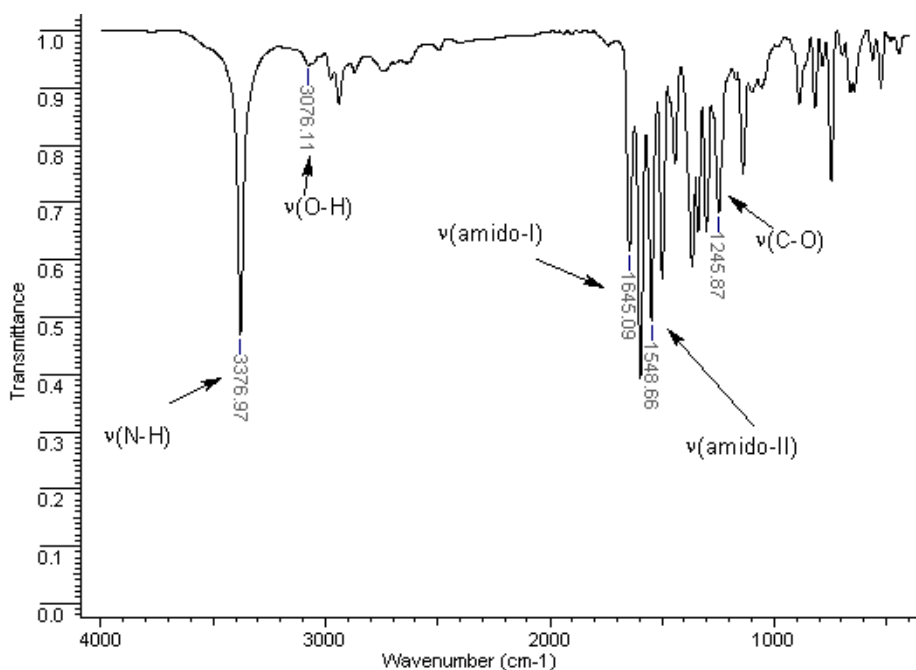


Fig. 7.1. Espectro IR del ligando H₄L¹⁴

Como resultado del estudio IR de estos ligandos amido-amido, y teniendo en cuenta la asignación de bandas encontradas en la bibliografía para compuestos similares,^{36,198} podemos asignar que las bandas más características encontradas en estos compuestos son:

1. Una banda fuerte y estrecha entre 3377 y 3408 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de tensión ν (N-H).
2. Una banda entre 3057 y 3076 cm^{-1} , que corresponde a la vibración de tensión del grupo (O-H).

3. El grupo amídico presenta fundamentalmente dos bandas:

amido I: aparece en la región comprendida entre 1642-1645 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de tensión del carbonilo de la amida.

amido II: aparece entre 1552-1537 cm^{-1} , es una banda de combinación de la vibración de deformación o flexión del N-H y de la vibración del enlace C-N.

Los estudios IR evidencian la formación de los ligandos amido-amido, debido a la aparición de las propias bandas del grupo amido y la desaparición de las bandas correspondientes a los productos de partida.

7.2.3. ESTUDIO DE LOS LIGANDOS EN DISOLUCIÓN

Espectrometría de masas

Para la caracterización de todos los ligandos por el método de la espectrometría de masas se utilizó la técnica de ión positivo-electrospray (ES).

En la **Tabla 7.5** se recogen los valores del pico del ión molecular, y en la **Figura 7.2** se muestra un espectro típico para uno de estos ligandos.

Los picos correspondientes al fragmento $[L+1]^+$ son los más intensos, lo que nos confirma tanto la formación como la pureza de los ligandos.

Ligando	Peso Molecular (g./mol)	$[L+1]^+$
H₄L¹³	300,3	301
H₄L¹⁴	314,3	315 +23

Tabla 7.5. Datos de espectrometría de masas (ES) para los ligando amido-amido.

7. COMPLEJOS DE Mn(II) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

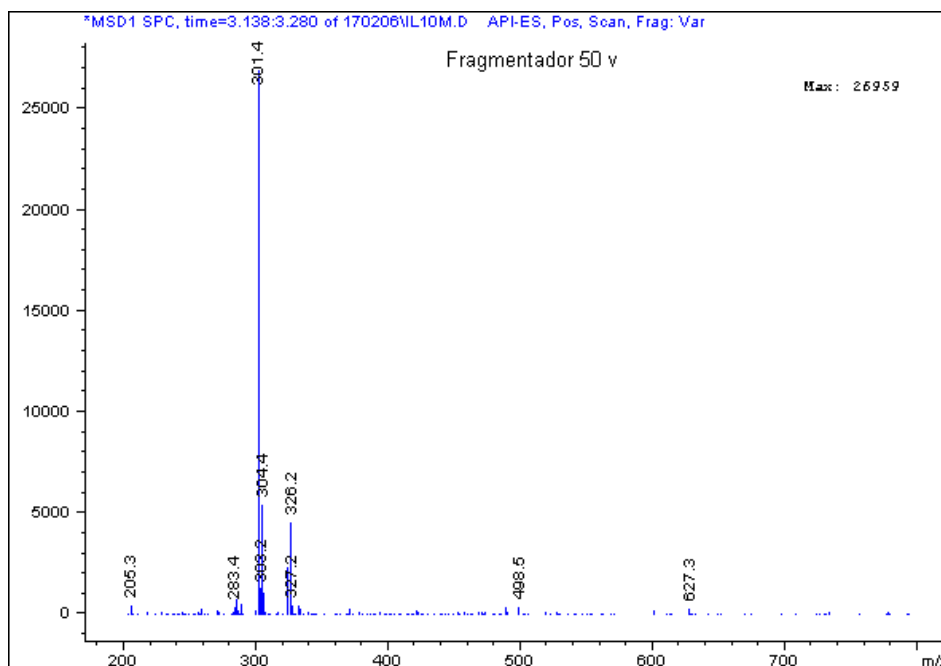


Fig. 7.2. Espectro de masas del ligando H_4L^{13}

Espectroscopía de RMN

Los ligandos amido-amido fueron caracterizados por RMN de 1H y ^{13}C , empleando dimetilsulfóxido deuterado ($DMSO-d_6$) como disolvente. La asignación de las señales se ha realizado teniendo en cuenta los datos encontrados en la bibliografía.^{36,196,200}

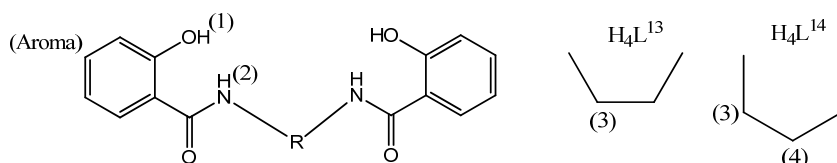
Los valores de los desplazamientos químicos (δ) de RMN de 1H con respecto al tetrametilsilano se recogen en la **Tabla 7.6**, mientras que los correspondientes a RMN de ^{13}C se encuentran en la **Tabla 7.7**.

En las **Figuras 7.3** y **7.4** se muestra el espectro de RMN de 1H del ligando H_4L^{14} , y en la **Figura 7.5** el espectro de RMN de ^{13}C correspondiente.

RMN de 1H

En el siguiente esquema se indican las posiciones de los hidrógenos en los ligandos.

7. COMPLEJOS DE Mn(II) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO



Como datos de RMN de ^1H más destacables a la hora de la caracterización de estos ligandos, podemos señalar:

- Un singlete entre 13,0 y 15,0 ppm, asignado a los protones fenólicos. En nuestro caso no se ha podido observar, posiblemente como consecuencia de los intercambios con los protones del disolvente, debido a su labilidad.
- Un singlete alrededor de 8,9 ppm, debido al protón amínico del grupo amido, lo que nos indica la formación del enlace amido.
- Las señales de los protones aromáticos aparecen entre 6,8 y 7,8 ppm, y se presentan independientes y con su propia multiplicidad para estos ligandos (dobletes, tripletes...)

A parte de las anteriores, podemos observar las siguientes señales:

-Para el ligando H_4L^{13} aparece un doblete a 2,48 ppm debido a los protones metilénicos $-\text{CH}_2^{-(3)}$ acoplados con el H del grupo amido.

- Para el ligando H_4L^{14} aparece un multiplete a 1,82 ppm asignado a los protones metilénicos $-\text{CH}_2^{-(4)}$, acoplados con los protones $-\text{CH}_2^{-(3)}$. Este grupo $-\text{CH}_2^{-(3)}$ genera un triplete por acoplamiento con el grupo metilénico $-\text{CH}_2^{-(4)}$, y un doblete por acoplamiento con el hidrógeno del $-\text{NH}-$ del grupo amido. Como consecuencia se obtiene un multiplete entre 3,34-3,48 ppm.

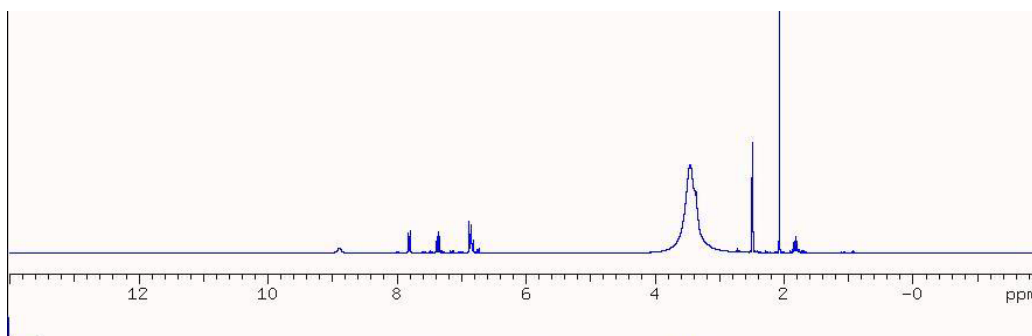


Fig. 7.3. Espectro de RMN de ^1H del ligando H_4L^{14}

7. COMPLEJOS DE Mn(II) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

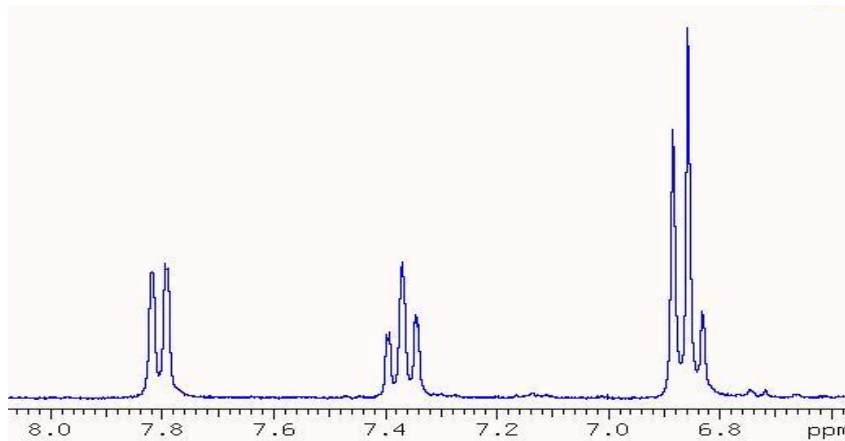


Fig. 7.4. Zona ampliada del espectro de RMN de ^1H del ligando H_4L^{14} .

Ligando	δ (-OH) ⁽¹⁾	δ (-NH) ⁽²⁾	δ (arom-H)	δ (-CH ₂ -) ⁽³⁾	δ (-CH ₂ -) ⁽⁴⁾
H₄L¹³	n.o.	8,95 (s, 2H)	6,85 7,36 7,80 (t, 4H) (t, 2H) (d, 2H)	2,48 (d, 2H)	-
H₄L¹⁴	n.o.	8,87 (s, 2H)	6,88 7,37 7,79 (m, 4H) (t, 2H) (d, 2H)	3,48 (t, 4H)	1,82 (m, 2H)

n.o.: no observados; *s:* singlete; *d:* doblete; *t:* triplete; *q:* quintuplete; *m:* multiplete

Tabla 7.6. Datos de RMN de ^1H (ppm) para los ligandos amido-amido

RMN de ^{13}C

La espectroscopía RMN de ^{13}C del ligando sintetizado ha sido realizada empleando dimetilsulfóxido deuterado como disolvente.

Para poder asignar correctamente todas las señales que aparecen en el espectro nos basamos, al igual que para RMN de ^1H , en los datos encontrados en la bibliografía.^{36,198,200}

En el espectro podemos observar las señales correspondientes a los diferentes átomos de carbono presentes en el ligando. La asignación de las señales se ha hecho teniendo en cuenta la siguiente **Figura 7.5**.

7. COMPLEJOS DE Mn(II) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

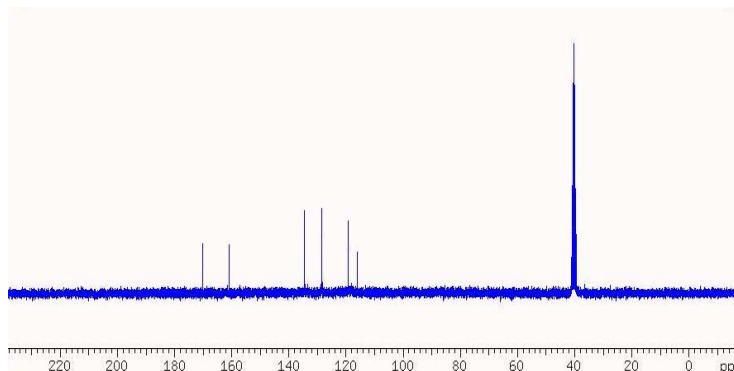


Fig. 7.5. Espectro de RMN de ^{13}C del ligando H_4L^{13}

1-La señal correspondiente al carbono amidico $\text{C}=\text{O}$ (G) que aparece sobre los 169 ppm.

2-Se puede observar a continuación la señal del carbono fenólico $\text{C}-\text{OH}$ (a), alrededor de 160ppm

3-Las señales de los carbonos aromáticos aparecen en un intervalo comprendido entre 115 y 134 ppm.

4-Las señales correspondientes a los distintos carbonos pertenecientes a la cadena alifática se observan entre 26 y 41 ppm.

Los valores obtenidos para este ligando se recogen en la **Tabla 7.7**.

Ligando	C-OH(a)	C=O(G)	(-CH ₂) _(H)	δ (-CH ₂ -) _(I)
H₄L¹³	161,1	169,9	39,4	-
H₄L¹⁴	161,4	169,7	39,9	27,5

Tabla 7.7. Datos de RMN de ^{13}C (en ppm) de los ligandos amido-amido

7.2.4. DIFRACCION DE RAYOS-X DE LOS LIGANDOS

Estructura cristalina de H_4L^{13}

Se ha conseguido la obtención de cristales de mediante evaporación lenta y a temperatura ambiente de la disolución metanólica preparadas para su síntesis, mostrando una gran tendencia a la cristalización.

Son agujas de color transparente obtenidas por precipitación de las mismas en las aguas madres resultantes de la filtración de dicho ligando.

7. COMPLEJOS DE Mn(III) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

Los datos fueron recogidos a 293 K en un difractómetro Smart-CCD-1000 BRUKER' con radiación de Mo-K α (ánodo rotante). Los datos cristalográficos y los detalles experimentales se recogen en la **Tabla 7. 8.**

Fórmula Empírica	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₄
Peso Molecular	300,31
Temperatura	293 (2) K
Longitud de Onda	0,71073 Å
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	P-1
Dimensiones de la celda unidad	a = 6,545(3) Å α = 94,318(8) ^o b = 6,964(3) Å β = 94,205(10) ^o c = 15,297(8) Å γ = 95,464(16) ^o
Volumen	689,9(6) Å ³
Z	2
Densidad (calculada)	1,446 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0,105 mm ⁻¹
F(000)	316
Reflexiones recogidas	2589
Reflexiones independientes	2589
Indíces R finales	R1 = 0,0708; wR2 = 0,1799
Indíces R (todos los datos)	R1 = 0,1256; wR2 = 0,21 17
Amplitud de barrido	1,34 a 25,68 °

Tabla. 7.8. Datos cristalográficos y detalles experimentales del H₄L¹³

Los datos de las distancias y ángulos de enlace se recogen en las **Tabla 7.9 y 7.10**, mientras que en la **Figura 7.6** se muestra la estructura cristalina del ligando H₄L¹³.

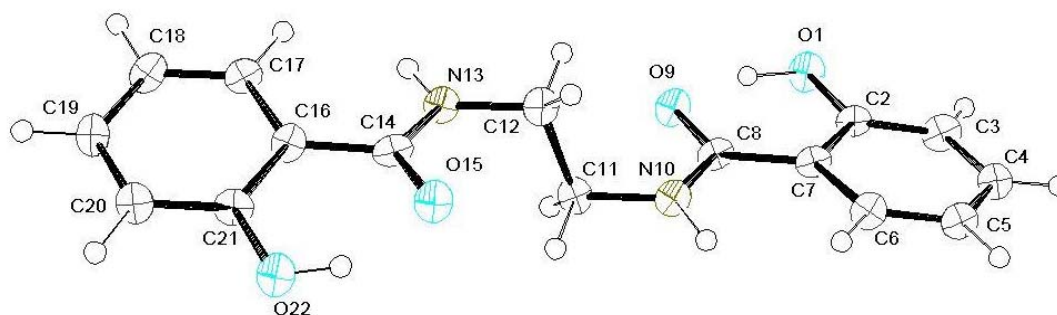


Fig. 7.6. Estructura cristalina del ligando H₄L¹³

La molécula no presenta simetría por lo que los datos difieren ligeramente y los indicamos correlacionados para su comparación.

7. COMPLEJOS DE Mn(III) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

Distancias de enlace (Å)			
O(1)-C(2)	1,360(4)	O(22)-C(21)	1,351(4)
O(1)-H(1)	0,99(4)	O(22)-H(22)	0,91(3)
C(2)-C(7)	1,418(4)	C(21)-C(16)	1,413(4)
C(7)-C(8)	1,479(4)	C(16)-C(17)	1,393(4)
C(8)-O(9)	1,260(4)	C(14)-O(15)	1,257(4)
C(8)-N(10)	1,342(5)	C(14)-N(13)	1,340(4)
N(10)-C(11)	1,455(5)	N(13)-C(12)	1,449(4)
N(10)-H(10)	0,90(4)	N(13)-H(13)	0,89(4)
C(11)-C(12)	1,523(5)		

Tabla 7.9. Distancias de enlace (Å) más importantes para el ligando H_4L^{13}

Ángulos de enlace (°)			
C(2)-O(1)-H(1)	103(3)	C(21)-O(22)-H(22)	106(3)
O(1)-C(2)-C(3)	119,3(3)	O(22)-C(21)-C(20)	119,4(3)
C(6)-C(7)-C(8)	123,4(3)	C(17)-C(16)-C(14)	122,7(3)
C(2)-C(7)-C(8)	118,8(3)	C(20)-C(21)-C(16)	120,0(3)
O(1)-C(2)-C(7)	120,5(3)	O(22)-C(21)-C(16)	120,6(3)
N(10)-C(8)-C(7)	119,3(3)	N(13)-C(14)-C(16)	119,0(3)
N(10)-C(11)-H(11)	110,0(2)	N(13)-C(12)-H(12A)	119,3(3)
N(10)-C(11)-H(11A)	108(2)	N(13)-C(12)-H(12B)	109,3(18)
C(8)-N(10)-C(7)	119,3(3)	N(13)-C(14)-C(16)	119,0(3)
C(8)-N(10)-C(11)	122,5(3)	C(14)-N(13)-C(12)	122,7(3)
N(10)-C(11)-C(12)	112,2(3)	N(13)-C(12)-C(11)	111,7(3)
C(12)-C(11)-H(11B)	113(2)		

Tabla 7.10. Ángulos de enlace (°) más importantes para el ligando H_4L^{13}

Como se ve en la **Tabla 7.10**, los enlaces C-N son los correspondientes a un enlace sencillo, observándose unos valores de C(8)-N(10) de 1,342(5) y C(14)-N(13) de 1,340(4) Å.

Hay dos oxígenos de los grupos hidroxilo que conservan sus átomos de hidrógeno siendo las distancias O(1)-C(2) de 1,360(4) y O(22)-C(21) de 1,351(4) Å, dichos valores son los esperados para un enlace sencillo C-O y la distancia O(1)-H(1) de 0,99(4) Å es mas larga que la distancia O(22)-H(22) de 0,91(3) Å.

Las distancias C-O de los grupos amido presentan unos valores para C14-O15 y C8-O9 de 1,257 y 1,260 Å mas cortas que las fenólicas y correspondiendo a un doble enlace.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
N(10) --H(10) ..O(1)**	0.90(4)	2.13(4)	2.952(4)	152(3)
N(13) --H(13) ..O(22)*	0.90(3)	2.13(4)	2.926(4)	147(3)
Intra 1 O(1) --H(1) ..O(9)	0.99(3)	1.57(3)	2.502(3)	156(3)
Intra O(22) --H(22) ..O(15)	0.91(3)	1.67(4)	2.504(3)	152(3)
Intra O(22) --H(22) ..O(15)	0.94(4)	2.60(3)	2.910(4)	100(2)

* = -1+x,y,z, ** = 1+x,y,z

Tabla 7.11. Distancias y ángulos de enlace de hidrógeno (Å, °) para el ligando H_4L^{13}

La molécula presenta tres enlaces hidrógeno intramolecular a través de los hidrógenos H(1), H22 de los oxígenos fenólicos O(1), O22 y los O amidícos y dos enlaces intermolecular por los H(10) y H(13) de los nitrógenos imínico N(10) y N(13) con los oxígenos fenólicos O(1) y O(22) de una molécula vecina como se ve en la **Tabla 7.11**. Además se aprecian interacciones π -stacking entre los anillos bencénicos como se observa en la **Figura 7.7**.

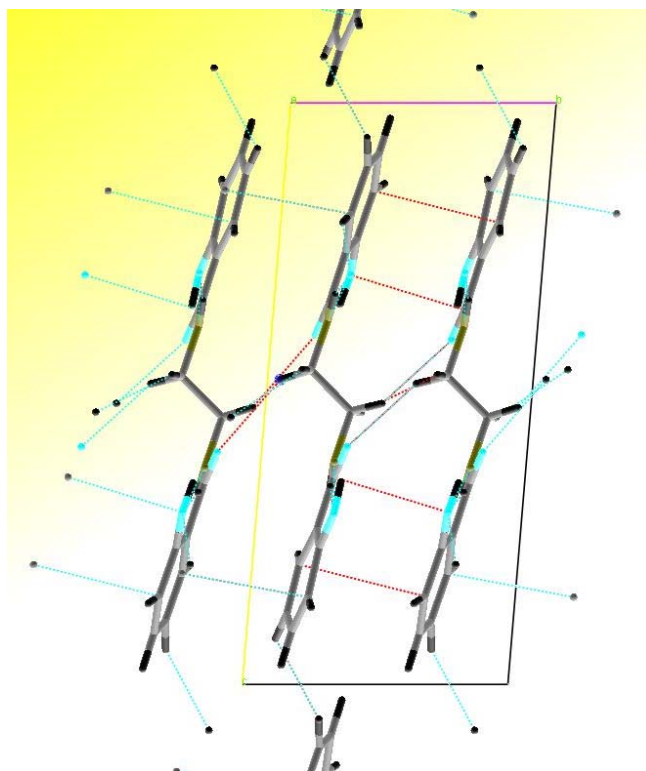


Fig. 7.7. Representación mercury del ligando H_4L^{13} indicando los enlaces de hidrógeno intra- e intermoleculares y las interacciones π -stacking

Estructura cristalina de H_4L^{14}

Los datos fueron obtenidos mediante un difractor BRUKER-APPEX-II CCD con radiación de Mo $K\alpha$ a una temperatura de 100 K. La **Figura 7.8** muestra el empaquetamiento perpendicular al eje c de las 4 unidades de ligando. Los datos cristalográficos y los detalles experimentales se recogen en la **Tabla 7.12**.

7. COMPLEJOS DE Mn(II) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

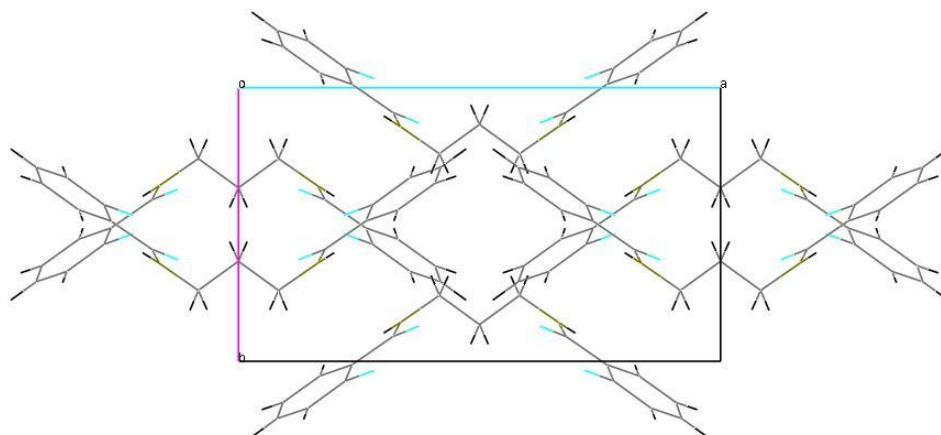


Fig. 7.8. Empaquetamiento perpendicular al eje c de las 4 unidades de ligando

Los datos de las distancias y ángulos de enlace se recogen en las **Tablas 7.13 y 7.14** mientras que en la **Figura 7.9** se muestra la estructura cristalina del ligando H_4L^{14} .

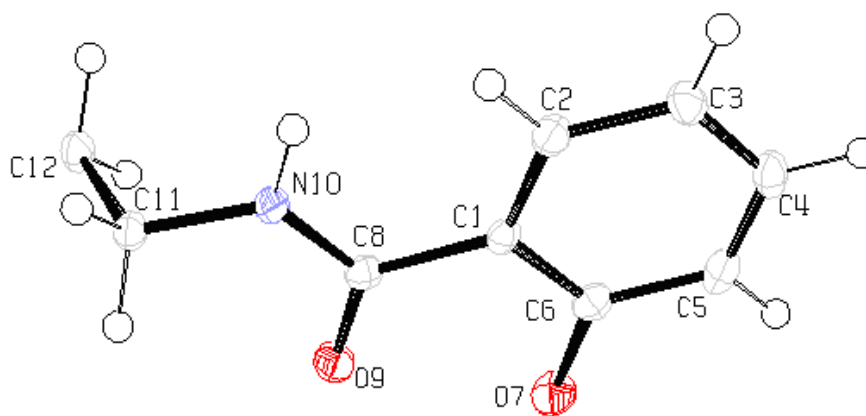


Fig. 7.9. Estructura cristalina del ligando H_4L^{14}

La molécula es simétrica por lo que se indicará los átomos hasta el carbono nº 12.

7. COMPLEJOS DE Mn(III) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

Fórmula empírica	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₄
Peso molecular	314,32
Color del cristal	Incoloro
Tamaño cristal	0,23 × 0,20 × 0,03 mm
Longitud de onda	0,71073 Å
Temperatura	100 (2) K
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C ₂ /c
Dimensiones de la celda unidad	a = 14,8511 (3) Å b = 8,0798 (2) Å β = 106,013 (10) ^o c = 12,8368 (3) Å
Volumen	1480,57 (6) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1,401 mg/m ³
Coefficiente de absorción	0,101mm ⁻¹
F(000)	728
Reflexiones tomadas	1514
Reflexiones independientes	1502
Índices R Finales [I>2σ(I)]	0.0461
índices R (todos los datos)	R1= 0,0425 wR2= 0,1156
Amplitud de barrido	2,35 ≥ 2θ

Tabla 7.12. Datos cristalográficos y detalles experimentales del ligando H₄L¹⁴

Distancias de enlace (Å)			
H(10) - N(10)	0,89(2)	C(11) - C(12)	1,522(3)
C(6) - O(7)	1,357(3)	C(11) - C(12)	1,522(3)
C(8) - O(9)	1,253(2)	C(12) - H(12A)	0,990(2)
C(8) - N(10)	1,331(3)	C(12) - H(12A)	0,990(2)
N(10) - C(11)	1,458(3)	C(12) - H(12B)	0,990(2)
C(11) - H(11A)	0,990(2)	C(12) - H(12B)	0,990(2)
C(11) - H(11B)	0,990(2)		

Tabla 7.13. Distancias de enlace (Å) más importantes para el ligando H₄L¹⁴

Ángulos de enlace (°)			
C(2)-C(1)-C(8)	123,8(2)	H(11A)-C(11)-C(12)	109,2(2)
C(6)-C(1)-C(8)	118,2(2)	C(11)-C(12)-C(11)	111,2(2)
C(1)-C(6)-O(7)	120,9(2)	C(11)-C(12)-H(12A)	109,4(1)
C(5)-C(6)-O(7)	118,6(2)	H(12A)-C(12)-H(12A)	108,0(3)
C(1)-C(8)-O(9)	120,6(2)	H(12A)-C(12)-H(12B)	0,0
C(1)-C(8)-N(10)	118,2(2)	H(11A)-C(11)-C(12)	109,2(2)
O(9)-C(8)-N(10)	121,2(2)	N(10)-C(11)-H(11A)	109,2(2)
H(10)-N(10)-C(8)	120,4(13)	N(10)-C(11)-C(12)	112,3(2)
H(10)-N(10)-C(11)	115,9(13)	H(11A)-C(11)-H(11B)	107,9(2)
C(8)-N(10)-C(11)	123,1(2)		

Tabla 7.14. Ángulos de enlace (°) más significativos para H₄L¹⁴

7. COMPLEJOS DE Mn(III) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

Como se puede observar, los enlaces C-N son los correspondientes a un enlace sencillo, observándose unos valores de N(10) de 1,331(3) Å.

Las distancias C-O amídico se corresponden con un doble enlace C(8) – O(9) 1,253 Å, mientras que las distancias C-O fenólico son las correspondientes a un enlace sencillo C(6) – O(7) 1,357 Å. Las distancias C-C de la cadena de la amina C(11) - C(12) 1,522(1) Å son más largas que las distancias C-C del anillo aromático C(2) – C(3) 1,383 Å, lo cual está en consonancia con un enlace sencillo en los parámetros y doble enlace en los segundos.

Los ángulos más destacados son los correspondientes a la cadena amínica con valores próximos a 120°, lo que nos indica la estructura desplegada de dicha cadena.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
O(7)-H(7)-----O(9)	0,93(3)	1,63(3)	2,483(13)	154 (13)
N(10)-H(10) O(7)*	0,89(2)	2,03(2)	2,8509(18)	153,0(19)

*= x,-y,1/2+z

Tabla 7.15: Distancias y ángulos de enlace de hidrógeno (Å, °), para H_4L^{14}

Esta molécula presenta enlaces hidrógeno intramoleculares O(7) - H(7) ...O(9) entre el oxígeno fenólico O(7) y el oxígeno amídico O(9). También presenta un enlace hidrógeno intermolecular entre el nitrógeno N(10) - H(10) y el oxígeno fenólico O(7) de otra molécula. Se aprecia además interacciones π -stacking entre los anillos bencénicos (**Tabla 7.15**).

En la **Figura 7.10** se muestran los enlaces de H y dichas interacciones se.

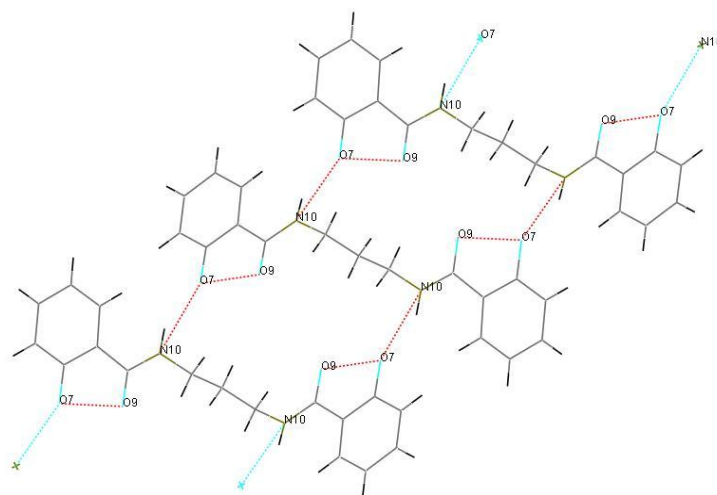


Fig. 7.10: Representación mercury del ligando H_4L^{14} indicando los enlaces de hidrógeno Intra-e intermoleculares y las interacciones π -stacking.

7.3. SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS

Una vez sintetizados y caracterizados los ligandos, se procede a la preparación de los complejos.

Uno de los objetivos de este trabajo radica en tratar de obtener complejos de manganeso en estado de oxidación (III) con los ligandos amido-amido.

Se intentará sintetizar complejos que, posteriormente a través de los átomos dadores libres, sean capaces de formar complejos polinucleares que nos permitan llegar a entidades supramoleculares.

En la bibliografía¹⁹⁹⁻²⁰⁰ existen algunos ejemplos de la capacidad polinucleante del mismo tipo de ligandos empleados en estos complejos.

Para la obtención de estos complejos se utiliza la síntesis química como método de reacción, empleando para ello, diferentes hidróxidos metálicos (que puedan actuar como contraiones) y distintas sales de manganeso,²⁰¹ como:

- Acetato de manganeso (II) tetrahidratado.
- Acetato de manganeso (III) dihidratado.

A continuación se resumen los detalles de las diferentes síntesis que se han realizado para la obtención de estos complejos.

7.3.1. SÍNTESIS QUÍMICA A PARTIR DE ACETATO DE MANGANESO(II) TETRAHIDRATADO.

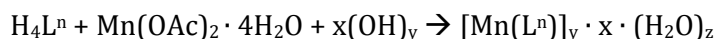
La síntesis química de los complejos se realiza al aire y a temperatura ambiente durante dos horas con agitación magnética.

Estos complejos fueron sintetizados utilizando como disolvente metanol y en presencia de acetato de manganeso (II) tetrahidratado y de diferentes hidróxidos metálicos.

En algún caso para reducir el volumen de la disolución se calienta ligeramente.

Transcurrido este proceso, el precipitado obtenido, se lava y se seca con éter dietílico para su posterior caracterización.

El proceso general se puede esquematizar de la siguiente forma:



A continuación se muestra el procedimiento experimental de uno de los complejos; siendo similar para el resto de las síntesis.

7. COMPLEJOS DE Mn(III) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

▪ Síntesis del complejo $\text{Mn}(\text{L}^{13})\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CH}_3\text{COO}\cdot)$:

En un vaso de precipitados se disuelven 0,20 grs. ($6,66 \cdot 10^{-4}$ moles) del ligando H_4L^{13} , se añaden 30 mL de metanol y se agita hasta perfecta disolución.

En otro vaso de precipitados se disuelven 0,13 grs. ($6,66 \cdot 10^{-4}$) de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ en 10 mL de metanol.

Por último, pesamos 0,16 grs. ($6,66 \cdot 10^{-4}$ moles) de acetato de manganeso(II) tetrahidratado que se disuelven en 10 mL de metanol, obteniéndose así una disolución incolora, que va adquiriendo un color marrón a medida que pasa el tiempo (al producirse la oxidación de Mn(II) a Mn(III)).

Cuando las tres disoluciones se encuentran perfectamente disueltas, sobre la disolución que contiene al ligando se añade, en primer lugar la disolución de hidróxido de bario y a continuación la disolución que contiene la sal de manganeso (II), adquiriendo así en este momento un color marrón oscuro. Esta disolución se mantiene con agitación magnética durante dos horas.

Después de este tiempo se observa la aparición de sólido en suspensión, el cual se filtra a vacío.

Las aguas madres se dejan reposar a temperatura ambiente para favorecer la cristalización.

Al cabo de unas semanas se observan la aparición de pequeños cristales de color rojizo en las paredes del vaso; estos cristales tienen las características adecuadas para la resolución de su estructura por difracción de Rayos X.

En la siguiente **Tabla 7.16** se recogen las condiciones de síntesis de cada uno de los complejos obtenidos.

Complejo	Ligando (g)	Mn(OAc) ₂ 4H ₂ O (g)	hidróxido	X(OH) (g)	Producto (g)
$\text{Mn}(\text{L}^{13})\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3$	0,2	0,16	K(OH)	0,17	0,23
$\text{Mn}(\text{L}^{13})\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_4$	0,2	0,16	Rb(OH)	0,27	0,07
$\text{Mn}(\text{L}^{14})\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{AcO}\cdot)_2$	0,1	0,08	Rb(OH)	0,03	0,17
$\text{Mn}(\text{L}^{13})\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})$	0,2	0,16	Cs(OH)	0,45	0,29
$(\text{Mn}(\text{L}^{13}))_2\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2$	0,2	0,16	Ca(OH) ₂	0,05	0,06
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^{14})\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{AcO}\cdot)_3$	0,2	0,16	Ba(OH) ₂	0,13	0,24
$\text{Mn}(\text{L}^{13})\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_4\text{AcO}\cdot$	0,2	0,16	Ba(OH) ₂	0,13	0,16

Tabla 7.16. Condiciones de síntesis para los complejos sintetizados con acetato de manganeso(II) tetrahidratado y x(OH)_y.

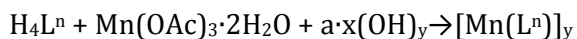
7.3.2. SÍNTESIS QUÍMICA A PARTIR DE ACETATO DE MANGANESO(III) DIHIDRATADO.

Estos complejos fueron sintetizados utilizando como disolvente metanol y en presencia de acetato de manganeso (III) dihidratado y de diferentes hidróxidos metálicos.

La síntesis química de los complejos se realiza al aire durante dos horas aproximadamente con agitación magnética y ligero calentamiento.

Se obtiene así un precipitado que se filtra a vacío y se lava con éter dietílico para su posterior caracterización.

La síntesis química se puede esquematizar de la siguiente manera:



A continuación se muestra el procedimiento experimental de uno de los complejos; siendo similar para el resto de las síntesis.

- Síntesis del complejo **Mn(H₂L¹⁴)Na(H₂O)₂(CH₃COO)₂**:

En un vaso de precipitados se disuelven 0,20 grs. ($6,37 \cdot 10^{-4}$ moles) del ligando H₄L¹⁴, se añaden 30 ml de metanol y se agita hasta perfecta disolución.

En otro vaso de precipitados se disuelven 0,025 grs. ($6,37 \cdot 10^{-4}$) de NaOH en 10 ml de metanol.

Por último, pesamos 0,17 grs. ($6,37 \cdot 10^{-4}$ moles) de acetato de manganeso (III) dihidratado que se disuelven calentando ligeramente en 30 ml de metanol, obteniéndose así una disolución de color marrón.

Cuando las tres disoluciones se encuentran perfectamente disueltas, sobre la disolución que contiene al ligando se añade, en primer lugar la disolución de hidróxido de sodio y a continuación la disolución que contiene la sal de manganeso (III), adquiriendo así en este momento un color marrón oscuro.

Esta disolución se mantiene con agitación magnética durante dos horas. Pasado este tiempo se reduce el volumen de la disolución calentando ligeramente.

Una vez reducido el volumen se procede a filtrar a vacío el sólido formado, se lava y se seca con éter dietílico, para su posterior caracterización.

Las aguas madres se dejan reposar a temperatura ambiente para favorecer la cristalización.

En la siguiente **Tabla 7.17** se recogen las condiciones de síntesis de cada uno de los complejos obtenidos.

7. COMPLEJOS DE Mn(III) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

Complejo	Ligando (g)	Mn(OAc) ₂ 4H ₂ O (g)	Hidróxido	X(OH) _y (g)	Producto (g)
Mn(H ₂ L ¹⁴)Li(H ₂ O) ₂ (AcO ⁻) ₂	0,2	0,17	LiOH	0,015	0,15
Mn(H ₂ L ¹⁴)Na(H ₂ O) ₂ (AcO ⁻) ₂	0,2	0,17	NaOH	0,025	0,22

Tabla 7.17. Condiciones de síntesis para los complejos sintetizados con acetato de manganeso(III) dihidratado y x(OH)_y.

7.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS

Los complejos obtenidos se caracterizan mediante análisis elemental, espectroscopía RMN de ¹H, espectrometría infrarroja, espectrometría de masas, medidas de susceptibilidad magnética, medidas de conductividad y espectrofotometría UV-VIS, así como por la determinación de sus puntos de fusión.

Además en el caso de los complejos [Mn(L¹³)K(CH₃OH)₂], [Mn(L¹³)Rb(H₂O)₄], [Mn(L¹³)Cs(H₂O)] y [Mn(L¹³)(H₃L¹³)Ba(CH₃OH)₂]₂, se han obtenido monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.

7.4.1. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS

Propiedades físicas y solubilidad

Los complejos de manganeso sintetizados, son sólidos de colores marrones o rojizos de distintas tonalidades. Algunos son pulverulentos y otros presentan aspecto cristalino. Son estables a la luz y al aire.

La gran mayoría presenta puntos de fusión elevados, alrededor de los 300 °C, sin experimentar ostensible descomposición (**Tabla 7.18**). Esto nos da una idea de su gran estabilidad, debido posiblemente a la existencia de fuertes interacciones en el sólido.

Complejo	Punto de fusión (°C)	Color
Mn(L ¹³)K(CH ₃ OH)(H ₂ O) ₃	302	rojizo
Mn(L ¹³)Rb(H ₂ O) ₄	298	rojizo
Mn(L ¹³)Cs(H ₂ O)	302	rojizo
(Mn(L ¹³)) ₂ Ca(H ₂ O) ₂ (CH ₃ OH) ₂	302	marrón oscuro
Mn(L ¹³)Ba(H ₂ O) ₄ (CH ₃ COO ⁻)	300	marrón oscuro
Mn(H ₂ L ¹⁴)Rb(H ₂ O) ₂ (CH ₃ COO ⁻) ₂	173	marrón claro
Mn(H ₂ L ¹⁴)Ba(H ₂ O) ₂ (CH ₃ COO ⁻) ₃	200	marrón claro
Mn(H ₂ L ¹⁴)Li(H ₂ O) ₂ (CH ₃ COO ⁻) ₂	292	marrón oscuro
Mn(H ₂ L ¹⁴)Na(H ₂ O) ₂ (CH ₃ COO ⁻) ₂	204	marrón claro

Tabla 7.18. Color y punto de fusión de los complejos de Mn(III)

7.4.2. ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS EN ESTADO SÓLIDO.

Análisis elemental.

Los datos de los análisis elementales de los complejos sintetizados (%C, H y N) se encuentran recogidos en la **Tabla 7.19**; debido a las distintas posibilidades de coordinación y a los porcentajes experimentales obtenidos se proponen las fórmulas indicadas para cada complejo sintetizado.

Complejo	Carbono (%)	Hidrógeno (%)	Nitrógeno (%)
Mn(L ¹³)K(CH ₃ OH)(H ₂ O) ₃	42,6 (42,8)*	5,0 (4,6)	5,4 (5,9)
Mn(L ¹³)Rb(H ₂ O) ₄	37,8 (37,9)	3,9 (3,4)	5,5 (5,0)
Mn(L ¹³)Cs(H ₂ O)	38,2 (38,3)	2,6 (2,8)	5,5 (5,6)
(Mn(L ¹³)) ₂ Ca(H ₂ O) ₂ (CH ₃ OH) ₂	48,4 (48,2)	4,3 (4,4)	6,7 (7,2)
Mn(L ¹³)Ba(H ₂ O) ₄ (CH ₃ COO ⁻)	34,9 (34,8)	3,7 (3,6)	4,6 (4,8)
Mn(H ₂ L ¹⁴)Rb(H ₂ O) ₂ (CH ₃ COO ⁻) ₂	41,5 (40,81)	4,3 (4,1)	4,6 (4,3)
Mn(H ₂ L ¹⁴)Ba(H ₂ O) ₂ (CH ₃ COO ⁻) ₃	38,4 (37,3)	4,0 (3,8)	3,9 (4,0)
Mn(H ₂ L ¹⁴)Li(H ₂ O) ₂ (CH ₃ COO ⁻) ₂	47,7 (46,7)	4,9 (4,7)	5,3 (5,1)
Mn(H ₂ L ¹⁴)Na(H ₂ O) ₂ (CH ₃ COO ⁻) ₂	46,3 (45,4)	4,8 (5,2)	5,2 (5,2)

*experimental (teórica)

Tabla 7.19. Datos analíticos de los complejos de Mn(III)

Espectroscopia IR

El estudio espectral de los complejos se ha realizado en KBr, y las señales más representativas se recogen en la **Tabla 7.20**. En la **Figura 7.11** se muestra a modo de ejemplo, el espectro infrarrojo del complejo [Mn(H₂L¹⁴)Ba(H₂O)₂(CH₃COO⁻)₃].

La asignación de las bandas de los complejos se ha realizado contrastando con las de los ligandos libres, y con las publicadas en la bibliografía. 3,36,201,202

Complejo	v(O-H)	v(amidoI)	v(amidoII)	v(C-O)
Mn(L ¹³)K(CH ₃ OH)(H ₂ O) ₃	3386	1599	1530	1256
Mn(L ¹³)Rb(H ₂ O) ₄	3421	1599	1526	1261
Mn(L ¹³)Cs(H ₂ O)	3408	1598	1522	1261
(Mn(L ¹³)) ₂ Ca(H ₂ O) ₂ (CH ₃ OH) ₂	3297	1606	1534	1245
Mn(L ¹³)Ba(H ₂ O) ₄ (CH ₃ COO ⁻)	3377	1594	1548	1250
Mn(H ₂ L ¹⁴)Rb(H ₂ O) ₂ (CH ₃ COO ⁻) ₂	3377	1604	1565	1249
Mn(H ₂ L ¹⁴)Ba(H ₂ O) ₂ (CH ₃ COO ⁻) ₃	3407	1605	1540	1248
Mn(H ₂ L ¹⁴)Li(H ₂ O) ₂ (CH ₃ COO ⁻) ₂	3377	1647	1548	1250
Mn(H ₂ L ¹⁴)Na(H ₂ O) ₂ (CH ₃ COO ⁻) ₂	3378	1647	1548	1250

Tabla 7.20. Bandas de IR (cm⁻¹) más significativas para los complejos sintetizados

El estudio de los complejos por espectroscopía infrarroja se ha llevado a cabo fundamentalmente, observando los desplazamientos que experimentan las posiciones de las bandas en las que se encuentran los átomos coordinados de los

7. COMPLEJOS DE Mn(III) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

ligandos libres con el metal. Estos desplazamientos pueden ayudar a conocer por qué átomo o átomos se une el metal al ligando.

Como resultado de la comparación entre los espectros de IR de los ligandos y de los complejos se puede decir que:

1. Alrededor de 3400 cm^{-1} , aparece una banda ancha en los complejos. Esto indica la presencia de agua o de metanol, evitando así observar la posible desprotonación de los oxígenos fenólicos y los nitrógenos amídicos.
2. En los complejos las bandas del grupo amido (amido I y amido II) aparecen desplazadas respecto a los valores de los ligandos libres, lo que indica la posible coordinación del grupo amido al centro metálico.
3. En los complejos, el modo de tensión C-O aparece ligeramente desplazado hacia valores de onda mayores respecto de la posición que presenta en los ligandos libres, lo que indica la posible coordinación del manganeso a los oxígenos fenólicos.

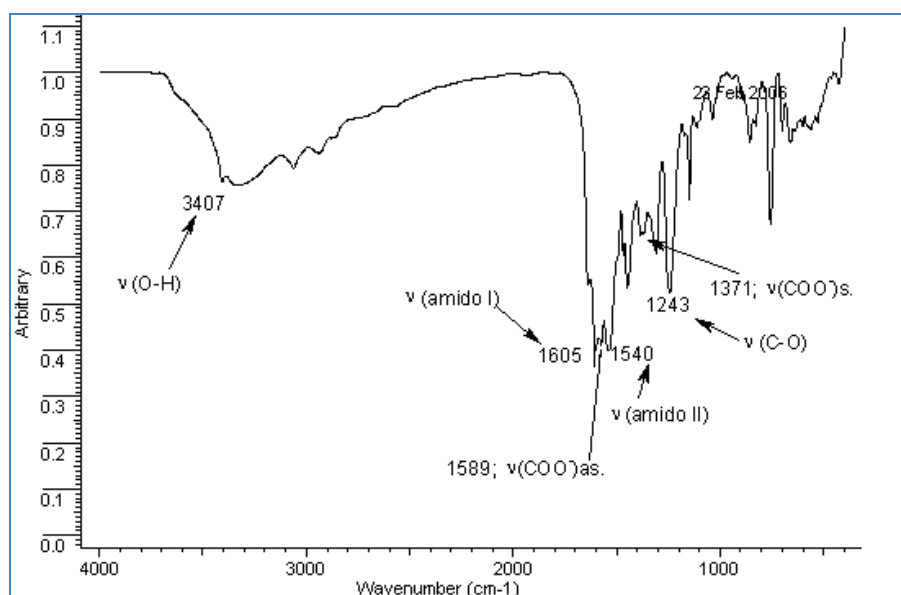


Fig. 7.11. Espectro IR del complejo $\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^4)\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO})_3$

Momento magnético.

Los valores de los momentos magnéticos de los complejos de Mn(III) se encuentran recogidos en la **Tabla 7. 21**.

7. COMPLEJOS DE Mn(III) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

Estos valores se obtienen a partir de las medidas de susceptibilidad magnética a temperatura ambiente. El momento magnético nos sirve para conocer el estado de oxidación del metal y la posible estructura del complejo.

El manganeso en estado de oxidación (III), (el más habitual), presenta un momento magnético comprendido entre 4,8 y 5,0 MB. Todos los valores obtenidos experimentalmente, están próximos a este intervalo de valores teóricos. Lo que indica, que en estos complejos, el manganeso se encuentra en estado de oxidación (III), comportándose como un sistema d^4 en un entorno octaédrico de alto espín (4,9 MB).

Las variaciones entre los datos experimentales y los valores teóricos para los complejos de manganeso, pueden deberse a la presencia de pequeñas trazas de impurezas, a las interacciones entre distintos centros metálicos o el diferente grado de distorsión octaédrico en función de los grupos sustituyentes.

Complejo	μ (MB)
$\text{Mn}(\text{L}^{13})\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3$	5,0
$\text{Mn}(\text{L}^{13})\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_4$	5,0
$\text{Mn}(\text{L}^{13})\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})$	4,8
$(\text{Mn}(\text{L}^{13}))_2\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2$	4,9
$\text{Mn}(\text{L}^{13})\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CH}_3\text{COO}^-)$	--
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^{14})\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO}^-)_2$	5,2
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^{14})\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO}^-)_3$	4,8
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^{14})\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO}^-)_2$	5,2
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^{14})\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO}^-)_2$	4,8

Tabla 7. 21. Momentos magnéticos de los complejos de Mn(III)

7.4.3. ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS EN DISOLUCIÓN

Medidas de conductividad.

En la **Tablas 7.22 y 7.23** se recogen los valores de conductividad de cada uno de los complejos de Mn(III). Estas medidas se realizan para comprobar si los complejos son iónicos en disolución, y en ese caso, presenten el valor de conductividad correspondiente al número de iones que contiene la disolución.

Para realizar estas medidas se preparan disoluciones 10^{-3} M, utilizando metanol o dimetilformamida como disolvente, dependiendo de la solubilidad de los complejos en ellos.

- Metanol como disolvente.

Complejo	Λ_M ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)
$\text{Mn}(\text{L}^{13})\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_4$	69,1
$\text{Mn}(\text{L}^{13})\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})$	71,1
$(\text{Mn}(\text{L}^{13}))_2\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2$	65,2
$\text{Mn}(\text{L}^{13})\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CH}_3\text{COO}^-)$	75,9

Tabla 7.22. Conductividad de los complejos de Mn(III) disueltos en MeOH

7. COMPLEJOS DE Mn(III) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

- Dimetilformamida como disolvente.

Complejo	$\Lambda_M (\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1})$
$\text{Mn}(\text{L}^{13})\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3$	79,5
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^{14})\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO}^-)_2$	44,1
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^{14})\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO}^-)_3$	25,3
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^{14})\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO}^-)_2$	20,2
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^{14})\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO}^-)_2$	29,0

Tabla 7.23. Conductividad de los complejos de Mn(III) disueltos en DMF

Los valores correspondientes a los electrolitos 1:1 para disoluciones en metanol están en el intervalo 80 y 115 μS ; mientras que para las disoluciones en dimetilformamida se encuentran entre 65 y 90 μS , de acuerdo con Geary.¹⁷⁷

Estos complejos presentan un valor de conductividad molar bajo, lo que indica el comportamiento de estos compuestos como no electrolitos.

Espectrometría de masas.

Para la caracterización de los complejos se utilizó la técnica ión positivo-electrospray (ES). La **Tabla 7.24**, recoge los fragmentos más importantes. En todos los espectros se puede ver el pico correspondiente a la especie $[\text{MnL}]^+$ (lo que indica la formación del complejo), $[\text{MnL} + \text{Na}]^+$ además de otros fragmentos asignables a otras posibles especies.

En la **Figura 7.12** mostramos el espectro del complejo $(\text{Mn}(\text{L}^{13}))_2\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2$, aparecen los fragmentos: 353 $[\text{MnL}^{13}]^+$; 357 $[\text{MnL}^{13} + \text{Na}]^+$, 394 $[\text{MnL}^{13}\text{Ca}]^+$, 514 $[\text{MnL}^{13}\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CH}_3\text{OH})_2]^+$, 653 $[\text{Mn}(\text{L}^{13})_2]^+$; 705 $[\text{MnL}^{13}]_2$.

Complejo	Fragmento	Asignación
$\text{Mn}(\text{L}^{13})\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3$	353; 391	$[\text{MnL}^{13}]^+$; $[\text{MnL}^{13}\text{K}]^+$
$\text{Mn}(\text{L}^{13})\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_4$	354; 439	$[\text{MnL}^{13}]^+$; $[\text{MnL}^{13}\text{Rb}]^+$
$\text{Mn}(\text{L}^{13})\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})$	353; 485	$[\text{MnL}^{13}]^+$; $[\text{MnL}^{13}\text{Cs}]^+$
$(\text{Mn}(\text{L}^{13}))_2\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2$	353; 394	$[\text{MnL}^{13}]^+$; $[\text{MnL}^{13}\text{Ca}]^+$
$\text{Mn}(\text{L}^{13})\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CH}_3\text{COO}^-)$	352	$[\text{MnL}^{13}]^+$
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^{14})\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO}^-)_2$	366; 398	$[\text{MnL}^{14}]^+$; $[\text{H}_2\text{L}^{14}\text{Rb}]^+$
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^{14})\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO}^-)_3$	367; 449	$[\text{MnL}^{14}]^+$; $[\text{H}_2\text{L}^{14}\text{Ba}]^+$
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^{14})\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO}^-)_2$	320; 372	$[\text{LiH}_4\text{L}^{14}]^+$; $[\text{MnL}^{14}\text{Li}]^+$
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^{14})\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO}^-)_2$	335; 388	$[\text{NaH}_4\text{L}^{14}]^+$; $[\text{MnL}^{14}\text{Na}]^+$

Tabla 7.24. Datos del MS (ES) de los complejos de manganeso (III)

7. COMPLEJOS DE Mn(II) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

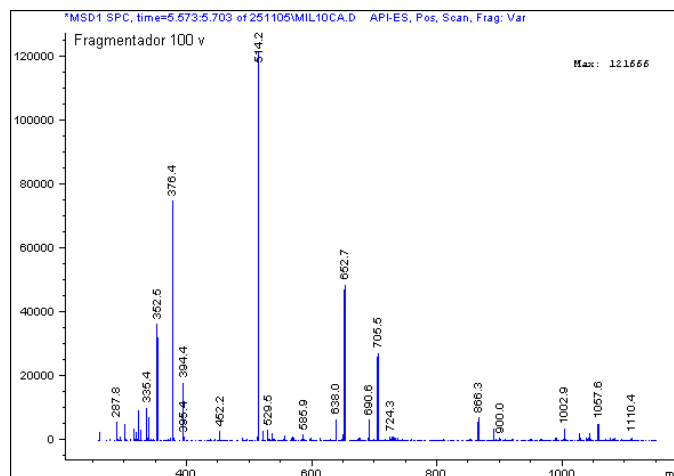


Fig. 7.12. Espectro de masas del complejo $(Mn(L^{13})_2)Ca(H_2O)_2(CH_3OH)_2$

Espectroscopía de RMN.

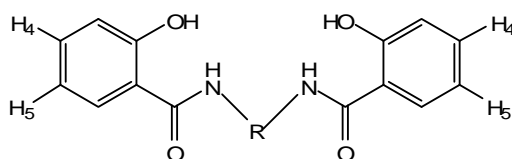
Los complejos de manganeso (III) fueron caracterizados por RMN de 1H , empleando dimetilsulfóxido deuterado (DMSO- d_6) como disolvente.

Los valores de los desplazamientos químicos (δ) más significativos de RMN de 1H con respecto al tetrametilsilano se recogen en la **Tabla 7.25**. En la **Figura 7.13** se muestra el espectro característico del complejo $Mn(L^{13})Rb(H_2O)_4$.

Se han asignado las señales presentes en los espectros en base a los estudios realizados por V. L. Pecoraro¹⁷⁸ y por nuestro Grupo de Investigación.^{33-34,44}

En su trabajo, V. L. Pecoraro, asigna las señales a ≈ -22 ppm y a ≈ -15 ppm en las posiciones 5 y 4 del anillo aromático del salicilaldehído respectivamente para los complejos con *salen* y *salpen*. Sin embargo, no se observan las señales de los protones en la posición orto con respecto a los grupos dadores del anillo H3 y H6.

Los ligandos sintetizados en este trabajo presentan dos anillos aromáticos provenientes del fenilsalicilato, por lo que también se observarán los protones en las posiciones 4 y 5 de dichos anillos.



7. COMPLEJOS DE Mn(III) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

Complejo	δ (ppm)	
	H4	H5
$\text{Mn}(\text{L}^{13})\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3$	-22,80	-19,51
$\text{Mn}(\text{L}^{13})\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_4$	-24,19	----
$\text{Mn}(\text{L}^{13})\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})$	-22,28	----
$(\text{Mn}(\text{L}^{13}))_2\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2$	-24,00	----
$\text{Mn}(\text{L}^{13})\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CH}_3\text{COO}^-)$	-24,17	----
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^{14})\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO}^-)_2$	-	-
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^{14})\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO}^-)_3$	-22,12	-13,73
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^{14})\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO}^-)_2$	-22,68	-11,34
$\text{Mn}(\text{H}_2\text{L}^{14})\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO}^-)_2$	-	-

Tabla 7.25. Datos de RMN de ^1H ($\text{DMSO}-d_6$) para los complejos de Mn(III)

En los espectros de estos complejos se observan uno o dos picos a campo alto, asignados a los protones aromáticos en las posiciones 4 y 5.

No ha sido posible la observación de más picos, debido posiblemente a la baja solubilidad que presentan estos complejos.

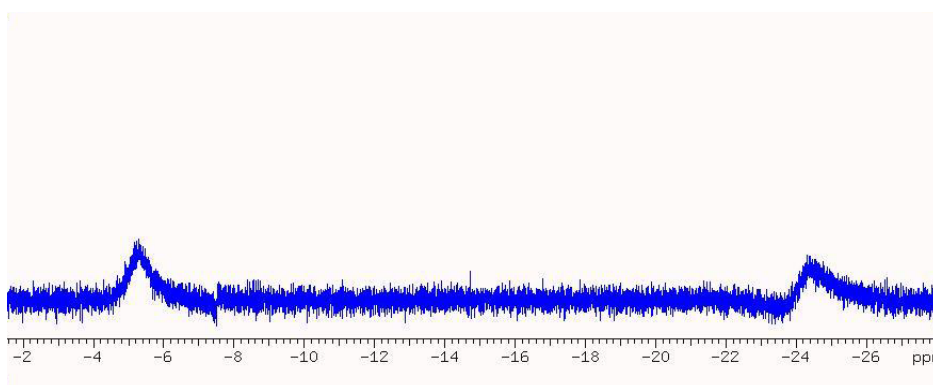


Fig. 7.13. Espectro de RMN de ^1H del complejo $\text{Mn}(\text{L}^{13})\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_4$

7.4.4. ESTUDIO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se han obtenido monocristales válidos para la resolución de su estructura por DRX de los complejos $[\text{Mn}(\text{L}^{13})\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]$, $[\text{Mn}(\text{L}^{13})\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_4]$, $[\text{Mn}(\text{L}^{13})\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})]$ y $[\text{Mn}(\text{L}^{13})\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CH}_3\text{COO}^-)]$, por precipitación directa en las aguas madres.

- **Estructura cristalina de $[\text{Mn}(\text{L}^{13})\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_2]$**

Para el complejo de Mn(III), $[\text{Mn}(\text{L}^{13})\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]$ se han obtenido monocristales cuya fórmula es $[\text{Mn}(\text{L}^{13})\text{K}(\text{CH}_3\text{OH})_2]$.

7. COMPLEJOS DE Mn(III) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

Los datos fueron recogidos en el difractoro Bruker Smart CCD 1000, con radiación de Mo-K α y detector de área a baja temperatura (120K).

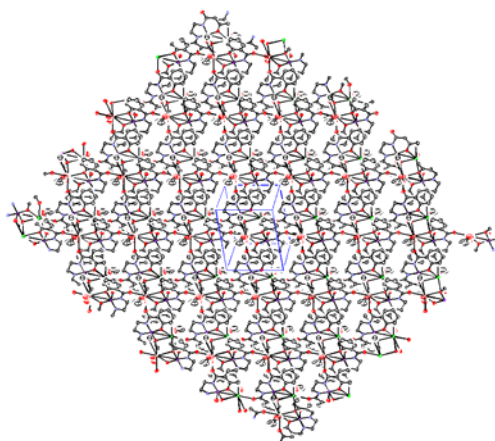


Fig.7.14. Estructura de la celda elemental del complejo $[Mn(L^{13})K(CH_3OH)_2]$ a lo largo del eje c

El cristal difractaba bien y presenta una estructura de empaquetamiento que podemos ver en la **Figura 7.14**.

La utilización de ligandos tetraaniónicos, como el H_4L^{13} , hace necesaria la adición, para formar un complejo de Mn(III), de un catión como el proveniente del KOH para neutralizar eléctricamente el complejo, encontrándose en la bibliografía numerosos ejemplos de complejos estabilizados con el catión potasio, que además puede encontrarse coordinado²⁰² al catión central Mn(III).

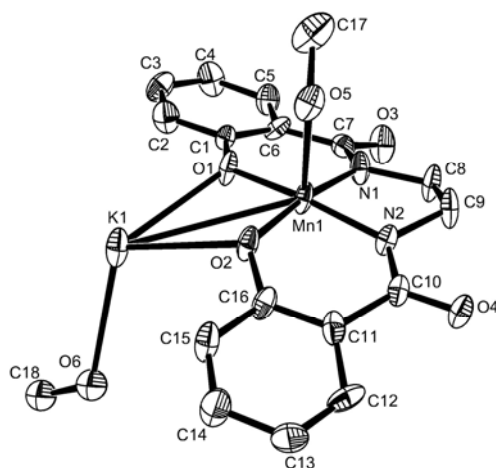


Figura 7.15. Estructura cristalina del complejo $[Mn(L^{13})K(CH_3OH)_2]$

Como se puede observar en la **Figura 7.15** el complejo presenta una geometría piramidal cuadrada (índice de coordinación 5 en torno al átomo de Mn(III)). En el plano ecuatorial se sitúa el ligando, que actúa como tetraaniónico

7. COMPLEJOS DE Mn(III) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

y tetradentado, con un entorno N_2O_2 de dos O fenólicos y 2 O del grupo amido unidos al átomo de manganeso, y completando la coordinación cinco el oxígeno de una molécula de metanol en la posición axial.

Los datos cristalográficos del cristal están en la **Tabla 7.26**. Las distancias y los ángulos de enlace más importantes se encuentran en las **Tablas 7.27 y 7.28**.

El complejo $[Mn(L^{13})K(CH_3OH)_2]$ presenta enlaces de hidrógeno intramoleculares; sin embargo en este complejo no existen enlaces de hidrógeno intermoleculares, las distancias de los enlaces hidrógeno se muestran en la **Tabla 7.29**.

Fórmula Empírica	$C_{18}H_{18}N_2O_6KMn$
Peso Molecular	452,38
Temperatura	110(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	P-1
Dimensiones de la celda unidad	a=9,566(5) Å α=112,973(9) ^o b=10,425(5) Å β=97,229(10) ^o c=10,978(5) Å γ=100,403(9) ^o
Volumen	951,9(8) Å ³
Z	2
Densidad (calculada)	1,578 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	0,950 mm ⁻¹
F(000)	464
Amplitud de barrido	2,10 a 23,25°
Reflexiones recogidas	6105
Reflexiones independientes	2579 [R(int) = 0,1210]
Índices R finales	R1 = 0,0876, wR2 = 0,1949
Índices R (todos los datos)	R1 = 0,1446, wR2 = 0,2258

Tabla 7.26. Datos cristalográficos del complejo $[Mn(L^{13})K(CH_3OH)_2]$

Distancias de enlace (Å)			
Mn(1)-O(1)	1,864(5)	Mn(1)-O(2)	1,879(6)
Mn(1)-N(1)	1,921(7)	Mn(1)-N(2)	1,925(6)
Mn(1)-O(5)	2,213(7)	Mn(1)-K(1)	3,784(3)
Mn(1)-K(1)#1	4,111(3)	O(2)-K(1)#1	3,003(6)
O(1)-K(1)	2,821(6)	O(3)-K(1)#2	2,693(7)
O(2)-K(1)	2,864(6)	O(4)-K(1)#3	2,793(6)
K(1)-O(3)#2	2,693(7)	O(5)-K(1)#1	3,101(7)
K(1)-O(6B)	2,860(3)	K(1)-O(4)#4	2,793(6)
K(1)-O(2)#1	3,003(6)	K(1)-O(5)#1	3,101(7)
K(1)-K(1)#1	4,472(5)	K(1)-Mn(1)#1	4,111(3)

#1 -x+1, -y+1, -z+1; #3 x+1, y, z; #2 -x+1, -y, -z+1 #4 x-1, y, z

Tabla 7.27. Distancias de enlace (Å) más importantes para el complejo $[Mn(L^{13})K(CH_3OH)_2]$

7. COMPLEJOS DE Mn(III) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

Ángulos de enlace (°)			
O(1)-Mn(1)-O(2)	90,8(2)	K(1)-Mn(1)-K(1)#1	68,86(6)
O(2)-Mn(1)-N(1)	141,4(3)	O(1)-Mn(1)-N(1)	92,4(3)
O(2)-Mn(1)-N(2)	91,9(3)	O(1)-Mn(1)-N(2)	170,8(3)
O(1)-Mn(1)-O(5)	93,1(3)	N(1)-Mn(1)-N(2)	83,8(3)
N(1)-Mn(1)-O(5)	97,4(3)	O(2)-Mn(1)-O(5)	90,3(3)
O(1)-Mn(1)-K(1)	45,81(19)	N(2)-Mn(1)-O(5)	95,7(3)
N(1)-Mn(1)-K(1)	133,0(2)	O(2)-Mn(1)-K(1)	47,30(17)
O(5)-Mn(1)-K(1)	104,05(17)	N(2)-Mn(1)-K(1)	133,6(3)
O(2)-Mn(1)-K(1)#1	42,4(2)	O(1)-Mn(1)-K(1)#1	90,95(18)
N(2)-Mn(1)-K(1)#1	97,0(2)	N(1)-Mn(1)-K(1)#1	145,4(3)
		O(5)-Mn(1)-K(1)#1	47,98(18)

#1 -x+1, -y+1, -z+1

Tabla 7.28. Ángulos de enlace (°) más importantes para el complejo $[Mn(L^{13})K(CH_3OH)_2]$

Se observa que a pesar de ser un complejo derivado de un ligando simétrico, las distancias Mn-O fenólicas no son iguales entre sí, así, para Mn-O(1) y Mn-O(2) los valores de las distancias son 1,864 y 1,879 Å, respectivamente. Las distancias de enlace Mn-N_{amídico} son casi iguales, siendo Mn(1)-N(1) de 1,921 Å y Mn(1)-N(2) de 1,925 Å. Estos valores son análogos a los encontrados en la bibliografía para complejos similares, también con el átomo de potasio actuando de puente entre varias moléculas.²⁰⁴

Todas estas distorsiones se encuentran entre los valores usuales para complejos de manganeso(III) pentacoordinados, y son ligeramente inferiores a los de los complejos octaédricos distorsionados de Mn(III), como los obtenidos por nuestro Grupo de Investigación.^{33,34,36}

Se observa además, que los anillos quelato de seis miembros del manganeso están en una conformación tipo bote, que no es simétrica, estando los anillos aromáticos hacia fuera de la coordinación ONNO. Tal situación es similar para otros complejos de manganeso.²⁰³ En este complejo, es posible que la colocación de los iones K⁺ entre los complejos de Mn(III) origine esta deformación del plano, para conseguir su mejor acomodación.

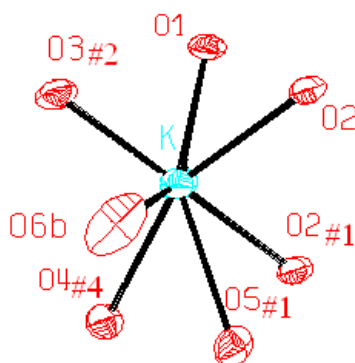


Fig. 7.16. Vista del entorno de coordinación del catión K⁺

7. COMPLEJOS DE Mn(III) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

El K^+ se enlaza a los oxígenos fenólicos O(1) y O(2) del ligando, con distancias 2,821 y 2,864 Å, respectivamente. También se enlaza al O(3)#2 amídico ($K(1)-O(3)\#2= 2,693$ Å) de otro complejo y al O(4)#4 amídico de otro complejo diferente, con una distancia de 2,793 Å. Se une además al O(5)#1 metanólico coordinado y al O(2)#1 fenólico de otro complejo. También se une al O(6B) metanólico de la molécula de metanol ocluida en la red. Por lo tanto, cada catión de K^+ está unido a oxígenos de cuatro complejos de Mn diferentes, como se muestra en la Figura 7.16.

Estos oxígenos son de tipo amídico, fenólico y metanólico, lo que justifica la ligera variación de las distancias de enlace K-O, que oscilan entre 2,69 y 3,10 Å (Tabla 7.27), y que son del orden de las encontradas para otras moléculas de K^+ .

La disposición de dichos átomos de oxígeno en torno al K^+ son parecidos al tipo poliéter o de pseudo-éter corona sandwich con cuatro oxígenos fenólicos en un lado y los dos oxígeno amido y dos metabólicos en otro.

Se forman dímeros por los enlaces puente di-fenólico del O1 y O2 entre el Mn(III) y los K (naranjas en la Figura 7.17). Estos dímeros forman cadenas a través de los enlaces entre el oxígeno amídico O3 (azules en la Figura 7.17) y los cationes K. Las cadenas se enlazan entre si por los otros oxígenos amido O4 (verdes en la Figura 7.17) sin enlazar originando una estructura 2D.

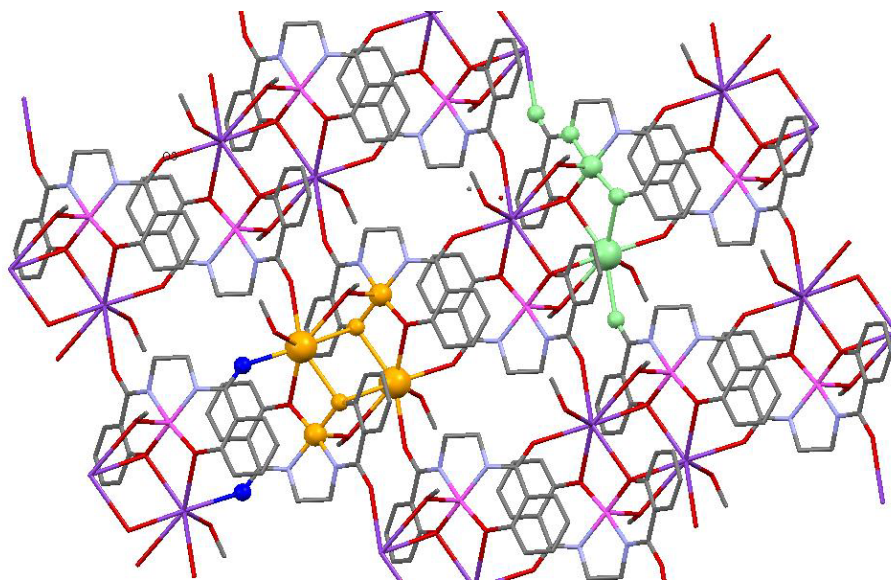


Fig. 7.17. Estructura supramolecular del complejo $[Mn(L^{13})K(CH_3OH)_2]$

Las distancias Mn...Mn no son muy elevadas, siendo la distancia Mn...Mn más baja de 6,514 Å; son elevadas para que puedan existir posibles

7. COMPLEJOS DE Mn(III) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

interacciones magnéticas metal-metal. Las distancias K...K son del orden de 4,471 Å.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(D-H...A)
C(5)-H(5)...O(3)	0,93	2,41	2,740(12)	101
C(12)-H(12)...O(4)	0,93	2,45	2,763(13)	100

Tabla 7.29. Distancias y ángulos de enlace de hidrógeno(Å, °) para $[Mn(amamL^{10})K(CH_3OH)_2]$

- **Estructura cristalina de $[Mn(L^{13})Rb(H_2O)_4]$.**

Se han obtenido monocristales válidos para la resolución de su estructura por DRX para el complejo $[Mn(L^{13})Rb(H_2O)_4]$, siendo su fórmula $[RbMn(L^{13})(H_2O)][RbMn(L^{13})(CH_3OH)](H_2O)_3$.

Los datos fueron recogidos en el difractómetro Bruker Smart CCD 1000, con radiación de Mo-K α y detector de área a baja temperatura (120 K).

Este cristal tiene una celda elemental que presentamos en la **Figura 7.18**. Los datos cristalográficos y detalles experimentales se recogen en la **Tabla 7.30**, mientras que las distancias y ángulos de enlace se muestran en las **Tablas 7.31** y **7.32**, respectivamente.

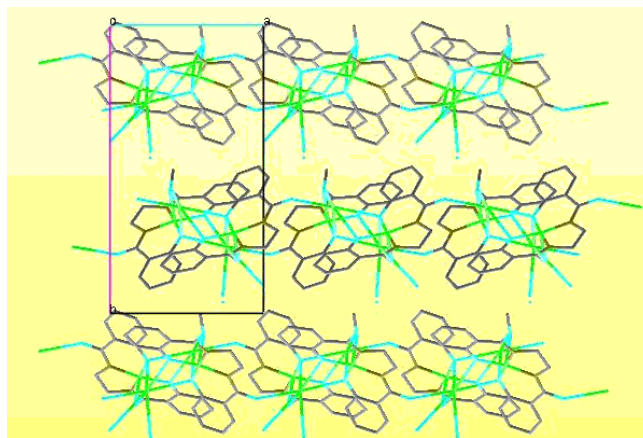


Fig. 7.18. Estructura de la celda del complejo $[RbMn(L^{13})(H_2O)][RbMn(L^{13})(CH_3OH)](H_2O)_3$ normal (001)

La utilización del ligandos tetraaniónicos, como el H_4L^{13} , para formar el complejo de Mn(III) hace necesaria la adición, en esta ocasión, de un catión proveniente del $Rb(OH)$ para neutralizar eléctricamente el complejo. En la bibliografía no hay ejemplos de complejos de Mn con el catión Rb coordinado.

Como se puede observar en la **Figura 7.19** el complejo consta de dos fragmentos $[RbMn(L^{13})(H_2O)]$ y $[RbMn(L^{13})(CH_3OH)]$ diferentes puentesados a través de los oxígenos fenólicos y de los oxígenos del agua y metanol coordinados y del catión Rb.

7. COMPLEJOS DE Mn(II) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

Fórmula Empírica	C ₃₃ H ₃₆ Mn ₂ N ₄ O ₁₃ Rb ₂
Peso Molecular	977,48
Temperatura	120(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	P 21
Dimensiones de la celda unidad	a=9,6398(15) Å α=90° b=17,688(3) Å β=102,232(3)° c=10,5316(17) Å γ=90°
Volumen	1754,9(5) Å ³
Z	2
Densidad (calculada)	1,850 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	3,549 mm ⁻¹
F(000)	980
Amplitud de barrido	1,97 ≥ 2θ 27,48°
Reflexiones recogidas	7897
Reflexiones independientes	6683 [R(int) = 0,0494]
Índices R finales	R1 = 0,0329, wR2 = 0,0695
Índices R (todos los datos)	R1 = 0,0443, wR2 = 0,0750

Tabla 7.30. Datos cristalográficos del complejo del complejo [RbMn(L¹³)(H₂O)][Rb Mn(L¹³)(CH₃OH)] (H₂O)₃

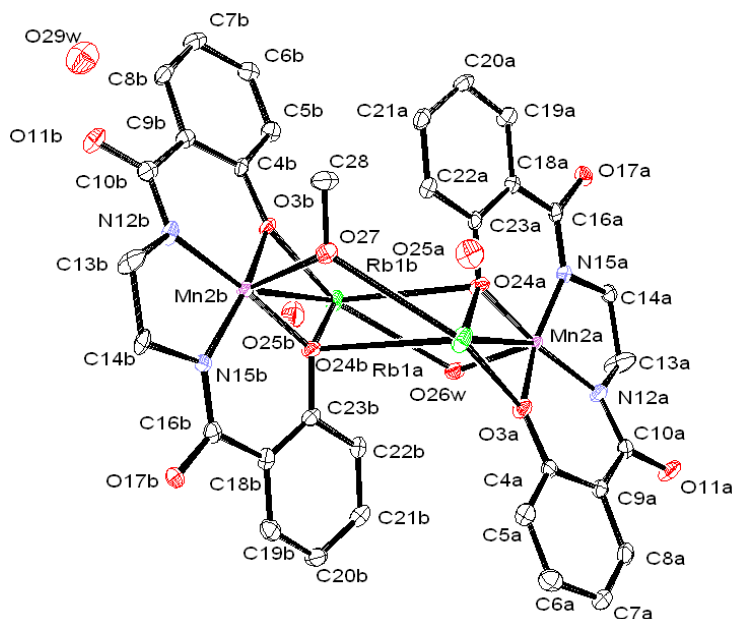


Fig. 7.19. Estructura cristalina del complejo [RbMn(L¹³)(H₂O)][Rb Mn(L¹³)(CH₃OH)] (H₂O)₃

7. COMPLEJOS DE Mn(III) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

El Mn2a presenta una pentacoordinación con un entorno N₂O₂ de los nitrógenos amídicos y los oxígenos fenólicos en el plano ecuatorial, y en posición axial el oxígeno del agua.

Las distancias Mn2a-N15a y Mn2a-N12a son diferentes; de 1,960 y 1,939 Å respectivamente; al igual que las distancias Mn2a-O3a y Mn2a-O24a con valores de 1,874 y 1,894 Å respectivamente. La distancia 2,175(3) más larga que las anteriores corresponde a la coordinación en la posición axial al oxígeno de una molécula de agua O26w.

El Mn2b está igualmente pentacoordinado, presentando en el plano ecuatorial una coordinación N₂O₂ de los nitrógenos amídicos y de los oxígenos fenólicos y en posición axial coordinado a un oxígeno de una molécula de metanol.

Las distancias Mn2b-N15b y Mn2b-N12b son de 1,942 y 1,925 Å, diferentes entre sí y a la de la otra unidad, las distancias Mn2b-O3b y Mn2b-O24b son de 1,863 y 1,883 Å que se diferencian en 0,020 Å y también presentan diferencia con la de la otra unidad. La distancia Mn2b-O27 del plano axial es de 2,212 Å, mayor que las anteriores descritas, debidas al menor poder dador del O metanólico y al efecto Jahn-Teller de la configuración d⁴ de alto espín que presenta este ión.

Se observa también, que los anillos quelato de 6 miembros de cada Mn tienen una sutil conformación tipo bote, estando los anillos aromáticos hacia fuera de la coordinación N₂O₂. Las distancias y los ángulos de enlace más importantes se encuentran en las **Tablas 7.31** y **7.32**.

Distancias de enlace (Å)				
Mn(2A)-N(12A)	1,939(3)	Mn(2B)-N(12B)	1,925(3)	
Mn(2A)-N(15A)	1,960(3)	Mn(2B)-N(15B)	1,942(3)	
Mn(2A)-O(24A)	1,894(3)	Mn(2B)-O(24B)	1,883(3)	
Mn(2A)-O(3A)	1,874(3)	Mn(2B)-O(3B)	1,863(3)	
Mn(2A)-O(26W)	2,175(3)	Mn(2B)-O(27)	2,212(3)	
Mn(2A)-Rb(1A)	3,889	Mn(2B)-Rb(1B)	3,836	
Mn(2A)-Rb(1B)	4,2735(9)	Mn(2B)-Rb(1A)	4,344	
Rb(1A)-O(3A)	2,928(3)	Mn(2A)-Mn(2B)	6,677	
O(17A)-Rb(1A)#3	2,906(3)	Rb(1B)-O(11A)#4	2,864(3)	
O(24A)-Rb(1B)	3,243(3)	Rb(1B)-O(25B)	3,431(3)	
Rb(1A)-O(24A)	2,893(3)	O(11A)-Rb(1B)#1	2,864(3)	
Rb(1A)-O(11B)#1	2,837(3)	Rb(1B)-O(17B)#3	2,941(3)	
Rb(1A)-O(17A)#2	2,906(3)	Rb(1B)-O(3B)	2,898(3)	
Rb(1A)-O(24B)	3,201(3)	Rb(1B)-O(24B)	2,881(3)	
Rb(1A)-O(25A)	3,552(3)	Rb(1B)-O(29W)#5	3,004(4)	
Rb(1A)-O(27)	3,189(3)	Rb(1B)-O(26W)	3,100(3)	
Rb(1A)-Rb(1B)	4,731			

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

Tabla 7.31. Distancias de enlace (Å) más importantes para el complejo [RbMn(L¹³)(H₂O)] [RbMn(L¹³)(CH₃OH)] (H₂O)₃

7. COMPLEJOS DE Mn(III) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

Ángulos de enlace (°)			
O(3A)-Mn(2A)-O(24A)	89,67(12)	O(24A)-Mn(2A)-Rb(1A)	45,42(9)
O(3A)-Mn(2A)-N(12A)	92,69(13)	N(12A)-Mn(2A)-Rb(1A)	134,54(10)
O(24A)-Mn(2A)-N(12A)	172,67(15)	N(15A)-Mn(2A)-Rb(1A)	130,16(10)
O(3A)-Mn(2A)-N(15A)	167,00(13)	O(26W)-Mn(2A)-Rb(1A)	104,58(9)
O(24A)-Mn(2A)-N(15A)	91,55(13)	O(3A)-Mn(2A)-Rb(1B)	91,81(9)
N(12A)-Mn(2A)-N(15A)	84,61(14)	O(24A)-Mn(2A)-Rb(1B)	45,56(9)
O(3A)-Mn(2A)-O(26W)	95,78(12)	N(12A)-Mn(2A)-Rb(1B)	141,18(11)
O(24A)-Mn(2A)-O(26W)	89,43(13)	N(15A)-Mn(2A)-Rb(1B)	98,27(9)
N(12A)-Mn(2A)-O(26W)	97,23(14)	O(26W)-Mn(2A)-Rb(1B)	43,95(9)
N(15A)-Mn(2A)-O(26W)	97,18(13)	Rb(1A)-Mn(2A)-Rb(1B)	70,665(13)
O(3B)-Mn(2B)-N(12B)	92,76(13)	O(24B)-Mn(2B)-N(12B)	175,20(14)
O(3B)-Mn(2B)-N(15B)	167,09(14)	O(24B)-Mn(2B)-N(15B)	92,25(13)
N(12B)-Mn(2B)-N(15B)	84,09(14)	O(3B)-Mn(2B)-O(27)	94,13(12)
O(24B)-Mn(2B)-O(27)	86,90(12)	N(12B)-Mn(2B)-O(27)	96,70(14)
N(15B)-Mn(2B)-O(27)	98,67(13)	O(3B)-Mn(2B)-Rb(1B)	46,78(9)
O(24B)-Mn(2B)-Rb(1B)	46,41(9)	N(12B)-Mn(2B)-Rb(1B)	134,93(10)
N(15B)-Mn(2B)-Rb(1B)	130,20(11)	O(27)-Mn(2B)-Rb(1B)	104,02(8)
O(3B)-Mn(2B)-Rb(1A)	91,97(8)	O(24B)-Mn(2B)-Rb(1A)	41,94(9)
N(12B)-Mn(2B)-Rb(1A)	141,64(11)	N(15B)-Mn(2B)-Rb(1A)	98,28(10)
O(27)-Mn(2B)-Rb(1A)	44,98(8)	Rb(1B)-Mn(2B)-Rb(1A)	70,355(13)
O(3A)-Mn(2A)-Rb(1A)	46,35(9)	O(3B)-Mn(2B)-O(24B)	90,14(12)

Tabla 7.32. Ángulos de enlace (°) más importantes para el complejo $[RbMn(L^{13})(H_2O)]/[RbMn(L^{13})(CH_3OH)](H_2O)_3$

El Rb1a se encuentra rodeado de 6 oxígenos, los oxígenos amidos O11b#1 y O17a#2, oxígenos fenólicos O24b y O3a, el oxígeno del metanol coordinado O27 y el oxígeno del agua ocluida en la red O24a, por lo tanto está coordinado a oxígenos de 3 moléculas diferentes.

El Rb1b se rodea de 7 oxígenos, los oxígenos amidícos O11a#41 y O17b#3, oxígenos fenólicos O24a, O24b y O3b, el oxígeno del agua ocluida en la red O29w#5 y el oxígeno del agua coordinada O26w, por lo tanto está coordinado a oxígenos de 4 moléculas diferentes. Los entornos de coordinación de los Rb1a y Rb1b se muestran en la **Figura 7.20**.

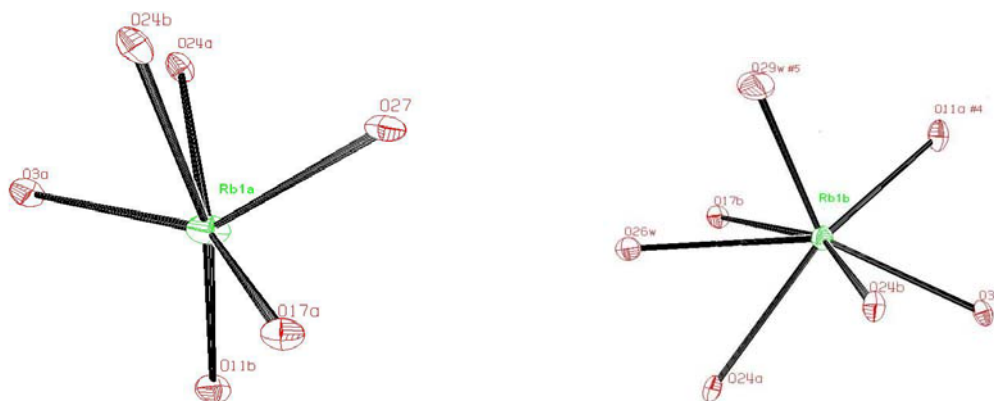


Fig. 7.20. Entornos de coordinación de los cationes Rb1a y Rb1b

7. COMPLEJOS DE Mn(III) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

Rb1A-O3A	2,928	Rb1B-O11A#4	2,864
Rb1A-O24A	2,893	Rb1B-O17B#3	2,941
Rb1A-O24B	3,201	Rb1B-O3B	2,898
Rb1A-O11B#1	2,873	Rb1B-O24B	2,881
Rb1A-O17A#2	2,907	Rb1B-O29W#5	3,004
Rb1A-O27	3,189	Rb1B-O26W	3,100
		Rb1B-O24A	3,242

Tabla 7.33. Distancias de los enlaces Rb-O (Å)

a variación de las distancias entre enlaces Rb-O está entre 2,864 y 3,243 Å tal y como se puede observar en la **Tabla 7.33**, son del orden de las encontradas para los compuestos macrociclos de Rb⁺. La disposición de dichos átomos de oxígeno en torno al rubidio son parecidas al tipo poliéter²⁰⁴ o de macrociclos.²⁰⁵

Los cationes Rb⁺ se encuentran próximos a los manganesos en ambos casos con unas distancias Mn2A-Rb1A de 3,889 Å y Mn2B-Rb1B de e 3,836 Å, las distancias Mn2A-Mn2B de 6,677 Å y las distancias Rb1a-Rb1b 4,731 Å.

Se forman dímeros por puente μ -difenoxo (O24a, O3a y O24b y O3b) que unen el Mn2A y el Mn2B a Rb1A y Rb1B (**Figura 7.19**). Estos dímeros forman cadenas a través de los enlaces entre los oxígenos amida O11A y O11B (que no se coordinan y los cationes Rb (de color rojo en la **Figura 7.21**). Las cadenas están unidas entre sí por los otros oxígenos amida O17 A y O17B (verde en la figura ...) originando una estructura 2D.

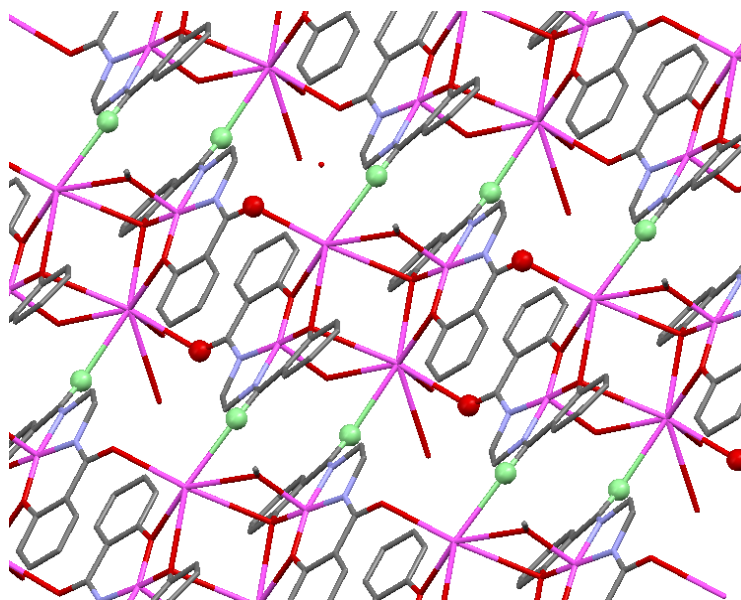


Fig. 7.21. Estructura supramolecular del complejo $[RbMn(L^{13})(H_2O)][Rb Mn(L^{13})(CH_3OH)] (H_2O)_3$

7. COMPLEJOS DE Mn(III) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

Hay además enlaces de H : la molécula de agua ocluida O25a se enlaza con un oxígeno O29w perteneciente a una molécula de agua u oxígeno amídico O(17a)#1, mientras que la O25b se une al oxígeno amido O11a y al oxígeno amídico O17b#2. Finalmente el oxígeno O29w se encuentra unido a dos átomos de oxígeno, el O(11b)#3 y el O25b. Vemos por tanto que las interacciones por enlace hidrógeno son importantes. Los oxígenos amídicos en esta molécula mediante enlaces hidrógeno se unen a las moléculas de agua ocluida, presentando interacciones con moléculas distintas, reforzando la estructura supramolecular . Los valores se encuentran recogidos en la **Tabla 7.34**.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(25A)-H(25A) ...O(29W)	1,00	1,73	2,7262	171
O(25A)-H(25B)...O(17A) #1	0,97	2,07	2,7678	127
O(25B)-H(25C)...O(11A)	1,00	1,80	2,7304	153
O(25B)-H(25D)...O(17B) #2	0,95	1,93	2,8693	167
O(26W)-H(26A)...O(25A)	0,90	1,86	2,6895	152
O(29W)-H(29A)...O(25B)	0,82	2,01	2,7714	155
O(29W)-H(29B)...O(11B) #3	0,83	1,93	2,7484	169

#1 $-x, \frac{1}{2}+y, 1-z$ #2 $-1+x, y, z$ #3 $1-x, \frac{1}{2}+y, 1-z$

Tabla 7.34. Distancias y ángulos de enlace de hidrógeno (\AA°) para $[\text{RbMn}(\text{L}^{13})(\text{H}_2\text{O})][\text{RbMn}(\text{L}^{13})(\text{CH}_3\text{OH})](\text{H}_2\text{O})_3$

En este caso tenemos siete enlaces intermoleculares siendo los cuatro restantes intramoleculares tal y como se aprecia en la **Figura 7.22**. Estos enlaces de hidrógeno favorecen la disposición espacial del enrejado cristalino de la **Figura 7.22**, en las que se pueden observar las unidades diméricas enlazadas entre sí por enlaces de hidrógeno. La estructura en el espacio del complejo podemos afirmar que la colocación de los iones Rb^+ entre los complejos de manganeso originan unos centros de coordinación que favorecen la formación de cadenas tridimensionales.

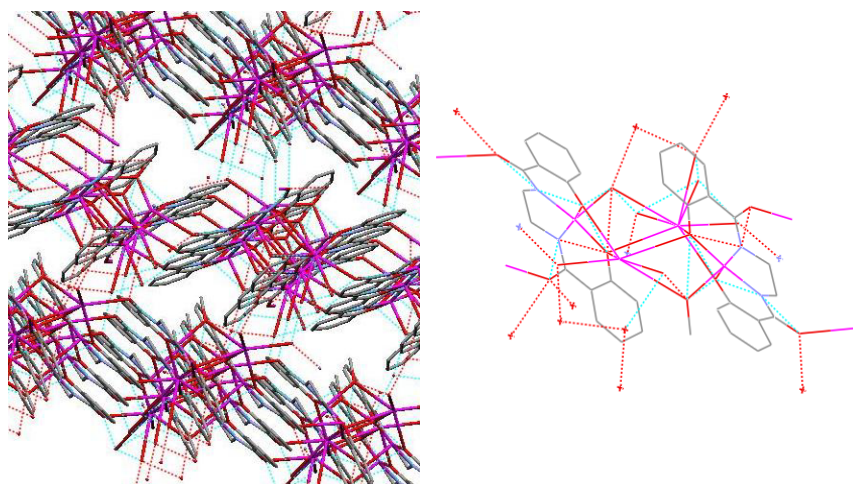


Fig. 7.22. Estructura tridimensional del complejo $[\text{RbMn}(\text{L}^{13})(\text{H}_2\text{O})][\text{RbMn}(\text{L}^{13})(\text{CH}_3\text{OH})](\text{H}_2\text{O})_3$

- **Estructura cristalina de [Cs Mn(L¹³)] (H₂O).**

Se han obtenido monocristales válidos para la resolución de su estructura por DRX para el complejo Mn(L¹³)Cs(H₂O) por cristalización directa en las aguas madres, siendo su fórmula Mn(L¹³)Cs(H₂O).

Los datos se han recogido en un difractómetro Bruker Smart CCD 1000, con radiación de Mo-K α , detector de área a baja temperatura (120 K). El cristal difractaba bien y tiene una celda elemental que ponemos ver en la **Figura 7.23**.

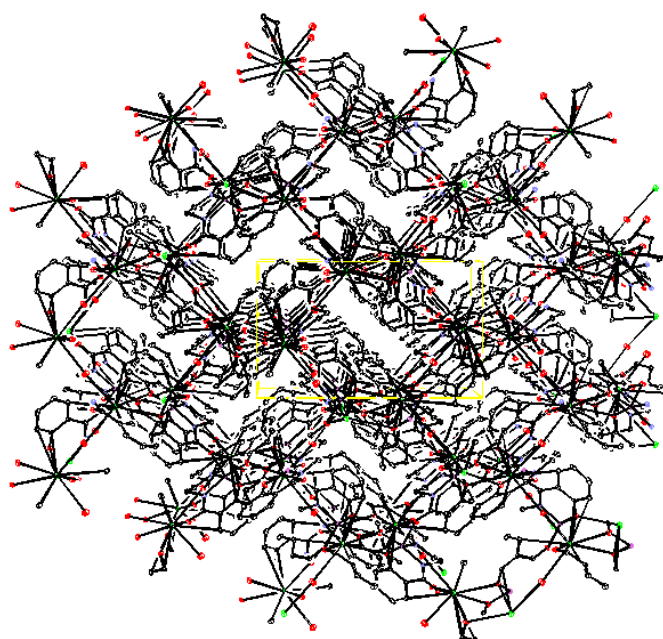


Fig. 7.23. Estructura de la celda elemental del complejo [Cs Mn(L¹³)] (H₂O) normal a (001)

En la representación de la celda elemental se observa claramente el apilamiento de las agrupaciones de Mn(III).

Los datos cristalográficos y detalles experimentales se recogen en la **Tabla 7.35**, mientras que las distancias y ángulos de enlace se muestran en las **Tablas 7.36** y **7.37**, respectivamente.

La utilización del ligando tetraaniónico, H₄L¹³, para formar el complejo de Mn(III) hace necesaria la adicción, en esta ocasión, de un catión proveniente del Cs(OH) para neutralizar eléctricamente el complejo. En la bibliografía no hay ejemplos de complejos de Mn con el catión cesio pero si de complejos de Cr-Cs e Y-Cs.²⁰⁶⁻²⁰⁷

7. COMPLEJOS DE Mn(III) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

Fórmula Empírica	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₅ CsMn
Peso Molecular	502.14
Temperatura	120(2)K
Longitud de onda	0,71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	P 2 ₁ /c
Dimensiones de la celda unidad	a=10,839(2) Å b=15,437(3) Å β=92,052(4)° c=9,3724(19) Å
Volumen	1567,2(5) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	2,128 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	3,163 mm ⁻¹
F(000)	976
Amplitud de barrido	1,88 ≥ 2θ 27,88°
Reflexiones recogidas	28977
Reflexiones independientes	3736 [R(int) = 0,088]
Índices R finales	R1 = 0,0374, wR2 = 0,0699
Índices R (todos los datos)	R1 = 0,0618, wR2 = 0,0749

Tabla 7.35. Datos cristalográficos del complejo [Cs Mn(L¹³)] (H₂O)

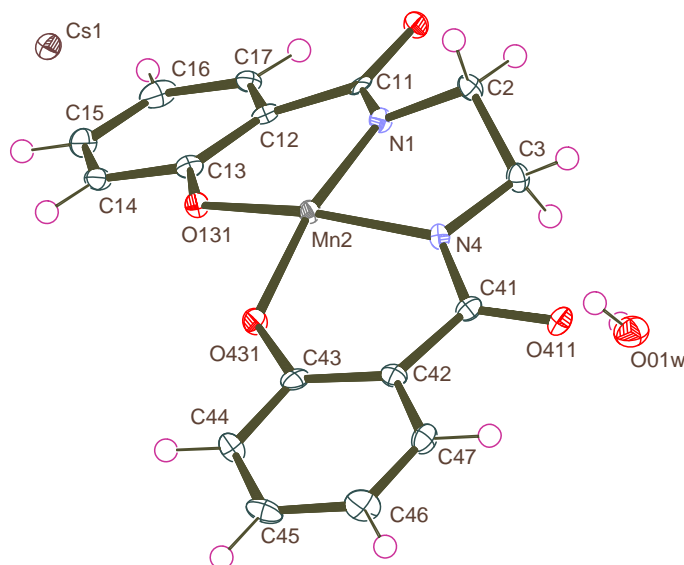


Fig. 7.24. Estructura cristalina del complejo [Cs Mn(L¹³)] (H₂O)

Como se puede observar en la **Figura 7.24**, el complejo consta de un solo fragmento [CsMn(L¹³)] (H₂O), el cual presenta en su plano ecuatorial el ligando con un entorno N₂O₂ unido al átomo de manganeso.

7. COMPLEJOS DE Mn(III) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

Las distancias y los ángulos de enlace más importantes se encuentran en las **Tablas 7.36 y 7.37**.

Distancia de enlace (Å)			
Mn(2)-N(4)	1,955(3)	O(131)-Cs(1)#1	3,147(3)
Mn(2)-N(1)	1,951(3)	O(411)-Cs(1)#6	3,125(3)
Mn(2)-O(431)	1,863(3)	O(431)-Cs(1)#1	3,107(3)
Mn(2)-O(131)	1,889(3)	O(1)-Cs(1)#6	3,460(4)
Mn(2)-O(111)#3	2,164(3)	Cs(1)-O(431)#1	3,107(3)
Cs(1)-O(111)#3	3,167(3)	Cs(1)-O(411)#2	3,125(3)
Cs(1)-O(1)#4	3,255(4)	Cs(1)-O(131)	3,137(3)
Cs(1)-O(1)#2	3,460(4)	Cs(1)-O(131)#1	3,147(3)
Mn.....Mn	6,746	Mn(2)-Cs(1)	4,142(10)
O(111)-Mn(2)#5	2,164(3)	Mn(2)-Cs(1)#1	4,1417(10)
O(111)-Cs(1)#5	3,167(3)	Cs...Cs	4,870

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

Tabla 7.36. Distancias de enlace (Å) más importantes para el complejo [Cs Mn(L¹³)](H₂O).

Ángulos de enlace (°)			
O(431)-Mn(2)-O(131)	89,67(12)	N(4)-Mn(2)-O(111)#3	100,72(13)
O(431)-Mn(2)-N(1)	166,66(14)	O(431)-Mn(2)-Cs(1)#1	44,70(8)
O(131)-Mn(2)-N(1)	90,90(13)	O(131)-Mn(2)-Cs(1)#1	46,26(8)
O(431)-Mn(2)-N(4)	92,00(13)	N(1)-Mn(2)-Cs(1)#1	131,61(10)
O(131)-Mn(2)-N(4)	165,93(14)	N(4)-Mn(2)-Cs(1)#1	130,92(10)
N(1)-Mn(2)-N(4)	84,30(14)	O(111)#3-Mn(2)-Cs(1)	106,72(8)
O(431)-Mn(2)-O(111)#3	98,59(12)	O(431)-Mn(2)-Cs(1)	95,46(9)
O(131)-Mn(2)-O(111)#3	92,83(12)	O(131)-Mn(2)-Cs(1)	44,88(9)
N(1)-Mn(2)-O(111)#3	94,69(13)	N(1)-Mn(2)-Cs(1)	94,33(10)
N(4)-Mn(2)-Cs(1)	148,54(11)	O(111)#3-Mn(2)-Cs(1)	47,95(8)
Cs(1)#1-Mn(2)-Cs(1)	71,646(12)		

Tabla 7.37. Ángulos de enlace (°) más importantes para el complejo [Cs Mn(L¹³)](H₂O).

En el complejo se puede apreciar que el Mn(III) está pentacoordinado con dos enlaces Mn-N_{amídico} y dos enlaces Mn-O_{fenólico} en el plano ecuatorial y en el plano axial se sitúa el oxígeno O₁₁₁ amídico perteneciente a otra molécula.

Se observa que las distancias Mn-O_{fenólicos} en el complejo son distintas entre sí; así, la distancia entre el Mn(2)-O(131)_{fenólico} y entre el Mn(3) -O(431)_{fenólico} son de 1,889 y 1,863 Å.

Las distancias Mn-N_{amídico} son casi idénticas; así tenemos una distancia entre el Mn(2)-N(1) de 1,951 Å mientras que entre el Mn(2)-N(4) es de 1,955 Å. La distancia Mn-O_{amídico} (111) situado en la posición axial es de 2,164 Å, es mayor que las anteriores Mn-O debidas al menor poder dador del O amídico y al efecto Jahn-Teller de la configuración *d*⁴ de alto espín que presenta este ión.

Todas estas distancias se encuentran entre los valores frecuentes para complejos de manganeso(III) pentacoordinado, las cuales son ligeramente inferiores a las de complejos octaédricos distorsionados de Mn(III), como los obtenidos por nuestro Grupo de Investigación para otros ligandos similares.³⁶

7. COMPLEJOS DE Mn(III) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

Se observa también, que los anillos quelato de 6 miembros de cada Mn tienen una ligera conformación tipo bote, estando los anillos aromáticos hacia fuera de la coordinación ONNO, es posible que la colocación de los cationes Cs⁺ entre los fragmentos de complejos de Mn, origine esta deformación del plano, para conseguir su mejor acomodación.

El enlace tipo puente a través de la función amido (μ -amido) hace que el complejo presente tridimensionalidad con unas cadenas en zig-zag Mn(2)-O(111)-Cs(1)-O(411)-Cs(1)-N(4)-Mn(2)... y la conexión entre ellas a través de Ofenolicos y Cs Mn(2)-O(431)-Cs(1)-... representadas en las líneas amarillas y verde respectivamente de la **Figura 7.25**.

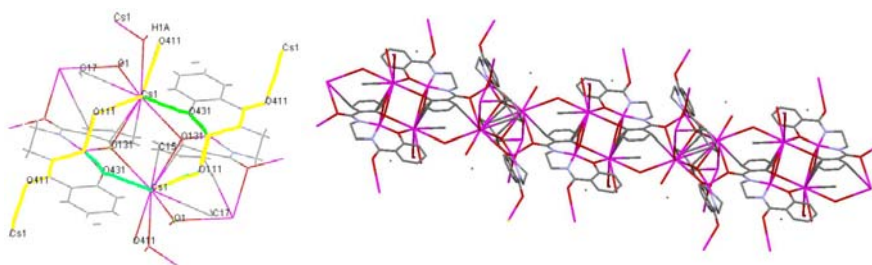


Fig. 7.25. Cadenas en zig-zag de puentes amido (amarilla), conexión entre las cadenas por los oxígenos fenólicos(verde).

El Cs⁺ se enlaza, (**Figura 7.26**), a los oxígenos fenólicos O₁₃₁, O₄₃₁#1 y O₁₃₁#1 a una distancia de 3,137, 3,107 y 3,137 Å, a los oxígenos amido O₁₁₁#3 y O₄₁₁#2 (3,167 y 3,125 Å) y a dos oxígenos de moléculas de agua O₁ #4 y O₁ #2 (3,255 y 3,460) Å. Así cada Cs⁺ está rodeado de oxígenos de 5 moléculas diferentes. Como resultado final se puede afirmar que cada cation Cs⁺ presenta una heptacoordinación.

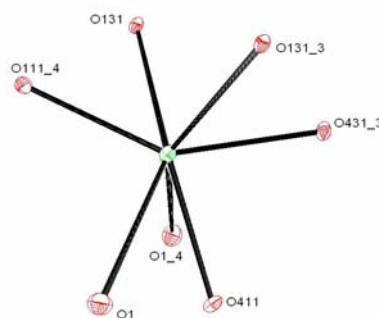


Fig. 7.26. Vista del entorno de coordinación de Cs⁺

Esto justifica la variación de las distancias entre enlaces Cs-O entre 3,107 y 3,460 Å tal y como se puede observar en la **Tabla 7.38**, son del orden de las

7. COMPLEJOS DE Mn(III) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

encontradas para los compuestos de Cs⁺. La disposición de dichos átomos de oxígeno en torno al cesio son parecidas al tipo *poliéter*²⁰⁸⁻²⁰⁹ o de *pseudo-éter corona sándwich*²¹⁰⁻²¹¹ en el Cs⁺.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1B) ...O(411) #1	0,75	2,14	2,8704	163
C(2)-H(2B) ...O(111)	0,97	2,35	2,7484	104
C(17)-H(17) ...O(111)	0,93	2,42	2,7421	100
C(44)-H(44) ...O(1)	0,93	2,57	3,3692	144
C(47)-H(47) ...O(411)	0,93	2,44	2,7699	101

#1 x, ½-y, ½+z

Tabla 7.38. Distancias y ángulos de enlace de hidrógeno (Å^º) para [Cs Mn(L¹³)](H₂O).

Hay un enlace hidrógeno entre el H1b del oxígeno de la molécula de agua O(1) y el oxígeno amídico O(411)#1. Los restantes enlaces son intramoleculares. Al existir unos enlaces μ-amido fuertes es posible que este tipo de interacciones sean menos efectivas.

Las distancias Mn.....Mn de 6, 746 Å son largas para que puedan presentarse posibles interacciones magnéticas metal-metal. Las distancias Cs...Cs son de 4,870 Å y las distancias Mn-Cs son iguales entre los dos complejos próximos.

Podemos decir que este complejo mononuclear contiene grupos potencialmente dadores O_{amido} que se unen a otros átomos metálicos de otros complejos actuando como nuevos ligandos y permitiendo lo que se conoce como "síntesis dirigida" hacia compuestos polinucleares, entrando así en el campo de la química supramolecular, tal como pretendíamos en los objetivos .

- **Estructura cristalina de [Mn(L¹³)Ba(H₂O)₄(CH₃COO⁻)].**

Se han obtenido monocristales válidos para la resolución de su estructura por DRX para el complejo [Mn(L¹³)Ba(H₂O)₄(CH₃COO⁻)] por precipitación directa de los mismos en las aguas madres, siendo su fórmula [BaMn(L¹³)(H₃L¹³)(CH₃OH)₂]₂.

Los datos se han recogido en un difractómetro Brucker Smart CCD 1000, con radiación de Mo-Kα, detector de área a baja temperatura (100 K). El cristal difractaba bien y tiene una celda elemental que ponemos ver en la **Figura 7.27**.

Los datos cristalográficos y detalles experimentales se recogen en la **Tabla 7.39**, mientras que las distancias y ángulos de enlace se muestran en las **Tablas 7.40** y **7.41** respectivamente.

7. COMPLEJOS DE Mn(III) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

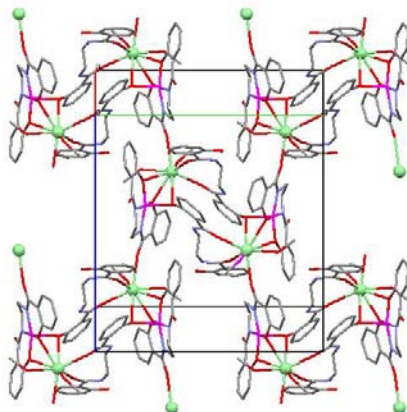


Fig. 7.27. Estructura de la celda elemental del complejo $[BaMn(L^{13})(H_3L^{13})(CH_3OH)_2]_2$

Fórmula Empírica	C ₃₄ H ₂₇ Ba Mn N ₄ O ₁₀
Peso Molecular	843.88
Temperatura	100(2) K
Longitud de onda	0.71069 Å
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	P 21/c
Dimensiones de la celda unidad	a = 12.245(2) Å b = 17.345(3) Å β = 106.38(3)° c = 18.041(4) Å
Volumen	3676.3(12) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1.525 Mg/m ³
Coefficiente de absorción	1.467 mm ⁻¹
F(000)	1680
Amplitud de barrido	1.66 to 24.81°
Reflexiones recogidas	27410
Reflexiones independientes	6303 [R(int) = 0.0912]
Índices R finales	R1 = 0.0526, wR2 = 0.1244
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0946, wR2 = 0.1379

Tabla 7.39. Datos cristalográficos del complejo $[BaMn(L^{13})(H_3L^{13})(CH_3OH)_2]_2$

La utilización de ligandos tetraaniónicos, como el H₄L¹³, para formar el complejo de Mn(III) hace necesaria la adicción, en esta ocasión, de un catión proveniente de Ba(OH)₂ para neutralizar eléctricamente el complejo.

Como se puede observar en la **Figura 7.28**, el Mn(III) presenta una pentacoordinación con un entorno N₂O₂ en el plano ecuatorial de dos nitrógenos amídicos (N1, N4) y dos oxígenos fenólicos (O171, O471) H₄L¹³, que proceden de un ligando y en la posición axial se coordina a un átomo de oxígeno O571 de un ligando H₄L¹³ libre.

7. COMPLEJOS DE Mn(II) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

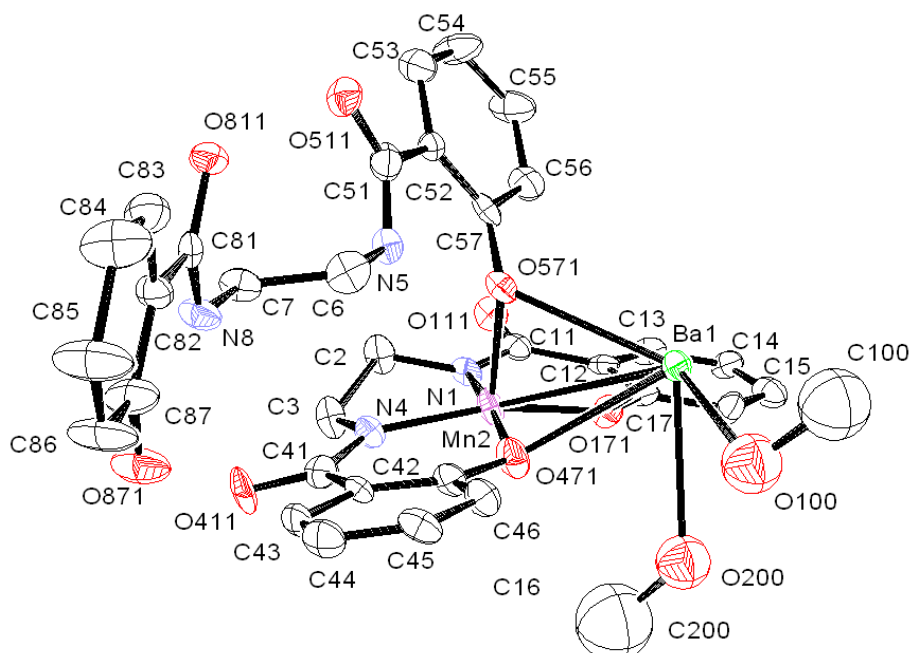


Fig. 7.28. Estructura cristalina del complejo $[BaMn(L^{10})(H_3L^{10})(CH_3OH)_2]_2$

Las distancias y los ángulos de enlace más importantes se encuentran recogidos en las **Tablas 7.40 y 7.41**.

Distancia de enlace (Å)			
Mn(2)-N(1)	1.937(5)	Ba(1)-O(571)	3.073(5)
Mn(2)-N(4)	1.944(6)	Ba(1)-O(100)	2.790(7)
Mn(2)-O(471)	1.878(5)	Ba(1)-O(200)	2.933(7)
Mn(2)-O(171)	1.882(5)	Ba(1)-O(411)#1	2.636(5)
Mn(2)-O(571)	2.124(5)	Ba(1)-O(511)#2	2.648(5)
Ba(1)-Mn(2)	3.5513(12)	Ba(1)-O(811)#2	2.657(5)
Ba(1)-O(471)	2.817(5)	O(411)-Ba(1)#3	2.636(5)
Ba(1)-O(171)	2.755(5)		

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

Tabla 7.40. Distancias de enlace (Å) más importantes para el complejo $[BaMn(L^{13})(H_3L^{13})(CH_3OH)_2]_2$

Como se puede observar en la **Tabla 7.40** las distancias Mn-O_{fenólicos} en el complejo son casi idénticas, así la distancia entre el Mn-O(471) y entre el Mn-O(171) son de 1,878 y 1,882 Å respectivamente. Las distancias Mn-N_{amídico} son casi idénticas; Mn-N(1) de 1,937 Å y Mn-N(4) de 1,944 Å.

La distancia Mn-O_{fenólico} (Mn-O(571)) situado en la posición axial es de 2,124 Å, esta distancia es mayor que las anteriores Mn-O, debido al efecto Jahn-Teller de la configuración d^4 de alto espín que presenta este ión.

7. COMPLEJOS DE Mn(III) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

Ángulos de enlace (°)			
O(471)-Mn(2)-N(1)	173.3(2)	O(171)-Ba(1)-Mn(2)	31.64(9)
O(171)-Mn(2)-N(1)	92.4(2)	O(100)-Ba(1)-Mn(2)	130.57(15)
O(471)-Mn(2)-N(4)	92.7(2)	O(471)-Ba(1)-Mn(2)	31.72(10)
O(171)-Mn(2)-N(4)	164.2(2)	O(200)-Ba(1)-Mn(2)	79.32(13)
N(1)-Mn(2)-N(4)	84.6(2)	O(571)-Ba(1)-Mn(2)	36.50(9)
O(471)-Mn(2)-O(171)	88.6(2)	O(411)#1-Ba(1)-Mn(2)	129.24(12)
O(471)-Mn(2)-O(571)	84.3(2)	O(411)#1-Ba(1)-O(171)	97.68(15)
O(171)-Mn(2)-O(571)	92.50(19)	O(411)#1-Ba(1)-O(811)#2	75.93(14)
N(1)-Mn(2)-O(571)	102.3(2)	O(411)#1-Ba(1)-O(571)	142.75(14)
N(4)-Mn(2)-O(571)	103.3(2)	O(411)#1-Ba(1)-O(100)	77.67(18)
O(471)-Mn(2)-Ba(1)	52.06(15)	O(411)#1-Ba(1)-O(471)	139.50(16)
O(171)-Mn(2)-Ba(1)	50.16(15)	O(411)#1-Ba(1)-O(511)#2	120.87(16)
N(1)-Mn(2)-Ba(1)	132.58(17)	O(411)#1-Ba(1)-O(200)	81.49(17)
N(4)-Mn(2)-Ba(1)	139.55(18)	O(811)#2-Ba(1)-O(100)	131.85(18)
O(571)-Mn(2)-Ba(1)	59.39(13)	O(811)#2-Ba(1)-O(571)	74.21(13)
Mn(2)-O(471)-Ba(1)	96.22(18)	O(811)#2-Ba(1)-O(200)	147.42(17)
Mn(2)-O(171)-Ba(1)	98.20(18)	O(811)#2-Ba(1)-O(171)	87.32(14)
Mn(2)-O(571)-Ba(1)	84.11(15)	O(811)#2-Ba(1)-O(471)	126.39(14)
O(171)-Ba(1)-O(200)	72.65(17)	O(511)#2-Ba(1)-O(171)	140.05(14)
O(100)-Ba(1)-O(200)	63.2(2)	O(511)#2-Ba(1)-O(811)#2	91.97(15)
O(471)-Ba(1)-O(200)	62.28(17)	O(511)#2-Ba(1)-O(571)	82.03(14)
O(171)-Ba(1)-O(571)	59.35(13)	O(511)#2-Ba(1)-O(200)	119.94(17)
O(100)-Ba(1)-O(571)	139.50(17)	O(511)#2-Ba(1)-O(100)	68.64(18)
O(471)-Ba(1)-O(571)	54.16(13)	O(511)#2-Ba(1)-O(471)	94.07(15)
O(171)-Ba(1)-O(100)	135.84(17)	O(511)#2-Ba(1)-Mn(2)	109.44(11)
O(200)-Ba(1)-O(571)	113.97(16)	O(811)#2-Ba(1)-Mn(2)	97.10(10)
O(171)-Ba(1)-O(471)	56.25(14)	O(100)-Ba(1)-O(471)	99.48(18)

Tabla 7.41. Ángulos de enlace (°) más importantes para el complejo $[BaMn(L^{13})(H_3-L^{13})(CH_3OH)_2]_2$

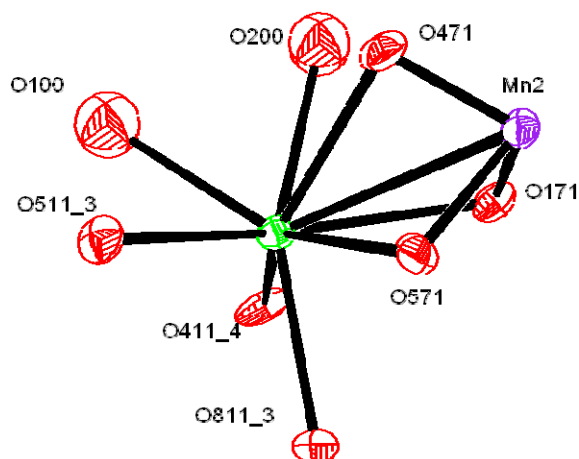


Fig. 7.29. Entorno de coordinación del catión Ba

7. COMPLEJOS DE Mn(III) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

El Ba se encuentra rodeado de 8 oxígenos; dos oxígenos fenólicos O(171) y O(471) del complejo de manganeso, un Oxígeno fenólico O(571) del ligando libre, dos oxígenos metanólicos O(200) y O(100), y tres oxígenos amídicos O(411_4), O(511_3) y O(811_3) procedentes de dos moléculas vecinas. Por lo tanto está coordinado a oxígenos de cuatro moléculas diferentes, lo que justifica la variación de las distancias entre enlaces Ba-O, entre 2,636 y 3,073 Å, tal y como se observa en la **Tabla 7.42** siendo las distancias similares a las de complejos metálicos de salen²¹². El entorno de coordinación del Ba se muestra en la **Figura 7.29**.

Ba(1)-O(471)	2.817(5)
Ba(1)-O(171)	2.755(5)
Ba(1)-O(571)	3.073(5)
Ba(1)-O(100)	2.790(7)
Ba(1)-O(200)	2.933(7)
Ba(1)-O(411_4)	2.636(5)
Ba(1)-O(511_3)	2.648(5)
Ba(1)-O(811_3)	2.657(5)

Tabla 7.42. Distancias de los enlaces Ba-O (Å)

En la **Figura 7.30** se puede observar como el complejo se presenta en forma de dímero, conteniendo dos unidades $[\text{Mn}(\text{L}^{13})(\text{H}_3\text{L}^{13})]^{-2}$ puenteadas a través de los O amido y un catión de Ba(II).

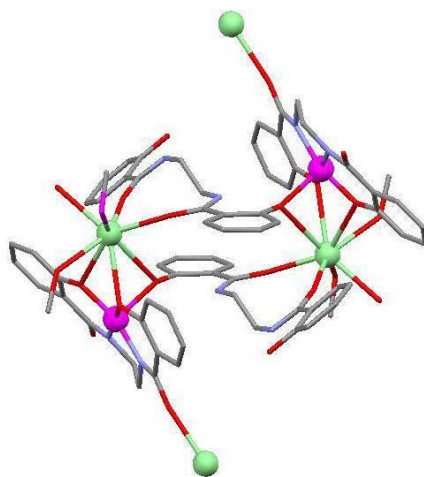


Fig. 7.30. Dímero del complejo $[\text{BaMn}(\text{L}^{13})(\text{H}_3\text{L}^{13})(\text{CH}_3\text{OH})_2]$

El Ba^{2+} se puede considerar como un átomo conector entre moléculas, utilizando los oxígenos amido puente, que al encontrarse en una posición que difícilmente se pueden coordinar al átomo central, lo hacen a otros átomos o complejos metálicos dando lugar a sistemas polinucleares.

7. COMPLEJOS DE Mn(II) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(5)-H(5)...O(571)*	0,87	1,87	2,636	147
N(8)-H(8)...O(871)	0,88	2,09	2,651	122
O(871)-H(87)...O(111)**	0,83	1,77	2,588	169
C(13)-H(13)...O(111)	0,93	2,45	2,777	101
C(43)-H(43)...O(200)	0,93	2,56	3,367	145
C(43)-H(43)...O(411)	0,93	2,40	2,742	101
C(53)-H(53)...O(511)	0,93	2,46	2,781	100
C(83)-H(83)...O(811)	0,93	2,42	2,752	101

*1-x,1-y,1-z** -x,1/2+y,1/2-z

Tabla 7.43. Distancias de enlace de hidrógeno para $[\text{BaMn}(\text{L}^{13})(\text{H}_3\text{L}^{13})(\text{CH}_3\text{OH})_2]_2$

El complejo $[\text{BaMn}(\text{L}^{13})(\text{H}_3\text{L}^{13})(\text{CH}_3\text{OH})_2]_2$ presenta ocho enlaces de hidrógeno (**Tabla 7.43**), en este complejo existen enlaces de hidrógeno intermoleculares que realizan la unión entre dímeros para formar cadenas y también la unión entre las cadenas así tenemos (N(8)-H(8)...O(871) y O(871)-H(87)...O(111) reforzando las uniones a través de los puentes amido y la formación de estructuras tridimensionales.

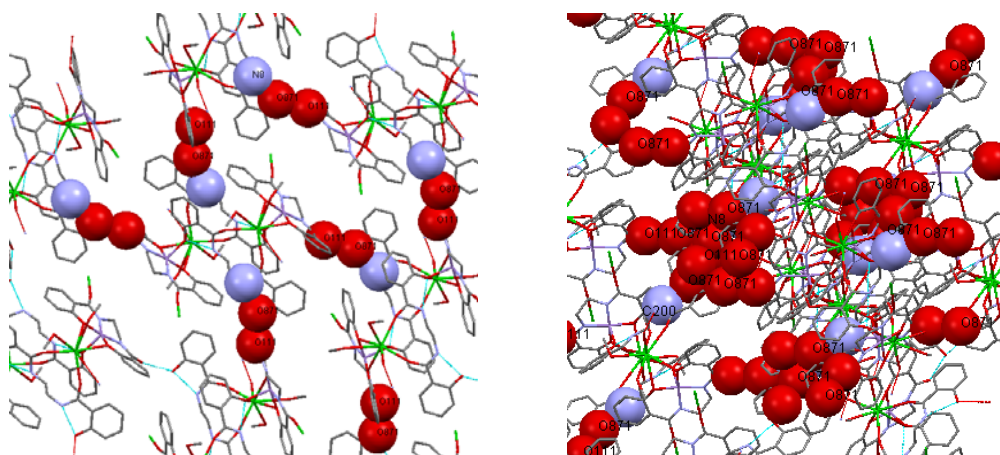


Figura 7.31. Representación Mercury 2D y 3D de $[\text{BaMn}(\text{L}^{10})(\text{H}_3\text{L}^{10})(\text{CH}_3\text{OH})_2]_2$

Las distancias Mn...Mn no son muy elevadas, siendo la distancia Mn...Mn más baja de 7,886 Å. Aún así, no se trata de distancias suficientemente próximas para que puedan existir posibles interacciones magnéticas metal-metal. Las distancias Ba...Ba son del orden de 8,839 Å.

7.4.5. ESTUDIO DEL ESPACIO INTERMOLECULAR DE LOS COMPLEJOS PREPARADOS

Aprovechando la capacidad de formación de estructuras tridimensionales por parte de los complejos sintetizados, se puede observar la disposición espacial de los enlaces existentes entre los metales y los oxígenos

7. COMPLEJOS DE Mn(III) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

pertenecientes al complejo. Si se visualiza detenidamente su disposición en el espacio desde unas coordenadas concretas se puede apreciar que los mencionados enlaces tienen una disposición en forma de caja muy bien definida. A continuación se procede a la visualización y exposición de las distancias existentes entre las coordenadas de las mismas.

La caja o el canal que origina $[\text{RbMn}(\text{L}^{13})(\text{H}_2\text{O})][\text{RbMn}(\text{L}^{13})(\text{CH}_3\text{OH})](\text{H}_2\text{O})_3$ estaría formado por los siguientes enlaces y distancias, ver **Figura 7.26**.

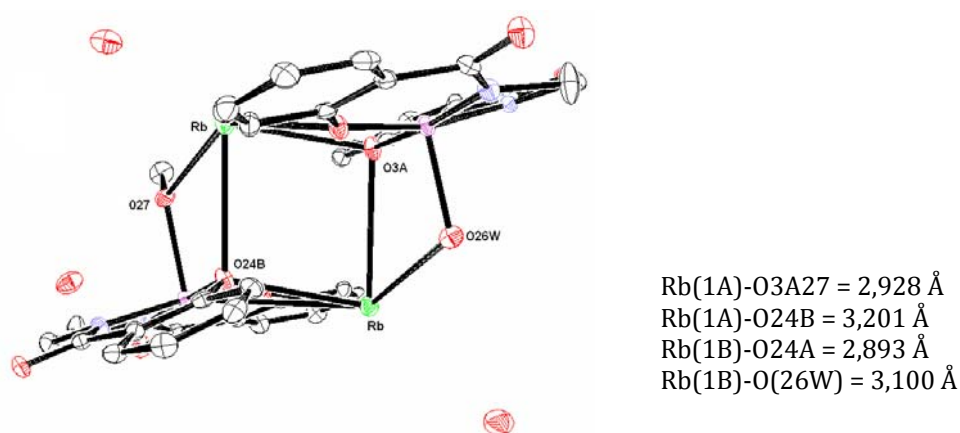


Fig. 7.32. Caja o canal formado por el complejo $[\text{RbMn}(\text{L}^{13})(\text{H}_2\text{O})][\text{RbMn}(\text{L}^{13})(\text{CH}_3\text{OH})](\text{H}_2\text{O})_3$

La caja o el canal que origina $\text{Mn}(\text{L}^{13})\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})$, **Figura 7.33**, estaría formado por los siguientes enlaces y distancias :

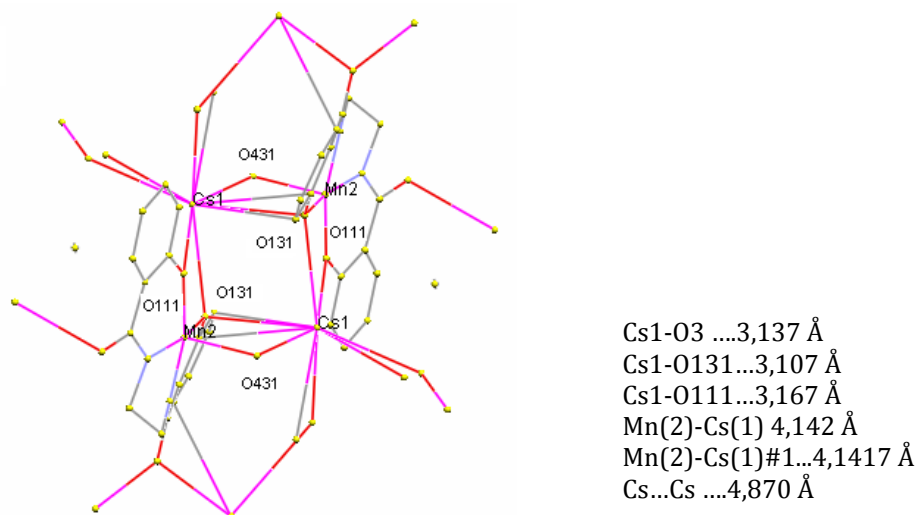


Fig. 7.33. Caja o canal formado por el complejo $[\text{CsMn}(\text{L}^{13})](\text{H}_2\text{O})$

7. COMPLEJOS DE Mn(II) CON LIGANDOS AMIDO-AMIDO

La caja o el canal que origina $[\text{KMn}(\text{L}^{13}) (\text{CH}_3\text{OH})_2]$ estaría formado por los siguientes enlaces y distancias **Figura 7.34**.

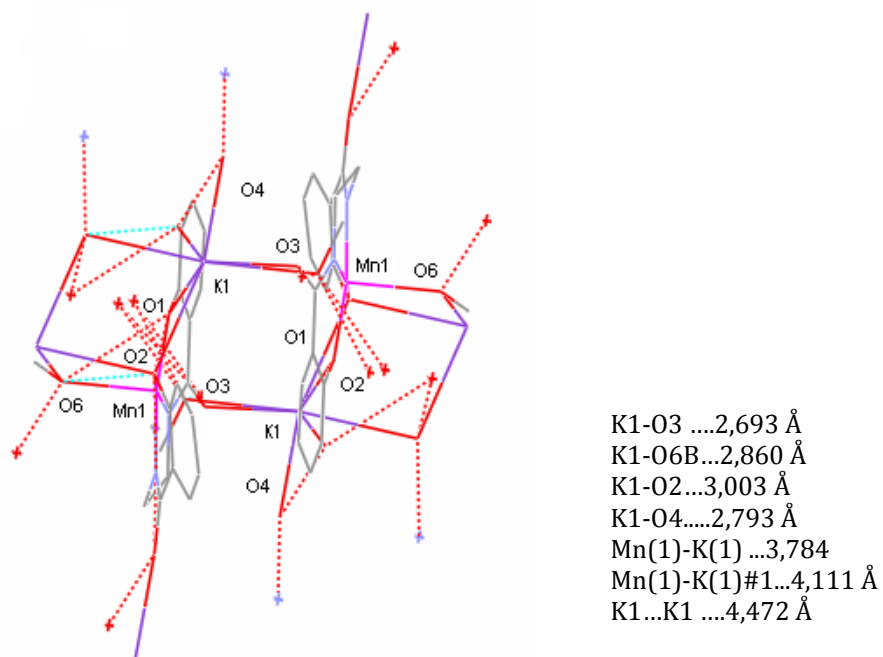


Fig. 7.34. Caja o canal formado por el complejo $[\text{KMn}(\text{L}^{13}) (\text{CH}_3\text{OH})_2]$

Estudio de la actividad catalítica 8

8. 1. ACTIVIDAD PEROXIDASA

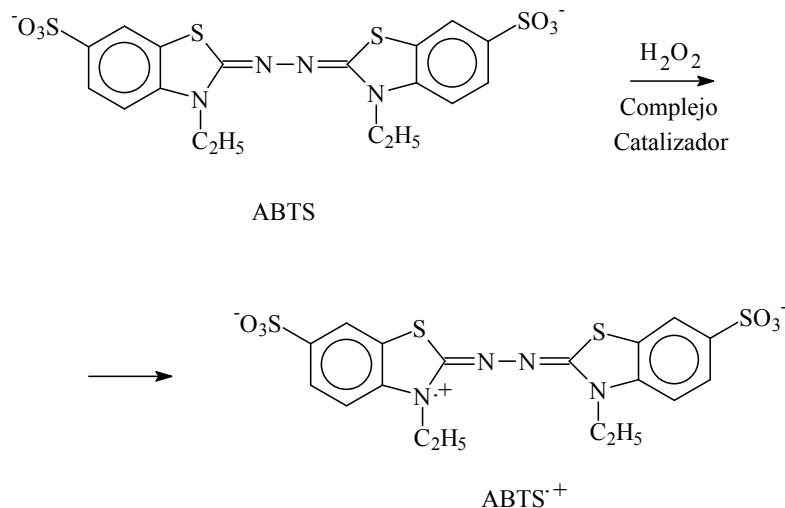
8.1.1. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD PEROXIDASA POR EL PROCEDIMIENTO ESTÁNDAR.

Uno de los objetivos planteados a la hora de realizar este trabajo era comprobar el posible comportamiento catalítico de los complejos de manganeso (III) que se habrían obtenido, es decir, el comportamiento como catalizadores potenciales de la reducción del peróxido de hidrógeno en agua, también conocido como actividad peroxidasa. Así como, intentar establecer una relación entre la actividad peroxidasa de los complejos metálicos y su estructura, ya que en algunos casos estos complejos están caracterizados mediante difracción de rayos X.

Para ello se realiza la oxidación de la sal diamónica del ácido 2,2'-azinobis-(3-etilbenzotiazolin-6-sulfónico) (ABTS). El ABTS es incoloro, pero reacciona con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador peroxidasa para dar un catión radical estable de color verde (ABTS^{•+}).²¹³⁻²¹⁴

La reacción de descomposición del peróxido de hidrogeno fue seguida empleando ABTS como indicador y como técnica de análisis la espectrometría UV-VIS. La reacción que tiene lugar se reproduce en el siguiente esquema:

8. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA



El potencial de oxidación del ABTS es invariable en un amplio rango de pH. En ausencia de complejo catalizador, la disolución de ABTS y H₂O₂ es estable durante horas,²¹⁵ sin la formación del radical ABTS^{•+}.

En el procedimiento experimental estándar se inyectan en una cubeta 3 mL de agua destilada, 0,005 mL de una disolución acuosa de ABTS 0,009 M ($4,5 \times 10^{-7}$ moles) y 0,01 mL de una disolución metanólica 10^{-3} M del complejo a estudiar (10^{-8} moles). La disolución suele ser prácticamente incolora, pero después de añadirle 0,05 mL de H₂O₂ 10 M (5×10^{-4} moles) si se produce actividad catalítica por parte del complejo de manganeso, adquiere un color verde intenso. La duración de cada experimento es de 20 minutos comenzando a medir inmediatamente después de añadir el H₂O₂.

En el espectro UV-VIS, el radical ABTS^{•+} presenta cuatro bandas de absorción características (415, 650, 735, 815)²¹⁶ que se corresponderían a la oxidación del ABTS a su especie radical ABTS^{•+}. Las medidas se registran diez minutos después de añadir el peróxido de hidrógeno.

Los datos obtenidos en las medidas de la actividad peroxidasa se utilizaron posteriormente para determinar cuantitativamente la capacidad catalítica de los complejos estudiados. Para ello, en primer lugar se establecieron los coeficientes de extinción molar para las longitudes de onda de las señales más características de la especie radical ABTS^{•+} (**Tabla 8.1**).

8. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

Longitud de onda	Coefficiente de extinción molar (ϵ)	Referencia bibliográfica
415 nm	31100 M ⁻¹ ·cm ⁻¹	217
650 nm	12000 M ⁻¹ cm ⁻¹	44
735 nm	15000 M ⁻¹ cm ⁻¹	218
815 nm	12200 M ⁻¹ cm ⁻¹	219

Tabla 8.1. Coeficientes de extinción molar del ABTS⁺ a las longitudes de onda más características

Establecidos los valores de coeficientes de extinción, se selecciona el correspondiente al valor de 415 nm (el valor más elevado) para realizar los cálculos y establecer la referencia para el cálculo de la actividad peroxidasa.

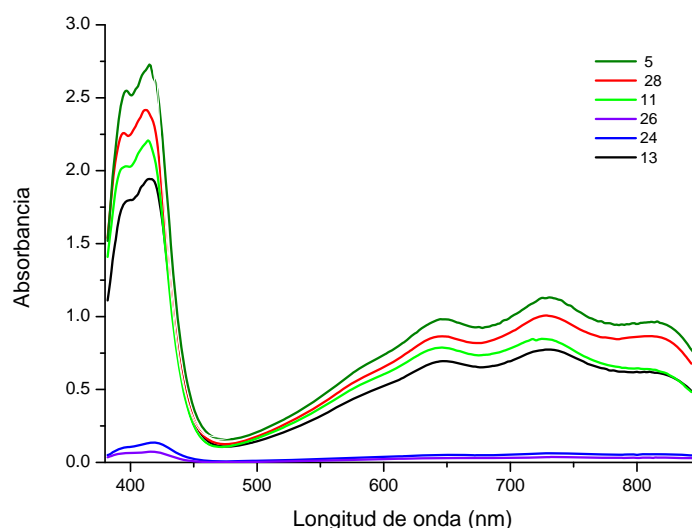


Fig. 8.1. Espectro UV-VIS de los complejos $[MnL^2(H_2O)_2](NO_3)(H_2O)$ (**5**), $[MnL^4(H_2O)_2](NO_3)(CH_3OH)$ (**11**), $[MnL^5(H_2O)_2](NO_3)(H_2O)$ (**13**), $[MnL^{10}(H_2O)_2]_2(NO_3)_2(CH_3OH)(H_2O)$ (**24**) y $[MnL^{11}(H_2O)_2](NO_3)(H_2O)_2$ (**26**) en las medidas de la actividad peroxidasa frente a ABTS, donde se manifiesta la prácticamente nula actividad de los complejos **24** y **26** en comparación con el resto de complejos

Debemos considerar que los 0,05 mL de la disolución 0,009 M de ABTS que se añaden en cada experimento se diluyen a un volumen total de 3 mL, por lo que la concentración inicial de ABTS en los ensayos es de 0,00015 M. Una conversión del 100% de ABTS en su especie radical ABTS⁺, aplicando la ley de Beer-Lambert para una cubeta con $l = 1$ cm, implicaría un valor de absorbancia observada a la longitud de onda de 415 nm de $A = 0,00015 \times 1 \times 31100 = 4,665$.

En consecuencia, para los cálculos de actividad de este trabajo, se establece el valor de 100 % para absorbancias de 4,665 a 415 nm y se asignarán

8. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

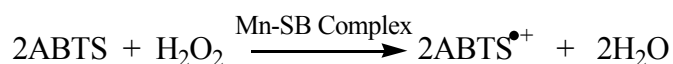
porcentajes inferiores en relación directa proporcional a las absorbancias medidas según el procedimiento descrito anteriormente.

	Complejo	Actividad peroxidasa	Nº de ciclos catalíticos
1	[MnL ¹ (NCS)(H ₂ O)] ₂	14 ± 1%	6
2	[MnL ¹ (H ₂ O) ₂](NO ₃)(CH ₃ OH)	34 ± 3%	15
3	[MnL ¹ (DCA)(H ₂ O)]·H ₂ O	92 ± 5%	41
4	[MnL ² (NCS)(H ₂ O)] ₂	18 ± 1%	8
5	[MnL ² (H ₂ O) ₂](NO ₃)(H ₂ O)	50 ± 3%	23
6	[MnL ² (DCA)(H ₂ O)]·H ₂ O	27 ± 1%	12
7	[MnL ³ (NCS)(CH ₃ OH)]·H ₂ O	34 ± 3%	15
8	[MnL ³ (H ₂ O) ₂](NO ₃)(CH ₃ OH)	19 ± 2%	8
9	[MnL ³ (DCA)(H ₂ O)]·H ₂ O	48 ± 3%	23
10	[MnL ⁴ (NCS)(H ₂ O)]·H ₂ O	30 ± 2%	13
11	[MnL ⁴ (H ₂ O) ₂](NO ₃)(CH ₃ OH)	33 ± 1%	14
12	[MnL ⁵ (NCS)(H ₂ O)]·H ₂ O	32 ± 2%	14
13	[MnL ⁵ (H ₂ O) ₂](NO ₃)(H ₂ O)	23 ± 1%	10
14	[MnL ⁵ (DCA)(H ₂ O)]·H ₂ O	93 ± 5%	42
15	[MnL ⁶ (NCS)(CH ₃ OH)]·H ₂ O	31 ± 3%	14
16	[MnL ⁶ (H ₂ O) ₂](NO ₃)(H ₂ O)	24 ± 1%	10
17	[MnL ⁶ (DCA)(H ₂ O)]·2H ₂ O	86 ± 5%	39
18	[MnL ⁷ (NCS)(H ₂ O)] ₂	27 ± 2%	12
19	[MnL ⁷ (H ₂ O) ₂](NO ₃)(CH ₃ OH)	30 ± 3%	14
20	[MnL ⁷ (DCA)(H ₂ O)]·H ₂ O	21 ± 2%	9
21	[MnL ⁸ (H ₂ O) ₂](NO ₃)(CH ₃ OH) ₂	18 ± 1%	8
22	[MnL ⁹ (H ₂ O) ₂](NO ₃)(H ₂ O) ₂	3.0 ± 0.5%	1
23	[MnL ⁹ (DCA)(H ₂ O)]·H ₂ O	2 ± 0.3%	1
24	[MnL ¹⁰ (H ₂ O) ₂] ₂ (NO ₃) ₂ (CH ₃ OH)(H ₂ O)	2.0 ± 0.4%	1
25	[MnL ¹⁰ (DCA)(H ₂ O)]·H ₂ O	0,8%	-
26	[MnL ¹¹ (H ₂ O) ₂](NO ₃)(H ₂ O) ₂	1.1 ± 0.3%	1
27	[MnL ¹¹ (DCA)(H ₂ O)]·H ₂ O	4 ± 1%	2
28	[MnL ¹² (NCS)(CH ₃ OH)]·H ₂ O	40 ± 3%	18
29	[MnL ¹² (H ₂ O) ₂](NO ₃)(H ₂ O) ₂	2.0 ± 0.3%	1
30	[MnL ¹² (DCA)(H ₂ O)]·H ₂ O	8 ± 1%	4

Tabla 8.2. Datos de actividad peroxidasa en porcentajes de conversión de ABTS y en nº de ciclos

La **Tabla 8.2** recoge la actividad catalítica del conjunto de los complejos estudiados, expresada tanto en porcentaje de conversión de ABTS en ABTS⁺ como en número de ciclos catalíticos del complejo metálico. El número de ciclos indica las veces que se regenera el catalizador metálico para producir los valores que se obtienen de conversión de ABTS, calculado en base a la concentración del complejo metálico en disolución ($6,4 \times 10^{-6}$ M) y la inicial de ABTS (1.5×10^{-4}), lo que supone que una conversión del 100% de ABTS implica 45 ciclos catalíticos respecto de la forma monomérica del complejo de manganeso.

La reducción de un mol de H₂O₂ requiere dos moles de ABTS, de acuerdo con el mecanismo:



Uno de los condicionantes para que los complejos metálicos puedan comportarse como catalizadores eficientes peroxidasa es que en disolución puedan evolucionar a dímeros ya que la oxidación de hidroperóxido para generar dióxígeno implica una reacción intramolecular con la transferencia de dos electrones, la cual está prohibida para un complejo monomérico de Mn(III). En consecuencia, sólo manifestarán actividad peroxidasa aquellos complejos que presenten en disolución naturaleza dimérica de forma que puedan sufrir la reducción de dos electrones desde {Mn^{III}, Mn^{III}} a {Mn^{II}, Mn^{II}}. En la bibliografía, sin embargo, está bastante referenciada la facilidad con la que este tipo de complejos con bases de Schiff evolucionan en disolución para formar dímeros con puentes μ -fenoxo.^{42, 80}

8.1.2. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD PEROXIDASA EFECTUANDO VARIACIONES AL PROCEDIMIENTO ESTÁNDAR.

8.1.2.1. Variación de la concentración de peróxido de hidrógeno. Se han estudiado el efecto del aumento y la disminución del peróxido de hidrógeno en la actividad peroxidasa de los complejos **5, 10, 15, 24, 26 y 28**.

La disminución del peróxido de hidrógeno en los experimentos de 50 a 10 μL de disolución 10 M, manteniendo las mismas cantidades de complejo y ABTS, da lugar a los resultados que se recogen en la **Tabla 8.3**.

Los valores mantienen una tendencia similar a los obtenidos en el procedimiento estándar (**Tabla 8.2**), con ligeras modificaciones en algunos complejos específicos pero sin que se pueda establecer una correlación directa en la actividad catalítica, si bien en cuatro de los complejos analizados se produce una disminución en el número de ciclos catalíticos con una quinta parte de H_2O_2 inyectado en el experimento.

Complejo	Actividad peroxidasa máxima (%)	Nº de ciclos catalíticos	Actividad peroxidasa 10 min (%)
5	25	11	16
10	16	7	12
15	25	11	16
24	4	2	2
26	2	1	0
28	44	20	29

Tabla 8.3. Datos de actividad peroxidasa utilizando 10 μL de H_2O_2 10 M para los distintos complejos de manganeso. Los valores se expresan en porcentaje de conversión máxima de ABTS y en número de ciclos catalíticos (máximos obtenidos a lo largo del tiempo). También se referencian los valores obtenidos tras 10 minutos de realizar la mezcla de reactivos

8. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

El aumento de la cantidad de peróxido de hidrógeno inyectada en el experimento se estudió utilizando 250 μL y 1000 μL , lo que supone multiplicar por 5 y por 20, respectivamente, las cantidades de peróxido utilizadas en los experimentos de condiciones estándar iniciales. Los valores de conversión de ABTS en ABTS^{•+} y el número de ciclos catalíticos para estos experimentos se muestran en las **Tabla 8.4** (para 250 μL de H_2O_2) y **Tabla 8.5** (para 1000 μL H_2O_2). El resto de reactivos se mantiene constante según las condiciones del procedimiento estándar.

Complejo	Actividad peroxidasa máxima (%)	Nº de ciclos catalíticos	Actividad peroxidasa 10 min (%)
5	73	33	58
10	34	15	31
15	46	22	46
24	7	3	7
26	6	3	1
28	76	34	56

Tabla 8.4. Datos de actividad peroxidasa utilizando 250 μL de H_2O_2 10 M para los distintos complejos de manganeso. Los valores se expresan en porcentaje de conversión máxima de ABTS y en número de ciclos catalíticos (máximos obtenidos a lo largo del tiempo). También se referencian los valores obtenidos tras 10 minutos de realizar la mezcla de reactivos

Complejo	Actividad peroxidasa máxima (%)	Nº de ciclos catalíticos	Actividad peroxidasa 10 min (%)
5	59	26	36
10	58	26	59
15	68	30	56
24	7	3	7
26	0	0	0
28	67	30	42

Tabla 8.5. Datos de actividad peroxidasa utilizando 1000 μL de H_2O_2 10 M para los distintos complejos de manganeso. Los valores se expresan en porcentaje de conversión máxima de ABTS y en número de ciclos catalíticos (máximos obtenidos a lo largo del tiempo). También se referencian los valores obtenidos tras 10 minutos de realizar la mezcla de reactivos

La **Tabla 8.6** muestra la comparativa del número de ciclos catalíticos alcanzados en función de la variación en la cantidad de H_2O_2 utilizado en los experimentos.

8. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

Complejo	Número de ciclos catalíticos 10 μL H_2O_2	Número de ciclos catalíticos 50 μL H_2O_2	Número de ciclos catalíticos 250 μL H_2O_2	Número de ciclos catalíticos 1000 μL H_2O_2
5	11	23	33	26
10	7	13	15	26
15	11	14	22	30
24	2	1	3	3
26	1	1	3	0
28	20	18	34	30

Tabla 8.6. Datos de actividad peroxidasa utilizando 10 μL , 50 μL , 250 μL y 1000 μL 10 M de H_2O_2 para los distintos complejos de manganeso expresada en número de ciclos catalíticos

8.1.2.2. Efecto de la concentración del complejo de manganeso(III).

Se han estudiado el efecto del aumento y la disminución de la cantidad añadida de complejo metálico en la actividad peroxidasa. La disminución de la cantidad de complejo de 10 a 1 μL de disolución 10^{-3} M de complejo, manteniendo las mismas cantidades de H_2O_2 y ABTS, da lugar a los resultados que se recogen en la **Tabla 8.7**.

Complejo	Actividad peroxidasa máxima (%)	Nº de ciclos catalíticos	Actividad peroxidasa 10 min (%)
5	58	262	30
10	9	42	9
15	13	56	11
24	1	5	1
26	2	7	1
28	53	239	28

Tabla 8.7. Datos de actividad peroxidasa utilizando 1 μL de complejo metálico 10^{-3} M. Los valores se expresan en porcentaje de conversión máxima de ABTS y en número de ciclos catalíticos (máximos obtenidos a lo largo del tiempo). También se referencian los valores obtenidos tras 10 minutos de realizar la mezcla de reactivos

Por su parte, el incremento de la concentración de complejo metálico, duplicando la presente en las condiciones estándar, al utilizar 20 μL de complejo de manganeso 10^{-3} M, genera los resultados que se recogen en la **Tabla 8.8**.

Complejo	Actividad peroxidasa máxima (%)	Nº de ciclos catalíticos	Actividad peroxidasa 10 min (%)
5	53	12	30
10	21	5	14
15	39	9	14
24	5	1	3
26	1	1	0
28	55	12	32

Tabla 8.8. Datos de actividad peroxidasa utilizando 20 μL de complejo metálico 10^{-3} M. Los valores se expresan en porcentaje de conversión máxima de ABTS y en número de ciclos catalíticos (máximos obtenidos a lo largo del tiempo). También se referencian los valores obtenidos tras 10 minutos de realizar la mezcla de reactivos

8. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

La comparación entre los resultados de las **Tablas 8.2, 8.7 y 8.8**, que recogen los resultados para 10 μL , 1 μL y 20 μL de complejo metálico 10^{-3} M, respectivamente, indica que la variación de la concentración del complejo en estas magnitudes no supone diferencias importantes en el porcentaje de conversión de ABTS, pero sí tiene una incidencia muy importante en el número de ciclos catalíticos. La **Tabla 8.9** muestra estas diferencias con una acusada disminución del número de ciclos catalíticos alcanzados en función del aumento de la concentración del complejo metálico.

Complejo	Número de ciclos catalíticos 1 μL complejo	Número de ciclos catalíticos 10 μL complejo	Número de ciclos catalíticos 20 μL complejo
5	262	23	12
10	42	13	5
15	56	14	9
24	5	1	1
26	7	1	1
28	239	18	12

Tabla 8.9. Datos de actividad peroxidasa utilizando 1 μL , 10 μL y 20 μL de complejo metálico 10^{-3} M expresada en número de ciclos catalíticos

8.1.2.3. Efecto de la concentración de ABTS. Se han estudiado el efecto del aumento de la cantidad añadida de ABTS en la actividad peroxidasa. El incremento de la cantidad de 50 a 250 μL de disolución 0,009 M de ABTS, manteniendo las mismas cantidades de H_2O_2 y complejo metálico, da lugar a los resultados que se recogen en la **Tabla 8.10**.

Complejo	Actividad peroxidasa máxima (%)	Nº de ciclos catalíticos	Actividad peroxidasa 10 min (%)
5	22	50	6
10	12	28	3
15	14	32	4
24	1	3	1
26	1	2	0
28	23	53	7

Tabla 8.10. Datos de actividad peroxidasa utilizando 250 μL ABTS 0,009 M. Los valores se expresan en porcentaje de conversión máxima de ABTS y en número de ciclos catalíticos (máximos obtenidos a lo largo del tiempo). También se referencian los valores obtenidos tras 10 minutos de realizar la mezcla de reactivos

Por su parte, el incremento de la concentración de ABTS, multiplicando por 20 la presente en las condiciones estándar, al utilizar 1000 μL de ABTS 0,009 M, genera los resultados que se recogen en la **Tabla 8.11**.

8. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

Complejo	Actividad peroxidasa máxima (%)	Nº de ciclos catalíticos	Actividad peroxidasa 10 min (%)
5	25	225	9
10	4	39	4
15	5	47	5
24	1	1	1
26	1	1	1
28	22	201	10

Tabla 8.11. Datos de actividad peroxidasa utilizando 1000 μL de ABTS 0,009 M. Los valores se expresan en porcentaje de conversión máxima de ABTS y en número de ciclos catalíticos (máximos obtenidos a lo largo del tiempo). También se referencian los valores obtenidos tras 10 minutos de realizar la mezcla de reactivos

La comparación entre los resultados de las **Tablas 8.2, 8.10 y 8.11**, que recogen los resultados para 50 μL , 250 μL y 1000 μL de ABTS 0,009 M, respectivamente, indica que la variación de la concentración de ABTS en estas magnitudes supone diferencias importantes tanto en el porcentaje de conversión de ABTS, como en el número de ciclos catalíticos. La **Tabla 8.12** muestra una variación en la distribución del porcentaje de conversión, mientras que la **Tabla 8.13** muestra un acusado incremento del número de ciclos catalíticos alcanzados, ambos en función del aumento de la concentración de ABTS.

Complejo	Actividad peroxidasa máxima (%) 50 μL ABTS	Actividad peroxidasa máxima (%) 250 μL ABTS	Actividad peroxidasa máxima (%) 1000 μL ABTS
5	52	22	25
10	29	12	4
15	32	14	5
24	2	1	1
26	1	1	1
28	40	23	22

Tabla 8.12. Datos de actividad peroxidasa utilizando 50 μL , 250 μL y 1000 μL ABTS 0,009 M expresada en actividad peroxidasa máxima (%)

Complejo	Número de ciclos catalíticos 50 μL ABTS	Número de ciclos catalíticos 250 μL ABTS	Número de ciclos catalíticos 1000 μL ABTS
5	23	50	225
10	13	28	39
15	14	32	47
24	1	3	1
26	1	2	1
28	18	53	201

Tabla 8.13. Datos de actividad peroxidasa utilizando 50 μL , 250 μL y 1000 μL ABTS 0,009 M expresada en número de ciclos catalíticos

8.1.3. DISCUSIÓN DE LOS FACTORES ESTRUCTURALES QUE INFLUYEN EN LA ACTIVIDAD PEROXIDASA.

Uno de los objetivos de este trabajo era intentar racionalizar el comportamiento catalítico observado en función de las características estructurales⁶⁸ de los complejos analizados.

Hay que destacar que no se dispone del conocimiento exacto de la estructura de todos los complejos, pero sí en un buen número tienen resuelta su estructura cristalina mediante difracción de rayos X.

Con el fin de establecer qué factores estructurales influyen en la actividad peroxidasa podremos comparar estos datos con estudios anteriores realizados por nuestro grupo de investigación.

Ya se ha comentado que la incapacidad para formar especies diméricas en disolución es uno de los factores determinantes para limitar la capacidad catalítica, ya que imposibilita que se pueda producir la reacción de transferencia de dos electrones intramolecular en el complejo metálico.

Estudios anteriores nos aportan la hipótesis de que moléculas de agua o de disolvente en posición axial del entorno octaédrico constituyen ligandos bastante lábiles, los cuales pueden generar una vacante en la esfera de coordinación donde se acomodaría la molécula de sustrato.^{40,44} La suma de los efectos de la presencia de impedimentos estéricos en torno al espaciador de la base de Schiff y la rigidez del propio espaciador impediría una geometría octaédrica altamente simétrica.

Para demostrar esta hipótesis, se ha calculado la rombicidad de los complejos de los que se dispone de datos estructurales como la relación entre sus distancias manganeso-oxígeno axiales y sus distancias manganeso-oxígenos ecuatoriales.

Los datos numéricos de las distancias cristlográficas se recogen en las **Tabla 8.14**. La **Tabla 8.15** muestra los valores de absorbancia a diferentes longitudes de onda del ABTS⁺ generado en las pruebas de la actividad catalítica con los diferentes complejos.

La **Figura 8.2** muestra la representación gráfica de estos factores de rombicidad frente a su actividad peroxidasa, expresada en porcentaje de conversión de ABTS en ABTS⁺.

La naturaleza dimérica de los complejos juega un papel crucial en la actividad peroxidasa ya que la oxidación del peróxido de hidrógeno para generar dióxígeno implica un reacción de transferencia intramolecular de dos electrones que está prohibida en monómeros de Mn(III). Por lo tanto, los complejos deben mantener su estructura dimérica descrita o evolucionar a otro sistema como los dímeros puente μ -fenoxo (comportamiento bastante abundante para este tipo de complejos en disolución)^{42,80} para sufrir la reducción de dos electrones de {Mn^{III},

8. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

Mn^{III}] a {Mn^{II}, Mn^{III}} durante la reacción peroxidasa del H₂O₂. Experimentos de ESI en disolución metanólica también sugieren la existencia de estas especies diméricas. El fenómeno del autoensamblaje de los complejos de manganeso a través de enlaces de hidrógeno se muestra como un elemento clave para aumentar la actividad catalítica de este tipo de complejos.²²⁰

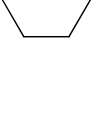
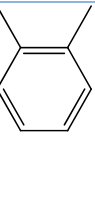


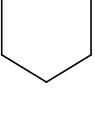
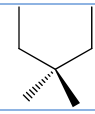
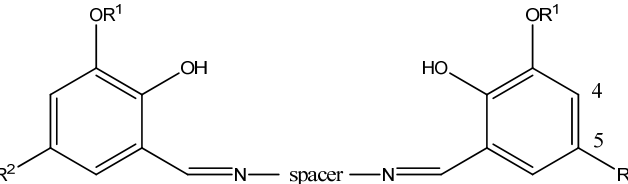
Base de Schiff Espac.	R ¹ ,R ² (H ₂ L ⁿ) ^a	Complejo	Distancias cristalográficas	
			Mn-O _{ax}	Mn-O _{ec}
	OMe (H ₂ L ¹)	1 [MnL ¹ (H ₂ O) ₂](NO ₃)(CH ₃ OH)	2,326	1,872
	OMe (H ₂ L ¹)	2 [MnL ¹ (H ₂ O)Cl](H ₂ O) _{2.5}	2,318	1,878
	OMe (H ₂ L ¹)	3 [MnL ¹ (H ₂ O) ₂](ClO ₄)	2,314	1,865
	OEt (H ₂ L ²)	4 [MnL ² (H ₂ O) ₂](NO ₃)(H ₂ O)	2,373	1,862
	OMe (H ₂ L ³)	5A [MnL ⁶ (H ₂ O) ₂](NO ₃)(CH ₃ OH)	2,246	1,871
	OMe (H ₂ L ³)	5B [MnL ⁶ (CH ₃ OH)(H ₂ O)](NO ₃)	2,258	1,879
	OMe (H ₂ L ³)	6 [MnL ⁶ (H ₂ O)(OAc)](H ₂ O)	2,282	1,893
	OMe (H ₂ L ³)	7A [MnL ⁶ (H ₂ O)(O ₂ CET)]	2,308	1,869
	OMe (H ₂ L ³)	7B [MnL ⁶ (H ₂ O)(O ₂ CET)]	2,338	1,876
	OMe (H ₂ L ³)	8 [MnL ⁶ (H ₂ O)(O ₂ CPe ⁿ)]	2,339	1,865
	OEt (H ₂ L ⁴)	9 [MnL ⁷ (H ₂ O) ₂](NO ₃)(CH ₃ OH) ₂	2,25	1,872
	OMe (H ₂ L ⁵)	10 [MnL ³ (H ₂ O) ₂](NO ₃)(CH ₃ OH)	2,263	1,880
	OEt (H ₂ L ⁶)	11 [MnL ⁴ (H ₂ O) ₂](NO ₃)(CH ₃ OH)	2,271	1,870
	OMe (H ₂ L ⁷)	12 [MnL ⁵ (H ₂ O) ₂](ClO ₄)	2,36	1,851
	OEt (H ₂ L ⁸)	13 [MnL ⁸ (H ₂ O) ₂](NO ₃)(CH ₃ OH)(H ₂ O)	2,243	1,889
	OMe,Br (H ₂ L ⁹)	14 [MnL ⁹ (H ₂ O)(EtOH)](ClO ₄)	2,203	1,863
	H,Cl (H ₂ L ¹⁰)	15 [MnL ¹⁰ (H ₂ O) ₂](ClO ₄)(H ₂ O)	2,22	1,88
	H,Br (H ₂ L ¹¹)	16 [MnL ¹¹ (H ₂ O) ₂](ClO ₄)(H ₂ O)	2,21	1,90
	OMe (H ₂ L ¹²)	17 [MnL ¹² (H ₂ O) ₂](NO ₃)(H ₂ O) ₂	2,206	1,904
	OEt (H ₂ L ¹³)	18 [MnL ¹³ (H ₂ O) ₂](NO ₃)(H ₂ O) ₂	2,258	1,888
				

Tabla 8.14 Esquema de las bases de Schiff utilizadas y algunos Datos cristalográficos para los complejos sobre los que se realizó el estudio de la actividad peroxidasa. Se utiliza la media de distancias cristalográficas en el entorno ecuatorial y axial del manganeso.

8. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

Complejo	Longitud de onda, λ (nm)			
	415	650	735	815
1	1,67	0,59	0,69	0,61
2	1,40	0,55	0,64	0,56
3	0,99	0,32	0,37	0,33
4	2,48	0,86	1,00	0,86
5	1,35	0,53	0,63	0,56
6	1,60	0,60	0,71	0,61
7	1,26	0,50	0,59	0,53
8	1,75	0,69	0,82	0,67
9	0,95	0,31	0,36	0,31
10	1,51	0,58	0,69	0,60
11	1,62	0,60	0,70	0,61
12	1,25	0,49	0,60	0,52
13	0,10	0,04	0,07	0,05
14	0,20	0,06	0,09	0,07
15	0,06	0,04	0,05	0,04
16	0,06	0,03	0,05	0,04
17	0,04	0,02	0,03	0,02
18	0,11	0,04	0,05	0,04

Tabla 8.15 Valores de absorción a distintas λ para el experimento de la peroxidasa para los complejos 1-18 referenciados en la tabla 8.14.

Las diferentes tasas de eficiencia en la actividad catalítica de los complejos se pueden relacionar con la capacidad para coordinar la molécula de sustrato. Esto se ve favorecido si el catalizador tiene una vacante ya sea en la esfera de coordinación o un ligando lábil. Las dos cadenas carbonadas cortas entre los grupos imino de algunos de los complejos (compuestos **1-12** de la tabla 8.14), constriñe el anillo quelato una vez que los nitrógenos se coordinan al metal y provoca una geometría octaédrica con elongación tetragonal. Una molécula de agua axial en esta clase de geometría distorsionada constituye un ligando muy lábil, lo que generaría un puesto vacante en la esfera de coordinación para dar cabida a la molécula de sustrato.

Esta hipótesis está en concordancia con los valores de acoplamiento hiperfino $A_{//}$ de aproximadamente 56 G para los complejos octaédricos de Mn(III) con espaciadores del tipo 1,3-diaminopropano con estructura resuelta mediante cristalografía de rayos X, mientras que el valor más pequeño de constante hiperfina, de 43 G, para los complejos con espaciadores del tipo 1,2-diaminopropano, están referenciados en la bibliografía para geometrías piramidal-cuadrada o octaédrica con elongación tetragonal.^{167,221-224}

Como resultado de estas consideraciones estructurales se puede proponer que los complejos con ligandos con espaciador del tipo 1,2-

8. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

diaminopropano, tendrán o bien una vacante en su esfera de coordinación (geometría piramidal cuadrada) o bien un ligando lábil (geometría octaédrica con elongación tetragonal). En consecuencia, estos complejos presentarían mayor facilidad para coordinar una molécula de sustrato como el peróxido de hidrógeno.

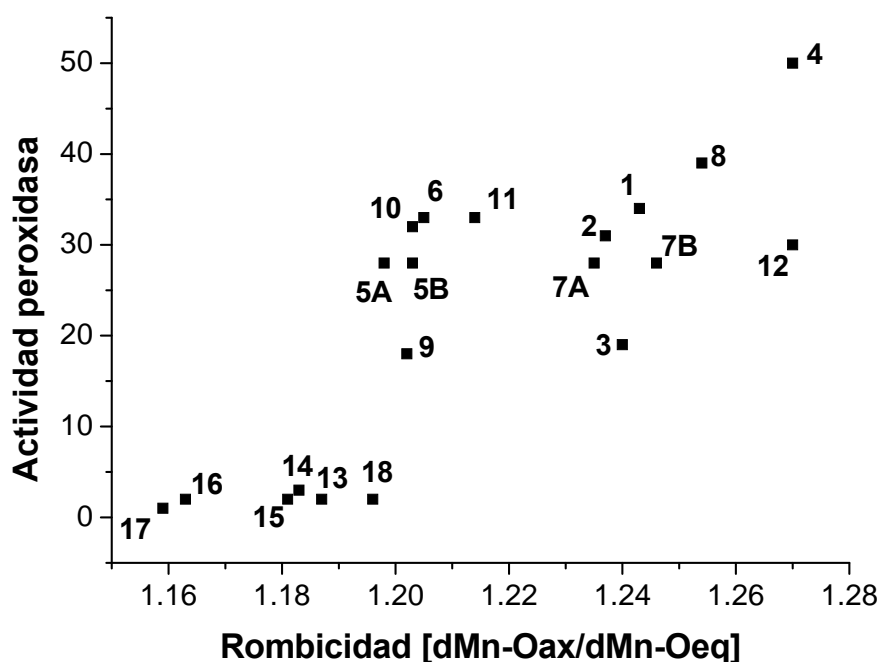


Fig. 8.2. Actividad peroxidasa en función de la rombicidad de los catalizadores sintetizados en este trabajo, expresada como la relación entre las $d(Mn-O_{ax})$ y $(Mn-O_{eq})$

Otra aproximación a esta hipótesis de comportamiento se puede realizar en base a los datos estructurales obtenidos de la resolución de las estructuras cristalinas, en estado sólido, por difracción de rayos X. La Figura 8.2 muestra la relación entre los factores rombicidad y la actividad de la peroxidasa para los complejos señalados en la tabla 8.14, y el resultado parece confirmar la tesis del factor de rombicidad de sus estructuras cristalinas como punto de referencia para la actividad de la peroxidasa.

La geometría alrededor del ión manganeso resultó el factor decisivo para la catálisis peroxidasa por este tipo de complejos. Aunque las propiedades electroquímicas también juegan un papel clave, y un carácter redox reversible de este proceso es una condición *sine qua non* para la catálisis, no hemos encontrado una correlación para los complejos entre su actividad peroxidasa y

su separación pico de oxidación-pico de reducción. Tampoco se ha encontrado una asociación entre el anión utilizado (nitrato, perclorato, acetato o otros carboxilatos) ni en la variación de la naturaleza de los sustituyentes en los anillos de fenilo del ligando. Sin embargo, sí se puede comprobar una diferencia notable en la actividad peroxidasa al cambiar la longitud del espaciador entre los grupos de imino del ligando.

Este comportamiento debe tenerse en cuenta para el diseño de nuevos sistemas catalíticos, que deberían proyectarse con el objetivo de generar o bien geometrías piramidal cuadrada, o bien geometrías octaédricas con elongación tetragonal.

8.2. ACTIVIDAD CATALASA

8.2.1. Estudio de la actividad catalasa mediante el procedimiento básico.

Para la medición de la función catalasa se ha utilizado en montaje representado en la **Figura 8.3**, y se ha procedido utilizando una probeta graduada de 10 mL con la solución del complejo a estudiar en metanol (3 mL, 1×10^{-3} M) en agitación continua para garantizar su homogeneidad. Esta probeta se ha sellado con un tapón septum y se ha conectado a una bureta de gas de medición (precisión de 0.1 mL) a través de una aguja de doble punta.

La catálisis se inicia con la introducción de una disolución de H_2O_2 (1 mL, 2.5 M) con una jeringa y el dióxígeno evolucionado se mide volumétricamente.

El montaje del experimento se evaluó mediante la medición de la descomposición catalítica del H_2O_2 (2.5 M) con MnO_2 : dando 30 mL. La evolución de dióxígeno se midió mediante una bureta, que coincide con el valor calculado en base al supuesto de la descomposición catalítica del H_2O_2 en H_2O y O_2 que se lleva a cabo.

Cálculo del volumen teórico de O_2 . Partimos de 3 mL de solución de complejo de concentración 1×10^{-3} M y 1 mL de H_2O_2 de concentración 2.5 M. La reacción a catalizar por los complejos es la propia dismutación del peróxido.



Los moles de peróxido serán 1×10^{-3} L X 2,5 mol/L; es decir: 0,0025 moles.



Fig. 8.3 Montaje experimental

Por estequiometría los moles de dióxígeno formados son la mitad (0,00125 mol).

Según la ecuación de los gases ideales $PV=nRT$ y teniendo en cuenta que estamos trabajando a 20°C (temperatura ambiente) y 1 atm presión, tenemos un volumen teórico de 30 mL.

Cálculo de los ciclos catalíticos en función del volumen experimental de O_2 . La relación de ciclos **catalíticos** teóricos serán moles de H_2O_2 entre moles de complejo considerando que el peróxido se descompone de forma completa. Los ciclos catalíticos reales en cada experimento se calculan dividiendo los moles de peróxido que reaccionan por los moles de complejo presentes en disolución. Los moles de peróxido que se descomponen se miden a partir del volumen final de dióxígeno formado, que se traduce en moles de dióxígeno reales y, posteriormente, se deducen los moles de peróxido que se descomponen en dicho experimento.

Por otra parte tomando el **volumen** experimental final y relacionándolo con el teórico (según el caso) se observa un rendimiento determinado. Éste variará en función de la concentración de peróxido y por tanto de los ciclos catalíticos reales.

8. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

En la **Tabla 8.16** se muestran los resultados obtenidos, de dióxígeno desprendido, para los complejos con H₂O₂ 2,5 M.

Complejo núm.	Complejo	Actividad catalasa	Nº de ciclos catalíticos
2	[MnL ¹ (H ₂ O) ₂](NO ₃)(CH ₃ OH)	22 ± 2	183
5	[MnL ² (H ₂ O) ₂](NO ₃)(H ₂ O)	9 ± 1	75
6	[MnL ³ (H ₂ O)(DCA)](H ₂ O)	23 ± 1	191
8	[MnL ³ (H ₂ O) ₂](NO ₃)(CH ₃ OH)	17 ± 1	147
11	[MnL ⁴ (H ₂ O) ₂](NO ₃)(CH ₃ OH)	11 ± 1	93
13	[MnL ⁵ (H ₂ O) ₂](NO ₃)(H ₂ O)	15 ± 1	126
16	[MnL ⁶ (H ₂ O) ₂](NO ₃)(H ₂ O)	16 ± 1	132
19	[MnL ⁷ (H ₂ O) ₂](NO ₃)(CH ₃ OH)	18 ± 2	150
21	[MnL ⁸ (H ₂ O) ₂](NO ₃)(CH ₃ OH) ₂	12 ± 1	99
22	[MnL ⁹ (H ₂ O) ₂](NO ₃)(H ₂ O) ₂	3,0 ± 0,5	24
24	[MnL ¹⁰ (H ₂ O) ₂] ₂ (NO ₃) ₂ (CH ₃ OH)(H ₂ O)	2,0 ± 0,4	15
25	[MnL ¹⁰ (H ₂ O)(DCA)](H ₂ O)	3,0 ± 0,5	24
26	[MnL ¹¹ (H ₂ O) ₂](NO ₃)(H ₂ O) ₂	3,0 ± 0,5	24
29	[MnL ¹² (H ₂ O) ₂](NO ₃)(H ₂ O) ₂	2,0 ± 0,4	15

Tabla 8.16. Datos de actividad catalasa en porcentajes de conversión de H₂O₂ y en nº de ciclos para los complejos 2, 5, 6, 8, 11, 13, 16, 19, 21, 22, 24, 25, 26 y 29 según las fórmulas recogidas en la Tabla 8.2

8.2.2. Modificaciones del procedimiento básico. Con el fin de poder estudiar la dependencia existente entre el comportamiento catalítico de los complejos y las concentraciones del H₂O₂ empleado, se procede a realizar diferentes experimentos variando la concentración de peróxido manteniendo las de los complejos constantes. Se considera finalizada la reacción transcurridos 60 minutos ya que no se observa evolución del dióxígeno después de este tiempo.

8.2.2.1. Función catalasa con H₂O₂ 10 M.

En la **Tabla 8.17** se muestran los resultados obtenidos, de dióxígeno desprendido, para los complejos con H₂O₂ 10 M. La **Figura 8.4** muestra la representación gráfica de los resultados obtenidos.

8. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

	5 min	10 min	15 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
Complejo 2	2,2	4	5	5,3	5,6	5,8	5,9	6
Complejo 6	2,4	3,5	4,6	5,2	5,6	6	6,4	6,8
Complejo 8	2	3	3,6	4,1	4,6	5	5,2	5,2
Complejo 11	1,2	1,8	2,1	2,5	2,9	3,1	3,2	3,4
Complejo 19	3	3,8	4	4	4	4	4	4
Complejo 24	0,6	1,4	1,8	2,1	2,4	2,6	2,7	2,8
Complejo 25	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Complejo 26	1	1	1	1	1	1	1	1
Complejo 29	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7

Tabla 8.17. Volumen de O₂ en mL medidos en los experimentos de función catalasa utilizando H₂O₂ 10 M en distintos momentos (5 - 60 min) después de inyectar el H₂O₂

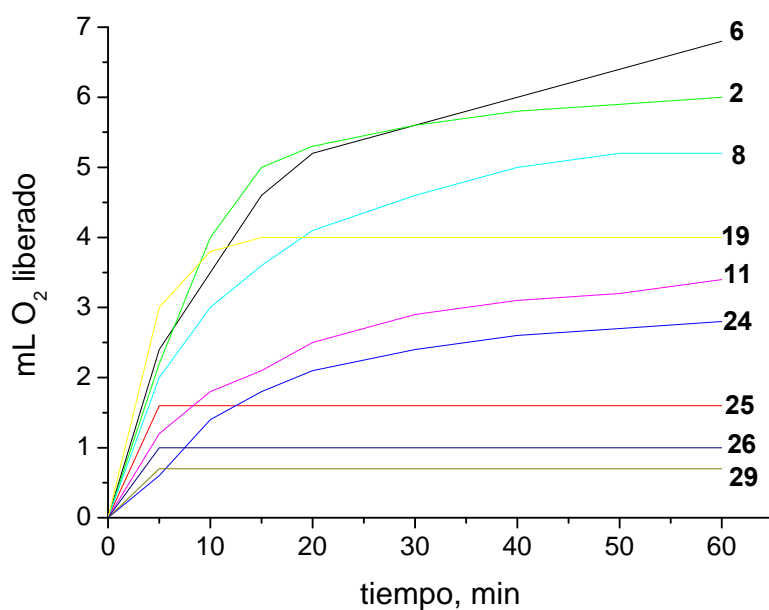


Fig. 8.4. Evolución gráfica del dióxido de carbono desprendido para todos los complejos empleando peróxido 10 M

8.2.2.2. Comparativa de complejos según la concentración de H₂O₂ empleada.

A continuación se muestran las tablas correspondientes a cada uno de los complejos.

Complejo 6	H₂O₂ 10M	Ciclos catalíticos teóricos	3333
		Ciclos catalíticos experimentales	188
		Rendimiento (%)	5,67
	H₂O₂ 2,5M	Ciclos catalíticos teóricos	833
		Ciclos catalíticos experimentales	191
		Rendimiento (%)	23
	H₂O₂ 1M	Ciclos catalíticos teóricos	333
		Ciclos catalíticos experimentales	130
		Rendimiento (%)	39,17

Tabla 8.18. Ciclos catalíticos/rendimiento en diferentes condiciones para el complejo 6

Complejo 25	H₂O₂ 10M	Ciclos catalíticos teóricos	3333
		Ciclos catalíticos experimentales	44
		Rendimiento (%)	1,33
	H₂O₂ 2,5M	Ciclos catalíticos teóricos	833
		Ciclos catalíticos experimentales	24
		Rendimiento (%)	3
	H₂O₂ 1M	Ciclos catalíticos teóricos	333
		Ciclos catalíticos experimentales	16
		Rendimiento (%)	5

Tabla 8.19. Ciclos catalíticos/rendimiento en diferentes condiciones para el complejo 25

8. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

Complejo 2	H₂O₂ 10M	Ciclos catalíticos teóricos	3333
		Ciclos catalíticos experimentales	166
		Rendimiento (%)	5
	H₂O₂ 2,5M	Ciclos catalíticos teóricos	833
		Ciclos catalíticos experimentales	187
		Rendimiento (%)	22

Tabla 8.20. Ciclos catalíticos/rendimiento en diferentes condiciones para el complejo 2

Complejo 8	H₂O₂ 10M	Ciclos catalíticos teóricos	3333
		Ciclos catalíticos experimentales	144
		Rendimiento (%)	4,33
	H₂O₂ 2,5M	Ciclos catalíticos teóricos	833
		Ciclos catalíticos experimentales	147
		Rendimiento (%)	17,67

Tabla 8.21. Ciclos catalíticos/rendimiento en diferentes condiciones para el complejo 8

8.2.3. Relación entre la estructura de los complejos y la actividad catalasa

Uno de los objetivos del presente proyecto era intentar racionalizar el comportamiento catalítico observado en función de las características estructurales de los complejos analizados. El elevado número de complejos estudiados a priori permitiría establecer ciertas pautas generales aunque también lo dificulta pues aumenta la posibilidad de encontrar excepciones a esas posibles reglas. También hay que destacar que no se dispone del conocimiento exacto de la estructura de todos los complejos, la mayor parte de ellos ha sido estudiada mediante resonancia de espín electrónico y un grupo de ellos tiene resuelta su estructura cristalina mediante difracción de rayos X. Las lagunas en la determinación estructural de los complejos también dificultan el análisis de los datos con el fin de establecer qué factores estructurales influyen en la actividad catalasa.

Hechas estas consideraciones, sobre los resultados de actividad se puede observar la existencia de un grupo de complejos que se comportan como catalizadores eficientes en distintas condiciones frente a otros que no poseen prácticamente actividad catalasa. En particular, aquellos complejos con ligandos que incorporan como grupo espaciador entre los anillos salicílicos la cadena de tres o cuatro átomos de carbono entre los grupos imino (del tipo 1,3-diaminopropano) presentan, por lo general, actividades muy bajas o nulas.

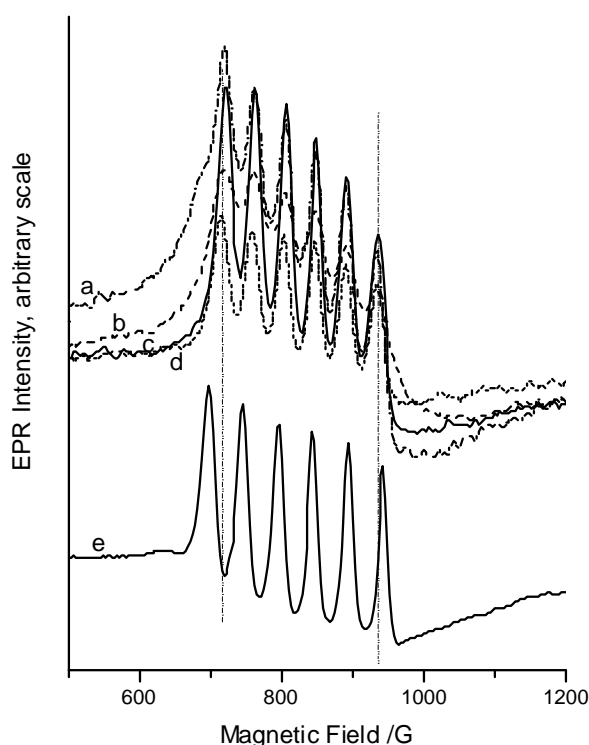


Fig. 8.5. EPR en modo paralelo de complejos de Mn(III) que incorporan ligandos con espaciador del tipo 1,2-diiminopropano (espectros a, b, c, d) respecto a los que incorporan ligandos con espaciador del tipo 1,3-diiminopropano

Una explicación de este comportamiento puede encontrarse en las diferencias estructurales halladas entre los complejos en disolución mediante la técnica de resonancia paramagnética electrónica, manifestada en sus respectivas constantes de acoplamiento hiperfinas.⁵² La **Figura 8.5** muestra el diferente espectro EPR de la serie de complejos con ligandos con espaciador del tipo 1,2-diiminopropano respecto a los que incorporan ligandos con espaciador del tipo

1,3-diiminopropano. La interpretación de estos resultados espectroscópicos indica la diferente tendencia a estabilizar geometrías octaédricas del tipo I (Figura 8.6).

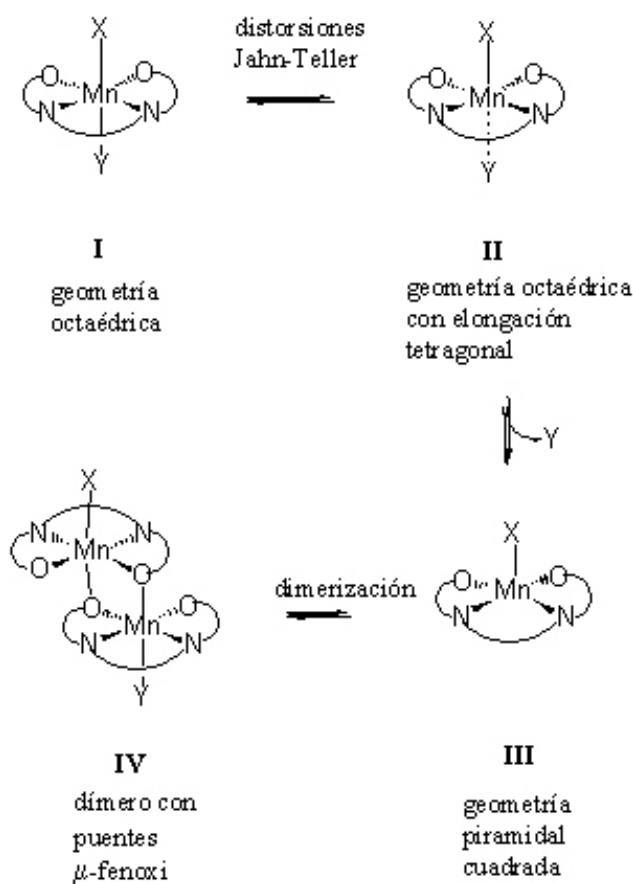


Fig. 8.6. Evolución entre diferentes geometrías en el entorno del manganeso en los complejos metálicos.

La cadena alquílica de tres miembros entre los grupos imino en los compuestos con espaciador del tipo 1,3-diiminopropano es más flexible y favorece una mayor estabilización del octaedro, pero los espaciadores con cadenas más cortas de dos átomos de carbono entre los grupos imino (del tipo 1,2-diiminopropano), constriñe el anillo quelato una vez que los átomos de nitrógeno se coordinan al metal. Además, en muchos de estos tipos de ligandos, se añade un impedimento estérico debido a los grupos metilo incorporados en esta cadena. La conjunción de ambos factores afecta la estabilidad de la geometría altamente octaédrica que presentan los complejos del tipo Mn-Base de Schiff con espaciador 1,3-diaminopropano. Esta hipótesis está en concordancia con los valores de acoplamiento hiperfino $A_{||}$ de

8. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

aproximadamente 56 G²²¹⁻²²² para los complejos octaédricos de Mn(III) con estructura también resuelta mediante cristalografía de rayos X, mientras que el valor más pequeño de constante hiperfina, de 43 G, para los complejos con espaciadores del tipo 1,2-diaminopropano, están referenciados en la bibliografía para geometrías piramidal-cuadrada o octaédrica con elongación tetragonal.²²³⁻²²⁴

Como resultado de estas consideraciones estructurales se puede proponer que los complejos con ligandos con espaciador del tipo 1,2-diaminopropano, tendrán o bien una vacante en su esfera de coordinación (geometría piramidal cuadrada) o bien un ligando lábil (geometría octaédrica con elongación tetragonal). En consecuencia, estos complejos presentarían mayor facilidad para coordinar una molécula de sustrato como el peróxido de hidrógeno.

Este comportamiento puede explicarse en disolución mediante los fenómenos de equilibrio representados en la figura 8.7. De esta forma, este tipo complejos presentarán una mayor tendencia a coordinar la molécula de sustrato H₂O₂ y también a evolucionar a estructuras diméricas **IV** con puentes μ -fenoxo. Como la reacción de oxidación del hidroperóxido coordinado para generar O₂ debe implicar una transferencia intramolecular de dos electrones, ésta puede ser posible por reducción de los átomos de manganeso en **IV** de (III,III) a (II,II).

Otros autores²²⁵ recientemente han descrito la influencia de los grupos sustituyentes R en los anillos de ligandos (diferentes al de este estudio) sobre la actividad catalasa: complejos de Mn(III) con grupos R dadores de carga se comportan como catalizadores más eficientes que aquellos complejos que incorporan grupos R aceptores de carga.

El estudio de la actividad catalasa variando la concentración del peróxido de hidrógeno inyectado en los experimentos nos muestra como los ciclos catalíticos experimentales, en general, se mantienen para concentraciones desde H₂O₂ 10 M a H₂O₂ 1M, lo cual supone que el rendimiento de la reacción catalítica aumente drásticamente desde alrededor del 5% para H₂O₂ 10 M a entorno al 50% para H₂O₂ 1M.

Se ha comprobado^{3,5}, sin embargo, que compuestos *a priori* monómeros presentan cierta actividad peroxidasa, lo que se relaciona con su capacidad de dimerizar en disolución mediante puentes de hidrógeno establecidos entre los grupos -OH de ligandos axiales (agua o alcoholes) y los oxígenos fenóxidos de la base de Schiff (**Figura 8.7**).

8. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

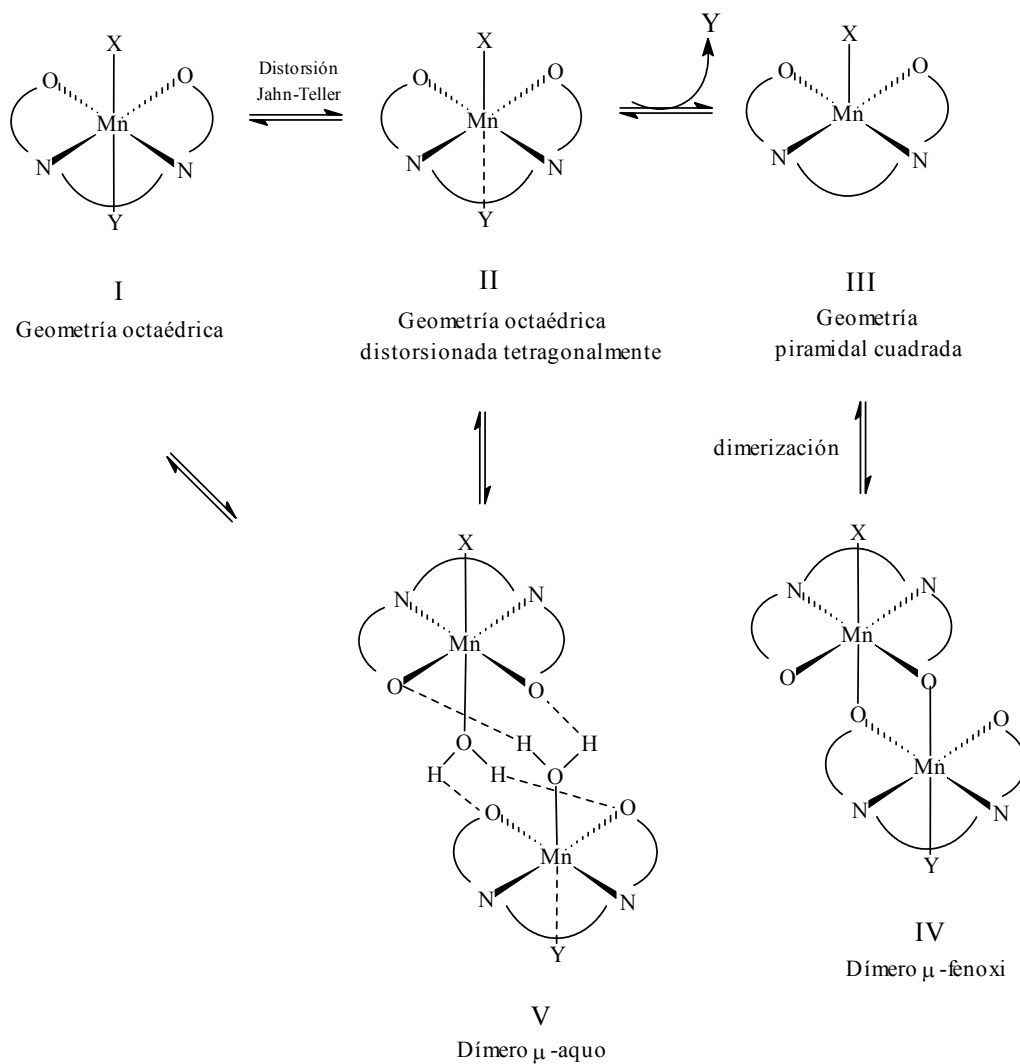


Figura 8.7

Conclusiones 9

1. Se sintetizaron diferentes tipos de ligandos con buen rendimiento:
 - Bases de Schiff *imino-imino* derivadas de 3-metoxi-2-hidroxibenzaldehído y de 3-etoxi-2-hidroxibenzaldehído: hexadentadas, dianiónicas y con dos compartimentos del tipo ONNO y OOOO. Los aldehídos se condensan con diaminas de cadenas alifáticas de diferente longitud y ramificadas (L¹-L⁶, L⁸-L¹²) y también con diaminas aromáticas (L⁷, L⁸).
 - Ligandos *amido-amido*: tetradentados, tetraaniónicos tipo ONNO.
2. Se caracterizaron todos los ligandos sintetizados mediante el empleo de las técnicas habituales de estudio.
3. Se utiliza la síntesis *non template* que nos permite obtener complejos de manganeso, con buen rendimiento en la mayoría de los casos y con una pureza elevada.
4. Para obtener los complejos de las bases de Schiff con los aniones DCA⁻ y SCN⁻ se hacen reaccionar las bases de Schiff con acetato de manganeso(II), se forman complejos de Mn(III) y antes de que estos precipiten se añaden los aniones DCA⁻ y SCN⁻, que pasan a ocupar la posición axial de coordinación a través de los átomos dadores N de cada uno de ellos. No se lograron sintetizar con un grado de pureza aceptable los complejos de SCN⁻ y DCA⁻.

9. CONCLUSIONES

cuando partimos de complejos precursores formados con nitrato o perclorato de manganeso (II) hexahidratado.

5. Para obtener los complejos nitrato se hacen reaccionar las bases de Schiff con nitrato de manganeso(II) y se forman complejos de Mn(III). Los complejos con nitrato son iónicos, y responden a la siguiente fórmula $[\text{MnL}^n(\text{H}_2\text{O})_2] (\text{NO}_3)(\text{X})_z$ donde $\text{X}=\text{H}_2\text{O}$, CH_3OH y $z=0, 1, 3$.
6. El estado de oxidación (III) del Mn en los complejos queda comprobado tanto por la medida de susceptibilidad magnética y cálculo del momento magnético, como por los espectros de RMN de ^1H de los complejos.
7. De acuerdo a los diferentes tipos de estructuras que presentan los complejos cristalinos de bases de Schiff con SCN^- , se clasificaron en los siguientes grupos:
 - Estructuras de monómeros: $[\text{MnL}^3(\text{NCS})\text{CH}_3\text{OH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$; $[\text{MnL}^{11}(\text{NCS})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$; $[\text{MnL}^{12}(\text{NCS})(\text{CH}_3\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$
 - Estructuras de dímeros (μ -acuó): $[\text{MnL}^1(\text{NCS})\text{H}_2\text{O}]_2$; $[\text{MnL}^7(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})]_2$; $[\text{MnL}^2(\text{NCS})\text{H}_2\text{O}]_2$
 - Estructura tetramera (dímero de dímero): $[\text{KMnL}^9(\text{NCS})_2](\text{CH}_3\text{OH})$
8. Tanto los complejos cristalinos de bases de Schiff con DCA^- como con NO_3^- presentan estructuras de dímeros (μ -acuó). Se sintetizaron complejos autoensamblados de dimensiones nanométricas a partir de la sustitución de los aniones precursores de los complejos preparados a partir de acetato de Mn(II) tetrahidratado por aniones puente SCN^- o DCA^- .
9. En la reacción de los ligandos amido-amido con acetato de manganeso (II) y con distintos tipos de hidróxidos se obtuvieron complejos de manganeso (III) y del catión presente en el hidróxido (Na, Rb, Cs, Ca y Ba). Resultan esenciales para la formación de estos complejos la presencia de los cationes utilizados ya que ejercen una doble función, la de estabilizar la carga y la de coordinarse con todos los tipos de oxígenos de los ligandos favoreciendo las interacciones intermoleculares
10. Los complejos cristalinos $\text{M}(\text{MnL})$ (con $\text{M} = \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ca}$ y Ba) se pueden considerar polímeros, ya que los oxígenos amídicos hacen que se produzca un "autoensamblaje" con lo que se ha logrado el objetivo que nos planteábamos de obtener complejos polinucleares mediante contactos supramoleculares.
11. En el caso de $[\text{K Mn}(\text{L}^{13})](\text{H}_2\text{O})$ y $[\text{Cs Mn}(\text{L}^{13})](\text{H}_2\text{O})$ se forman complejos polinucleares donde los monómeros se enlazan por puentes μ -amido originando unas cadenas en zig-zag que se enlazan entre si por puentes μ -fenólico y enlaces hidrógeno formando superestructuras 2D.

- 12.** En el caso de los complejos $[\text{Rb Mn}(\text{L}^{13}) (\text{H}_2\text{O})] [\text{Rb Mn}(\text{L}^{13}) (\text{CH}_3\text{OH}) (\text{H}_2\text{O})_3]$ y $\text{BaMn}(\text{L}^{10})(\text{H}_3\text{L}^{10})(\text{CH}_3\text{OH})_2$ se forman polímeros donde las unidades dimericas por puentes μ -fenólico se entrecruzan por puentes μ -amido y enlaces hidrógeno formando superestructuras 2D.
- 13.** Se ha constatado una diferencia notable en la actividad peroxidasa y catalasa en los compuestos en función de la longitud del espaciador entre los grupos imino de la base de Schiff. La actividad es mayor si el espaciador es rígido y disminuye cuando es más flexible. Estudios espectroscópicos indican que los espaciadores rígidos provocan geometrías con elongación tetragonal en las que aumenta la labilidad de los ligandos de las posiciones axiales, lo cual permitiría incorporar la molécula de sustrato a la primera esfera de coordinación del metal y proceder a la catálisis. También se ha encontrado una correlación entre la actividad peroxidasa y la rombicidad de las estructuras cristalinas de los complejos, resueltas por difracción de rayos X en estado sólido.
- 14.** El número de ciclos catalíticos observado en la actividad catalasa, en líneas generales, se mantiene constante con concentraciones de peróxido de hidrógeno 10 M, 2.5 M y 1 M, lo cual supone un aumento del rendimiento de la catálisis a concentraciones de peróxido más bajas.

Bibliografía **10**

- (1) G. C. Dismukes, R. Brimblecombe, G. A. N. Felton, R. S. Pryadun, J. E. Sheats, L. Spiccia, G. F. Swiegers, *Acc. Chem. Res.*, **42**, 1935-1943 (2009).
- (2) A. Benedetto, C. Au, M. Aschner, *Chem. Rev.*, **109**, 4862-4884 (2009).
- (3) Z. Guo, S. Kozlov, M. F. Lavin, M. D. Person, T. T. Paull, *Science*, **330**, 517-521 (2010).
- (4) G. E. Kostakis, A. M. Ako, A. K. Powell, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 2238-2271 (2010).
- (5) M. Carboni, J.-M. Latour, *Coord. Chem. Rev.*, **255**, 186-202 (2011).
- (6) Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, *Nature*, **473**, 55-65 (2011).
- (7) K. S. Johnson, *Science*, **313**, 1896-1897 (2006).
- (8) C. Arunkumar, Y.-M. Lee, J.-Y. Lee, S. Fukuzumi, W. Nam, *Chem.-Eur. J.*, **15**, 11482-11489 (2009).
- (9) T. G. Spiro, J. R. Bargar, G. Sposito, Garrison, B. M. Tebo, *Acc. Chem. Res.*, **43**, 2-9 (2010).

- (10) R. Bocca, *Coord. Chem. Rev.*, **248**, 757-815 (2004).
- (11) T. C. Stamatatos, D. Foguet-Albiol, Dolos, S.-C. Lee, C. C. Stoumpos, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, W. Wernsdorfer, S. O. Hill, S. P. Perlepes, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 9484-9499 (2007).
- (12) H. Miyasaka, A. Saitoh, S. Abe, *Coord. Chem. Rev.*, **251**, 2622-2664 (2007).
- (13) B. Cordero, O. Roubeau, S. J. Teat, A. Escuer, *Dalton Trans.*, 7127-7129 (2011).
- (14) C. Baleizao, H. García. *Chem. Rev.*, **106**, 3987-4043 (2006).
- (15) F. Rosati, G. Roelfes. *ChemCatChem*. **2**, 916-927 (2010).
- (16) J. Steinreiber, T. R. Ward. *Coord. Chem. Rev.*, **252**, 751-766 (2008)
- (17) C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, A. García-Deibe, A. Sousa, M. R. Bermejo, *Acta Cryst.*, **C48**, 364-366 (1992).
- (18) N. Aurangzeb, C. E. Hulme, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, M. Watkinson, A. García-Deibe, M. R. Bermejo, A. Sousa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1524-1526 (1992).
- (19) M. R. Bermejo, A. G. Deibe, M. Rey, J. Sanmartín, A. Sousa, N. Aurangzeb, C. E. Hulme, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1265-1269 (1994).
- (20) M. R. Bermejo, A. García-Deibe, J. Sanmartín, A. Sousa, N. Aurangzeb, C. E. Hulme, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, M. Watkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 645-646 (1994).
- (21) N. Aurangzeb, C. E. Hulme, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, M. Watkinson, M. R. Bermejo, A. Sousa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2193-2195 (1994).
- (22) M. Fondo, M. R. Bermejo, A. García-Deibe, M. Rey, J. Sanmartín, A. Sousa, M. Watkinson, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *Polyhedron*, **15**, 4185-4194 (1996).
- (23) C. E. Hulme, M. Watkinson, M. Haynes, R. G. Pritchard, C. A. McAuliffe, N. Jaiboon, B. Beagley, A. Sousa, M. R. Bermejo, M. Fondo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1805-1814 (1997).
- (24) M. R. Bermejo, M. Fondo, A. García-Deibe, A. M. González, A. Sousa, J. Sanmartín, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, M. Watkinson, V. Lukov, *Inorg. Chim. Acta*, **293**, 210-217 (1999).
- (25) M. Watkinson, M. Fondo, M. R. Bermejo, A. Sousa, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, N. Jaiboon, N. Aurangzeb, M. Naeem, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 31-42 (1999).

- (26) M. R. Bermejo, A. M. González, M. Fondo, A. García-Deibe, M. Maneiro, J. Sanmartín, O. L. Hoyos, M. Watkinson, *New J. Chem.*, **24**, 235-241 (2000).
- (27) O. L. Hoyos, M. R. Bermejo, M. Fondo, A. García-Deibe, A. M. González, M. Maneiro, R. Pedrido, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3122-3127 (2000).
- (28) M. R. Bermejo, A. M. González, M. Fondo, M. Maneiro, M. Rey, M. Vázquez, O. L. Hoyos, J. C. García-Monteagudo, *Inorg. Chim. Acta*, **307**, 106-114 (2000).
- (29) J. P. Costes, F. Dahan, B. Donnadiou, M. I. Fernández-García, M. J. Rodríguez-Douton, *Dalton Trans.*, 3776-3779 (2003).
- (30) M. R. Bermejo, A. M. González, M. Maneiro, M. Rey, M. Vázquez, O. L. Hoyos, *J. Coord. Chem.*, **54**, 25-34 (2001).
- (31) M. I. Fernández, M. Fondo, A. M. García-Deibe, B. Fernández, M. J. Rodríguez, M. R. Bermejo, *Trans. Met. Chem.*, **27**, 416-422 (2002).
- (32) M. Vázquez, M. R. Bermejo, M. Fondo, A. M. García-Deibe, J. Sanmartín, R. Pedrido, L. Sorace, D. Gatteschi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1128-1135 (2003).
- (33) M. R. Bermejo, M. I. Fernández, A. M. González-Noya, M. Maneiro, R. Pedrido, M. J. Rodríguez, M. Vazquez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2769-2774 (2004).
- (34) M. R. Bermejo, A. M. González-Noya, V. Abad, M. I. Fernández, M. Maneiro, R. Pedrido, M. Vazquez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3696-3705 (2004).
- (35) M. R. Bermejo, A. Castineiras, J. C. García-Monteagudo, M. Rey, A. Sousa, M. Watkinson, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, R. L. Beddoes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2935-2944 (1996).
- (36) J. P. Costes, F. Dahan, B. Donnadiou, M. J. Rodríguez-Doutón, M. I. Fernández-García, A. Bousseksou, J. P. Tuchagues, *Inorg. Chem.*, **43**, 2736-2744 (2004).
- (37) N. Aurangzeb, C. E. Hulme, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, M. Watkinson, M. R. Bermejo, A. García-Deibe, J. Sanmartín, A. Sousa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1153-1155 (1994).
- (38) M. Maneiro, M. R. Bermejo, M. Fondo, A. M. González, J. Sanmartín, J. C. García-Monteagudo, R. G. Pritchard, A. M. Tyryshkin, *Polyhedron*, **20**, 711-719 (2001).
- (39) M. Maneiro, M. R. Bermejo, A. Sousa, M. Fondo, A. M. González, A. Sousa-Pedrares, C. A. McAuliffe, *Polyhedron*, **19**, 47-54 (2000).
- (40) M. Maneiro, M. R. Bermejo, M. I. Fernández, A. M. González-Noya, A. M. Tyryshkin, R. G. Pritchard, *Z. Anorg. Allgn. Chem.*, **629**, 285-290 (2003).

- (41) G. González-Riopedre, M.I. Fernández-García, A.M. González-Noya, M.A. Vázquez-Fernández, M.R. Bermejo, M. Maneiro. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 18069-18077 (2011).
- (42) M. Maneiro, M. R. Bermejo, M. Fondo, A. M. González, M. Rey, J. Sanmartín, *Trans. Met. Chem.*, **26**, 120-126 (2001).
- (43) M. Maneiro, M. R. Bermejo, M. Isabel Fernández, E. Gómez-Fórneas, A. M. González-Noya, A. M. Tyryshkin, *New J. Chem.*, **27**, 727-733 (2003).
- (44) M. R. Bermejo, M. I. Fernández, A. M. González-Noya, M. Maneiro, R. Pedrido, M. J. Rodríguez, J. C. García-Monteagudo, B. Donnadiou, *J. Inorg. Biochem.*, **100**, 1470-1478 (2006).
- (45) M. R. Bermejo, M. I. Fernández, E. Gómez-Fórneas, A. González-Noya, M. Maneiro, R. Pedrido, M. J. Rodríguez, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3789-3797 (2007).
- (46) C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Química Inorgánica*, Ed. Prentice-Hall, Madrid, 2006.
- (47) M. R. Bermejo, A. Sousa, A. García-Deibe, M. Maneiro, J. Sanmartín, M. Fondo, *Polyhedron*, **18**, 511-518 (1999).
- (48) D. P. Kessissoglou, W. M. Butler, V. L. Pecoraro; *Inorg. Chem.*, **26**, 2487-2492 (1987).
- (49) A. M. Preda, A. Silvestru, S. Farcas, A. Bienko, J. Mrozinski, M. Andruh, *Polyhedron*, **27**, 2905-2910 (2008).
- (50) L. Valencia, P. Perez-Lourido, R. Bastida, A. Macias, *J. Organomet. Chem.*, **694**, 2185-2190 (2009).
- (51) L. J. Boucher, V. W. Day; *Inorg. Chem.*, **16**, 1360-1367 (1972).
- (52) H. J. Gerritsen, E. S. Sabiski, *Phys. Rev.*, **132**, 1507-1512 (1963).
- (53) S. Hung, F. Yang, J. Chen, S. Wang, J. Tung, *Inorg. Chem.*, **47**, 7202-7206 (2008).
- (54) M. Horitani, H. Yashiro, M. Hagiwara, H. Hori, *J. Inorg. Biochem.*, **102**, 781-788 (2008).
- (55) C. Mantell, H. Chen, R. Crabtree, G. Brudvig, J. Pecaut, M. Collomb, *ChemPhysChem*, **6**, 541-546 (2005).
- (56) S. Bhaduri, A. J. Tasiopoulos, M. A. Bolcar, K. A. Abboud, W. E. Streib, G. Christou, *Inorg. Chem.*, **42**, 1483-1492 (2003).
- (57) W. M. Coleman, R. R. Goehring, L. T. Taylor, J. G. Mason, R. K. Boggess; *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2311-2315 (1979).

- (58) D. P. Kessissoglou, W. M. Butler, V. L. Pecoraro; *Inorg. Chem.*, **26**, 495-503 (1987).
- (59) M. B. Robin, P. Day; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **10**, 240-243 (1967).
- (60) G. Aromi, S. M. J. Aubin, M. A. Bolcar, G. Christou, H. J. Eppley, K. Folting, D. N. Hendrickson, J. C. Huffman, R. C. Squire, H. L. Tsai, S. Wang, *Polyhedron*, **17**, 3005-3020 (1998).
- (61) H. Schiff; *Ann. Phys.*, **150**, 193 (1896).
- (62) A. Streitwieser Jr., C. H. Heathcock; *Introduction to Organic Chemistry*, 3^a Ed., Maxwell-McMillan International Editions, New York (1989).
- (63) D. E. Fenton, P. A. Vigato; *Chem. Soc. Rev.*, **17**, 69-90 (1988).
- (64) P. Cerrada, M. Marcos, J. L. Serrano, C. Jaime; *J. Molec. Struct.*, **193**, 147-159 (1989).
- (65) V. Bonacic-Kontecy, K. Schöffel, J. Michl; *Theor. Chim. Acta*, **72**, 459-474 (1987).
- (66) C. Mullins, V. Pecoraro, *Coord. Chem. Rev.*, **252**, 416-443 (2008).
- (67) G. Yin, A. Danby, D. Kitko, J. Carter, W. Scheper and D. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 16245-16253 (2008).
- (68) A. Turco, C. Pecile, *Nature*, **191**, 66-67 (1961).
- (69) S. Nastase, F. Tuna, C. Maxim, Ch. A. Muryn, N. Avarvari, R. Winpenny, M. Andruh; *Crys. Growth Des.*, **7**, 1825-1831 (2007).
- (70) M. Kabetova, R. Boca, M. Melnik, D. Valigura, M. Dunaj-Jurco, *Coord. Chem. Rev.*, **140**, 115-135 (1995).
- (71) G. Bhargavi, M. V. Rajasekharan, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chim. Acta*, **362**, 3247-3252 (2009).
- (72) S. A. Barnett, N. R. Champness, *Coord. Chem. Rev.*, **246**, 145 (2003).
- (73) K. Bowman-James, *Acc. Chem. Res.*, **38**, 671-678 (2005).
- (74) H. Shyu, H. Wei, Y. Wang, *Inorg. Chim. Acta*, **290**, 8-13 (1999).
- (75) G. Aromi, S. Bhaduri, P. Artus, K. Folting, G. Christou, *Inorg. Chem.*, **41**, 805-817 (2002).
- (76) G. Morgan, K. Murnaghan, H. Muller-Bunz, V. Mckee, C. Harding, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 7192-7195 (2006).
- (77) G. Fernández, M. Corbella, G. Aullon, M. Maestro, J. Mahia, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1285-1296 (2007).

- (78) V. Amendola, M. Boiocchi, B. Colasson, L. Fabbrizzi, M. Rodríguez-Douton, F. Ugozzoli, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 6920-6924 (2006).
- (79) P. A. Gale, S.E. García-Garrido, J. Garric, *Chem. Soc. Rev.* **37**, 151-190 (2008).
- (80) S. R. Batten, K. S. Murray, *Coord. Chem. Rev.*, **246**, 103-130 (2003).
- (81) R. Gheorghe, P. Cucos, M. Andruh, J.-P. Costes, B. Donnadieu, S. Shova, *Chem Eur. J.*, **12**, 187-203 (2006).
- (82) Q. Shi, R. Cao, X. Li, J. Luo, M. Hong, *Z. Chem; New J. Chem*, **26**, 1397-1401 (2002).
- (83) K. Bhar, S. Khan, S. Das, P. Mitra, G. Rosair, J. Ribas, B. K. Ghosh, *Inorg. Chim. Acta*, **363**, 3308-3315 (2010).
- (84) S. Ren, S.-L. Ma, *Polish J. Chem.*, **83**, 1285-1291 (2009).
- (85) B.-W. Sun, S. Gao, B.-Q. Ma, Z.-M. Wang, *New J. Chem.*, **24**, 953-954 (2000).
- (86) L.-N. Zhu, Y.-W. Jin, X.-Z. Li, J. Wang, D.-M. Kong, H.-F. Mi, D.-Z. Liao, H.-X. Shen, *Inorg. Chim. Acta*, **361**, 29-35 (2008).
- (87) D. Armentano, G. D. Munno, F. Guerra, M. Julve, F. Lloret, *Inorg. Chem.*, **45**, 4626-4636 (2006).
- (88) S. Konar, S. Dalai, J. Ribas, M. G. B. Drew, E. Zangrando, N. R. Chaudhuri, *Inorg. Chim. Acta*, **357**, 4208-4214 (2004).
- (89) T.-T. Wang, J.-M. Xie, C.-K. Xia, Y.-L. Wu, J.-J. Jing, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **636**, 1580-1584 (2010).
- (90) J. S. Casas-Fernández, V. Moreno, A. Sánchez-González, J. L. Sánchez-López, J. Sordo-Rodríguez, *Química Bioinorgánica*, Ed. Síntesis, 2002.
- (91) J. J. R. Frausto da Silva, R. J. P. Williams (1991). *The biological chemistry of the elements*. Oxford University Press. Oxford. U.K.
- (92) A. Z. Pirson; *Bot.*, **31**, 193-267 (1937).
- (93) J. A. Gerlt, P. G. Gassman; *Biochemistry*, **32**, 11943-11952 (1993).
- (94) A. Willing, H. Follmann, G. Auling; *Eur. J. Biochem.*, **170**, 603-611 (1988).
- (95) G. C. Dismukes; *Chem. Rev.*, **96**, 2909-2926 (1996).
- (96) M. L. Luwig, A. L. Metzger, K. A. Patridge, W. C. Stallings; *J. Biol. Chem.*, **219**, 335-358 (1991).
- (97) S. V. Khangulov, P. J. Pessiki, V. V. Barynin, D. E. Ash, G. C. Dismukes; *Biochemistry*, **34**, 2615-2625 (1995).
- (98) E. A. Delwiche, *J. Bacteriol.*, **81**, 416-418, (1961).

- (99) Y. Kono, I. Fridovich, *J. Biol. Chem.*, **258**, 6015-6019 (1983).
- (100) V. V. Barynin, A. A. Vagin, V. R. Melik-Adamyan, A. I. Grebenko, S. V. Khangulov, A. N. Popov, M. E. Andrianova, B. K. Vainshtein, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, **288**, 877-880 (1986).
- (101) K. Phucharoen, Y. Takenaka, T. Shinozawa, *DNA Sequence*, **12**, 413-417 (2001).
- (102) M. Kagawa, N. Murakoshi, T. Mizobata, Y. Kawata, J. Nagai, *FASEB J.*, **11**, A1138-A1138 (1997).
- (103) V. Robbe-Saule, C. Coynault, M. Ibanez-Ruiz, D. Hermant, F. Norel, *Mol. Microbiol.*, **39**, 1533-1545 (2001).
- (104) T. Amo, H. Atomi, T. Imanaka, *J. Bacteriol.*, **184**, 3305-3312 (2002).
- (105) M. M. Grush, J. Chen, T. L. Stemmler, S. J. George, C. Y. Ralston, R. T. Stibrany, A. Gelasco, G. Christou, S. M. Gorun, J. E. Penner-Hahn, S. P. Cramer; *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 65-69 (1996).
- (106) D. R. Gamelin, M. L. Kirk, T. L. Stemmler, S. Pal, W. H. Armstrong, J. E. Penner-Hahn, E. I. Solomon; *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2392-2399 (1994).
- (107) M. Zheng, S. V. Khangulov, G. C. Dismukes, V. V. Barynin; *Inorg. Chem.*, **33**, 382-387 (1994).
- (108) V. V. Barynin, M. M. Whittaker, S. V. Antonyuk, V. S. Lamzin, P. M. Harrison, P. J. Artymiuk, J. W. Whittaker; *Structure*, **9**, 725-738 (2001).
- (109) G. Berggren, P. Huang, L. Eriksson, S. Styring, M. F. Anderlund, A. Thapper, *Dalton Trans.*, 11035-11044 (2010).
- (110) B. K. Shin, M. Kim, J. Han, *Polyhedron*, **29**, 2560-2568 (2010).
- (111) J. E. Penner-Hahn, *Manganese Redox Enzymes*; Ed. V. L. Pecoraro, VCH Publishers: New York, 1992.
- (112) G. S. Waldo, J. E. Penner-Hahn, *Biochemistry*, **34**, 1507-1512 (1995).
- (113) S. V. Khangulov, M. G. Goldfeld, V. V. Gerasimenko, N. E. Andreeva, V. V. Barynin, A. I. Grebenko, *J. Inorg. Biochem.*, **40**, 279-292 (1990).
- (114) S. V. Khangulov, V. V. Barynin, S. V. Antonyuk-Barynina, *Biochim. Biophys. Acta*, **1020**, 25-33 (1990).
- (115) P. Mathur, M. Crowder, G. C. Dismukes, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5227-5233 (1987).
- (116) A. E. M. Boelrijk, G. C. Dismukes, *Inorg. Chem.*, **39**, 3020-3028 (2000).

- (117) A. E. M. Boelrijk, S. V. Khangulov, G. C. Dismukes, *Inorg. Chem.*, **39**, 3009-3019 (2000).
- (118) E. J. Larson, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7809-7810 (1991).
- (119) J. A. Lessa, A. Horn Jr., E. S. Bull, M. R. Rocha, M. Benassi, R. R. Catharino, M. N. Eberlin, A. Casellato, C. J. Noble, G. R. Hanson, G. Schenk, G. C. Silva, O. A. C. Antunes, C. Fernandes, *Inorg. Chem.*, **48**, 4569-4579 (2009).
- (120) V. Srinivasan, S. Doctrow., V. K. Singh, M. H. Whitnall, *Immunopharmacol. Immunotoxicol.*, **30**, 271-290 (2008).
- (121) http://www.merck-chemicals.com/spain/life-science-research/euk-8/EMD_BIO-341209/p_Ux6b.s1LILYAAAEWIWEfVhTm?PortalCatalogID=merck4biosciences. Página comercial del producto EUK-8 con actividad catalasa (9/11/11).
- (122) V. P. M. Van Empel, A. T. Bertrand, R. J. Van Oort, *J. Am. Coll. Cardiol.*, **48**, 824-832 (2006)
- (123) Y. Xu, S. J. Armstrong, I. A. Arenas, *Am. J. Physiol. Heart. Circ. Physiol.*, **287**, H165-H171 (2004).
- (124) K. Baker, C. B. Marcus, K. Huffman, *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, **284**, 215-221 (1998).
- (125) M. C. McDonald, R. D. D. Bianca, N. S. Wayman, *Eur. J. Pharmacol.*, **466**, 181-189 (2003).
- (126) S. Amaral, B. Pannia-Espósito, *Biometals*, **21**, 425-432 (2008).
- (127) M. Sundaramoorthy, M. Gold, T. Poulos, *J. Inorg. Biochem.*, **104**, 683-690 (2010).
- (128) H. Wariishi, V. Khadar, M.H. Gold, *Biochemistry*, **28**, 6017-6023 (1989).
- (129) A. Sigel, H. Rigel, *"Metal Ions in Biological Systems"*, Vol. 37, Ed. Marcel Dekker, Inc., New Cork (2000).
- (130) M. Kuwahara, J. K. Glenn, M. A. Morgan, M. H. Gold, *FEBS Lett.*, **169**, 247-250 (1984).
- (131) D. Li, N. Li, B. Ma, M. B. Mayfield, M. H. Gold, *Biochim. Biophys. Acta*, **1434**, 356-364 (1999).
- (132) A. Paszczynski, R. L. Crawford, *Biotechnol. Prog.*, **11**, 368-379 (1995).
- (133) H. Sixta (Ed.), *Handbook of Pulp*, Ed. Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- (134) G. T. Austin, En *Manual de procesos químicos en la industria*, McGrawHill, México, 1993.

- (135) D. Erickson, En *The Changing Chlorine Marketplace: Business, Science and Regulations*, New Orleans, 1995.
- (136) T. J. McDonough, *Tappi Journal*, **78**, 55–62 (1995).
- (137) G. Gellerstedt, E. L. Lindfors, M. Petterson, E. Sjöholm, D. Robert, *6th Int. Symp. Wood and Pulping Chemistry*, Melbourne, 1991, pp 331-336.
- (138) Magaton, A., Colodette J. L., Gouvea A. D. G., Gomide J. L., Muguet M. C. D., Pedrazzi C, *Tappi J.*, **8**, 32-39 (2009).
- (139) R. Grundelius, *Tappi J.*, **76**, 133-135 (1993).
- (140) J. Gierer, F. Imsgard, *Svensk Pap.*, **16**, 510-518 (1977).
- (141) H. M. Chang. En *Emerging Pulping and Bleaching Workshop*, Durham, NC, 1995.
- (142) V. O. Sippola, A.O.I. Krause, *Catalysis Today*, **100**, 237–242 (2005).
- (143) G. Feijoo, M. T. Moreira; P. Alvarez, T. A. Lú-Chau, J. M. Lema; *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 1319-1327 (2008).
- (144) Q. Xiang, Y. Lee, *Appl. Biochem. Biotech.*, **84–86**, 153-162 (2000).
- (145) R. Have, P. J. M. Teunissen, *Chem. Rev.*, **101**, 3397-3413 (2001).
- (146) C. C. Walker, R. J. Dinus, T. J. McDonough, K. E. Eriksson, *Tappi J.*, **78**, 103-109 (1995).
- (147) P. Zucca, G. Mocci, A. Rescigno, E. Sanjust; *J. Mol. Cat. A-Chem.*, **278**, 220-227 (2007).
- (148) C. Crestini, P. Pro, V. Neri, R. Saladino, *Bioorg. & Med. Chem.*, **13**, 2569–2578 (2005).
- (149) R. Hage, J. E. Iburg, J. Kershner, J. K. Koek, E. L. M. Lempers, R. Martens, U. S. Racheria, S. W. Russell, T. Swarthof, M. R. P. van Vliet, J. B. Warnaar, L. van der Wolf, B. Krijnen, *Nature*, **369**, 637-638 (1994).
- (150) R. Hage, B. Krijnen, J. B. Warnaar, F. Hartl, D. J. Stufkens, T. L. Snoeck, *Inorg. Chem.*, **34**, 4973-4978 (1995).
- (151) R. L. Carlin, *“Magnetochemistry”*, Ed. Springer-Verlag (1986).
- (152) A. Earnshaw, *“Magnetochemistry”*, Ed. Academic Press (1968).
- (153) H. Schiff, *Ann.*, **131**, 118 (1864).
- (154) P. G., Cozzi, *Chem. Soc. Rev.*, **33**, 410-421 (2004).

- (155) M. I. Fernández-García, B. Fernández-Fernández, M. Fondo, A. M. García-Deibe, E. Gómez-Fórneas, M. R Bermejo, J. Sanmartín, A. M. González, *Inorg. Chim. Acta*, **304**, 144-149 (2000).
- (156) J. Sanmartín, M. R. Bermejo, A. M. García-Deibe, M. Maneiro, C. Lage, A. J. Costa-Filho, *Polyhedron*, **19**, 185-192 (2000).
- (157) M. Kabak, A. Elmali, Y. Elerman, and Ingrid Svoboda, *Z. Naturforsch.* **58b**, 1141-1146 (2003)
- (158) H.-K. Fun, H. Kargar, R. Kia, A. Jamshidvand, *Acta Cryst.*, **E65**, o707-o708 (2009).
- (159) C. S. Yeap, H. Kargar, R. Kia, H.-K. Fun, *Acta Cryst.*, **E65**, o20-o21 (2009).
- (160) E. Prestch, T. Clero, W. Simon; *Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*, Ed. Alhambra, (1980)
- (161) R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Ed. Jonh Wiley & Sons (1991)
- (162) U. Casellato, S. Tamburini, P. Tomasin, P. A. Vigato, *Inorg. Chim. Acta*, **357**, 4191-4207 (2004).
- (163) J. R. Zamian, E. R. Dockal, G. Castellano, G. Oliva, *Polyhedron*, **14**, 2411-2418 (1995).
- (164) O. Signorini, E. R. Dockal, G. Castellano, G. Oliva, *Polyhedron*, **15**, 245-255 (1996).
- (165) M. Albrecht, J. Ingo, R. Frohlich, *Chem. Commun.*, 157-165 (2005).
- (166) Y. Wang, H.-G. Li, H. Yin, G.-D. Wei, X. Wang, *Acta. Cryst.*, **E65**, o754 (2009).
- (167) M. A. Vázquez-Fernández, M. R. Bermejo, M. I. Fernández-García, G. González-Riopedre, M. J. Rodríguez-Doutón, M. Maneiro, *J. Inorg. Biochem.*, **105**, 1538-1547 (2011).
- (168) M. A. Vázquez-Fernández, M. I. Fernández-García, B. Fernández, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. J. Rodríguez-Doutón, *13th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry*, a023/1-a023/3 (2009).
- (169) M. A. Vázquez-Fernández, M. I. Fernández-García, B. Fernández, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. J. Rodríguez-Doutón, *14th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry*, a017/1-a017/3 (2010).
- (170) D. Mekhatria, S. Rigolet, C. Janiak, A. Simon-Masseron, M.A. Hasnaoui, A. Bengueddach, *Cryst. Growth Des.*, **11**, 396-404 (2011).

- (171) M. A. Vázquez-Fernández, M. I. Fernández-García, G. González-Riopedre, M. Maneiro, M. J. Rodríguez-Doutón, *J. Coord. Chem.*, **64**, 3843-3858 (2011).
- (172) J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 1555-1573 (1995).
- (173) E. J. Larson, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3810-3818 (1991).
- (174) M. Watkinson, M. Fondo, M. R. Bermejo, A. Sousa, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, N. Jaiboon, N. Aurangzeb and M. Naeem, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 31-41 (1999).
- (175) S. Sen, P. Talukder, S. Mitra, G. Rosair, G. Yap, V. Gramlich, J. Kim, T. Matsushita, C. Desplanches, J.-P. Sutter, *Inorg. Chim. Acta*, **358**, 4534-4550 (2005).
- (176) A. Majumder, G. Pilet, M. T. Garland, S. Mitra, *Polyhedron*, **25**, 2550-2558 (2006).
- (177) W. J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81-122 (1971).
- (178) J. A. Bonadies, M. L. Maroney, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.*, **28**, 2044-2051 (1989).
- (179) A. B. P. Lever; *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Ed. Elsevier (1984).
- (180) J. Zhou, X. Zhu, Y. Zhang, Y. Zhang, B. Li, *Inorg. Chem. Commun.*, **7**, 949-952, (2004).
- (181) S. Deoghoria, S. K. Bera, B. Moulton, M. J. Zaworotko, J. P. Tuchagues, G. Mostafa, T. H. Lu, S. K. Chandra, *Polyhedron*, **24**, 343-350, (2005).
- (182) S. Sen, S. Mitra, D. Luneau, M. Salah El Fallah, J. Ribas, *Polyhedron*, **25**, 2737-2744, (2006).
- (183) H. Miyasaka, R. Clérac, T. Ishiia, H.-Ch. Changc, S. Kitagawac, M. Yamashitaa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1528-1534 (2002).
- (184) C. Zhang, J. Sun, X. Kong, C. Zhao; *J. Coord. Chem.*, **50**, 353-362, (2000).
- (185) D. P. Kessissoglou, J. Bodwin, J. Kampf, C. Dendrinou-Samara, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chim. Acta*, **331**, 73-80 (2002).
- (186) H. B. Zhou, J. Wang, H. S. Wang, Y. L. Xu, X. J. Song, Y. Song, X. Z. You, *Inorg. Chem.*, **50**, 6868-6877 (2011).
- (187) R. K. Boggess, J. W. Hughes, *Inorg. Chim. Acta*, **38**, 183-189 (1980).
- (188) Y. Ciringh, G.-W. Scott, N. E. R. Norman, G. Clark, S. T. Weintraub, C. P. Horwitz, *Inorg. Chem*, **36**, 4968-4982(1997).

- (189) H. Li, Z. J. Zhong, C.-Y. Duan, X.-Z. You, T. C. W. Mak, B. Wu, *J. Coord. Chem.*, **41**, 183-189, (1997).
- (190) Y. X. Zhou, X. F. Zheng, D. Han, H. Y. Zhang, X. Q. Shen, C. Y. Niu, P. K. Chen, H. W. Hou, Y. Zhu; *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem.*, **36**, 693-699, (2006)
- (191) K. Mitra, S. Biswas, C. R. Lucas, B. Adhikary; *Inorg. Chim. Acta*, **359**, 1997-2003 (2006).
- (192) P. Przychodzen, M. Rams, C. Guyard-Duhayon, B. Sieklucka, *Inorg Chem Commun.*, **8**, 350-354 (2005).
- (193) a) N. Matsumoto, Z. J. Zhang, H. Okawa, S. Kida, *Inorg. Chim. Acta*, **160**, 153-157 (1989).
- (194) G. Brewer, R. J. Butcher, C. Viragh, G. White, *Dalton Trans.*, 4132-4142 (2007).
- (195) M. A. Vázquez-Fernández, M. I. Fernández-García, A. M. González-Noya, M. Maneiro, M. R. Bermejo, M. J. Rodríguez-Doutón, *Polyhedron*, **31**, 379-385 (2012).
- (196) E. Ziegler, G. Kollenz, T. Kappe, *Monatsh. Chem.*, **100**, 1722-1740 (1969).
- (197) G. Daidone, D. Raffa, B. Maggio, *Farmaco*, **45**, 285-292 (1990).
- (198) G. Sócrates; *"Infrared Characteristic Group Frecuencias"*, Ed. John Wiley & Sons, New York (1980).
- (199) Y. Sunatsuki, M. Mimura, H. Shimada, F. Kai, N. Matsumoto; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 167-173 (1998).
- (200) A. Stassinopoulos, G. Schulte, G. C. Papaefthymiou, J. P. Caradonna ; *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8686-8697 (1991).
- (201) K. Bertoncillo, G. D. Fallon, K. S. Murray; *Inorg. Chim. Acta*, **174**, 57-60 (1990).
- (202) Y. Sunantsuki, T. Matsuo, M. Nakamura, F. Kai, N. Matsumoto, J. P. Tuchagues; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 2611-2619 (1998).
- (203) G. Aromi, S. Bhaduri, P. Artus, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, G. Christov, *Polyhedron*, **21**, 1779-1786 (2002).
- (204) S. Filipek, K. Krzysko, M. K. Kalinowski, *Pol. J. Chem.*, **75**, 1887-1893 (2001)
- (205) C. J. Pedersen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 386-391 (1970).
- (206) M. J. Bennett, F. A. Cotton, P. Legzdins, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.*, **7**, 1770-1776 (1968).

- (207) L. A. Berben, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 11588-11589 (2002).
- (208) J. J. Christensen, D. J. Eatough, R. M. Izatt; *Chem. Rev.*, **74**, 351-384 (1974).
- (209) A. Wong, S. Sham, S. Wang, G. Wu; *Can. J. Chem.*, **78**, 975-985 (2000).
- (210) N. S. Poonia, A. V. Bajaj, *Chem. Rev.*, **79**, 389-445 (1979).
- (211) K. Venkatasubramanian, K. Joshi, N. S. Poonia, W. R. Montfort, S. R. Ernst, M. L. Hackert, *J. Incl. Phen.*, **3**, 453-459 (1985).
- (212) J. P. Costes, J.P. Laurent, Ph. Chabert, G. Commenges, F. Dahan, *Inorg. Chem.*, **36**, 656-660 (1997).
- (213) M. F. Zippies, W. A. Lee, T. C. Bruice; *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4433-4445 (1986).
- (214) C. L. Hunter, R. Maurus, M. R. Mauk, H. Lee, E. L. Raven, H. Tong, N. Nguyen, M. Smith, G. D. Brayer, A. G. Mauk; *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.*, **100**, 3647-3652 (2003).
- (215) E. S. Ryabova, P. Rydberg, M. Kolberg, E. Harbitz, A. L. Barra, V. Ryde, K. K. Andersson, E. Nordlander; *J. Inorg. Biochem.*, **99**, 852-863 (2005).
- (216) B. Eulerling, M. Schmidt, V. Pinkernell, U. Karst, B. Krebs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 1973-1974 (1996).
- (217) D. Villaño, M. S. Fernández-Pachón, A. M. Troncoso, M. C. García-Parrilla, *Talanta*, **64**, 501-509 (2004).
- (218) C. Henriquez, E. Lissi, *Bol. Soc. Chil. Quím.*, **47**, 363-366 (2002).
- (219) C. Aliaga, E. A. Lissi, *Can. J. Chem.*, **78**, 1052-1059 (2000).
- (220) W. Huang, J. X. Jiang, Z. Q. Feng, X. X. Kai, C. J. Hu, H. Yu, W. Yang. *J. Coord. Chem.*, **64**, 2101-2109 (2011).
- (221) S. L. Dexheimer, J. W. Gohdes, M. K. Chan, K. S. Hagen, W. H. Armstrong, M. P. Klein, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8923-8925 (1989).
- (222) A.-L Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli, G. L. Abbati, A. Cornia, A. C. Fabretti, M. G. Uytterhoeven, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 2329-2331 (1997).
- (223) K. A. Campbell, D. A. Force, P. J. Nixon, F. Dole, B. A. Diner, R. D. Britt, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 3754-3761 (2000).
- (224) E. Talsi, K. Bryliakov, *Mendeleev Commun.*, **14**, 111-112 (2004).
- (225) M. Corbella, G. Fernández, P. González, M. Maestro, M. Font-Bardia, H. Stoeckli-Evans, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2203-2212 (2012).