



UNIVERSITAT_{DE}
BARCELONA

Compostos polinuclears de manganès mimètics d'enzims redox. Inserció en suports mesoestructurats. Estudi de les propietats magnètiques i catalítiques

Beltzane Garcia i Cirera

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Facultat de Química

Departament de Química Inorgànica

Programa de Doctorat: Química Inorgànica Molecular

**COMPOSTOS POLINUCLEARS DE MANGANÈS
MIMÈTICS D'ENZIMS REDOX.
INSERCIÓ EN SUPORTS MESOESTRUCTURATS.
ESTUDI DE LES PROPIETATS MAGNÈTIQUES I
CATALÍTIQUES**

Beltzane Garcia i Cirera

Directora:

Dra. Montserrat Corbella Cordoní, Universitat de Barcelona

GENER DEL 2016

La Dra. Montserrat Corbella Cordoní, Professora Titular del Departament de Química Inorgànica de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona,

CERTIFICA: que el treball titulat *Compostos polinuclears de Manganès. Inserció en suports mesoestructurat. Estudi de les propietats magnètiques i catalítiques* que presenta Na Beltzane Garcia i Cirera per optar al grau de Doctora per la Universitat de Barcelona, ha estat realitzat sota la meva direcció en el Departament de Química Inorgànica de la Facultat de Química.

Barcelona, Gener del 2016

Dra. Montserrat Corbella Cordoní

You think is the end.

But is just the beginning.

Índex

PART I: QUÍMICA DE COORDINACIÓ

CAPÍTOL 1- INTRODUCCIÓ

1) Química Bioinorgànica	1
1.1) Espècies reactives d'oxigen, estrès oxidatiu i antioxidants	2
1.2) Manganès i les catalases de Manganès	3
1.3) Compostos mimètics i inserció en sòlids porosos	8
2) Magnetisme Molecular	9
2.1) Propietats magnètiques de la matèria	9
2.2) Equacions fonamentals del magnetisme molecular	10
2.3) Magnetisme en compostos polinuclears: acoblament magnètic	14
2.4) Ajust de les dades experimentals	16
3) Objectius i presentació de la memòria	17
Bibliografia	21

CAPÍTOL 2- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE COMPOSTOS

1) Carboxilats de Mn(II)	23
1.1) Síntesi dels carboxilats de Mn(II)	24
1.2) Descripció de les estructures cristal·lines dels carboxilats de Mn(II)	24
1.2.1) Sistemes monodimensionals (1D)	24
1.2.2) Sistema bidimensional (2D)	34
2) Derivats dels carboxilats de Mn(II): Compostos hexanuclears de valència mixta Mn(II)-(III)	37
2.1) Síntesi de compostos hexanuclears de valència mixta Mn(II)-Mn(III)	37
2.2) Descripció de les estructures cristal·lines	38
3) Compostos dinuclears de Mn (III)	42
3.1) Síntesi dels compostos dinuclears de Mn(III)	42

3.2) Descripció de les estructures cristal·lines dels compostos dinuclears de Mn(III)	45
3.2.1) Compostos amb lligand n-BrC ₆ H ₄ COO ⁻	45
3.2.1) Compostos amb lligand n-MeC ₆ H ₄ COO ⁻	65
Bibliografia	74

CAPÍTOL 3- MAGNETISME I RELACIONS MAGNETO-ESTRUCTURALS

1) Estudi magnètic dels Carboxilats de Mn(II)	77
1.1) Sistemes monodimensionals (1D)	77
1.2) Sistemes bidimensionals (2D)	84
2) Compostos hexanuclears de valència mixta Mn(II)-Mn(III) de tipus	90
[Mn₆(μ₄-O)₂(μ-n-RC₆H₄COO)₁₀(L)₄]	
3) Estudi magnètic dels compostos dinuclears de Mn(III)	93
3.1) Compostos dinuclears amb lligand BrC ₆ H ₄ COO ⁻	93
3.2) Compostos dinuclears amb lligand MeC ₆ H ₄ COO ⁻	98
3.3) Efecte dels paràmetres d'anisotropia magnètica (D_{Mn} i E_{Mn}) en les corbes de $\chi_M T$.	101
3.4) Càlculs teòrics	109
3.5) Correlacions magneto-estructurals dels compostos dinuclears de Mn(III)	112
Bibliografia	123

CAPITOL 4- ACTIVITAT CATALASA

1) Compostos dinuclears de Mn(III)	125
1.1) Compostos dinuclears de Mn(III) amb lligand n-BrC ₆ H ₄ COO ⁻	128
1.2) Compostos dinuclears de Mn(III) amb lligand n-MeC ₆ H ₄ COO ⁻	138
1.3) Efecte del substituent R del lligand carboxilat	150
1.4) Estudi de les espècies en solució: conductivitat i pH	159

1.5) Cicle catalític	161
1.6) Estabilitat dels catalitzadors	162
Bibliografia	166
 <u>CAPÍTOL- 5 PROCEDIMENT EXPERIMENTAL</u>	167
 <u>PART II: MATERIALS</u>	
 <u>CHAPTER 6- INTRODUCTION</u>	
Porous materials: introductory aspects	177
Bibliografia	180
 <u>CHAPTER 7- SYNTHESI PROCESS</u>	
1) Silica formation process	183
2) Silica interfaces	187
3) Functionalisation of the silica support	188
4) Strategy to synthesise the desired hybrid-material support	190
5) Insertion of the Mn(III) dinuclear compound	193
Bibliography	195
 <u>CHAPTER 8- SUPPORT CHARACTERISATION</u>	
1) As-made-LUS	197
2) LUS-E	199
3) LUS-TMA	202
4) pyr@LUS-TMA	203
Bibliography	207

CHAPTER 9- HYBRID MATERIAL CHARACTERISATION

1) Analysis of the different insertion strategies	209
2) Characterisation of Mn₂O@SiO₂ hybrid materials	215
Bibliography	222

CHAPTER 10- CATALASE ACTIVITY

1) Catalase activity in CH₃CN	
1.1) Catalase activity of the hybrid materials for the different insertion strategies	223
1.2) Catalase activity of Mn ₂ O@SiO ₂	225
1.3) Characterisation of the Mn ₂ O@SiO ₂ composites after catalysis in CH ₃ CN	228
2) Catalase activity in H₂O	229
2.1) Characterisation of the pyr@LUS-TMA in H ₂ O-H ₂ O ₂ media	235
2.2) Characterisation of the Mn ₂ O@SiO ₂ composites after catalysis in aqueous media	237
Bibliography	241

CHAPTER 10- EXPERIMENTAL PART **243**

CONCLUSIONS **247**

ANNEX I- Dades cristal·logràfiques **251**

ANNEX II-Tècniques instrumentals **257**

Publicació

Agraïments

Llistat de compostos

$[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-2-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})](\text{ClO}_4)_2$	1 (2Br-phen-ClO ₄)
$[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-3-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})](\text{ClO}_4)_2$	2 (3Br-phen-ClO ₄)
$[\{\text{Mn}(\text{EtOH})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-4-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})](\text{ClO}_4)_2$	3 (4Br-phen-ClO ₄)
$[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\}(\mu\text{-2-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})\{\text{Mn}(\text{NO}_3)(\text{phen})\}]\text{NO}_3$	4 (2Br-phen-NO ₃)
$[\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})\}(\mu\text{-2-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{ClO}_4)\}]\text{ClO}_4$	5 (2Br-bpy-ClO ₄)
$[\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})\}(\mu\text{-3-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{ClO}_4)\}]\cdot$ $[\{\text{Mn}(\text{bpy})_2\}_2(\mu\text{-O})_2](\text{ClO}_4)_4$	6 (3Br-bpy-ClO ₄ + [Mn ₂ O ₂])
$[\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{EtOH})\}(\mu\text{-4-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{ClO}_4)\}]\text{ClO}_4$	7 (4Br-bpy-ClO ₄)
$[\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})\}(\mu\text{-2-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{NO}_3)\}]\text{NO}_3$	8 (2Br-bpy-NO ₃)
$[\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-3-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})](\text{NO}_3)_2$	9 (3Br-bpy-NO ₃)
$[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-2-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})](\text{ClO}_4)_2$	10 (2Me-phen-ClO ₄)
$[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\}(\mu\text{-3-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})\{\text{Mn}(\text{ClO}_4)(\text{phen})\}]\text{ClO}_4$	11 (3Me-phen-ClO ₄)
$[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-4-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})](\text{ClO}_4)_2$	12 (4Me-phen-ClO ₄)
$[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-4-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})](\text{NO}_3)_2$	13 (4Me-phen-NO ₃)
$[\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-2-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})][\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{ClO}_4)\}_2$ $(\mu\text{-2-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})](\text{ClO}_4)_2$	14 (2Me-bpy-ClO ₄)
$[\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})\}(\mu\text{-3-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{ClO}_4)\}]\text{ClO}_4$	15 (3Me-bpy-ClO ₄)
$[\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})\}(\mu\text{-4-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{ClO}_4)\}]\text{ClO}_4$	16 (4Me-bpy-ClO ₄)
$[\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})\}(\mu\text{-2-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{NO}_3)\}]\text{NO}_3$	17 (2Me-bpy-NO ₃)
$[\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})\}(\mu\text{-3-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{NO}_3)\}]\text{NO}_3$	18 (3Me-bpy-NO ₃)
$[\text{Mn}_3(2\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$	C-2Br
$\text{Mn}(3\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2$	C-3Br
$\text{Mn}(4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2$	C-4Br
$[\text{Mn}_2(2\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_4(\mu\text{-H}_2\text{O})]_n$	C-2Me
$[\text{Mn}(3\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	C-3Me

$[\text{Mn}(\text{4-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$	C-4Me
$[\text{Mn}_6(\mu\text{-2-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_{10}(\mu_4\text{-O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4]$	H-2Br
$[\text{Mn}_6(\mu\text{-3-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_{10}(\mu_4\text{-O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4]$	H-3Br
$[\text{Mn}_6(\mu\text{-4-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_{10}(\mu_4\text{-O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{H}_2\text{O})]$	H-4Br
$[\text{Mn}_6(\mu\text{-2-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_{10}(\mu_4\text{-O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{H}_2\text{O})]$	H-2Me
$[\text{Mn}_6(\mu\text{-3-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_{10}(\mu_4\text{-O})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4]$	H-3Me

Compounds list and abbreviations

pyr	2-(4-pyridylethyl)triethoxysilane
pyr@LUS-TMA	functionalised support
1(1h;0.5)pyr	0.5 moles of compound 1 per 1 mol of TMA ⁺ , stirring 1 h
1(24h;0.5)pyr	0.5 moles of compound 1 per 1 mol of TMA ⁺ , stirring 24 h
1(24h;0.1)pyr	0.1 moles of compound 1 per 1 mol of TMA ⁺ , stirring 24 h
Mn₂O@SiO₂	composites = hybrid material = functionalised support + Mn(III)
1@SiO₂ = 1(24h;0.1)pyr	composite 1 (2Br-phen-ClO ₄)
3@SiO₂	composite 3 (4Br-phen-ClO ₄)
5@SiO₂	composite 5 (2Br-bpy-ClO ₄)
12@SiO₂	composite 12 (2Me-phen-ClO ₄)
17@SiO₂	composite 17 (4Me-bpy-NO ₃)
Mn₂O@SiO₂-AC	composite after catalysis in CH ₃ CN solution
Mn₂O@SiO₂-AC·n	successive additions of H ₂ O ₂ in CH ₃ CN, n = 1,2 o 3
Mn₂O@SiO₂-AC-w	composite after catalysis in aqueous media
Mn₂O@SiO₂-AC-w·n	successive additions of H ₂ O ₂ in aqueous media, n = 1,2 o 3
17@SiO₂-AC-w_1h	Evolution test after 1 h of the reaction with H ₂ O ₂ in water
17@SiO₂-AC-w_24h	Evolution test after 1 h of the reaction with H ₂ O ₂ in water
17@SiO₂-CT	Preparation of the hybrid material <i>in situ</i> (confinement test)
pyr@LUS-TMA-w_2h	Stability test of the support: 2 h stirring in H ₂ O-H ₂ O ₂ media
pyr@LUS-TMA-w_24h	Stability test of the support: 24 h stirring in H ₂ O-H ₂ O ₂ media

Símbols i abreviacions

bpy	2,2'-bipiridina
phen	1,10-fenantrolina
NN	l·ligand bidentat
L	posició làbil
X	contra-anió
n	posició del substituent en l'anell aromàtic del carboxilat pont
R	substituent de l'anell aromàtic del carboxilat pont
EtOH	etanol
ZFS	zero field splitting, desdoblament a camp nul
D_{Mn}	paràmetre axial del desdoblament a camp nul
E_{Mn}	paràmetre ròmbic del desdoblament a camp nul
IR	infraroig
AE	anàlisi elemental
P_m	pes molecular
Λ_M	conductivitat molar
M	magnetització molar
H	camp magnètic
χ_M	susceptibilitat molar
J	constant d'acoblament magnètic
zJ'	interaccions intermoleculares
τ	angle L-Mn-Mn-L
ω	angle O-C-C-C
Δ	paràmetre de distorsió de l'octàedre
σ	paràmetre de Hammett
g	factor de Lande
k	constant de Boltzmann, $k = 0,695 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$
h	constant de Planck, $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
N	numero d'Avogadro, $n = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
TGA	anàlisi termogravimètric
F	ferromagnètic
AF	antiferromagnètic
ROS	Espècies reactives d'oxigen
CAT	catalasa

CAPÍTOL 1- Introducció

1) Química Bioinorgànica^{1,2}

La química bioinorgànica és una àrea de recerca relativament nova que es troba situada en la frontera que històricament ha separat la biologia, ciència que estudia la vida, de la química inorgànica (carència de vida). Intentar definir en poques paraules i de manera senzilla una àrea de coneixement científic sol ser complicat. Tot i així, la química bioinorgànica es podria definir com la ciència que estudia l'efecte dels elements i compostos inorgànics en els sistemes biològics. El fet que en els éssers vius predominin bàsicament elements com el C, H, N i O, elements clàssicament orgànics, va propiciar la idea errònia que només els compostos orgànics eren essencials pels éssers vius mentre que els elements i compostos inorgànics no tenien un paper rellevant en els processos vitals. Tot i així, el fet que els éssers vius habitessin en un ambient essencialment inorgànic durant les successives etapes de la evolució, fa que sembli lògic pensar, que aquests van haver d'adaptar-se a l'entorn desenvolupant mecanismes altament eficients i selectius que els permetessin aprofitar aquests elements. Avui en dia es coneixen, com a mínim, 20 elements inorgànics que tenen un paper fonamental en els processos biològics; d'aquí que se'ls anomenin *elements essencials*. Alguns exemples d'aquests elements essencials són: Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn, V, Mo, W, Cr, Co, Ni o el Mn. Els elements essencials es troben en concentracions de traces i poden desenvolupar funcions tan diverses com estructurals, de transport i transferència d'electrons, control i activació de processos biològics, balanços de la homeòstasis o d'emmagatzematge, entre d'altres. D'igual manera, la química bioinorgànica també s'ocupa d'estudiar aquells elements inorgànics que poden tenir un paper nociu per als sistemes biològics; els anomenats *elements tòxics*. És per això que cal conèixer els mecanismes que generen la seva toxicitat per tal de desenvolupar antídots. Tot i així, la identificació d'aquests elements és complicada ja que inclús els elements essencials, en concentracions per sobre del nivell òptim, poden arribar a ser tòxics o inclús letals. Dins dels elements tòxics es poden trobar elements com: As, Be, metalls pesants com el Cd, Hg, Pb, Bi o el Tl o els elements radioactius com el U.

La utilització de ions metàl·lics com a pràctica mèdica ha estat un mètode estès al llarg de la història. Cultures antigues com la xinesa, la egípcia, els grecs, els romans i els Indis ja utilitzaven alguns d'aquests elements en diverses cures. Se sap que metalls com l'or, la plata, el coure o el ferro eren utilitzats pels sanadors en algunes malalties determinades. Tot i així, la utilització d'aquests elements sovint tenien una naturalesa mística o màgica encara que en alguns casos com el ferro, que s'utilitzava en el tractament de l'anèmia ja a principis del segle IX DC, avui en dia segueixen sent vigents. A mesura que la medicina es va anar imposant al misticisme, es va anar focalitzant en teràpies més racionals. Això ens porta a una altra branca important de la bioinorgànica la qual, en les últimes dècades, ha

experimentat grans avenços. Aquesta s'encarrega de l'estudi dels compostos inorgànics com a agents terapèutics en malalties d'impacte social o com agents de diagnòstic clínic o diagnòstic per la imatge. Dins dels *elements amb interès farmacològic* es poden destacar el Li (antidepressiu), Ba (agent de contrast en la imatge per raig X del sistema digestiu), Au (antiartrític), Ru (antimetastàtics), Pt (antitumorals, sent el més famós el cisplatí $\text{cis-[PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$) així com el ^{67}Ga , $^{99\text{m}}\text{Tc}$ o ^{186}Re utilitzats com agents de radiodiagnòstic o radioteràpia.

Aquest treball es centra en l'estudi de compostos de coordinació que mimetitzen el centre actiu dels metal·loenzims presents en els éssers vius. L'objectiu és estudiar el seu mecanisme i determinar com els diferents lligands, que emulen l'embolcall proteic de l'enzim natural, poden afectar en la activitat catalítica del compost.

1·1) Espècies reactives d'oxigen, estrès oxidatiu i antioxidants

Els organismes aerobis, com a subproducte del metabolisme, produeixen espècies reduïdes d'oxigen (ROS) de manera incompleta com: el radical superòxid ($\text{O}^{\bullet-}$), el peròxid d'hidrogen (H_2O_2) i el radical hidroxil ($\text{OH}^{\bullet}$), entre d'altres. Aquestes espècies es generen en el mitocondri de les cèl·lules durant el procés de transformació del O_2 a energia metabòlica. La producció d'espècies reactives d'oxigen comença amb la reacció redox d'una molècula O_2 al captar un o dos electrons de la cadena de transport electrònic per formar el radical superòxid ($\text{O}_2^{\bullet-}$) o el peròxid d'hidrogen (H_2O_2), respectivament. De la mateixa manera el H_2O_2 pot reaccionar amb metalls de transició, que es troben en forma reduïda a l'interior de la cèl·lula, on mitjançant la reacció de Fenton³ es transforma en el radical hidroxil ($\text{OH}^{\bullet}$).

Malgrat que les ROS tenen un paper essencial en l'organisme, ja que formen part del procés de producció d'energia (cadena de transport electrònic) i són utilitzades pel sistema immunològic en processos d'apoptosi o de senyalització⁴, concentracions elevades d'aquestes espècies poden ser citotòxiques i produir efectes nocius. Això és degut a que al ser més reactives que l'oxigen poden ocasionar danys oxidatius malmetent teixits i biomolècules. El radical superòxid ($\text{O}_2^{\bullet-}$), al ser una molècula carregada no és capaç de travessar la membrana cel·lular. En canvi, el peròxid d'hidrogen (H_2O_2), al ser una molècula neutra, sí que pot travessar-la provocant que altres cèl·lules o teixits siguin sensibles al les concentracions de H_2O_2 extracel·lular. A més, altes concentracions de H_2O_2 afavoreix la generació del radical hidroxil ($\text{OH}^{\bullet}$) que, al ser molt oxidant, és particularment inestable i reacciona ràpidament de manera no selectiva amb la majoria de biomolècules incloent el

ADN i ARN. Per tant, una sobreproducció de ROS en els sistemes biològics pot generar *estrès oxidatiu*. Aquest es pot definir com un desequilibri entre la producció de ROS i la capacitat dels sistemes biològics per destruir-les.

Tot i així, el cos té certs mecanismes de defensa per controlar la homeòstasi de les ROS. En la majoria dels casos aquests són metal·loenzims antioxidants que es troben en major o menor abundància depenent del tipus de cèl·lules. Una cèl·lula muscular, la qual necessita més energia, tindrà una major abundància d'enzims antioxidants que una cèl·lula hepàtica que requereix menys energia per funcionar. El sistema nerviós central (SNC) és particularment vulnerable a l'estrès oxidatiu degut a la utilització d'elevades concentracions de O_2 , a la poca presència d'enzims antioxidants i a l'alt contingut en biomolècules susceptibles a la oxidació. A més, és una zona rica en metalls de transició, que mitjançant reaccions redox, poden generar ROS. És per això, que l'estrès oxidatiu sol ser un punt en comú en les malalties degeneratives com l'Alzheimer, el Parkinson, l'esclerosi lateral amiotròfica, l'esclerosi múltiple o el càncer, entre d'altres⁵⁻⁸ on el dany a les neurones pot provocar un augment dels processos oxidatius i un descens en les defenses antioxidants. A més, també sembla estar associat a processos d'envelliment. Tot això ha provocat que, en les últimes dècades, s'hagin realitzat nombrosos estudis per tal d'utilitzar agents antioxidants com a teràpia pels desordres associats a l'estrès oxidatiu i més en concret a les ROS.

Malgrat la toxicitat de les ROS, com s'ha comentat anteriorment, els organismes disposen d'una sèrie de metal·loenzims antioxidants encarregats de descompondre les ROS en subproductes, generalment, innocus per l'organisme. A mode de resum a la Figura 1.1 s'ha esquematitzat el procés de la generació de ROS a partir del $O_2^{\cdot-}$ generat com a subproducte de la cadena de transport electrònic i els enzims antioxidants encarregats de la descomposició d'aquestes espècies.

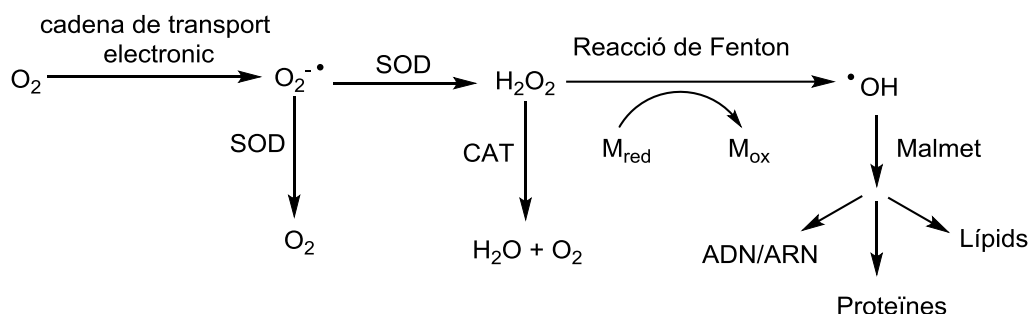


Figura 1.1. Esquema de la formació d'espècies reactives d'oxigen i de la seva desproporció mitjançant diferents metal·loenzims. SOD = superòxid dismutasa, CAT = catalasa.

En el citosol de pràcticament totes les cèl·lules eucariotes s'hi troben antioxidants com: la superòxid dismutasa (SOD), les catalases (CAT) o peroxidases. La SOD es pot trobar tant en el citosol (CuZn-SOD) com en els mitocondris (Mn-SOD) i és responsable de la desproporció del radical superòxid ($O_2^{\cdot-}$) en O_2 i H_2O_2 . Els enzims antioxidants encarregats de descompondre el H_2O_2 en O_2 i H_2O són les catalases (CAT) que estan presents en les cèl·lules de tots els teixits.

Justament, aquest treball es centra en l'estudi de les catalases, més concretament les catalases de Mn. Mitjançant la síntesi de compostos inorgànics de baix pes molecular, que mimetitzen el centre actiu del metal·loenzim, es vol veure quins factors poden influir en la reacció catalítica. D'altra banda, si s'aconseguissin sistemes suficientment eficients, aquests, podrien ser un model de compostos inorgànics amb propietats antioxidants que en el futur podrien ser utilitzats com agents terapèutics.

1.2) Manganès i les catalases de Manganès⁹

El manganès és un element relativament abundant en la escorça terrestre (0,085 %) i es troba, principalment, en forma d'òxids, hidròxids, carbonats i silicats¹⁰. Una de les seves principals característiques es que pot adoptar una ampla varietat d'estats d'oxidació tot i que els més habituals van des de II fins al VII. Tot i així, en els sistemes biològics els estats d'oxidació més comuns són el II, III i IV; ja que els estats d'oxidació superiors són massa oxidants per ser compatibles amb els processos biològics. Quan el manganès adopta estats d'oxidació baixos aquest és comporta com un àcid de Lewis fort, per tant, se sol coordinar a àtoms que actuïn com a bases de Lewis fortes com l'oxigen tot i que també es troba coordinat a àtoms de nitrogen o sofre que són bases de Lewis més febles. Depenent de l'estat d'oxidació el manganès pot actuar com a oxidant o com a reductor i adquirir diverses geometries, sent la més comuna l'octaèdrica. Per tant, el manganès té les característiques necessàries per formar part del centre actiu de les metal·loproteïnes, tant en forma monomèrica com formant sistemes polinuclears, ja que es pot coordinar fàcilment amb la majoria d'aminoàcids que formen l'embolcall proteic i pot dur a terme reaccions redox essencials pels sistemes biològics.

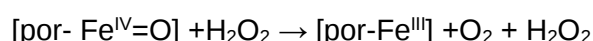
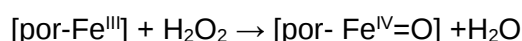
Es coneixen varis metal·loenzims que contenen manganès. Tot i així, la funció de l'ió metàl·lic pot tenir un paper enzimàtic o merament estructural com es mostra a la Taula 1.1¹¹.

Taula 1.1. Proteïnes de manganès més rellevants i la seva funció en els sistemes biològics¹¹.

Proteïnes de Manganès	Funció biològica
Concavalina A	Unió de sacàrids
Piruvat carboxilasa	Carboxilació del piruvat a oxalacetat
Arginasa	Hidròlisi de l'arginina a ornitina i urea
Glutamat sintetasa	Síntesi de glutamina
Mn-catalasa	Desproporció del H ₂ O ₂ a H ₂ O i H ₂ O
Mn-superòxid dismutasa	Desproporció del O ₂ ^{•-} a O ₂ i H ₂ O ₂
Fotosistema II	Oxidació de l'aigua

En aquest treball ens centrarem en les catalases, que com es mostra a la Figura 1.1, són uns enzims antioxidants encarregats de la desproporció del H₂O₂ en O₂ i H₂O segons la reacció: $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$.

La majoria de les catalases conegudes presenten en el centre actiu un ió ferro amb un grup *hemo* prostètic. Els enzims amb grup *hemo* són ben coneguts des de que el 1937 es va poder determinar l'estructura cristal·lina¹². El mecanisme probablement involucra l'oxidació del grup Fe^{III}-*hemo* a Fe^{IV}=O per l'acció d'una molècula de H₂O₂. Aquest espècie torna a reaccionar amb una segona molècula de H₂O₂ formant O₂ i regenerant la forma inicial de l'enzim.



Les catalases amb grup *hemo* es caracteritzen per ser sensibles a baixes concentracions del grup azida (N₃⁻) o cianur (CN⁻). Aquests anions es coordinen ràpidament al centre actiu de l'enzim inhibint la seva activitat. No obstant, a principis del 1960 es va descobrir que certes catalases procedents de bactèries no eren sensibles a aquests anions¹³⁻¹⁵ i per tant es va suposar que no presentaven el grup *hemo*. Tot i així, no va ser fins al 1983 quan aquestes *altres catalases* es van poder aïllar i purificar a partir d'una bactèria anomenada *Lactobacillus plantarum*¹⁶. Aquest descobriment va portar a que, pocs anys després, s'aïllessin i purifiquessin altres catalases sense el grup *hemo* a partir d'altres bactèries com el *Thermoleophilum album*¹⁷ o el *Thermus thermophilus*¹⁸. Els enzims provinents del *Lactobacillus plantarum* (LPC) i del *Thermus thermophilus* (TTC), han estat els més estudiats i s'ha pogut obtenir l'estructura cristal·lina per difracció de raig X^{19,20} (Figura 1.2).

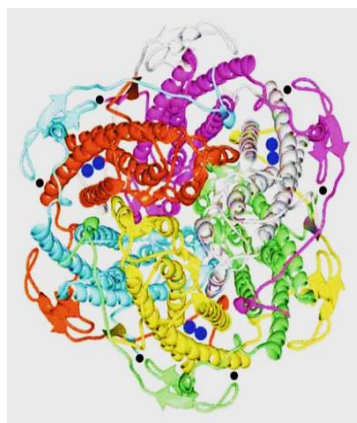


Figura 1-2. Estructura del *Lactobacillus plantarum* (LPC)¹⁹.

Malgrat que les estructures cristal·lines dels dos enzims presenten certes diferències ambdós presenten sis subunitats equivalents (homohexàmers) on cada una d'elles conté dos ions Mn, que poden ser Mn^{II}-Mn^{II} o Mn^{III}-Mn^{III} segons es trobi en la forma oxidada o reduïda, ubicats en la part central de cada subunitat. Malgrat que els estats d'oxidació que participen en el centre catalític de les catalases són els esmentats anteriorment, el centre actiu també pot presentar altres estats d'oxidació com: Mn^{II}-Mn^{III}, Mn^{III}-Mn^{IV}.

Mitjançant l'estructura cristal·lina s'ha determinat que el manganès està coordinat a dues histidines, dos glutamats terminals i un glutamat pont amb mode de coordinació $\mu_{1,3}$. A més hi ha de dos oxígens pont entre els centres metàl·lics (un oxo i un hidroxio en la forma oxidada (Mn^{III}-Mn^{III}) i un hidroxio i un aquo en la forma reduïda) i un molècula d'aigua sobre un dels manganesos (Figura 1-3). Així doncs, els dos ions metàl·lics tenen un entorn octaèdric.

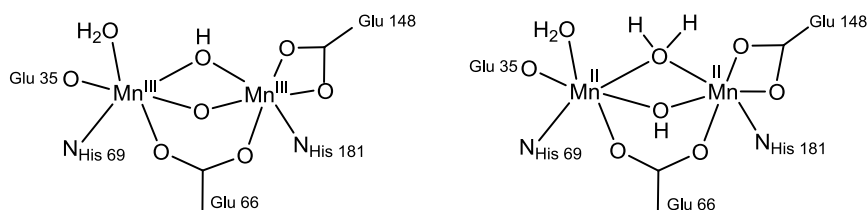


Figura 1-3. Esquema del centre actiu de les catalases de manganès. A l'esquerra es mostra la forma oxidada i a la dreta la reduïda.

A partir de la informació estructural i de dades espectroscòpiques (dicroisme circular, RPE i absorció atòmica) es va proposar un mecanisme per al cicle catalític (Figura 1-4) de desproporció del H₂O₂ per la catalasa del *Lactobacillus Plantarum*^{19,21}.

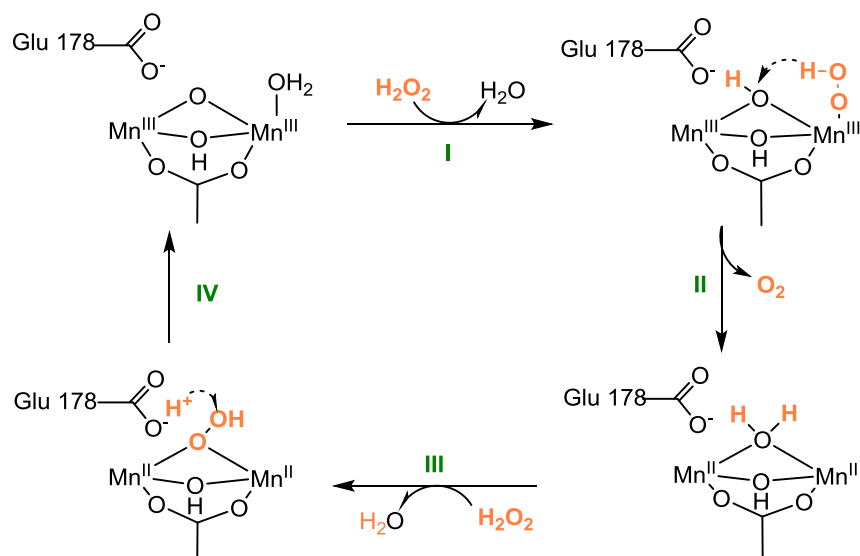


Figura 1-4. Mecanisme de reacció proposat per la desproporció del peròxid d'hidrogen per la Mn-catalasa^{19,21}.

El mecanisme proposat constaria de quatre etapes:

- I) Pròxim al centre actiu de l'enzim hi ha un residu glutamat en la forma oxidada, que forma part de l'embolcall proteic, que desprotona una molècula de H_2O_2 . Aquest protó és transferit al pont oxo i el HO_2^- resultant es coordina a un dels ions $Mn(III)$ provocant l'alliberament d'una molècula de H_2O .
- II) El protó restant del H_2O_2 coordinat al manganès es transfereix al pont hidroxil per formar un pont aquo. El peròxid cedeix dos electrons als ions $Mn(III)$ que es redueixen a $Mn(II)$ i es forma el doble enllaç $O-O$ alliberant-se la molècula d'oxigen.
- III) Una segona molècula de H_2O_2 , prèviament desprotonada per un residu glutamat, es coordina com a lligand pont entre els dos manganesos(II) alliberant la molècula d'aigua que estava formant el pont.
- IV) El residu glutamat retorna el protó al pont $O-O-H$. Els ions $Mn(II)$ s'oxiden a $Mn(III)$ aportant dos electrons al grup peròxid. Amb aquests dos electrons es trenca l'enllaç $O-O$ al mateix temps que el residu glutamat aporta el protó per poder formar la molècula d'aigua. Un dels oxígens del grup peròxid regenera el pont oxo i l'altra forma la molècula d'aigua.

Avui en dia se segueixen fent estudis per tal d'obtenir més informació sobre les diferents catalases de manganès, tant des de un punt de vista mecànic com estructural i funcional^{21,22}.

1·3) Compostos mimètics i inserció en sòlids porosos

En els últims anys també hi ha hagut un especial interès en l'estudi i la síntesi de compostos inorgànics de baix pes molecular mimètics del centre actiu de les Mn-CAT. L'any 2012, Signorella i Hureau⁴ van recopilar un gran nombre de compostos models de manganès, majoritàriament sistemes dinuclears, per tal de proporcionar informació valuosa sobre el mecanisme de reacció i com els diferents lligands afecten a la desproporció del H₂O₂. Més recentment, els compostos mimètics mononuclears han agafat rellevància. Aquests presenten un únic ió manganès(III) i poden estar coordinats a diferents lligands com a un anell porfirínic^{23,24}, a bases de Schiff²⁵ o a lligands tipus salen²⁶, entre d'altres²⁷. Malgrat els bons resultats obtinguts en alguns de aquests compostos, tant dinuclears com mononuclears, s'ha de seguir investigant per tal de trobar compostos mimètics que siguin estables i que presentin una bona activitat catalítica en condicions fisiològiques per ser utilitzats com agents terapèutics. En els últims anys, en el grup de Models en Bioinorgànica s'ha estat treballant en la síntesi de compostos model de tipus dinuclear, específicament de la forma oxidada. Per això, es sintetitzen compostos de fórmula general $[\{MnL(NN)\}_2(\mu-O)(\mu_{-1,3}-RCOO)_2]X_2$ amb diferents tipus de lligands carboxilat pont: derivats de l'acetat^{28,29} i del benzoat³⁰⁻³². El treball que aquí es presenta continua en aquesta línia amb lligands pont derivats dels benzoats.

La inserció d'aquests compostos en materials porosos sembla ser una bona estratègia ja que presenta una sèrie d'avantatges interessants. Per una banda aquest tipus de suports aguanten les condicions fisiològiques i poden ser transportats a través del corrent sanguini sense mostrar una alta toxicitat. A més, tant a la superfície exterior com l'interior del porus, es poden funcionalitzar^{33,34}. Això ens permet introduir funcions tant per ajudar en la activitat catalítica com per fer-lo més selectiu a una determinada diana.

Finalment, els suports mesoestructurats ens permeten emular l'embolcall proteic de l'enzim natural (Figura 1·5). Per això, alguns dels compostos dinuclears de Mn(III) sintetitzats en aquest treball s'han inserit en aquest tipus de suport i posteriorment s'ha estudiat la seva activitat catalasa.

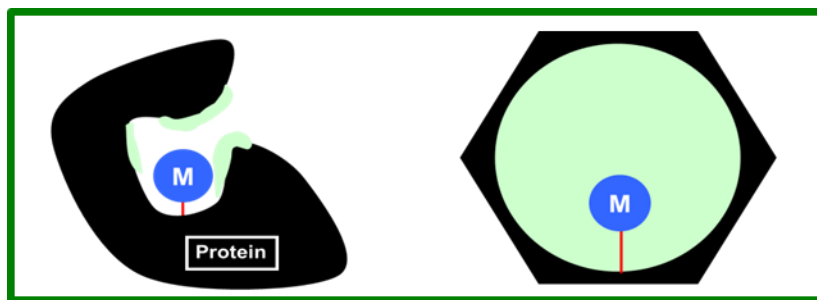


Figura 1·5. Esquema d'un metal·loenzim (esquerra) i de un suport on s'ha introduït un ió metàl·lic que emula el centre actiu de l'enzim (dreta)³⁵.

En l'últim capítol d'aquest treball es farà una introducció més exhaustiva sobre la síntesi la funcionalització i l'estructura dels materials mesoporosos.

2) Magnetisme molecular^{36,37}

2·1) Propietats magnètiques de la matèria

L'origen dels efectes magnètics en un compost o molècula és, principalment, degut al moviments dels seus electrons. Així doncs quan s'introdueix una mostra en el sí d'un camp magnètic extern (H), aquest crea una magnetització (M) a l'interior de la mostra. Per tant, la magnetització es podria definir com el que passa a l'interior de la mostra quan se l'hi aplica un camp extern. La suma del camp extern aplicat més la magnetització creada en el compost s'anomena inducció magnètica (B) i es defineix segons la següent equació:

$$B = H + 4\pi M$$

Tot i així, en magnetoquímica se sol treballar amb un altre concepte que és la susceptibilitat magnètica (χ). Aquesta es defineix com:

$$\chi = \frac{\delta M}{\delta H}$$

Si es considera que es treballa amb camps no molt grans i temperatures no molt petites es pot considerar que:

$$\chi = \frac{M}{H}$$

Malgrat hi ha diferents tipus de susceptibilitat, la susceptibilitat molar (χ_M) és la més utilitzada actualment en magnetisme molecular i s'expressa en $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$.

Quan s'introdueix un compost en un magnetòmetre el que es mesura és la susceptibilitat total.

$$\chi_M(\text{mesurada}) = \chi_M(\text{paramagnètica}) - \chi_M(\text{diamagnètica})$$

Si $\chi_M(\text{diamagnètica})$ és la dominant llavors la mostra és diamagnètica i es repel·leix amb el camp magnètic. Mentre que si $\chi_M(\text{paramagnètica})$ és la dominant el compost serà paramagnètic i serà atret pel camp extern.

Tot i així quan s'introdueix un compost paramagnètics en el sí d'un camp extern s'originen dos fenòmens contraris. Per una banda els electrons desaparellats de la capa de valència generen paramagnetisme mentre que els electrons aparellats de les capes més internes generen diamagnetisme. Degut a que el paramagnetisme és dos o tres ordres de magnitud superior aquest acostuma a emascarar el diamagnetisme tot i que el segon s'ha de tenir en compte a l'hora de fer els càlculs de magnetisme molecular.

Tot i que els magnetòmetres mesuren la susceptibilitat total, les dades es donen mitjançant la susceptibilitat paramagnètica.

$$\chi_M(\text{paramagnètica}) = \chi_M(\text{mesurada}) + \chi_M(\text{diamagnètica})$$

La correcció diamagnètica dels diferents elements i grups es troben tabulades (constants de Pascal) tot i que si el compost té un pes molecular baix es pot aproximar a $0,5 P_m \cdot 10^{-6}$ on P_m és el pes molecular del compost.

2.2) Equacions fonamentals del magnetisme molecular

Magnetització: fórmula de Brillouin i llei de Curie

Quan una mostra és pertorbada per un camp magnètic exterior, la seva magnetització està relacionada amb la seva energia interna a través de l'equació:

$$M = - \frac{\delta E}{\delta H}$$

Aquesta equació pot ser fàcilment transformada a un punt de vista més de la mecànica quàntica si per cada estat energètic E_n ($n = 1, 2, 3, \dots$) de la molècula d'una mostra es pot definir una magnetització microscòpica denominada moment magnètic (μ_n).

$$\mu_n = - \frac{\delta E_n}{\delta H}$$

La magnetització molar macroscòpica s'obté de sumar totes les contribucions microscòpiques segons la funció de distribució de Boltzmann, probabilitat de població present en un estat energètic en funció de la temperatura. Així l'equació de la magnetització es transforma en:

$$M = \frac{N \sum_n \left(\frac{\delta E_n}{\delta H} \right) \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)}$$

on $k = 0,695 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (constant de Boltzmann)

Si es considera un terme energètic amb un valor de spin S determinat sense component orbital associada (termes A i E) s'arriba a l'anomenada fórmula de Brillouin on:

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

On g és la constant de Lande o factor giromagnètic i B_s es defineix com:

$$B_s(\eta) = \frac{2S+1}{2S} \coth \frac{2S+1}{2} \eta - \frac{1}{2S} \coth \frac{\eta}{2} \quad \text{i} \quad \eta = g\mu_B H / kT$$

Tot i així la fórmula de Brillouin té certs límits depenent dels valors dels valors de η .

A camps alts i/o temperatures baixes ($g\beta H \gg kT$) la magnetització molar tendeix a un valor constant, $Ng\beta S$, que depèn únicament del valor de S (spin de l'estat). En aquest cas s'origina l'anomenada magnetització de saturació que es pot representar com l'efecte del camp magnètic a l'orientar tots els spins paral·lels al camp. Així doncs al representar $M/N\mu_B$ respecte el H considerant camps alts, temperatures baixes i $g = 2$ (valor de l'electró lliure), la magnetització a saturació dóna informació sobre el nombre d'electrons desaparellats del compost. A mesura que disminueix el camp, disminueix la força externa que obliga a orientar-se els electrons. Quan $H = 0$ els electrons es col·locaran a l'atzar i la suma vectorial d'aquests tendirà a zero.

Per altra banda, a camps baixos i/o temperatures altes ($g\beta H \ll kT$) la magnetització varia linealment amb la temperatura i segueix la **lleï de Curie** on $\chi = C/T$. (Recordem que la magnetització es pot convertir en susceptibilitat magnètica mitjançant l'equació $\chi = M/H$). La millor manera per determinar experimentalment si un compost segueix aquesta llei es representant $\chi_M T$ respecte la T . Si s'obté una recta de pendent zero i per tant $\chi_M T$ no depèn de la temperatura, aquesta mostra segueix la lleï de Curie.

Susceptibilitat molar: equació de van Vleck

Utilitzar la magnetització molar requereix saber l'energia de cada estat (E_n) que sovint és complicada de calcular. Per això van Vleck (1932) va proposar una sèrie de simplificacions de l'equació de la magnetització basant-se en el mètode pertorbacional³⁸. Això li permetia utilitzar l'equació de la susceptibilitat molar ($\chi_M T$) en funció de la temperatura suposant que es treballa en la zona lineal de la magnetització respecte el camp magnètic exterior. Si es considera que treballem amb camps externs (H) no molt grans i temperatures no molt petites ($H/kT \ll 1$) llavors s'arriba a la següent expressió matemàtica de la susceptibilitat magnètica:

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

Per sistemes mononuclears o polinuclears formats per ions sense contribució orbital (termes A i E) l'expressió es pot simplificar obtenint:

$$\chi_M = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3kT} \frac{\sum_s S(S+1)(2S+1) \exp\left(\frac{-E_S^{(0)}}{kT}\right)}{\sum_s (2S+1) \exp\left(\frac{-E_S^{(0)}}{kT}\right)}$$

A partir d'aquesta expressió es dedueix que $\chi_M = C/T$ (Llei de Curie) on el producte $\chi_M T = 0,125 \cdot g^2 \cdot S(S+1)$ ($(N\mu_B^2/3k) = 0,125$). A la Taula 1·2 es mostren els valors de $\chi_M T$ en funció dels electrons desaparellats (n).

A partir d'aquesta expressió general formulada per van Vleck i tenint en compte el càlcul de les energies $E_s^{(0)}$ de tots els estats existents, es podran deduir les expressions utilitzades a l'hora d'ajustar les gràfiques χ_M i $\chi_M T$ respecte la temperatura.

Taula 1·2. Valors de $\chi_M T$ per n electrons desaparellats i considerant $g = 2,00$.

n	$\chi_M T / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$	n	$\chi_M T / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$
1	0,37	6	6,00

2	1,00	7	7,87
3	1,87	8	10,00
4	3,00	9	12,37
5	4,38	10	15,00

Factors que modifiquen les teories anteriors: llei de Curie-Weiss, desdoblament a camp nul

Hi ha casos en que els compostos no segueixen la llei de Curie ja que poden presentar desviacions a baixes temperatures degut a diversos factors com: interaccions intermoleculars, acoblament spin-òrbita o desdoblament a camp nul. En aquests casos es pot aplicar la llei empírica de **Curie-Weiss** on:

$$\chi_M = C/(T-\theta) \quad \text{on} \quad \theta = \frac{zJS(S+1)}{3k} \quad \text{que és la constant de Weiss.}$$

Els compostos amb més d'un electró desaparellat ($S > 1/2$) poden presentar distorsions degut a l'efecte Jahn-Teller (pèrdua de la degeneració electrònica i dels orbitals per tal de disminuir l'energia del complex). Aquestes distorsions poden produir un acoblament *spin-orbita* amb els estats excitats provocant un desdoblament dels estats M_s malgrat no haver aplicat un camp magnètic extern. Aquest fenomen s'anomena desdoblament a camp nul (ZFS, *zero-field splitting*) i es descriu com:

$$H = S \cdot D \cdot S = D \left[S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] + E(S_x^2 - S_y^2)$$

sent D el paràmetre de distorsió axial i E el paràmetre de distorsió ròmbica.

Per una major comprensió de com afecte el paràmetre de distorsió axial (D) als estats M_s , a la Figura 1-6 es mostra aquest efecte pels estats de spin $S = 2$ i $S = 5/2$ que són els corresponents a ions Mn(III) i Mn(II) de spin alt, respectivament.

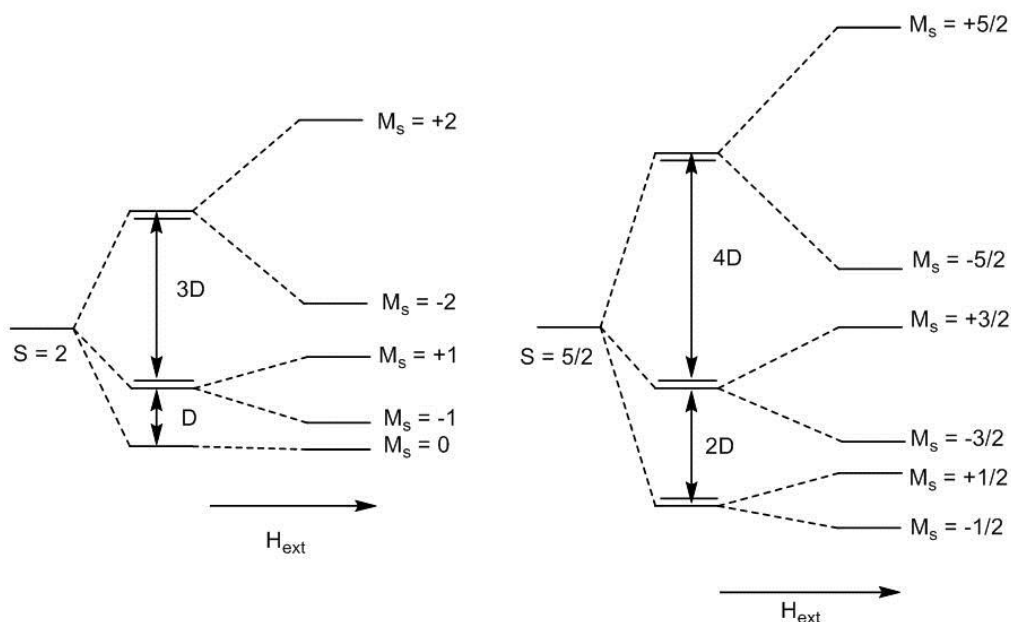


Figura 1-6. Esquema del desdoblament a camp nul ($H_{ext} = 0$) i efecte Zeeman ($H_{ext} \neq 0$) pels estats de spin $S = 2$ i $S = 5/2$ amb distorsió axial ($D \neq 0$ i $E = 0$).

El fet que els ions Mn(III) tinguin una configuració electrònica d^4 afavoreix que es doni una major distorsió de l'entorn octaèdric degut a l'efecte Jahn-Teller i per tant es poden obtenir valors de distorsió axial (D) relativament alts. En canvi els compostos amb ions Mn(II) (d^5) presenten un octaèdre molt més regular amb la qual cosa no se sol donar anisotropia o és molt petita.

2.3) Magnetisme en compostos polinuclears: acoblament magnètic

L'estudi del comportament magnètic en compostos polinuclears de metalls de transició és un dels camps relacionats amb el magnetisme molecular que ha experimentat un major desenvolupament en les últimes dècades. S'han aconseguit grans avenços tant en la modelització com en la comprensió de molts processos bioinorgànics com en el món dels imants moleculars, entre d'altres.

El comportament magnètic d'una mostra o compost polinuclear dependrà del tipus d'interacció magnètica que es doni entre els centres paramagnètics.

Aquesta interacció es pot donar directament entre dos ions metàl·lics formant un enllaç metall-metall (interacció M-M) i obtenint així un compost diamagnètic o mitjançant una interacció de súper-intercanvi propiciada pel solapament dels orbitals frontera d'un lligand pont diamagnètic amb els orbitals d dels dos ions metàl·lics paramagnètics (interacció M-L-M). En el primer cas, a l'obtenir-se un compost diamagnètic no té propietats magnètiques interessants. En canvi, quan la interacció es dona per un súper-intercanvi s'obtenen tres orbitals moleculars on els dos de major energia són els que tenen una major contribució dels orbitals d dels metalls i per tant, condicionen el tipus d'interacció magnètica podent-se donar dos comportaments diferents.

Si l'energia que separa aquests dos orbitals moleculars és gran, llavors, els dos electrons tendeixen a aparellar-se en l'orbital de mínima energia i l'estat fonamental és un singlet de spin ($S_T = 0$). En canvi si l'energia que separa aquests dos orbitals moleculars és petita, els electrons es col·loquen desaparellats en orbitals moleculars diferents i l'estat fonamental és un triplet de spin ($S_T = 1$). Quan l'estat fonamental és el $S_T = 0$ es diu que el sistema presenta una **interacció antiferromagnètica**, mentre que si l'estat fonamental és el $S_T = 1$ és **ferromagnètica**.

La diferència d'energia entre l'estat fonamental i l'excitat depèn de la magnitud de la interacció magnètica i correspon a la constant d'**acoblament magnètic** (J) que es dona en unitats de cm^{-1} . El conveni que s'utilitzarà en aquest treball (que és el més habitual) és que si $J < 0$ la interacció és antiferromagnètica mentre que si $J > 0$ és ferromagnètica (Figura 1.7).

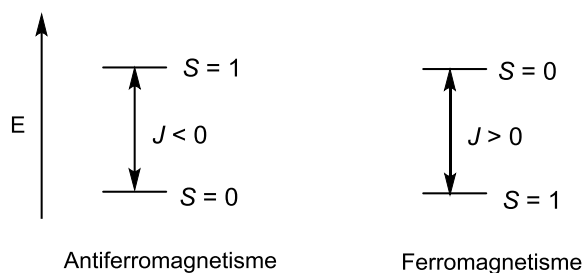


Figura 1.7. Acoblament antiferromagnètic (esquerra) i ferromagnètic (dreta) en un sistema de dos centres metàl·lics amb un electró desaparellat per a cada metall.

L'Hamiltonià que descriu fenomenològicament la interacció entre els spins es denomina Hamiltonià de Heisenberg-Van Vleck-Dirac i permet calcular l'energia d'interacció entre dos o més ions en funció del paràmetre d'acoblament J .

$$H = - J_{ij} S_i \cdot S_j \text{ on } S \text{ són els spins de dos ions acoblats}$$

Malgrat que a la literatura es poden trobar diferents versions d'aquest Hamiltonià ($-J_{ij} S_i \cdot S_j$, $-2J_{ij} S_i \cdot S_j$ o $+J_{ij} S_i \cdot S_j$), en aquest treball **sempre** s'utilitzarà l'Hamiltonià descrit anteriorment ($H = -J_{ij} S_i \cdot S_j$), el qual implica que $J < 0$ quan la interacció és antiferromagnètica i $J > 0$ per la interacció ferromagnètica.

2.4) Ajust de les dades experimentals

Tots els compostos que es presenten en aquest treball s'han estudiat magnèticament. Els tres tipus de compostos de coordinació que es presenten són: sistemes estesos de Mn(II), sistemes hexanuclears de valència mixta Mn(II)-Mn(III) i compostos dinuclears de Mn(III).

Per tal de fer l'ajust de les dades experimentals de χ_M i $\chi_M T$ s'han utilitzat dos programes diferents. Pels carboxilats de manganès(II) s'ha utilitzat el programa origin ja que permet resoldre sistemes estesos introduint expressions analítiques derivades de l'equació de van Vleck³⁸.

Pels compostos dinuclears de Mn(III) i els compostos hexanuclears de valència mixta (II-III) s'ha utilitzat el programa PHI³⁹. Tot i que aquest programa utilitza el Hamiltonià $H = -2J_{ij} S_i \cdot S_j$, totes les dades d'acoblament magnètic en aquest treball es refereixen al Hamiltonià $H = -J_{ij} S_i \cdot S_j$.

PHI és un paquet informàtic dissenyat per N. F. Chilton per al càlcul i la interpretació de les propietats magnètiques dels compostos paramagnètics. Encara que l'ús de hamiltonians fenomenològiques no és en absolut un concepte nou, el programa va ser concebut com una 'actualització' dels mètodes més antics a l'hora que afegeix noves funcionalitats, nous enfocaments i accés a un major poder de càlcul.

El programa va ser dissenyat, principalment, per al tractament dels sistemes que contenen ions orbitalment degenerats i fortament anisotròpics, a través de la inclusió del terme d'acoblament spin-òrbita (SO) i efectes del camp cristal·lí (CF). Per tant, PHI va ser creat amb la inclusió explícita del moment angular orbital. Tot i estar dissenyat per fer càlculs anisotròpics, PHI també està optimitzat per als càlculs que impliquen sistemes magnèticament isòtrops o de només un spin.

Una altra característica important del disseny era utilitzar el terme de Zeeman en el hamiltonià. Això també facilita el càlcul de propietats dependents de camp com ara ressonància paramagnètica electrònica (EPR) i espectres Zeeman.

Aquest programa permet introduir dos paràmetres importants a l'hora d'ajustar les dades experimentals, principalment pels compostos dinuclears de Mn(III):

- Paràmetres del desdoblament a camp nul necessaris degut a la distorsió de l'octàedre per l'efecte Jahn-Teller dels ions Mn(III). L'anisotropia axial (D_{Mn}) és important en els compostos allargats i l'anisotropia ròmbica (E_{Mn}) és més influent quan la distorsió és ròmbica i on $|E_{Mn}| < |D_{Mn}|/3$.
- Angle d'Euler (β) que correspon a l'angle entre els dos eixos de distorsió Jahn-Teller. Els millors ajustos es solen trobar utilitzant un angle de 90° .

Quan ha sigut necessari, el programa també permet incorporar el terme d'interaccions intermoleculars (zJ').

Criteris d'ajust

Per tal de valorar la bona adequació dels ajustos realitzats a partir de les dades experimentals s'ha utilitzat el criteri de mínims quadrats on:

$$R = \frac{\sum[(\text{Experimental}) - (\text{calculat})]^2}{\sum[(\text{Experimental})]^2}$$

3) Objectius i presentació de la memòria

L'objectiu principal d'aquest treball és la síntesi de compostos dinuclears de Mn(III) de fórmula general $[\{\text{Mn}(\text{L})(\text{NN})\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-n-RC}_6\text{H}_4\text{COO})_2]\text{X}_2$ on NN = 2,2'-bipiridina (bpy) o 1,10-fenantrolina (phen) i X = ClO_4^- o NO_3^- , els quals mimetitzen el centre actiu de les catalases de manganès en la seva forma oxidada.

El treball s'ha dividit en dues parts ben diferenciades malgrat que relacionades l'una amb l'altra.

La primera part s'ha realitzat en el grup de Models en Bioinorgànica del Departament de Química Inorgànica de la Universitat de Barcelona on s'han sintetitzat els compostos de coordinació. Per la síntesi d'aquests compostos dinuclears de Mn(III) s'han utilitzat dos lligands carboxilat pont amb diferents característiques estructurals i electròniques per poder avaluar el seu efecte, tant en la activitat catalasa com en les propietats magnètiques. Els carboxilats ($\text{n-RC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$) escollits són el bromobenzoat ($\text{n-Br C}_6\text{H}_4\text{COO}^-$) i el

metilobenzoat ($n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$) on $n = 2, 3$ o 4 . Tot i que l'objectiu central són els compostos dinuclears de Mn(III), també es presenta una sèrie de carboxilats de manganès, que hem considerat interessants des del punt de vista estructural i magnètic, (carboxilats de Mn(II)) o per la forma en que s'han obtingut (carboxilats de valència mixta II-III).

La primera part està dividida en:

Capítol 2: Síntesi i caracterització

Es comença aquest capítol amb la síntesi i caracterització estructural dels carboxilats de Mn(II). A continuació es presenten els carboxilats de manganès de valència mixta Mn(II)-Mn(III), que són compostos hexanuclears i es van obtenir d'una manera bastant atzarosa.

A continuació es descriurà el procés de síntesi dels compostos dinuclears de Mn(III), les dificultats que hi ha hagut en aquesta i els productes obtinguts. Per altra banda es farà la descripció de les estructures obtingudes.

Capítol 3: Magnetisme

En aquest capítol s'estudiarà el comportament magnètic de tots els compostos obtinguts seguint el mateix ordre que en el capítol anterior. És a dir, primer els sistemes estesos de Mn(II), per passar després als sistemes hexanuclears de valència mixta i finalment als compostos dinuclears de Mn(III). Per als compostos dinuclears de Mn(III) es faran correlacions magneto-estructurals per tal d'analitzar com els diferents carboxilats pont i l'estructura afecta en el caràcter magnètic d'aquests compostos.

Capítol 4: Activitat catalasa

En aquest apartat s'estudiarà l'activitat catalítica dels compostos dinuclears de Mn(III) en acetonitril. S'analitzarà com dels diferents lligands: bidentats (NN), contra-anions (X) i la posició (n) i els diferents grups R influeixen en la activitat catalasa. D'altra banda, també s'analitzarà la química en solució d'aquests compostos per tal d'intentar fer-nos una idea del mecanisme de reacció.

Capítol 5: Procediment experimental

Aquí es descriurà el procés experimental de síntesi de tots els compostos presents en el treball juntament amb les dades més rellevants de la seva caracterització (AE i bandes de IR). En aquesta part, també es descriu la metodologia seguida per fer l'estudi de l'activitat catalítica.

D'altra banda, en la segona part d'aquesta memòria s'exposarà la feina realitzada durant l'estada que vaig realitzar en el Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure de Lyon (ENS) sota la tutela de la Dra. Belén Albela. En aquesta part deixarem enrere la química de la coordinació per endinsar-nos en el món dels materials.

L'objectiu principal d'aquesta estada era la síntesi i la funcionalització d'un suport mesoestructurat amb una disposició hexagonal. L'interès en aquest tipus de suports és la inserció dels compostos dinuclears de Mn(III), sintetitzats anteriorment, i el posterior estudi de l'activitat catalítica dels nous materials híbrids (Mn(III) + suport) mimètics de la catalasa.

Aquesta segona part està escrita en anglès i està dividida en:

Capítol 6: Introducció

Aquí es farà una petita introducció sobre la història d'aquests materials i com han anat evolucionant al llarg del temps fins a l'època actual.

Capítol 7: Síntesi

En aquest apartat s'explicarà el procés general de síntesi dels materials mesoporosos, juntament amb una mica d'història de l'evolució d'aquesta, la funcionalització i la posterior inserció d'alguns dels compostos dinuclears de Mn(III) prèviament sintetitzats.

Capítol 8: Caracterització del suport

En aquest capítol es farà la caracterització del suport en cada un dels diferents passos efectuats fins a l'obtenció del material funcionalitzat (material final abans de la inserció del compost dinuclear de Mn(III)). Les principals tècniques utilitzades són: la difracció de Raig-X en pols, l'anàlisi termogravimètric, espectroscòpia IR i la isoterma de sorció de N₂.

Capítol 9: Caracterització dels materials híbrids

De la mateixa manera que s'ha fet en l'apartat anterior, aquí es realitzarà la caracterització del material després de la inserció del compost dinuclear de Mn(III). Les tècniques utilitzades són les mateixes de l'apartat anterior. A més, es farà una mica de discussió sobre el comportament magnètic dels nous materials híbrids.

Capítol 10: Activitat catalasa dels materials híbrids

En aquest capítol primerament es realitzarà l'estudi de l'activitat catalasa dels materials híbrids en acetonitril per tal de comparar-los amb els compostos dinuclears de Mn(III)

inicials. També es presentarà la caracterització dels materials híbrids després de fer-los reaccionar amb el H_2O_2 per veure si hi ha algun canvi estructural en el material.

D'altra banda, s'ha volgut provar l'activitat catalítica dels materials híbrids en medi aquós. Aquesta part ha estat un nou repte ja que en el nostre grup mai abans s'havien testat aquests compostos en un medi aquós degut a la poca solubilitat i/o estabilitat dels compostos dinuclears de Mn(III) en aquest medi. És per això que s'ha posat un especial interès en l'activitat catalítica en medi aquós; fent diferents experiments per testar l'estabilitat del suport en aigua i en la posterior caracterització del material híbrid després de fer-l'ho reaccionar amb el H_2O_2 . Finalment s'ha fet un estudi de la estabilitat i robustesa dels materials per tal de veure si es poden reciclar.

Capítol 11: Procediment experimental

Aquí es descriurà el procés experimental de tots els compostos presents en el treball juntament amb les dades més rellevants de la seva caracterització (massa residual, AE (anàlisis elementals), ICP (anàlisi de metalls)).

Conclusions

Es faran unes conclusions globals de tot el treball.

Annexos

En aquesta part es recullen les taules amb la informació estructural dels diferents compostos analitzats i un resum de les tècniques instrumentals emprades en aquest treball.

Bibliografia

- (1) Casas, J. S.; Moreno, V.; Sanchez, Á.; Sanchez, J. L.; Sordo, J. *Química bioinorgánica*; Ed. Síntesis, 2002.
- (2) Kraatz, H.-B.; Metzler-Nolte, N. *Concepts and Models in Bioinorganic Chemistry*; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2006.
- (3) Walling, C. *Acc. Chem. Res.* **1975**, 8 (4), 125–131.
- (4) Signorella, S.; Hureau, C. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256 (11-12), 1229–1245.
- (5) Sayre, L. M.; Perry, G.; Smith, M. a. *Chem. Res. Toxicol.* **2008**, 21 (1), 172–188.
- (6) Costa, V.; Moradas-Ferreira, P. *Mol. Aspects Med.* **2001**, 22 (4–5), 217–246.
- (7) Warner, D. S.; Sheng, H.; Batinić-Haberle, I. *J. Exp. Biol.* **2004**, 207 (Pt 18), 3221–3231.
- (8) Valko, M.; Leibfritz, D.; Moncol, J.; Cronin, M. T.; Mazur, M.; Telser, J. *Int. J. Biochem. Cell Biol.* **2007**, 39 (1), 44–84.
- (9) Pecoraro, V. L. *Manganese Redox Enzymes*; VCH Publishers, Inc.: Michigan, 1992.
- (10) Cotton, F. A.; Wilkinson, R. G. *Advanced Inorganic Chemistry*; Interscience Publishers: New York, 1972.
- (11) Siegel, A.; Siegel, H. *Metal ions in biological systems*; Marcel Dekker, Inc., 2000.
- (12) Sumner, J. B.; Dounce, A. L. *Science (80-.)*. **1937**, 85 (2206), 366–367.
- (13) Delwiche, E. A.; Heath, U. S. P. *Methods* **1960**, 416–418.
- (14) Jones, D.; Deibel, R. H.; Niven, C. F. **1984**, 88 (3), 602–610.
- (15) Of, C.; Lactobacillaceae, T. H. E. **1961**, 83, 936–938.
- (16) Kono, Y.; Fridovich, I. *J. Biol. Chem.* **1983**, 258 (10), 6015–6019.
- (17) Allgood, G. S.; Perry, J. J. *J. Bacteriol.* **1986**, 168 (2), 563–567.
- (18) Nauk., dokl. A. SSSR. **1986**, 286, 461–464.
- (19) Barynin, V. V.; Whittaker, M. M.; Antonyuk, S. V.; Lamzin, V. S.; Harrison, P. M.; Artymuk, P. J.; Whittaker, J. W. *Structure* **2001**, 9 (8), 725–738.
- (20) Antonyuk, S. V.; Melik-Adamyan, V. R.; Popov, A. N.; Lamzin, V. S.; Hempstead, P. D.; Harrison, P. M.; Artymuk, P. J.; Barynin, V. V. *Crystallogr. Reports* **2000**, 45 (1), 105–116.
- (21) Whittaker, M. M.; Barynin, V. V.; Antonyuk, S. V.; Whittaker, J. W. *Biochemistry* **1999**, 38 (28), 9126–9136.
- (22) Whittaker, J. W. *Arch. Biochem. Biophys.* **2012**, 525 (2), 111–120.
- (23) Kubota, R.; Asayama, S.; Kawakami, H. *Chem. Commun. (Camb)*. **2014**, 50 (100), 15909–15912.

- (24) Kubota, R.; Imamura, S.; Shimizu, T.; Asayama, S.; Kawakami, H. *ACS Med. Chem. Lett.* **2014**, 5, 639–643.
- (25) Kar, P.; Drew, M. G. B.; Ghosh, A. *Inorganica Chim. Acta* **2013**, 405, 349–355.
- (26) Noritake, Y.; Umezawa, N.; Kato, N.; Higuchi, T. **2012**.
- (27) Ledesma, G. N.; Eury, H.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Hureau, C.; Signorella, S. R. *J. Inorg. Biochem.* **2015**, 146, 69–76.
- (28) Gómez, V.; Corbella, M.; Fernández, G.; Roubeau, O.; Teat, S. J.; Maestro, M. a. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 4 (14), 2359–2367.
- (29) Fernández, G.; Corbella, M.; Alfonso, M.; Stoeckli-Evans, H.; Castro, I. *Inorg. Chem.* **2004**, 43 (21), 6684–6698.
- (30) Fernández, G.; Corbella, M.; Aullón, G.; Maestro, M. a.; Mahía, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3 (9), 1285–1296.
- (31) Corbella, M.; Fernandez, G.; Gonzalez, P.; Maestro, M.; Font-Bardia, M.; Stoeckli-Evans, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2 (13), 2203–2212.
- (32) Gómez, V.; Corbella, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2 (19), 3147–3155.
- (33) Abry, S.; Lux, F.; Albela, B.; Artigas-Miquel, a.; Nicolas, S.; Jarry, B.; Perriat, P.; Lemercier, G.; Bonneviot, L. *Chem. Mater.* **2009**, 21 (12), 2349–2359.
- (34) Calmettes, S.; Albela, B.; Hamelin, O.; Ménage, S.; Miomandre, F.; Bonneviot, L. *New J. Chem.* **2008**, 32 (4), 727.
- (35) Abry, S.; Thibon, A.; Albela, B.; Delichère, P.; Banse, F.; Bonneviot, L. *New J. Chem.* **2009**, 33 (3), 484.
- (36) J.Ribas. *Química de Coordinación*; Omega, 2000.
- (37) Kahn, O. *Molecular Magnetism*; Wiley-VCH, 1993.
- (38) van Vlek, J. . *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*; Oxford Uni: Londres, 1932.
- (39) Chilton, N. F.; Anderson, R. P.; Turner, L. D.; Soncini, A.; Murray, K. S. *J. Comput. Chem.* **2013**, 34 (13), 1164–1175.

CAPÍTOL 2 – Síntesi i Caracterització

En aquest capítol es descriuran els compostos sintetitzats en aquest treball i la seva caracterització estructural.

1) Carboxilats de Mn(II)

Els lligands carboxilats són de gran interès en la química de coordinació degut a la seva capacitat d'enllaçar-se als àtoms metàl·lics formant compostos de diferent nuclearitat i amb una gran varietat de modes de coordinació.

Els principals modes de coordinació presents en els compostos obtinguts es resumeixen en la Figura 2·1.

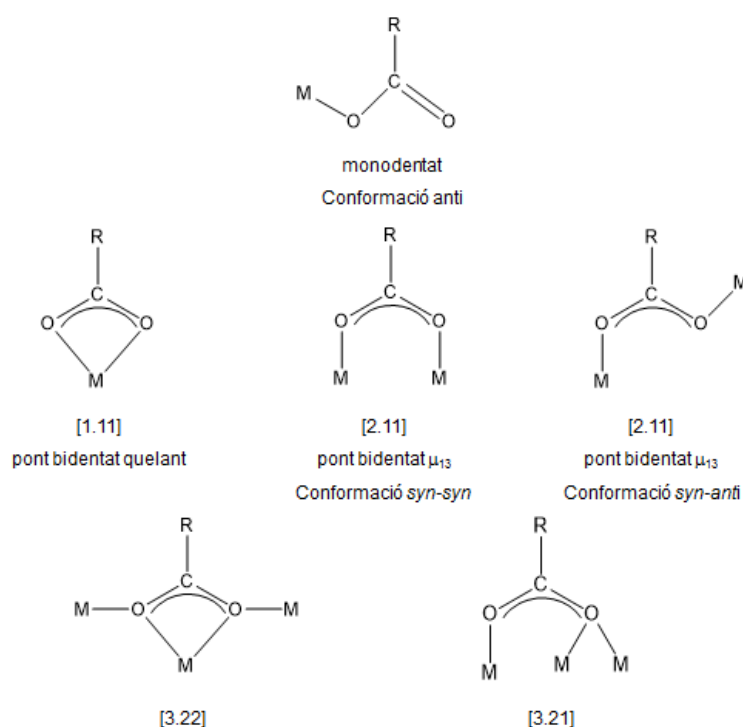


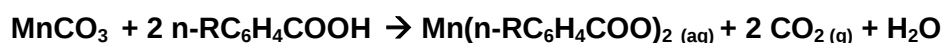
Figura 2·1. Diferents modes de coordinació que poden presentar els lligands carboxilats.

Els carboxilats solen actuar com a lligands bidentats, ja que tenen dos oxígens per on poder coordinar-se, però la conformació i el nombre d'àtoms metàl·lics als que poden enllaçar-se pot variar. Per facilitar la descripció de com estan coordinats aquests lligands s'utilitzarà la nomenclatura de Harris¹ que descriu els modes de coordinació com $[X.Y_1Y_2...Y_n]$ on X és el nombre total de metalls coordinats al lligand mentre que Y defineix quants àtoms metàl·lics estan units a cada àtom del lligand. L'ordre de Y segueix les regles de prioritats de Cahn-Ingold-Prelog². A més, per una major claredat es descriurà la coordinació; que pot ser $\mu_{1,1}$ quan el carboxilat està coordinat per un àtom d'oxigen a dos

metalls o $\mu_{1,3}$ si cada àtom d'oxigen del lligand carboxilat està coordinat a un metall diferent³. Quan el mode de coordinació sigui $\mu_{1,3}$ també es descriurà la conformació que pot ser *syn-syn* o *syn-anti* segons la disposició dels enllaços Mn-O.

1.1) Síntesi dels carboxilats de Mn(II)

La suspensió formada per el MnCO_3 i l'àcid carboxílic corresponent ($n\text{-RC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ on $n = 2\text{-}, 3\text{-}$ o 4- i $\text{R} = \text{Br-}$ o Me-) en aigua s'escalfa a temperatura d'ebullició per donar la següent reacció:



L'alliberament de CO_2 afavoreix la coordinació del carboxilat a l'ió manganès(II). Al deixar refredar lentament la dissolució al cap d'uns dies s'obtenen cristalls de color blanc-rosat pàl·lid.

S'ha pogut resoldre l'estructura cristal·lina de quatre carboxilats de Mn(II) i s'ha observat que en tots els casos s'obtenen sistemes estesos. Pels compostos $\text{Mn}(2\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2$, $\text{Mn}(2\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_2$, $\text{Mn}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_2$ s'obtenen sistemes monodimensionals (cadena) mentre que pel compost $\text{Mn}(3\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_2$ s'estén en forma de capa (sistema bidimensional).

Aquestes estructures es descriuran per separat ja que encara que puguin compartir la mateixa dimensionalitat, els modes de coordinació i principalment la unitat asimètrica de l'estructura cristal·lina són molt diferents.

1.2) Descripció de les estructures cristal·lines dels carboxilats de Mn(II)

1.2.1) Sistemes monodimensionals (1D)

$[\text{Mn}_3(2\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (C-2Br)

La unitat asimètrica mostra dos ions manganès(II) (Mn1, Mn2) i per simetria es genera la resta de la molècula. La unitat que es repeteix a la cadena consta de tres ions manganès amb la seqüència -Mn1-Mn2-Mn1- (Figura 2.2). A més, a la cel·la cristal·lina hi ha una aigua de cristal·lització.

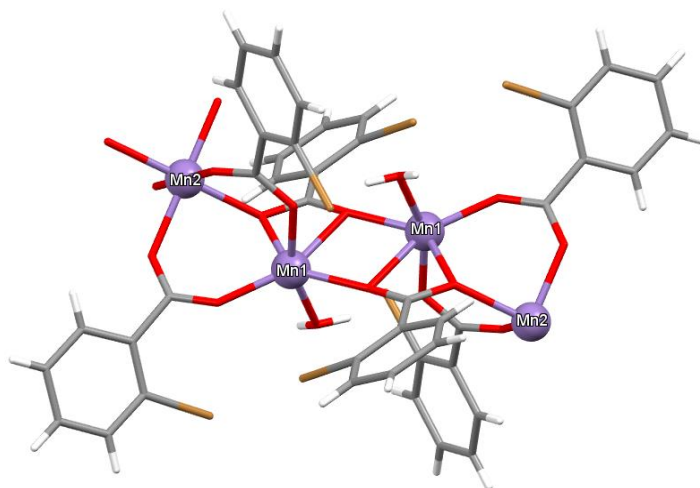


Figura 2·2. Fragment que es repeteix al llarg de la cadena $[Mn_3(2-BrC_6H_4COO)_6(H_2O)_2]_n \cdot H_2O$.

Les molècules queden situades en una posició especial de simetria ja que pel mig dels dos ions Mn1, on hi ha un centre d'inversió, també hi passa l'eix *b* de la cel·la cristal·logràfica (Figura 2·3).

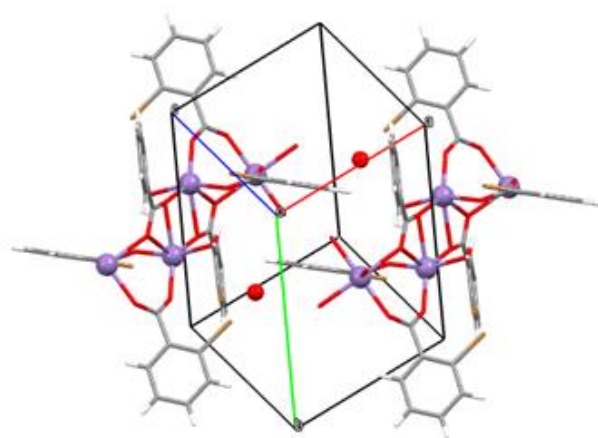


Figura 2·3. Empaquetament de la unitat asimètrica on s'observa que entre els dos ions de Mn(1) hi passa l'eix *b* de la cel·la cristal·logràfica.

Si s'observa la Figura 2·4 podem veure que l'estructura presenta dos tipus de carboxilat pont diferents i les distàncies i angles més rellevants es troben resumides a la Taula 2·1.

Els ions Mn1 i Mn2 estan units mitjançant lligands carboxilat bidentats $\mu_{1,3}$ amb un mode de coordinació *syn-syn* [2.11]. Per altra banda, un carboxilat μ_3 amb mode de coordinació [3.22] uneix el Mn2 amb el Mn1 mitjançant el O1 i el Mn1 amb el Mn1 amb el O2. Els

manganesos presenten una esfera de coordinació octaèdrica tot i que en el cas del Mn1 és necessària una molècula de H₂O per completar-la.

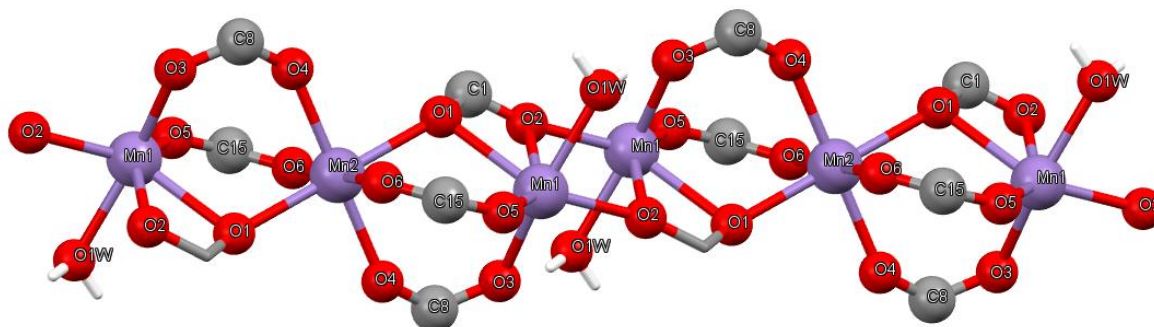


Figura 2-4. Fragment de la cadena $[Mn_3(2-BrC_6H_4COO)_6(H_2O)_2]_n \cdot H_2O$. Els anells aromàtics dels carboxilats s'han eliminat per una millor observació del sistema.

Taula 2-1. Distàncies i angles d'enllaç més rellevants per la cadena $[Mn_3(2-BrC_6H_4COO)_6(H_2O)_2]_n \cdot H_2O$.

Distàncies	Å	Angles	°
Mn(1)-O(1W)	2,1669(14)	O(1W)-Mn(1)-O(3)	159,80(5)
Mn(1)-O(3)	2,1056(14)	O(5)-Mn(1)-O(2)	148,55(5)
Mn(1)-O(1)	2,2957(14)	O(1)-Mn(1)-O(2')	134,61(5)
Mn(1)-O(2)	2,4021(15)	O(1)-Mn(1)-O(2)	55,35(5)
Mn(1)-O(2')	2,1660(13)	O(2)-Mn(1)-O(2')	79,36(5)
Mn(1)-O(5)	2,0471(14)	O(2')-Mn(1)-O(5)	131,13(6)
Mn(2)-O(1)	2,2350(14)	O(5)-Mn(1)-O(1)	93,46(6)
Mn(2)-O(4)	2,1435(15)	O(1)-Mn(2)-O(1)	180,00(9)
Mn(2)-O(6)	2,1487(15)	O(6)-Mn(2)-O(6)	180,00
Mn(1)...Mn(2)	3,6598	O(4)-Mn(2)-O(4)	180,00
Mn(1)...Mn(1)	3,5190(7)	O(1)-Mn(2)-O(6)	90,07(6)
		O(6)-Mn(1)-O(1)	89,93(6)
		Mn(1)-O(2)-Mn(1)	106,64(5)
		Mn(1)-O(1)-Mn(2)	107,75(6)
		O(1)-C(1)-O(2)	119,6(2)
		O(3)-C(8)-C(9)-C(10)	-28,9(3)
		O(5)-C(15)-C(16)-C(17)	-45,4(3)
		O(2)-C(1)-C(2)-C(3)	-23,0(3)
		O(1W)-Mn(1)...Mn(1)-O(1W)	180,0(6)

L'entorn octaèdric de l'ió Mn1 està força distorsionat. Les distàncies equatorials (2,05 – 2,40 Å) són, en promig, més llargues que les axials (~ 2,1 Å). El fet que totes les distàncies manganès lligand siguin diferents fan que l'entorn octaèdric presenti una distorsió més aviat ròmbica. A més, si observem els angles s'allunyen bastant de la idealitat. En canvi, en el Mn2 totes les distàncies són aproximadament del mateix ordre (2,14 - 2,24 Å) i els angles pràcticament descriuen un octàedre perfecte; angles de 180° entre àtoms diametralment oposats i angles de ~ 90° entre els àtoms equatorials.

Pel que fa als lligands carboxilat pont s'observa que l'anell aromàtic i el grup COO⁻ no es troben en el mateix pla. El carboxilat amb coordinació $\mu_{1,3}$ situat en trans a la molècula d'aigua i el carboxilat amb coordinació μ_3 tenen angles de torsió (C-C-C-O) semblants; 29° i 23° respectivament. En canvi, el carboxilat situat en cis respecte la H₂O, té un angle de torsió major (~ 45°) probablement per tal d'evitar repulsions i impediments estèrics.

És interessant remarcar que les molècules d'aigua coordinades als Mn1 contigus queden una a cada banda del pla que forma la cadena (angle de torsió H₂O-Mn...Mn-OH₂ = 180°). Aquest fet facilita la formació d'enllaços per pont d'hidrogen a través de les aigües de cristal·lització amb les cadenes contigües. L'aigua coordinada forma ponts d'hidrogen amb una aigua de cristal·lització situada a una distància de 2,73 Å. La molècula de dissolvent, al mateix temps, forma un pont d'hidrogen amb una segona molècula de dissolvent (2,95 Å) que finalment interacciona amb la molècula de H₂O de la cadena contigua. A la Figura 2·5 es mostren les interaccions per pont d'hidrogen entre les cadenes.

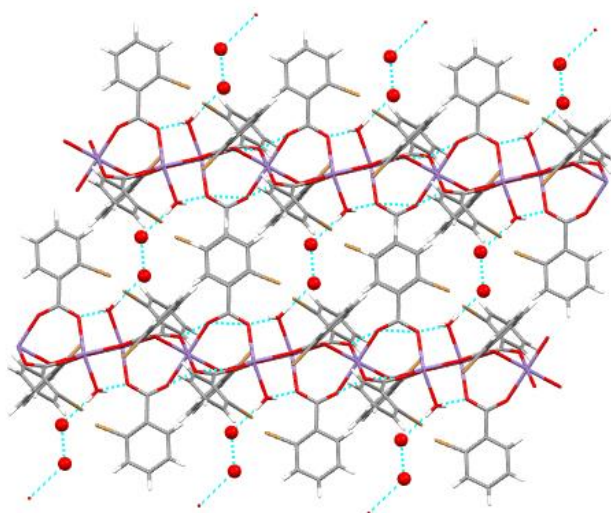


Figura 2·5. Detall de les interaccions per pont d'hidrogen entre cadenes del compost $[Mn_3(2-BrC_6H_4COO)_6(H_2O)_2]_n \cdot H_2O$.

Els anells aromàtics (provinents de cada una de les cadenes) es troben apilats a la zona intermitja entre les dues cadenes i separats per una distància de 3,77 Å. Malgrat que la distància entre els anells és una mica gran, encara queda dins del rang acceptable per que es puguin afavorir interaccions per π -stacking.

[Mn₂(2-MeC₆H₄COO)₄(μ-H₂O)]_n (C-2Me)

La unitat asimètrica del compost **C-2Me** mostra un únic àtom de Mn(II) amb un entorn de coordinació octaèdric. Per simetria es genera la unitat que es repeteix al llarg de la cadena. Això és degut a que, en la cel·la cristal·logràfica, les molècules estan disposades en una posició especial de simetria com mostra la Figura 2-6. L'anell aromàtic (C2-C7) corresponent al carboxilat del C1, està deslocalitzat amb un 50 % de probabilitat de trobar-se en una posició o en l'altra.

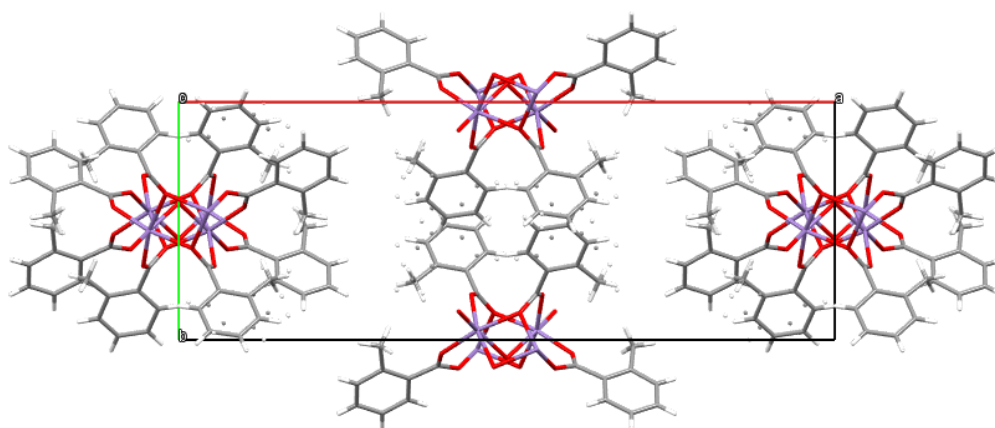


Figura 2-6. Visió en el pla cristal·logràfic *ab* de l'empaquetament del carboxilat de manganès [Mn₂(2-MeC₆H₄COO)₄(μ-H₂O)]_n on s'observa que les molècules estan disposades en una posició especial de simetria.

Malgrat que en el compost [Mn₂(2-MeC₆H₄COO)₄(μ-H₂O)]_n tots els ions manganès són idèntics. A la Figura 2-7 s'han representat utilitzant diferents colors per una major claretat a l'hora de definir el sistema. Els manganesos centrals (**Mn1** i **Mn1**) estan units mitjançant dos oxígens (O1), cada un provinent d'un carboxilat (C1), que coordina els dos manganesos amb un mode de coordinació $\mu_{1,1}$. Les parelles **Mn1**...**Mn1** i **Mn1**...**Mn1** s'uneixen, de la mateixa manera, a través de dos carboxilats pont (C9 i el C1) amb un mode de coordinació $\mu_{1,3}$ i una conformació *syn-anti*. Per últim, un pont aquo i dos carboxilats pont (C1), col·locats de manera inversa, s'encarreguen d'enllaçar el **Mn1** amb el **Mn1** i el **Mn1** amb el **Mn1**.

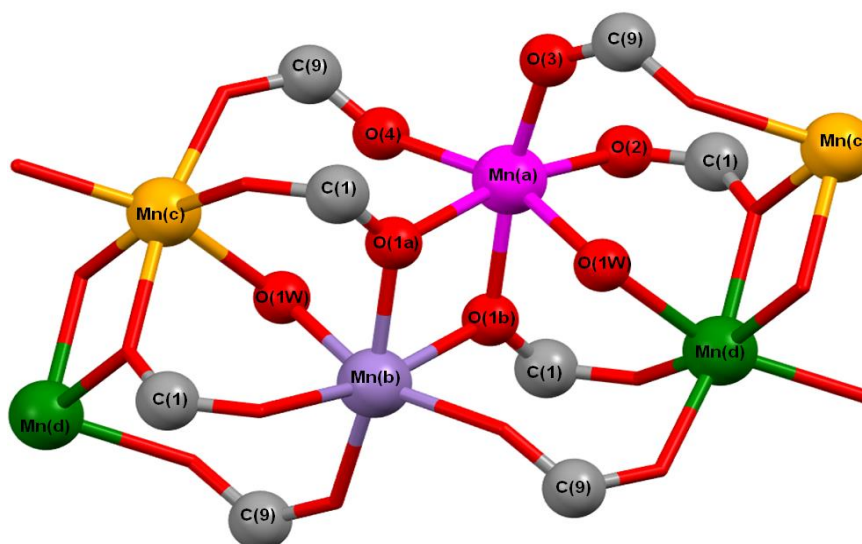


Figura 2·7. Core de la cadena $[Mn_2(2-MeC_6H_4COO)_4(\mu-H_2O)]_n$ (**C-2Me**).

L'entramat de lligands carboxilats acaba generant una cadena on els ions manganès estan situats al centre fent una ziga-zaga. Els anells aromàtics, en canvi, queden situats cap a l'exterior de manera alternada i donant una disposició més o menys tubular. A la Figura 2·8 es mostra un detall de com queda disposada la cadena i a la Taula 2·2 es resumeixen les distàncies i angles més rellevants.

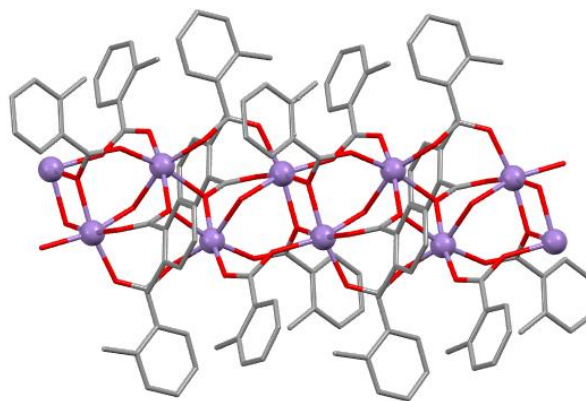


Figura 2·8. Detall de la cadena on s'observa la ziga-zaga que formen els ions manganesos i la disposició alterna dels anells aromàtics situats cap a l'exterior.

L'ió manganès presenta un entorn de coordinació distorsionat. Les distàncies Mn-O al seu voltant són totes del mateix ordre ($\sim 2,1$ Å). Tot i així, cal destacar que les distàncies corresponents al Mn1-O1W i Mn1-O1 són relativament més llargues ($\sim 2,3$ Å). Per altra

banda, els àtom situats en trans presenten angles de $\sim 160^\circ$ mentre que pels àtoms situats en cis són entre 75° i 100° .

El grup COO i l'anell aromàtic del lligand carboxilat pont no es troben en el mateix pla. Els carboxilats amb un mode de coordinació $\mu_{1,3}$ presenten angles de torsió (C-C-C-O) de $\sim 20^\circ$ mentre que pels que tenen un mode de coordinació μ_3 són de $\sim 60^\circ$; possiblement degut a impediments estèrics.

Les distàncies entre ions manganès adjacents són diferents i depenen dels lligands pont que hi hagi entre ells. Quan els manganesos es troben coordinats mitjançant dos ponts oxo (pertanyents al carboxilat C1), la distància entre ells és la més petita ($3,5 \text{ \AA}$) degut a que únicament hi ha un àtom entre els dos ions manganès. En canvi, quan els àtoms metàl·lics estan coordinats a través de carboxilats pont amb mode de coordinació $\mu_{1,3}$ i conformació *syn-anti* o dos carboxilats pont (C1) i un pont aquo les distàncies són de $4,6$ o $3,7 \text{ \AA}$, respectivament. La gran diferència entre les últimes distàncies és deguda a la presència del pont aquo.

Taula 2-2. Distàncies i angles d'enllaç més rellevants de la cadena $[\text{Mn}_2(2\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_4(\mu\text{-H}_2\text{O})]_n$ (**C-2Me**).

Distàncies	$\text{\AA}$	Angles	$^\circ$
Mn(1)-O(1b)	2,1820(17)	O(1b)-Mn(1)-O(3)	167,02(7)
Mn(1)-O(3)	2,1132(17)	O(4)-Mn(1)-O(1W)	158,86(5)
Mn(1)-O(1W)	2,2518(15)	O(1a)-Mn(1)-O(2)	167,86(6)
Mn(1)-O(2)	2,1265(17)	O(1W)-Mn(1)-O(1b)	75,07(6)
Mn(1)-O(4)	2,1292(18)	O(1b)-Mn(1)-O(4)	85,29(7)
Mn(1)-O(1a)	2,3137(17)	O(4)-Mn(1)-O(2)	99,74(7)
Mn(1a)...Mn(1b)	3,4713(9)	O(2)-Mn(1)-O(1W)	98,13(6)
Mn(1a)...Mn(1d) / Mn(1b)...Mn(1c)	3,7287(7)	Mn(1)-O(1)-Mn(1)	101,05(7)
Mn(1a)...Mn(1c) / Mn(1b)...Mn(1d)	4,6150(7)	Mn(1)-O(1W)-Mn(1)	111,78
		O(3)-C(9)-C(10)-C(11)	-20,23(5)
		O(1)-C(1)-C(2)-C(7)	-59,65(2)

Degut a que el pont aquo es troba a l'interior de la cadena i està envoltat o impedit pels anells aromàtics dels carboxilats, no es poden donar interaccions per pont d'hidrogen que no siguin intra-cadena.

[Mn(4-MeC₆H₄COO)₃(H₂O)₃]_n·H₂O (C-4Me)

La unitat asimètrica consta d'un únic ió Mn(II) amb coordinació octaèdrica. L'esfera de coordinació de l'ió manganès(II) presenta un carboxilat monodentat i dos lligands carboxilats amb un mode de coordinació $\mu_{1,3}$ i conformació *syn-anti* [2.11] que fan de pont entre dos ions Mn(II). Tres molècules d'aigua completen l'esfera de coordinació. A més, a la cel·la cristal·logràfica hi ha una aigua de cristal·lització que està deslocalitzada amb un 50 % de possibilitats de trobar-la en una posició o l'altra. A la Figura 2.9 es mostra l'entorn octaèdric de l'ió manganès(II).

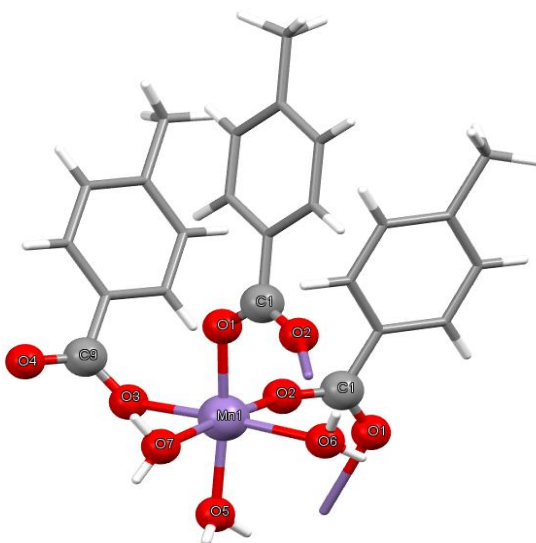


Figura 2.9. Detall de l'entorn octaèdric al voltant de l'ió manganès(II) de la cadena [Mn(4-MeC₆H₄COO)₃(H₂O)₃]_n (C-4Me).

La conformació *syn-anti* dels carboxilats provoca que la cadena formi una ziga-zaga. Els carboxilats pont $\mu_{1,3}$ queden situats al centre de la cadena, de manera alternada, mentre que els carboxilats monodentats surten cap en l'exterior de l'estructura. Dues de les molècules d'aigua es troben en trans al lligand carboxilat pont i la tercera es troba en trans al lligand monodentat (Figura 2.9).

Les distàncies al voltant de l'ió manganès ($d(\text{Mn-O})$) són totes del mateix l'ordre (2,1 - 2,2 Å). L'angle que formen el grup COO amb l'anell aromàtic del lligand carboxilat pont és pràcticament nul ($\text{O1-C1-C2-C7} = 1,1^\circ$) i, per tant, es podria dir que es troben en el mateix pla. En canvi, en el lligand carboxilat monodentat té un angle de torsió (O3-C9-C10-C15) de $13,69^\circ$. Com que els lligands carboxilats monodentats queden situats cap a l'exterior de la cadena, aquests, poden crear repulsions amb els carboxilats monodentats de la cadena veïna i justificaria que l'angle de torsió fos major que en els carboxilats pont.

En la Taula 2·3 es troben resumides les distàncies i angles més rellevants del compost $[\text{Mn}(\text{4-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (**C-4Me**).

Taula 2·3. Distàncies i angles d'enllaç més rellevants del compost $[\text{Mn}(\text{4-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (**C-4Me**).

Distàncies	Å	Angles	°
Mn(1)-O(1)	2,1200(15)	O(1)-Mn(1)-O(5)	170,58(6)
Mn(1)-O(2)#1	2,1386(15)	O(6)-Mn(1)-O(3)	172,93(6)
Mn(1)-O(3)	2,1652(15)	O(7)-Mn(1)-O(2)#1	176,20(6)
Mn(1)-O(5)	2,1516(16)	O(1)-Mn(1)-O(2)#1	96,91(6)
Mn(1)-O(6)	2,2098(17)	O(2))#1-Mn(1)-O(5)	92,51(6)
Mn(1)-O(7)	2,2469(15)	O(5)-Mn(1)-O(7)	83,74(6)
Mn(1)···Mn(1)	4,7898(7)	O(7)-Mn(1)-O(1)	86,84(6)
		O(1)-C(1)-C(2)-C(7)	1,13(3)
		O(3)-C(9)-C(10)-C(15)	13,69(3)

A la Figura 2·10 es poden observar interaccions per pont d'hidrogen tant entre cadenes laterals com entre la cadena superior i inferior.

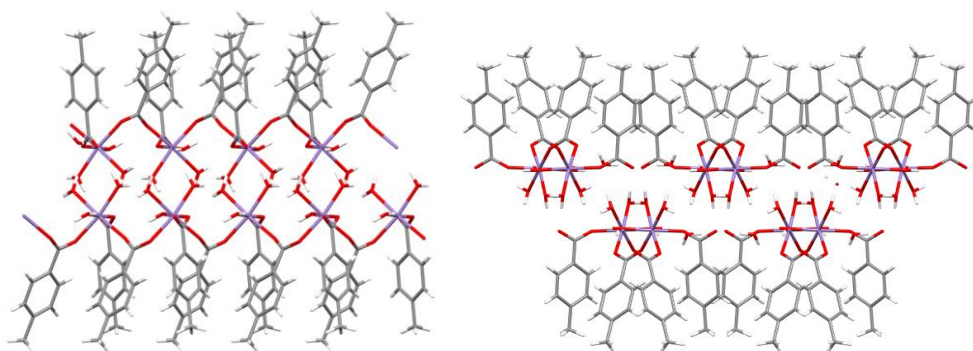


Figura 2·10. Cadena vista des del eix cristal·logràfic b (esquerra) i eix c (dreta).

Si ens centrem en la visió obtinguda en l'eix cristal·logràfic b (Figura 2·10, esquerra), s'observa que dues de les molècules d'aigua (O5 i O7) estan enfrontades a les molècules d'aigua de la cadena inferior. Per tant, com s'observa a la Figura 2·11, la molècula d'aigua (O5) forma ponts d'hidrogen amb l'oxigen no coordinat (O4) del lligand monodentat de la cadena enfrontada (situada a una distància de 2,66 Å) i amb la molècula d'aigua contigua i coordinada al mateix manganès (O7) a 2,79 Å. De la mateixa

manera, la molècula d'aigua (O7) també interacciona amb l'oxigen (O3) del lligand carboxilat monodentat de l'altra cadena situat a una distància 2,75 Å.

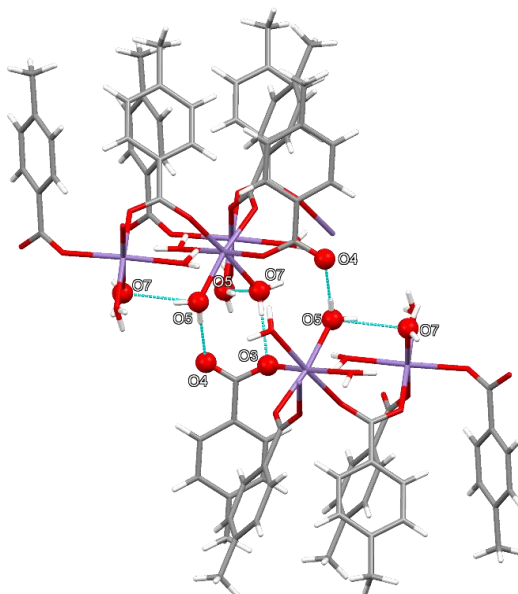


Figura 2·11. Enllaç per pont d'hidrogen entre la cadena superior i la inferior del compost (**C-4Me**).

Per altra banda, l'aigua (O6) crea ponts d'hidrogen entre cadenes contigües (Figura 2·10 dreta). L'aigua (O6) interacciona amb una molècula d'aigua de cristal·lització, situada a una distància de 2,71 Å, i aquesta, amb l'oxigen lliure (O4) del lligand monodentat de la cadena contigua a 2,67 Å (Figura 2·12).

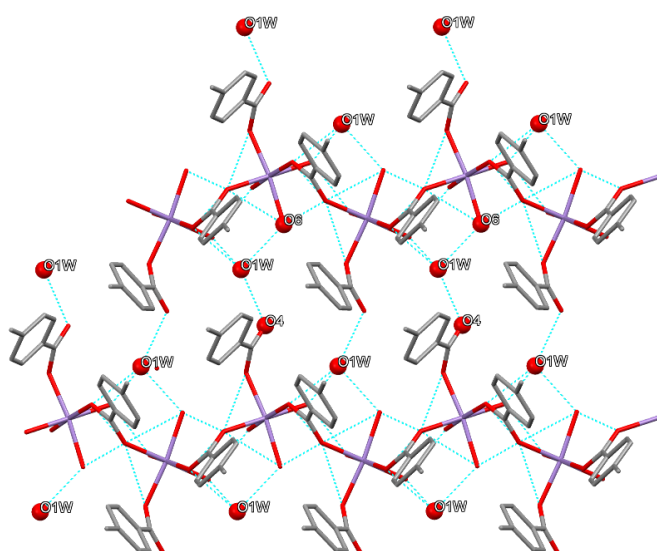


Figura 2·12. Enllaç per pont d'hidrogen entre cadenes contigües a través de l'aigua de cristal·lització.

1·2·2) Sistema bidimensional (2D)**[Mn(3-MeC₆H₄COO)₂(H₂O)₂]_n (C-3Me)**

La unitat asimètrica del compost [Mn(3-MeC₆H₄COO)(H₂O)₂]_n mostra un únic ió manganès(II) amb un lligand carboxilat i una molècula d'aigua. Per simetria es genera la resta de l'entorn octaèdric que consta de quatre carboxilats, situats en el pla equatorial de l'octàedre de coordinació, i presenten un mode de coordinació $\mu_{1,3}$ i conformació *syn-anti*. Dues molècules d'aigua ocupen les posicions axials i completen l'esfera de coordinació de l'ió manganès(II).

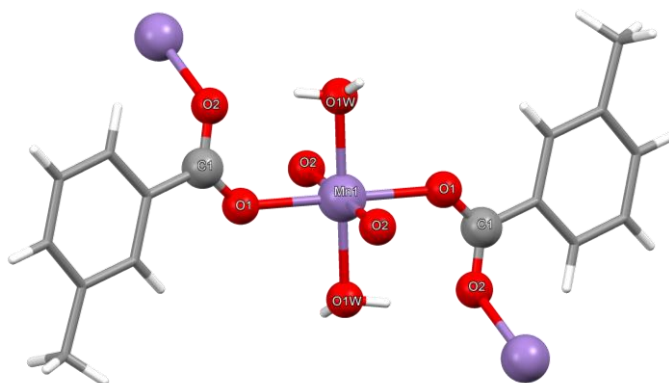


Figura 2·13. Core de la capa [Mn(3-MeC₆H₄COO)₂(H₂O)₂]_n (C-3Me).

Cada ió manganès(II) està coordinat a quatre ions manganès més a través dels quatre lligands carboxilat pont. Aquest fet afavoreix que el sistema s'expandeixi formant una capa amb forma quadriculada (Figura 2·14).

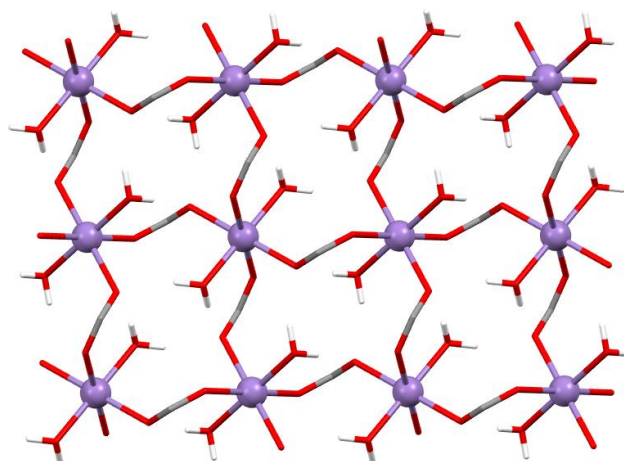


Figura 2·14. Detall de la capa en forma de quadrícula pel compost [Mn(3-MeC₆H₄COO)₂(H₂O)₂]_n.

En la cel·la elemental els quatre ions que formen la quadrícula queden situats al centre dels eixos b i c atorgant-los una posició especial de simetria (Figura 2·15).

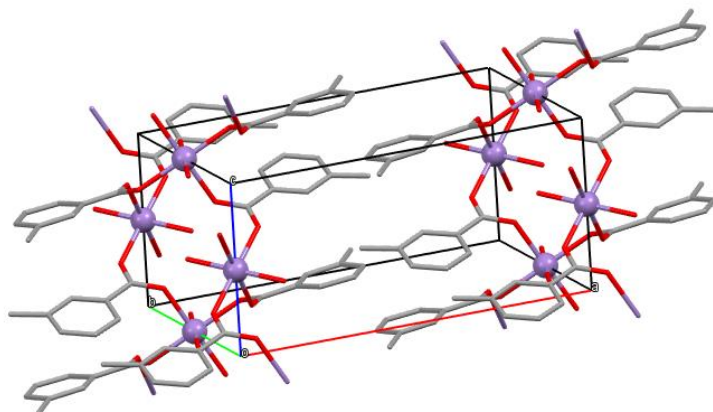


Figura 2·15. Representació de la cel·la elemental de la capa $[Mn(3-MeC_6H_4COO)_2(H_2O)_2]_n$.

En la Taula 2·4 es recullen les distàncies i angles més importants pel compost $[Mn(3-CH_3C_6H_4COO)_2(H_2O)_2]_n$.

Taula 2·4. Distàncies i angles d'enllaç més rellevants pel compost $[Mn(3-MeC_6H_4COO)_2(H_2O)_2]_n$.

Distàncies	Å	Angles	°
Mn(1)-O(1)	2,172(2)	O(1)-Mn(1)-O(1)#3	180,00(15)
Mn(1)-O(2)#4	2,174(2)	O(2)#4-Mn(1)-O(2)#1	180,00(17)
Mn(1)-O(1W)	2,178(2)	O(1W)#3-Mn(1)-O(1W)	180,00(17)
Mn(1)...Mn(1)	4,9924	O(1)#3-Mn(1)-O(2)#1	91,52(9)
		O(1)-Mn(1)-O(2)#1	88,48(9)
		O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	6,84(5)

Com es pot observar, l'entorn octaèdric de l'ió manganès(II) és pràcticament perfecte. Els angles $O_{carb}-Mn-O_{carb}$ del pla equatorial són tots propers als 90° i l'angle $H_2O-Mn-OH_2$ és de 180° . A més, totes les distàncies Mn-O són de 2,2 Å. Un fet curiós és que al

representar els plans equatorials de dos ions manganesos veïns s'observa que aquests estan disposats formant un angle de $56,61^\circ$ tal com s'observa a la Figura 2·16.

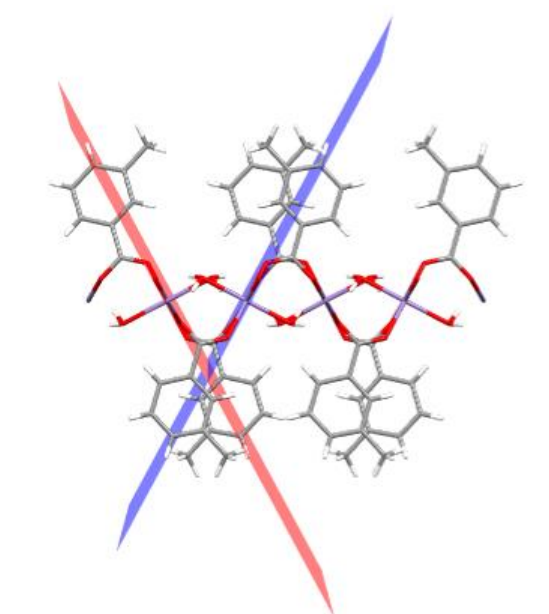


Figura 2·16. Plans equatorials de dos ions manganès(II) contigus del compost $[\text{Mn}(\text{3-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**C-3Me**).

Per altra banda, els anells aromàtics dels lligands carboxilat es troben, pràcticament, en el mateix pla que el grup COO (angle O-C-C-C = $6,8^\circ$). Aquest fet indica que els hidrògens dels anells aromàtics del carboxilat pont no presenten impediments estèrics notables. Dins de la quadrícula de la capa, en cada un dels quadrats, hi ha dues molècules d'aigua enfrontades entre sí i situades a una distància de 3,63 Å. Aquestes, formen ponts d'hidrogen amb un dels oxígens del carboxilat (O2) situat a $\sim 2,7$ Å (Figura 2·17).

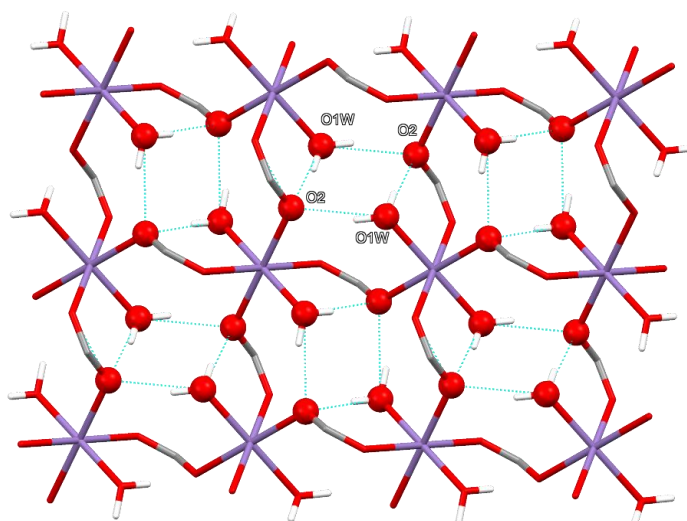


Figura 2-17. Detall de les interaccions per pont d'hidrogen que es donen dins la capa del compost $[Mn(3-MeC_6H_4COO)_2(H_2O)_2]_n$. Per una major claredat del sistema s'han eliminat els anells aromàtics dels ligands carboxilat.

A la literatura s'ha trobat algun exemple de sistemes estesos els quals també formen capes quadriculades⁴. Tot i així, degut a la utilització de diferents ligands els sistemes no són anàlegs i no es poden comparar.

2) Derivats dels carboxilats de Mn(II): Compostos hexanuclears de valència mixta Mn(II)-(III)

2-1) Síntesi de compostos hexanuclears de valència mixta Mn(II)-Mn(III)

Els compostos que es descriuran en aquest apartat es van trobar d'una manera pràcticament accidental. Al treballar amb les solucions dels carboxilats de Mn(II), en CH_3CN , es va observar que en alguns casos, les solucions inicialment incolores prenen un color rosa pàl·lid al cap d'uns minuts. Amb el pas dels dies les solucions anaven adquirint una coloració més intensa. Per tal d'accelerar el procés i verificar que la causa del canvi de color era deguda a la oxidació dels ions Mn(II) es van dissoldre varis carboxilats de Mn(II) en CH_3CN i se'ls hi van addicionar 5 gotes H_2O_2 al 30%. Les solucions canviaven instantàniament de color, d'incolore a vermell intens. Aquestes, es van deixar evaporar lentament i al cap d'uns dies es va obtenir un producte de color vermell-coure intens, en alguns casos en forma de pols microcristal·lina i en d'altres petits cristalls de forma cúbica (veure procediment experimental).

2·2) Descripció de les estructures cristal·lines dels compostos hexanuclears de valència mixta Mn(II)-Mn(III)

S'ha pogut resoldre l'estructura cristal·lina de dos compostos hexanuclears amb fórmula general $[\text{Mn}_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu\text{-2-RC}_6\text{H}_4\text{COO})_{10}(\text{L})_4]$ on R = Br o Me i L = dissolvent. L'estructura consta de sis àtoms de manganès: dos Mn(III) i quatre Mn(II), disposats com dues entitats tetraèdriques que comparteixen una aresta Mn(III)···Mn(III). En el centre de cada un dels tetràedres hi ha un pont oxo amb coordinació μ_4 ($\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{-}\mu_4\text{-O-Mn}^{\text{III}}_2$) (Figura 2·18).

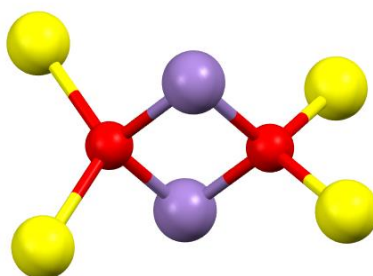


Figura 2·18. Detall del core dels compostos hexanuclears $\{\text{Mn}_4^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}}(\mu_4\text{-O})_2\}^{10+}$. En lila es mostren els dos ions Mn(III), en groc els ions Mn(II) i en vermell els oxígens pont.

Els ions manganès es troben envoltats per deu carboxilats pont ($2\text{-RC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$) perifèrics i l'esfera de coordinació dels quatre ions Mn(II) es completa amb una molècula de dissolvent (L). En el cas del clúster amb lligands carboxilat $2\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ (**H-2Br**) les quatre posicions làbils estan ocupades per CH_3CN mentre que en el compost amb lligands pont $2\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ (**H-2Me**) hi ha tres CH_3CN i una molècula de H_2O . Les dues estructures són pràcticament idèntiques (a excepció del lligand L) per tant, només es discutirà en detall l'estructura del compost **H-2Me** (Figura 2·19) que presenta la fórmula $[\text{Mn}_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu\text{-2-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{H}_2\text{O})]$.

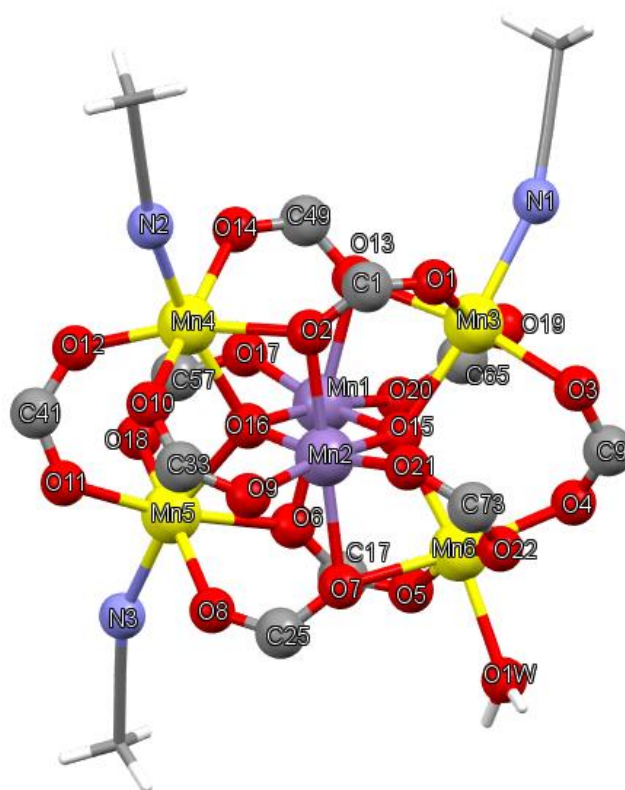


Figura 2·19. Estructura del compost hexanuclear $[Mn_6(\mu_4-O)_2(\mu-2-MeC_6H_4COO)_{10}(CH_3CN)_3(H_2O)]$. Per una major claredat del sistema s'han eliminat els anells aromàtics.

Els deu lligands carboxilat pont perifèrics presenten diferent tipus de coordinació. A la Figura 2·20 es mostra l'esquema d'un compost hexanuclear on, per una millor comprensió del sistema, s'han utilitzat diferents colors per cada un dels modes de coordinació.

En vermell s'observen quatre carboxilats pont els quals presenten una coordinació μ_3 on un dels oxígens del carboxilat està enllaçat a un ió Mn(II) mentre que l'altre oxigen està enllaçat a un ió Mn(II) i a un ió Mn(III) al mateix temps. En canvi, els carboxilats en verd presenten una coordinació $\mu_{1,3}$ amb una conformació *syn-syn* on cada un dels oxígens del carboxilat es troba unit a un únic ió manganès.

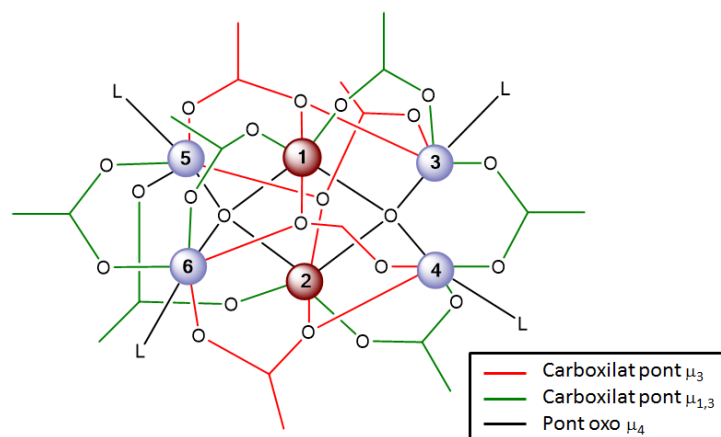


Figura 2-20. Esquema dels diferents modes de coordinació dels lligands carboxilat en els compostos hexanuclears.

Per altra banda, a la Taula 2-5 es troben tabulades les distàncies i angles més importants del compost hexanuclear $[\text{Mn}_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu\text{-2-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{H}_2\text{O})]$.

Com s'ha pogut observar tots els manganesos presenten un entorn octaèdric, tot i així es poden observar certes diferències depenent de l'estat d'oxidació de l'ió manganès. Això ha permès determinar l'estat d'oxidació de cada ió.

Els ions manganès(III) presenten una distància $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-O}_{\text{pont oxo}}$ més curtes ($\sim 1,9 \text{ \AA}$) que les del $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-O}_{\text{pont oxo}}$ ($\sim 2,2 \text{ \AA}$). El mateix fet s'observa en comparar les distàncies $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-O}_{\text{carboxilat}}$ ($\sim 1,9 \text{ \AA}$) respecte $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-O}_{\text{carboxilat}}$ ($2,2 \text{ \AA}$). Això és degut al major estat d'oxidació de l'ió manganès(III). A més, els ions manganès(III), al presentar un entorn octaèdric i tenir una configuració electrònica d^4 de spin alt; són més susceptibles a presentar distorsió per l'efecte Jahn-Teller. Si ens fixem en l'octàedre de coordinació al voltant dels ions Mn(III) s'observa que les distàncies axials (Mn(1)-O6 , Mn(1)-O13 , Mn(2)-O2 , Mn(2)-O7) són més llargues ($2,2 \text{ \AA}$) que les distàncies equatorials ($\sim 1,9 \text{ \AA}$). En canvi, pels ions Mn(II) totes les distàncies Mn(II)-O són del mateix ordre ($\sim 2,2 \text{ \AA}$). Les distàncies Mn(II)-L són totes del mateix ordre ($\sim 2,2 \text{ \AA}$) independentment de que aquesta posició estigui ocupada per H_2O o CH_3CN . La distància entre ions de Mn(III) ($\text{Mn(1)}\cdots\text{Mn(2)}$) és més curta ($2,8 \text{ \AA}$) que la resta de distàncies $\text{Mn}\cdots\text{Mn}$ ($3,1 - 4,9 \text{ \AA}$).

Taula 2-5. Distàncies i angles d'enllaç més rellevants pel compost $[Mn_6(\mu_4-O)_2(\mu-2-MeC_6H_4COO)_{10}(CH_3CN)_3(H_2O)]$ (**H-2Me**).

Distàncies	Å	Angles	°
Mn(1)-O(6)	2,207(3)	O6-Mn1-O13	174.06(11)
Mn(1)-O(13)	2,219(3)	O16-Mn1-O20	170.98(11)
Mn(1)-O(15)	1,880(3)	O15-Mn1-O17	170.10(11)
Mn(1)-O(16)	1,884(3)	O2-Mn2-O7	174.54(11)
Mn1-O17	1,956(3)	O9-Mn2-O15	171.48(12)
Mn1-O20	1,967(3)	O16-Mn2-O21	169.85(12)
Mn2-O2	2,199(3)	O15-Mn3-N1	172.74(13)
Mn2-O7	2,233(3)	O3-Mn3-O13	168.05(11)
Mn2-O9	1,961(3)	O1-Mn3-O19	161.48(12)
Mn2-O15	1,890(3)	O10-Mn4-O14	166.97(12)
Mn2-O16	1,898(3)	O2-Mn4-O12	166.34(11)
Mn2-O21	1,960(3)	O16-Mn4-N2	164.52(14)
Mn3-O1	2,143(3)	O6-Mn5-O11	171.11(11)
Mn3-O3	2,092(3)	O8-Mn5-O18	165.02(12)
Mn3-O13	2,259(3)	O16-Mn5-N3	165.03(12)
Mn3-O15	2,211(3)	O1W-Mn6-O15	170.81(14)
Mn3-O19	2,173(3)	O4-Mn6-O7	166.01(12)
Mn3-N1	2,286(4)	O5-Mn6-O22	162.75(13)
Mn4-O2	2,292(3)	Mn1-O15-Mn2	96.13(12)
Mn4-O10	2,133(3)	Mn1-O15-Mn3	99.80(12)
Mn4-O12	2,125(3)	Mn1-O15-Mn6	119.89(12)
Mn4-O14	2,124(3)	Mn2-O15-Mn3	120.78(12)
Mn4-O16	2,189(3)	Mn2-O15-Mn6	100.59(12)
Mn4-N2	2,272(4)	Mn3-O15-Mn6	118.63(12)
Mn5-O6	2,328(3)	Mn1-O16-Mn2	95.73(12)
Mn5-O8	2,125(3)	Mn1-O16-Mn4	119.09(13)
Mn5-O11	2,106(3)	Mn1-O16-Mn5	100.82(11)
Mn5-O16	2,169(2)	Mn2-O16-Mn4	101.72(11)
Mn5-O18	2,140(3)	Mn2-O16-Mn5	122.13(13)
Mn5 -N3	2,256(4)	Mn4-O16-Mn5	116.59(12)
Mn6-O1W	2,257(5)	Mn2-O2-Mn4	89.96(10)
Mn6-O4	2,119(3)	Mn1-O6-Mn5	87.21(10)
Mn6-O5	2,125(3)	Mn2-O7-Mn6	87.96(10)
Mn6-O7	2,285(3)		
Mn6-O15	2,181(3)		
Mn6-O22	2,154(4)		
Mn(1)...Mn(2)	2,8044(9)		
Mn(1)...Mn(5)	3,1289(9)		
Mn(1)...Mn(6)	3,5170(1)		
Mn(2)...Mn(3)	3,569(1)		
Mn(2)...Mn(4)	3,175(1)		
Mn(3)...Mn(6)	3,777(1)		
Mn(4)...Mn(5)	3,7074(9)		
Mn(3)...Mn(4)	4,873(1)		
Mn(5)...Mn(6)	4,897(1)		

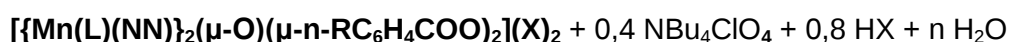
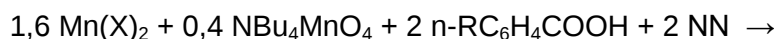
En el compost **H-2Me**, degut a la presència d'una molècula d'aigua en la posició làbil, és poden donar interaccions per pont d'hidrogen entre la molècula d'aigua i el nitrogen d'una molècula de CH₃CN de cristal·lització situada a una distància ~ 3 Å. Quan totes les posicions làbils estan ocupades per CH₃CN (**H-2Br**) aquestes interaccions no són possibles.

A la literatura s'han trobat altres compostos hexanuclears de valència mixta amb el mateix core [Mn^{II}₄Mn^{III}₂(μ₄O)₂]¹⁰⁺. Aquests presenten distàncies i angles d'enllaç del mateix ordre que els compostos **H-2Me** i **H-2Br**; fent present les diferents distàncies d'enllaç segons l'estat d'oxidació del manganès i l'elongació per efecte Jahn-Teller dels ions manganès(III)⁵⁻¹¹.

3) Compostos dinuclears de Mn (III)

3.1) Síntesi dels compostos dinuclears de Mn(III)

Els compostos dinuclears de Mn(III) de fórmula general [Mn(L)(NN)]₂(μ-n-RC₆H₄COO)₂(μ-O)](X)₂, sent L = dissolvent o contraió, NN = fenantrolina (phen) o bipyridina (bpy), n = 2-, 3- o 4-, R = Br- o Me- i X = ClO₄⁻ o NO₃⁻, s'obtenen a partir de la reacció de comproporció entre la sal de manganès(II), Mn(X)₂, i el permanganat de tetrabutylamoní (NBu₄MnO₄). La resta de reactius s'afegeixen en proporció estequiomètrica segons la següent reacció i utilitzant acetonitril (CH₃CN) com a dissolvent.



La solució marró fosc resultant es deixa evaporar lentament per tal d'obtenir producte cristal·lí. En alguns casos s'han hagut de fer capes amb CH₂Cl₂-CH₃CN-hexans per aconseguir cristalls aptes per difracció de raig X (veure procediment experimental).

Pels compostos amb lligand 4-RC₆H₄COOH s'ha utilitzat una mescla de CH₃CN-EtOH, posant la mínima quantitat d'etanol possible, per tal de solubilitzar completament l'àcid i evitar reaccions redox que puguin formar subproductes de Mn(II) no desitjats.

A la Figura 2.21 es mostra l'esquema dels compostos dinuclears de Mn(III).

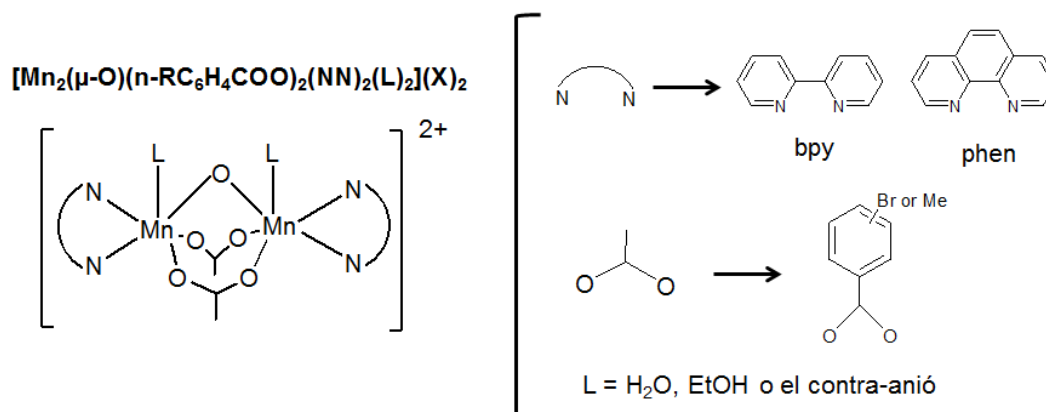


Figura 2-21. Esquema dels compostos dinuclears de Mn(III).

A les Taules 2-6 i 2-7 s'han recopilat tots els productes obtinguts amb lligand carboxilat $n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ i $n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$, respectivament.

Taula 2-6. Compostos dinuclears iònics de Mn(III) amb lligands $n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ obtinguts.

Bromobenzoats	phen		bpy	
	ClO_4^-	NO_3^-	ClO_4^-	NO_3^-
$2\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$	1*	4*	5*	8*
$3\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$	2*	-	6*	9* ¹²
$4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$	3*	-	7* ¹³	-

*compostos dels que s'ha obtingut l'estructura cristal·lina.

La síntesi de compostos dinuclears amb els lligands carboxilats 3- i 4- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ presenten algunes dificultats, ja que tenen tendència a formar subproductes com: compostos tetranuclears tipus papallona¹⁴ d'un color vermell característic o compostos de Mn(IV)¹⁵, de color verd fosc, on el carboxilat no hi és present.

Per evitar la formació de l'espècie tetranuclear, en el cas del compost 4Br-phen- ClO_4 (**3**), s'hi ha afegit un excés de NaClO_4 que afavoreix la formació del compost dinuclear. Pel compost 3Br-phen- ClO_4 (**2**), encara que s'hi afegeixi un excés de contra-anió, la primera espècie que es forma sempre és compost tetranuclear. Però, si se separa el producte i es deixa evaporar la solució a temperatura ambient, al cap d'uns dies es pot obtenir el

compost dinuclear tot i que amb un rendiment força baix. Si la solució es deixa més temps s'obtenen espècies de Mn(IV) sense carboxilat.

Pels compostos amb $X = \text{NO}_3^-$ i $\text{NN} = \text{phen}$ en alguns casos ha resultat impossible obtenir el producte desitjat i en d'altres, com és el cas del compost 2Br-phen- NO_3 (**4**) i 2Br-bpy- NO_3 (**8**) s'ha hagut de fer la síntesi amb microones per tal d'obtenir cristalls aptes per difracció de raig X. Els compostos **7** (4Br-bpy- ClO_4) i **9** (3Br-bpy- NO_3) s'han sintetitzat seguint el procediment descrit ja que ja s'havien sintetitzat anteriorment en el grup^{12,16}.

La síntesi dels compostos dinuclears amb els lligands carboxilats $n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$, sent $n = 2$ - i 3 -, amb $\text{NN} = \text{phen}$ i utilitzant el nitrat com a contra-anió no han estat possibles. Únicament s'han aconseguit productes cristal·lins de color verd corresponents a compostos de Mn(III)-Mn(IV) que no presenten carboxilat coordinat.

A la Taula 2·7 es mostren els compostos dinuclears de Mn(III) amb lligand metilbenzoats sintetitzats.

Taula 2·7. Compostos dinuclears de Mn(III) amb lligands $n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ obtinguts.

metilbenzoats	Phen		bpy	
	ClO_4^-	NO_3^-	ClO_4^-	NO_3^-
2- $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$	10	-	14* ¹⁷	17* ¹⁷
3- $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$	11	-	15* ¹⁸	18*
4- $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$	12*	13	16*	19* ¹⁶

*compostos dels que s'ha obtingut l'estructura cristal·lina.

Malauradament dels compostos **10** (2Me-phen- ClO_4), **11** (3Me-phen- ClO_4) i **13** (4Me-phen- NO_3) no s'ha pogut obtenir l'estructura cristal·lina. D'altra banda, els compostos **14** (2Me-bpy- ClO_4), **15** (3Me-bpy- ClO_4), **17** (2Me-bpy- NO_3) i **19** (4Me-bpy- NO_3) ja s'havien sintetitzat anteriorment en el grup i s'havia resolt l'estructura cristal·lina^{15, 19, 23}.

L'espectroscòpia IR és una eina molt útil per caracteritzar aquest tipus de compostos. Les bandes corresponents als lligands $n\text{-RC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ tot i que difereixen segons el grup $n\text{-R}$ tenen les bandes corresponents al grup COO , $\nu_a \sim 1580$ i $\nu_s \sim 1380 \text{ cm}^{-1}$ que permeten identificar que realment el compost té el lligand carboxilat. Si a més apareix una banda $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ indica que la mostra està impurificada amb àcid carboxílic lliure. Per altra banda, quan el compost format és un tetranuclear de tipus papallona, a part del diferent color que presenta la mostra, l'espectre IR permet veure la diferència en les bandes

corresponents als carboxilats, ja que hi ha més carboxilats no equivalents. Per altra banda, la part corresponent a les vibracions Mn-O-Mn és també molt sensible al tipus de compost obtingut. Pels compostos dinuclears de Mn(III) esperats apareix a $\sim 740\text{ cm}^{-1}$ i és poc intensa, mentre que pels compostos sense lligand carboxilat o tipus papallona, la regió de l'espectre entre $400 - 800\text{ cm}^{-1}$ és lleugerament diferent.

3·2) Descripció de les estructures cristal·lines dels compostos dinuclears de Mn(III)

Tots els compostos dinuclears de Mn(III) sintetitzats tenen el mateix tipus d'estructura. Els dos ions manganès(III), amb coordinació octaèdrica, estan units a través d'un pont oxo i de dos lligands carboxilats amb mode de coordinació $\mu_{1,3}$ i conformació *syn-syn*. L'esfera de coordinació es completa amb els lligands bidentats (NN) i dues posicions làbils (L) que poden estar ocupades per dissolvent o pel contra-anió.

3·2·1) Compostos amb lligand $n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$

Seguidament es descriurà l'estructura cristal·lina de tots els nous compostos obtinguts dels quals s'ha pogut resoldre l'estructura cristal·lina.

$[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-2-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})](\text{ClO}_4)_2$ (1**)**

L'estructura del compost **1** (2Br-phen-ClO_4) presenta un catió dinuclear complex i dos anions perclorats. Els ions perclorat estan deslocalitzats amb un 50 % de probabilitat de trobar-los en una posició o en l'altra. A la Figura 2·22 es mostra l'estructura del catió complex i les distàncies i angles més importants es troben recopilats a la Taula 2·8.

La distància Mn-O_{pont} és apreciablement més curta ($\sim 1,79\text{ Å}$) que les distàncies Mn-O_{carboxilat} que són $\sim 1,98$ i $\sim 2,16\text{ Å}$; d'aquestes dues distàncies, la més llarga, correspon a l'oxigen en trans al lligand monodentat (L = H₂O). La distància Mn-O_w és $\sim 2,21\text{ Å}$, i les distàncies Mn-N són $\sim 2,1\text{ Å}$, per tant, l'octàedre al voltant dels ions Mn(III) és allargat en la direcció del lligand monodentat o eix de la distorsió Jahn-Teller.

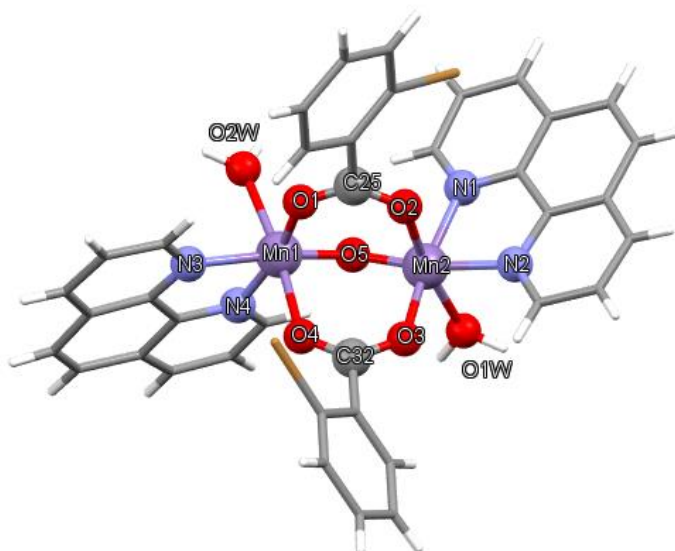


Figura 2-22. Catió complex $[Mn(H_2O)(phen)]_2(\mu-2-BrC_6H_4COO)_2(\mu-O)]^{2+}$ del compost **1**.

Taula 2-8. Distàncies i angles d'enllaç del compost $[Mn(H_2O)(phen)]_2(\mu-2-BrC_6H_4COO)_2(\mu-O)](ClO_4)_2$.

Distàncies	Å	Angles	°
Mn(1)-O(1)	1,982(3)	O(4)-Mn(1)-O(2w)	170,08(12)
Mn(1)-O(2w)	2,208(3)	O(5)-Mn(1)-N(3)	169,33(13)
Mn(1)-O(4)	2,163(3)	O(1)-Mn(1)-N(4)	168,19(12)
Mn(1)-O(5)	1,796(2)	O(5)-Mn(1)-O(1)	100,32(12)
Mn(1)-N(3)	2,075(3)	O(1)-Mn(1)-N(3)	93,34(13)
Mn(1)-N(4)	2,084(3)	N(3)-Mn(1)-N(4)	78,47(13)
Mn(2)-O(1w)	2,218(3)	N(4)-Mn(1)-O(5)	90,87(12)
Mn(2)-O(2)	2,164(3)	O(3)-Mn(2)-N(1)	169,30(11)
Mn(2)-O(3)	1,965(3)	O(5)-Mn(2)-N(2)	169,52(11)
Mn(2)-O(5)	1,785(3)	O(2)-Mn(2)-O(1w)	169,32(11)
Mn(2)-N(1)	2,088(3)	O(5)-Mn(2)-O(3)	100,28(11)
Mn(2)-N(2)	2,087(3)	O(3)-Mn(2)-N(2)	90,06(12)
Mn1...Mn2	3,1434(10)	N(2)-Mn(2)-N(1)	79,5 (1)
		N1-Mn2-O5	90,13(12)
		Mn(1)-O(5)-Mn(2)	122,72(15)
		O1w-Mn2-Mn1-O2w	102,2(1)
		O2-C25-C26-C27	-44,2(5)
		O4-C32-C33-C34	47,7(5)

L'orientació relativa dels octàedres de coordinació ve donada per l'angle de torsió (τ) entre els eixos de la distorsió Jahn-Teller ($O_L-Mn-Mn-O_L$) i és de 102,18°. El grup

COO i l'anell aromàtic del $2\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ no es troben en el mateix pla sinó que presenten un angle de torsió O-C-C-C de $\sim 45^\circ$. El gir de l'anell, probablement, ve donat per impediments estèrics degut al gran volum del substituent brom en posició *orto*. Per altra banda, les aigües coordinades als ions manganès(III) i els ions perclorat es troben situats a una distància de $\sim 2,8 \text{ \AA}$ i formen enllaços per pont d'hidrogen. Aquets, connecten les entitats dinuclears formant una estructura monodimensional (Figura 2·23).

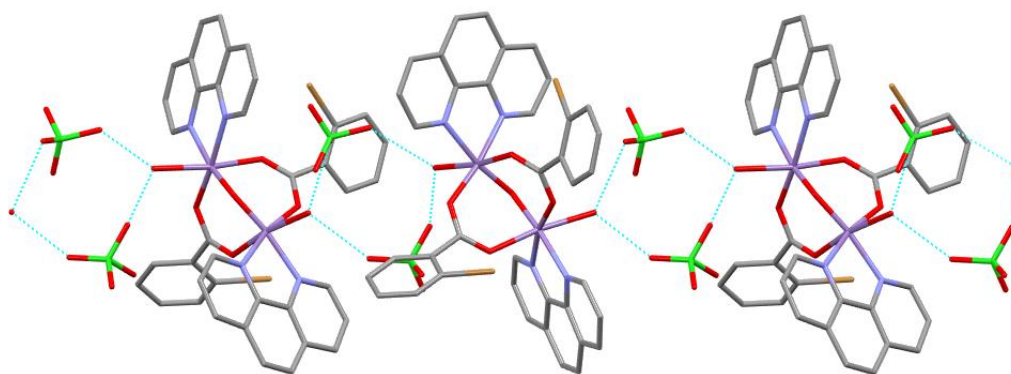


Figura 2·23. Formació d'enllaços d'hidrogen entre els cations complexos i els anions perclorat, generant un sistema monodimensional, pel compost **1** $[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-}2\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})](\text{ClO}_4)_2$.

A la bibliografia hi ha altres compostos descrits d'aquest tipus on els paràmetres estructurals són del mateix ordre^{11,12,17-24}.

$[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-}3\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ CH}_3\text{CN} \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ (2**)**

L'estructura del compost **2** (3Br-phen-ClO_4) presenta un catió dinuclear complex i dos anions perclorats. El Br_2 està deslocalitzat i té un 50 % possibilitats de trobar-se en un costat o a l'altre de l'anell. A l'estructura cristal·lina també hi ha una molècula d'aigua i una de CH_3CN de cristal·lització. A la Figura 2·24 es mostra l'estructura del catió complex i a la Taula 2·9 s'hi ha resumit les distàncies i angles més importants.

La distància $\text{Mn-O}_{\text{pont}}$ és apreciablement més curta ($\sim 1,79 \text{ \AA}$) que les distàncies $\text{Mn-O}_{\text{carboxilat}}$ que són $\sim 1,96$ i $\sim 2,14 \text{ \AA}$. D'aquestes dues distàncies, la més llarga, correspon a l'oxigen en trans al lligand monodentat ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$). La distància Mn-O_w és de $\sim 2,26 \text{ \AA}$, i les distàncies Mn-N són $\sim 2,1 \text{ \AA}$, per tant, l'octàedre al voltant dels ions Mn(III) és allargat en la direcció del lligand monodentat o eix de la distorsió Jahn-Teller.

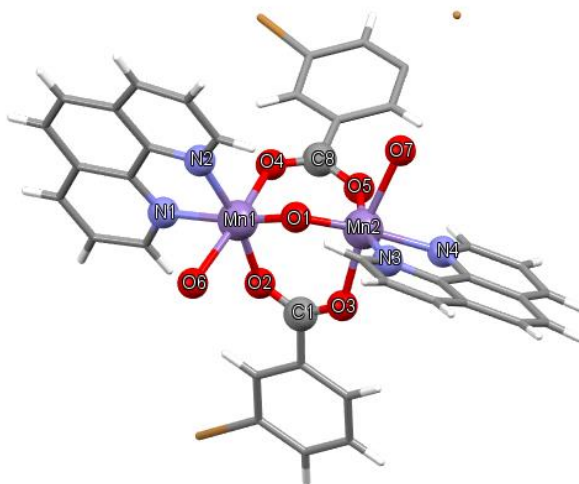


Figura 2·24. Catió complex $[{\text{Mn}}({\text{H}}_2{\text{O}})(\text{phen})]_2(\mu\text{-3-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})]^{2+}$ del compost **2**.

Taula 2·9. Distàncies i angles d'enllaç del compost $[{\text{Mn}}({\text{H}}_2{\text{O}})(\text{phen})]_2(\mu\text{-2-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})(\text{ClO}_4)_2$ (**2**).

Distàncies	Å	Angles	°
Mn(1)-O(6)	2,243(4)	O(6)-Mn(1)-O(4)	170,04(18)
Mn(1)-O(4)	2,130(5)	N(1)-Mn(1)-O(1)	168,3(2)
Mn(1)-O(2)	1,998(5)	N2-Mn1-O2	168,97(19)
Mn(1)-O(1)	1,795(4)	O(1)-Mn(1)-O(2)	99,83(19)
Mn(1)-N(1)	2,094(6)	O(2)-Mn(1)-N(1)	91,7(2)
Mn1-N2	2,066(6)	N(1)-Mn(1)-N(2)	78,6(2)
Mn(2)-O(7)	2,278(5)	N(2)-Mn(1)-O(1)	89,7(2)
Mn(2)-O(3)	2,135(5)	O(1)-Mn(2)-N(4)	171,1(2)
Mn(2)-O(5)	1,957(5)	O(7)-Mn(2)-O(3)	169,85(18)
Mn(2)-O(1)	1,778(4)	O(5)-Mn(2)-N(3)	164,1(2)
Mn(2)-N(3)	2,081(6)	O(1)-Mn(2)-O(5)	99,1(2)
Mn(2)-N(4)	2,086(5)	O(5)-Mn(2)-N(4)	89,8(2)
Mn(1)...Mn(2)	3,1216(13)	N(4)-Mn(2)-N(3)	79,7(2)
		N(3)-Mn(2)-O(1)	92,0(2)
		Mn(1)-O(1)-Mn(2)	121,8(2)
		O(3)-C(1)-C(2)-C(7)	-4,3(8)
		O(4)-C(8)-C(9)-C(10)	-7,8(9)
		O(6)-Mn(1)-Mn(2)-O(7)	-120,8(2)

La orientació relativa dels octàedres de coordinació (l'angle de torsió (τ) entre els eixos de la distorsió Jahn-Teller ($\text{O}_L\text{-Mn-Mn-O}_L$)) és de $120,8^\circ$. L'anell aromàtic del carboxilat presenta un lleuger gir respecte el grup COO d'entre $4,3$ i $7,8^\circ$. Pels lligands carboxilat

pont amb el substituent en *meta*, el gir de l'anell és considerablement més petit que en el cas del compost en *orto* ($\omega \sim 45^\circ$) degut a que hi ha un menor impediment estèric.

Per altra banda, els ions perclorat i les aigües coordinades als ions manganès(III) formen enllaços per pont d'hidrogen, connectant les entitats dinuclears i formant una estructura monodimensional, tal i com es pot veure en la Figura 2·25.

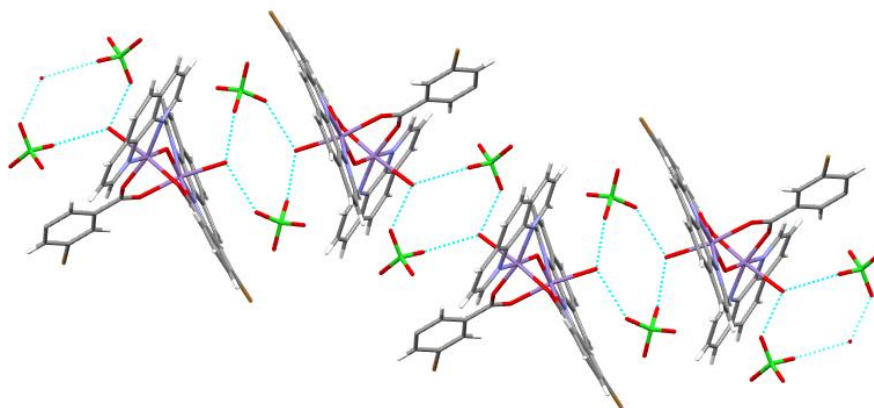


Figura 2·25. Interaccions per pont d'hidrogen entre les aigües dels cations complexos i els anions perclorat, generant un sistema monodimensional, pel compost **2** $[\{Mn(H_2O)(phen)\}_2(\mu-3-BrC_6H_4COO)_2(\mu-O)](ClO_4)_2$.

$[\{Mn(EtOH)(phen)\}_2(\mu-4-BrC_6H_4COO)_2(\mu-O)](ClO_4)_2 \cdot 2 EtOH \cdot CH_3CN$ (**3**)

La unitat asimètrica presenta dues subunitats del compost **3** ($4Br-phen-ClO_4$). En ambdues trobem el catió dinuclear complex i dos anions perclorats que compensen la càrrega del catió. Un dels perclorats està deslocalitzat (Cl4 i Cl5) amb un 50 % de possibilitats de trobar-lo en una posició o en l'altra. D'aquests, el perclorat Cl4 està situat en el centre d'inversió mentre que l'altre perclorat Cl5 està situat en una aresta de la cel·la elemental (Figura 2·26). Ambdós, ocupen posicions especials de simetria provocant que les dues molècules del compost **3** siguin iguals químicament però amb un entorn diferent.

A l'estructura cristal·lina també s'aprecia la presència de molècules de dissolvent; dues de EtOH i una de CH_3CN .

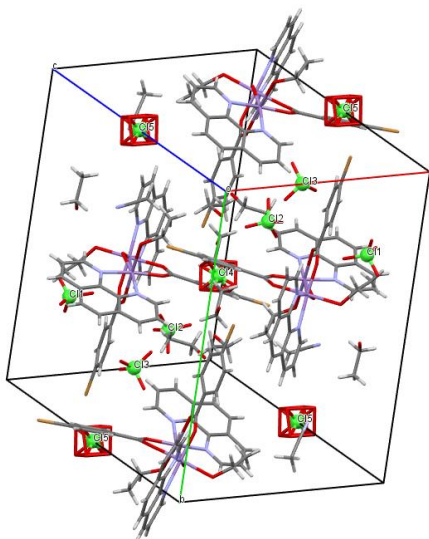


Figura 2-26. Cel·la elemental del compost $[\{\text{Mn}(\text{EtOH})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-4-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{EtOH} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**3**) on s'observa la deslocalització dels perclorats situats en posicions especials de simetria.

A la Figura 2-27 es mostra l'estructura dels dos cations complexos. A la Taula 2-10 es troben tabulades les distàncies i angles d'enllaç més importants de la primera subunitat ja que les dues presenten valors molt semblants. En canvi, les dues subunitats difereixen en els angles de rotació de l'anell aromàtic respecte el grup carboxilat (ω), és per això que per una major comprensió s'han resumit separatament en la Taula 2-11.

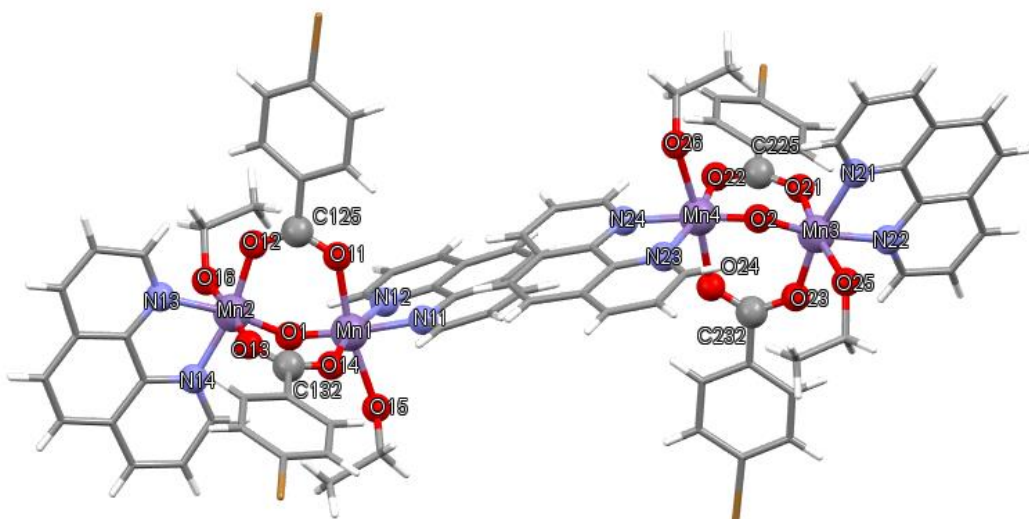


Figura 2-27. Estructura dels dos ions complexos $[\{\text{Mn}(\text{EtOH})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-4-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})]^{2+}$ presents en el compost **3**.

En aquest cas, la coordinació octaèdrica dels ions Mn(III) es completa una molècula d'etanol que ocupa les posicions làbils (L) sobre l'ió metàl·lic.

La distància Mn-O_{pont} és apreciablement més curta (~ 1,80 Å) que les distàncies Mn-O_{carboxilat} que són ~ 1,94 i ~ 2,23 Å. D'aquestes dues distàncies, la més llarga, correspon a l'oxigen en trans al lligand monodentat (L = EtOH). La distància Mn-O_{EtOH} és ~ 2,23 Å, i les distàncies Mn-N són ~ 2,1 Å. Per tant, l'octàedre al voltant dels ions Mn(III) és allargat en la direcció del lligand monodentat o eix de la distorsió Jahn-Teller.

Taula 2·10. Distàncies i angles d'enllaç per una de les subunitats del compost $[\{Mn(EtOH)(phen)\}_2(\mu-4-BrC_6H_4COO)_2(\mu-O)](ClO_4)_2$.

Distàncies	Å	Angles	°
Mn(1)-O(1)	1,797(3)	O(11)-Mn(1)-O(15)	170,12(11)
Mn(1)-O(14)	1,935(3)	O(1)-Mn(1)-N(11)	170,27(13)
Mn(1)-N(12)	2,069(3)	O(14)-Mn(1)-N(12)	167,90(12)
Mn(1)-N(11)	2,078(3)	O(1)-Mn(1)-O(14)	99,18(12)
Mn(1)-O(11)	2,153(3)	O(14)-Mn(1)-N(11)	90,48(12)
Mn(1)-O(15)	2,225(3)	N(12)-Mn(1)-N(11)	78,89(13)
Mn(2)-O(1)	1,798(3)	O(1)-Mn(1)-N(12)	91,60(13)
Mn(2)-O(12)	1,962(3)	O(13)-Mn(2)-O(16)	173,68(10)
Mn(2)-N(14)	2,061(3)	O(1)-Mn(2)-N(13)	169,95(13)
Mn(2)-N(13)	2,069(3)	O(12)-Mn(2)-N(14)	166,99(12)
Mn(2)-O(13)	2,170(3)	O(1)-Mn(2)-O(12)	101,46(11)
Mn(2)-O(16)	2,235(3)	O(12)-Mn(2)-N(13)	88,30(12)
Mn(1)···Mn(2)	3,1255(13)	N(14)-Mn(2)-N(13)	78,83(13)
		O(1)-Mn(2)-N(14)	91,33(12)
		Mn(1)-O(1)-Mn(2)	120,77(15)

L'orientació relativa dels octàedres de coordinació (angle de torsió (τ)) entre els eixos de la distorsió Jahn-Teller (O_L-Mn-Mn-O_L), és de ~ 90° i mostra petites variacions entre una molècula i l'altra. L'angle de torsió entre l'anell aromàtic i el grup COO (ω) és petit i els

dos lligands de cada subunitat presenten valors lleugerament diferents tal i com es pot veure en la Taula 2.11.

Taula 2.11. Angles de torsió de les dues unitats del compost 3.

Angles de torsió de la unitat 1	°	Angles de torsió de la unitat 2	°
O(11)-C(125)-C(126)-C(131)	-12,5(5)	O(21)-C(225)-C(226)-C(231)	12,1(5)
O(13)-C(132)-C(133)-C(134)	-3.4(6)	O(24)-C(232)-C(233)-C(234)	-1,3(6)
O(15)-Mn(1)-Mn(2)-O(16)	-88.1(1)	O(25)-Mn(3)-Mn(4)-O(26)	92,7(1)

Els dos etanols coordinats a l'ió manganès formen interaccions per pont d'hidrogen com es pot observar a la Figura 2.28.

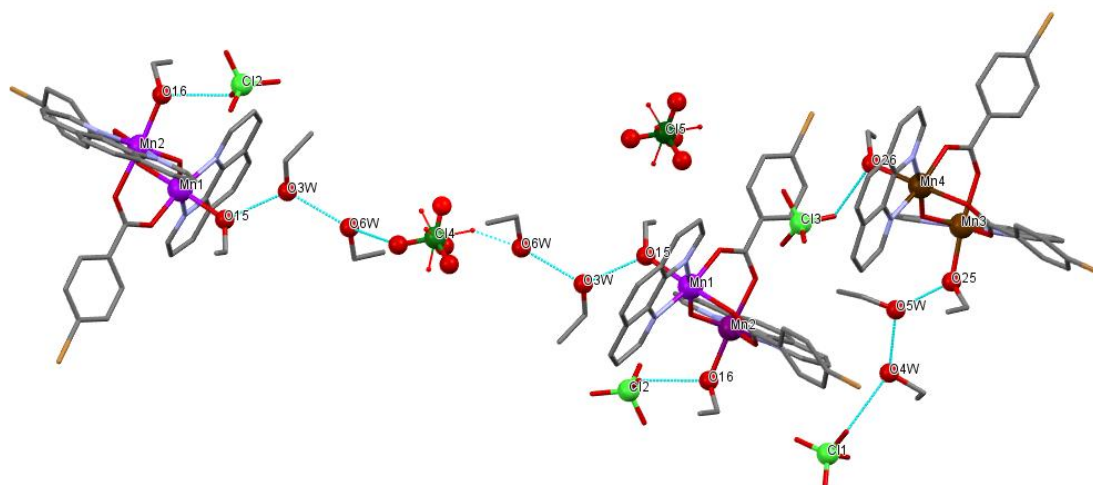


Figura 2.28. Interaccions per pont d'hidrogen de les dues subunitats del compost 3. Per una major comprensió els manganesos de la unitat 1 (Mn1-Mn2) s'han dibuixat de color lila mentre que els de la unitat 2 (Mn3-Mn4) de color marró. Els perclorats deslocalitzats (Cl4 i Cl5) s'han dibuixat de color verd fosc.

Un dels etanols (O26) coordinats de la unitat dinuclear Mn3-Mn4 (color marró a la Figura 2.28) forma una interacció per pont d'hidrogen amb un anió perclorat (Cl3) situat a una distància de 2,76 Å. L'altre etanol (O25), en canvi, crea ponts d'hidrogen amb una molècula d'etanol de cristal·lització (O5W) que al mateix temps forma pont d'hidrogen amb un altre etanol de cristal·lització (O4W) i aquest finalment, interacciona amb un perclorat (Cl1).

Per altra banda, la unitat dinuclear Mn1-Mn2 (color lila a la Figura 2·28), únicament pot fer interaccions per pont d'hidrogen a través del perclorat (Cl4) (deslocalitzat al 50 %). Degut a que aquest perclorat està situat en aquesta posició especial de simetria, pot connectar mitjançant ponts d'hidrogen dues unitats dinuclears Mn1-Mn2. En canvi, el perclorat Cl5 (deslocalitzat al 50 %), degut a que presenta un entorn diferent, aquest queda massa distant de les molècules de dissolvent (distàncies > 3,5 Å) i per tant no pot fer ponts d'hidrogen. A la Figura 2·29 es mostra l'entorn del perclorat Cl5.

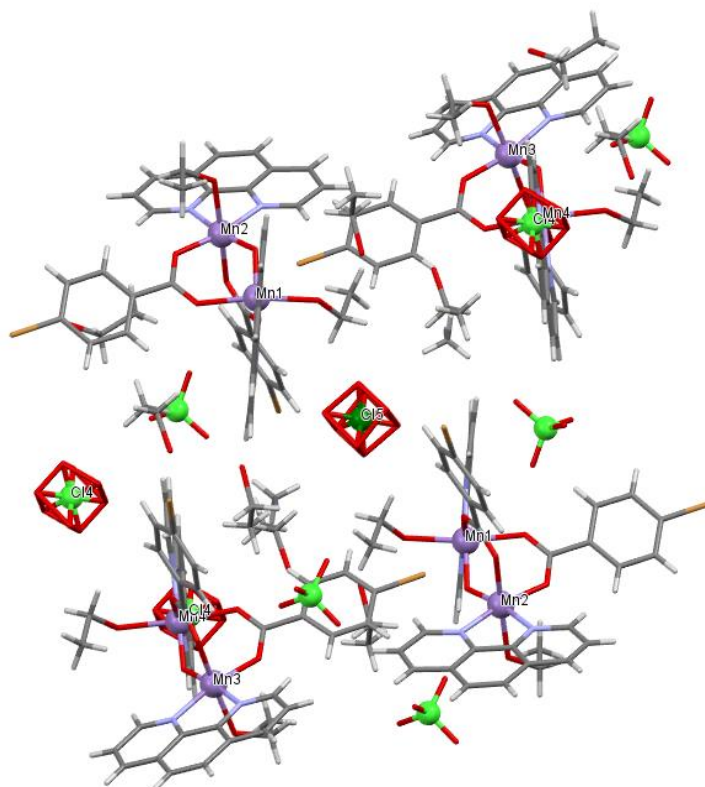


Figura 2·29. Detall de l'entorn al voltant del perclorat (Cl5) on s'observa que totes les molècules de dissolvent estan massa distants per poder formar ponts d'hidrogen.

[{Mn(H₂O)(phen)}(μ-2-BrC₆H₄COO)₂(μ-O){Mn(NO₃)(phen)}]NO₃ (4)

L'estructura del compost **4** (2Br-phen-NO₃) presenta un catió dinuclear complex monocatiònic i un anió nitrat per compensar la càrrega. En aquest cas, les posicions dels lligands monodentats estan ocupades per una molècula d'aigua i un anió nitrat.

A la Figura 2·30 es mostra l'estructura del catió complex i els valors de les distàncies i angles d'enllaç més importants es troben recopilats a la Taula 2·12.

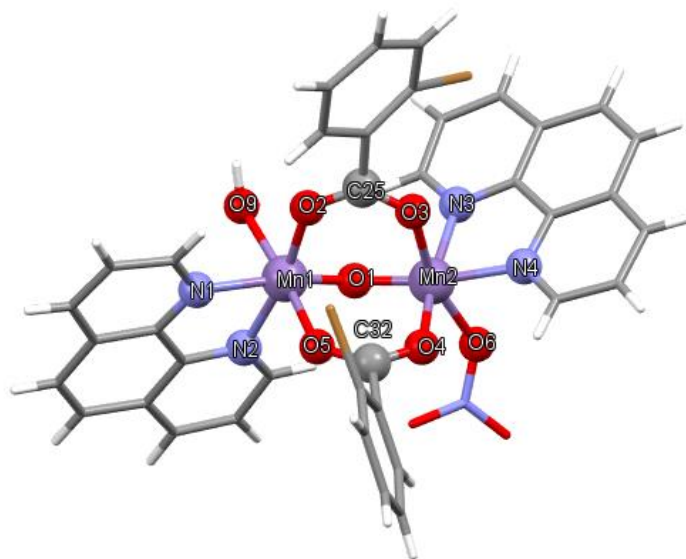


Figura 2-30. Estructura del catió complex $[\{Mn(H_2O)(phen)\}(\mu-2-BrC_6H_4COO)_2(\mu-O)\{Mn(NO_3)(phen)\}]^+$ del compost **4**.

Taula 2-12. Distàncies i angles d'enllaç del compost $[\{Mn(H_2O)(phen)\}(\mu-2-BrC_6H_4COO)_2(\mu-O)\{Mn(NO_3)(phen)\}]NO_3$ (**4**).

Distàncies	Å	Angles	°
Mn(1)-O(1)	1,778(4)	O(5)-Mn(1)-O(9)	170,90(17)
Mn(1)-O(2)	2,028(4)	O(1)-Mn(1)-N(1)	167,72(18)
Mn(1)-N(1)	2,085(4)	O(2)-Mn(1)-N(2)	169,29(17)
Mn(1)-O(5)	2,105(4)	O(1)-Mn(1)-O(2)	100,02(17)
Mn(1)-N(2)	2,127(5)	O(2)-Mn(1)-N(1)	92,18(17)
Mn(1)-O(9)	2,130(4)	N(1)-Mn(1)-N(2)	78,07(18)
Mn(2)-O(1)	1,777(4)	O(1)-Mn(1)-N(2)	89,66(18)
Mn(2)-O(4)	1,999(4)	O(3)-Mn(2)-O(6)	164,77(16)
Mn(2)-N(4)	2,070(4)	O(1)-Mn(2)-N(4)	169,78(19)
Mn(2)-N(3)	2,093(5)	O(4)-Mn(2)-N(3)	168,03(18)
Mn(2)-O(3)	2,155(4)	O(1)-Mn(2)-O(4)	99,83(18)
Mn(2)-O(6)	2,163(4)	O(4)-Mn(2)-N(4)	90,05(17)
Mn(1)-Mn(2)	3,1419(10)	N(4)-Mn(2)-N(3)	79,06(18)
		O(1)-Mn(2)-N(3)	90,87(18)
		Mn(2)-O(1)-Mn(1)	124,2(2)
		N(5)-O(6)-Mn(2)	128,1(4)
		O(5)-C(32)-C(33)-C(38)	-65,1(9)
		O(3)-C(25)-C(26)-C(27)	35,8(8)
		O(9)-Mn1-Mn2-O(6)	-96,3(2)

La distància $\text{Mn-O}_{\text{pont}}$ és apreciablement més curta (1,78 Å) que les distàncies $\text{Mn-O}_{\text{carboxilat}}$ que són ~ 2,00 i ~ 2,15 Å; d'aquestes dues distàncies, la més llarga, correspon a l'oxigen en trans al lligand monodentat ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ o NO_3). Les distàncies Mn-O_w i $\text{Mn-O}_{\text{NO}_3}$ són semblants (~ 2,13 Å i 2,16 Å, respectivament) i les distàncies Mn-N són ~ 2,1 Å. Per tant, ens trobem amb un octàedre poc allargat.

La orientació relativa dels octàedres de coordinació ($\text{O}_L\text{-Mn-Mn-O}_L$) és de $96,3^\circ$. El grup COO^- i l'anell aromàtic del $2\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ no es troben en el mateix pla sinó que presenten un angle de torsió O-C-C-C de ~ 65 o 36° depenent del carboxilat. El gir de l'anell, probablement ve donat per impediments estèrics degut al gran volum del substituent brom en posició *orto*. Per altra banda, el pla que formen els tres oxígens del NO_3 coordinat al Mn2 i el pla Mn1-O1-Mn2 formen un angle de $75,44^\circ$.

Les entitats dinuclears interaccionen entre sí a través d'enllaços per pont d'hidrogen entre una aigua coordinada i dos anions nitrats formant una cadena, amb forma de ziga-zaga, i on el grup nitrats monodentat queda situat cap a l'exterior (Figura 2·31).

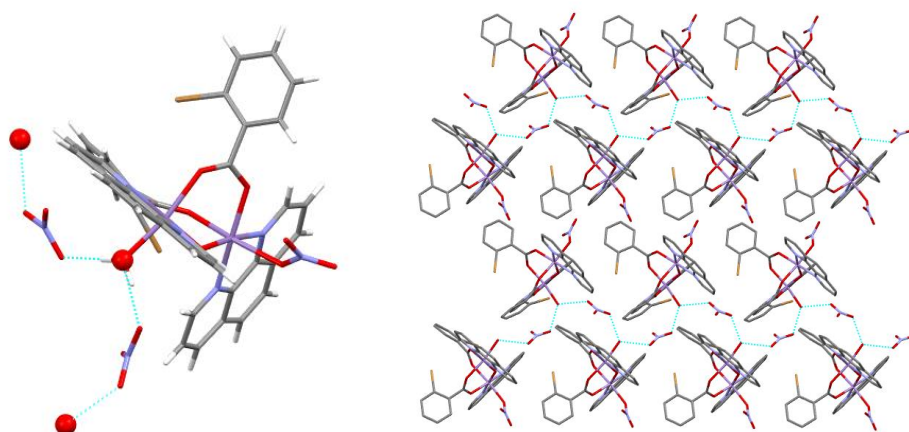


Figura 2·31. Formació d'enllaços d'hidrogen entre la molècula d'aigua del catió complex i dos anions nitrats. Detall de la interacció per ponts d'hidrogen (esquerra) i sistema monodimensional format (dreta).



La unitat asimètrica presenta dues subunitats de compost **5** (2Br-bpy-ClO_4). En ambdues trobem el catió dinuclear complex i un anió perclorat per cada subunitat per compensar la càrrega. Les posicions dels lligands monodentats estan ocupades per una molècula d'aigua i un anió perclorat.

A la cel·la, a més, hi trobem tres molècules de dissolvent: una molècula d'aigua i dos d'acetonitril. A la Figura 2-32 es mostra l'estructura del catió complex de les dues subunitats presents a la cel·la i a la Taula 2-13 es troben resumides les distàncies i angles més importants.

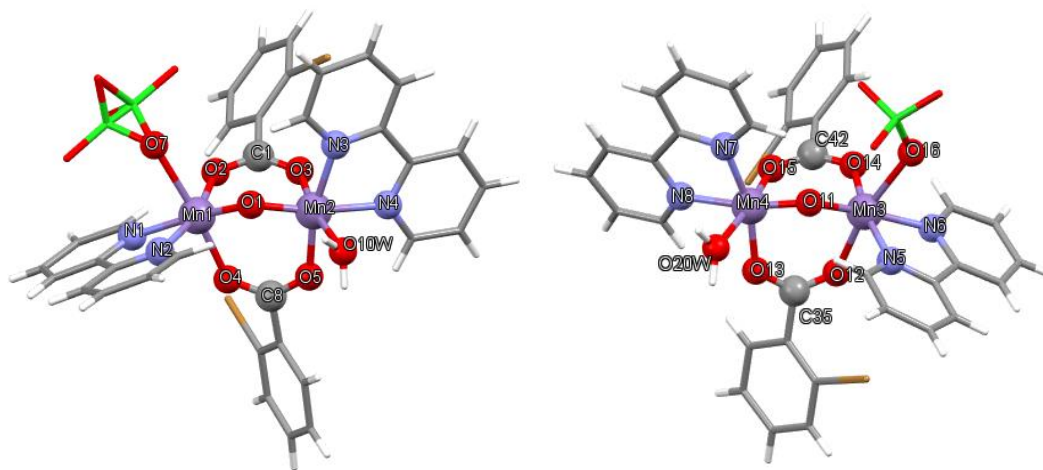


Figura 2-32. Estructura de les dues subunitats de catió complex $[Mn(bpy)(H_2O)](\mu-2-BrC_6H_4COO)_2(\mu-O)\{Mn(bpy)(ClO_4)\}^{2+}$ presents a la cel·la unitat del compost **5**.

Taula 2-13. Distàncies i angles d'enllaç més rellevants del compost $[Mn(bpy)(H_2O)](\mu-2-BrC_6H_4COO)_2(\mu-O)\{Mn(bpy)(ClO_4)\}ClO_4$.

Distàncies	Å	Angles	°
Mn(1)-O(7)	2,346(3)	O(7)-Mn(1)-O(4)	171.17(8)
Mn(1)-O(4)	2,125(3)	O(1)-Mn(1)-N(1)	170.03(10)
Mn(1)-O(1)	1,795(2)	O(2)-Mn(1)-N(2)	164.89(10)
Mn(1)-O(2)	1,948(2)	O(1)-Mn(1)-O(2)	98.21(9)
Mn(1)-N(1)	2,037(3)	O(2)-Mn(1)-N(1)	91.77(9)
Mn(1)-N(2)	2,047(3)	N(1)-Mn(1)-N(2)	78.23(10)
Mn(2)-O(10W)	2,236(2)	N(2)-Mn(1)-O(1)	92.03(10)
Mn(2)-O(3)	2,131(2)	O(10W)-Mn(2)-O(3)	169.61(9)
Mn(2)-O(1)	1,789(2)	O(5)-Mn(2)-N(3)	166.97(11)
Mn(2)-O(5)	1,968(3)	O(1)-Mn(2)-N(4)	169.81(11)
Mn(2)-N(3)	2,064(3)	O(1)-Mn(2)-O(5)	100.22(10)
Mn(2)-N(4)	2,064(3)	O(5)-Mn(2)-N(4)	89.92(10)
Mn(1)- Mn(2)	3,145(1)	N(4)-Mn(2)-N(3)	77.79(11)
		N(3)-Mn(2)-O(1)	92.17(11)
		Mn(1)-O(1)-Mn(2)	122,69(1)
		Mn(1)-O(7)-Cl(1)	128,80(13)

La distància Mn-O_{pont} és apreciablement més curta (~ 1,80 Å) que les distàncies Mn-O_{carboxilat} que són ~ 1,95 i ~ 2,13 Å. D'aquestes dues distàncies, la més llarga, correspon a l'oxigen en trans al lligand monodentat (L = H₂O o ClO₄). En general, s'ha observat que quan l'anió perclorat està coordinat ocupant una posició làbil, aquesta distància és més llarga que si hi ha una molècula d'aigua (2,35 i 2,24 Å, respectivament). Per últim, les distàncies Mn-N són ~ 2,1 Å, per tant, l'octàedre al voltant dels ions Mn(III) és allargat en la direcció del lligand monodentat o eix de la distorsió Jahn-Teller.

L'orientació relativa dels octàedres de coordinació (O_L-Mn-Mn-O_L), és de ~ 93° mostrant petites variacions entre una subunitat i l'altra de la cel·la com es pot veure a la Taula 2·14. L'angle que formen els grups COO i l'anell aromàtic del 2-BrC₆H₄COO⁻ són ~ 45°, per tant, no es troben en el mateix pla (Taula 2·14).

Taula 2·14. Angles de torsió de les dues unitats presents en el compost 5.

Angles de torsió molècula 1	°	Angles de torsió molècula 2	°
O(7)-Mn(1)-Mn(2)-O(10W)	97,12(9)	O(16)-Mn3-Mn4-O(20W)	90,2(1)
O(4)-C(8)-C(9)-C(10)	48,1(5)	O(12)-C(35)-C(36)-C(37)	49,7(5)
O(3)-C(1)-C(2)-C(3)	-44,8(5)	O(15)-C(42)-C(43)-C(44)	-42,9(5)

Els lligands làbils, enllaçats al manganès, formen múltiples interaccions per pont d'hidrogen creant un entramat complicat. Mitjançant aquestes interaccions, les dues subunitats formen una capa on les unitats Mn(3)-Mn(4) (color rosa a la Figura 2·33) queden ubicades a la part exterior mentre que les unitats Mn1-Mn2 queden situades a l'interior.

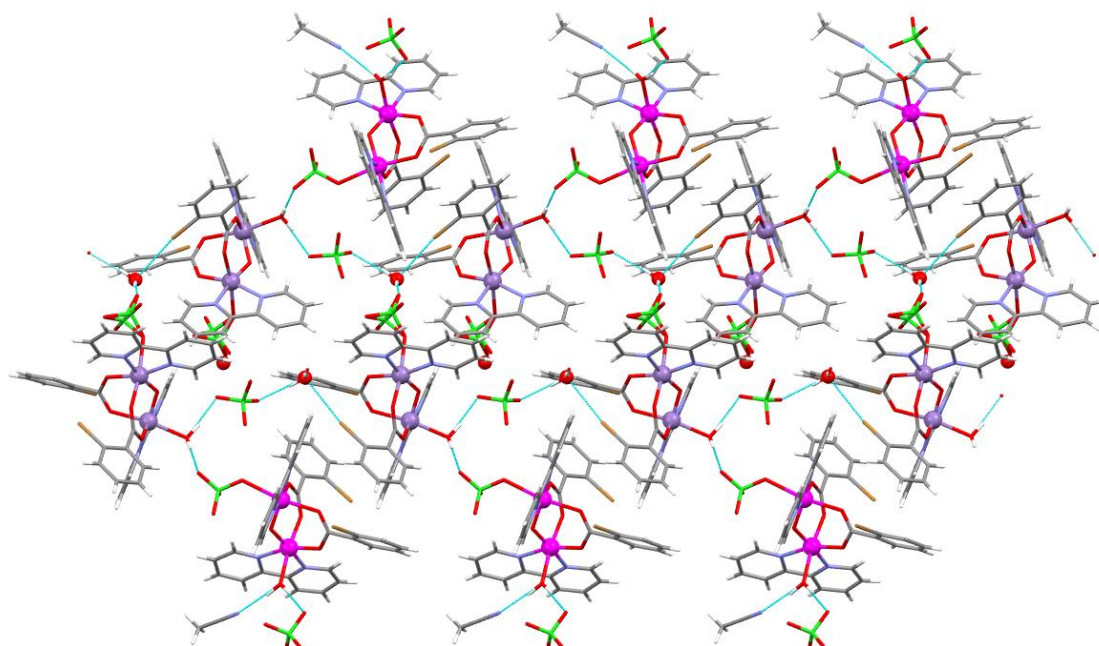
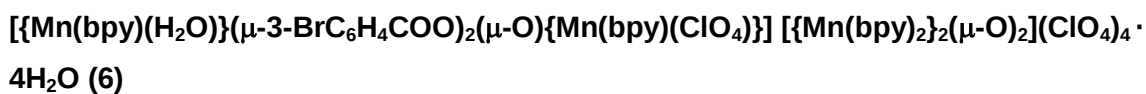


Figura 2-33. Ponts d'hidrogen presents entre unitats dinuclears del cristall $[\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})\}(\mu\text{-2-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{ClO}_4)\}]\text{ClO}_4$ (**5**).



L'estructura cristal·lina del compost **6** (3Br-bpy-ClO₄ i Mn₂O₂) presenta dos cations dinuclears: un de Mn(III) i un de valència mixta Mn(III)-Mn(IV). A més hi ha quatre anions perclorat, per tal de compensar la càrrega dels dos complexos, i quatre molècules d'aigua de cristal·lització. Tant el perclorat Cl(4) com Cl(5) es troben deslocalitzats amb una probabilitat del 50 % d'ocupar una posició o l'altra. Un d'aquests perclorats (Cl(5)) està situat en el vèrtex de la cel·la elemental ocupant una posició especial de simetria (Figura 2-34).

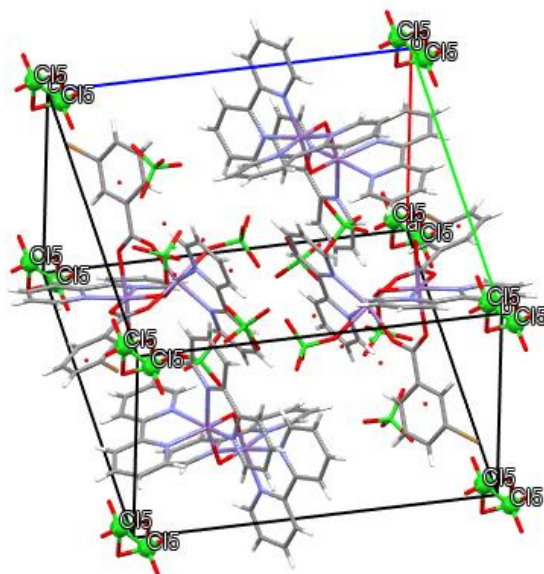


Figura 2·34. Cel·la elemental del compost mixta (**6**) on s'observa la deslocalització del perclorat (Cl5) situats en posicions especials de simetria.

A la Figura 2·35 es mostra l'estructura del catió complex de Mn(III) i a la Taula 2·15 s'han resumit les distàncies i angles d'enllaç més importants.

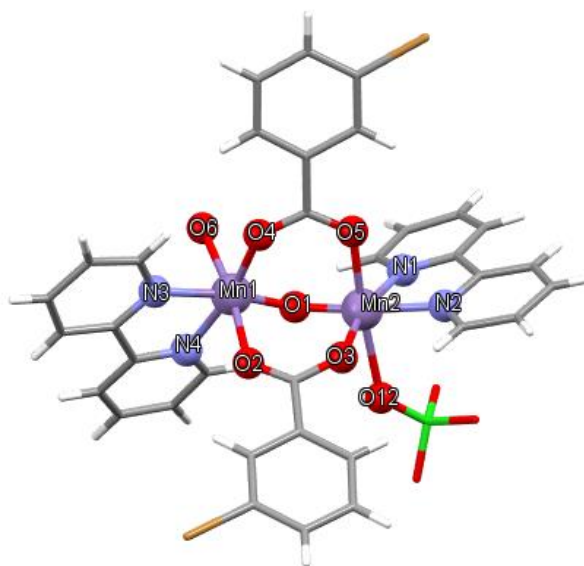


Figura 2·35. Estructura del catió dinuclear de Mn(III) $\{[Mn(bpy)(H_2O)](\mu-3-BrC_6H_4COO)_2(\mu-O)\{Mn(bpy)(ClO_4)\}}^+$.

El catió dinuclear de Mn(III) és anàleg als comentats anteriorment i en aquest cas les posicions làbils estan ocupades per una molècula d'aigua i un anió perclorat. Les

distàncies Mn-O_L són de ~ 2,2 Å en el cas de l'H₂O i ~ 2,4 Å pel ClO₄. L'octàedre al voltant dels ions Mn(III) és allargat en la direcció del lligand monodentat.

L'orientació relativa dels octàedres de coordinació, expressada per l'angle O_L-Mn-Mn-O_L és de 110,1° i els angles de torsió entre l'anell aromàtic i el grup carboxilat són de 0,7° i 7,0°. El fet que aquest angle sigui petit és degut a que el substituent es troba a la posició *meta*- i sol crear poc impediment estèric.

Taula 2-15. Distàncies i angles d'enllaç més rellevants del compost $\{[Mn(bpy)(H_2O)](\mu-3-BrC_6H_4COO)_2(\mu-O)\{Mn(bpy)(ClO_4)\}^+\}$.

Distàncies	Å	Angles	°
Mn(1)-O(1)	1,782(5)	O(4)-Mn(1)-N(4)	168,0(2)
Mn(1)-O(4)	1,952(4)	O(1)-Mn(1)-N(3)	170,9(2)
Mn(1)-N(3)	2,048(7)	O(2)-Mn(1)-O(6)	172,0(2)
Mn(1)-N(4)	2,065(6)	O(1)-Mn(1)-O(4)	98,4(2)
Mn(1)-O(2)	2,182(5)	O(4)-Mn(1)-N(3)	90,5(2)
Mn(1)-O(6)	2,192(5)	N(3)-Mn(1)-N(4)	78,5(3)
Mn(2)-O(1)	1,794(5)	O(1)-Mn(1)-N(4)	92,8(2)
Mn(2)-O(3)	1,944(5)	O(1)-Mn(2)-N(2)	170,6(3)
Mn(2)-N(1)	2,067(7)	O(3)-Mn(2)-N(1)	164,9(2)
Mn(2)-N(2)	2,072(6)	O(5)-Mn(2)-O(12)	174,3(2)
Mn(2)-O(5)	2,131(4)	O(1)-Mn(2)-O(3)	98,5(2)
Mn(2)-O(12)	2,365(5)	O(3)-Mn(2)-N(2)	90,9(2)
Mn(1)···Mn(2)	3,1344(16)	N(1)-Mn(2)-N(2)	76,8(3)
		O(1)-Mn(2)-N(1)	93,8(3)
		Mn(1)-O(1)-Mn(2)	122,4(3)
		O(2)-C(21)-C(22)-C(23)	-0,7(9)
		O(5)-C(28)-C(29)-C(34)	-7,0(1)
		O(6)-Mn(1)-Mn(2)-O(12)	110,1(2)

Com es pot veure a la Figura 2·36 , hi ha un conjunt d'enllaços per pont d'hidrogen entre aigua coordinada, l'aigua de cristal·lització i els ions perclorat, sense que aquestes generin interaccions entre els complexos.

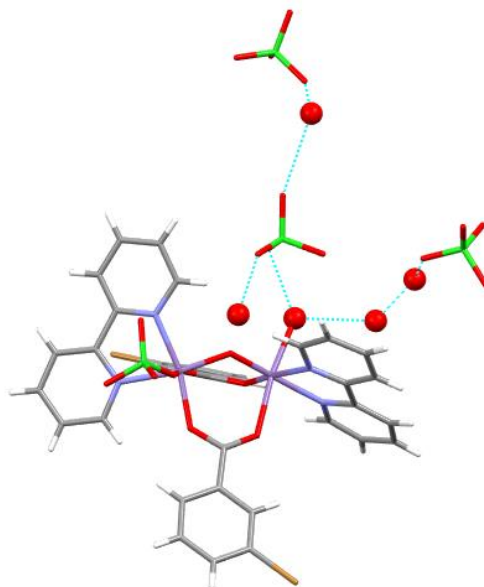


Figura 2·36. Ponts d'hidrogen en el catió complex de Mn (III) $[{Mn(bpy)(H_2O)}(\mu\text{-}3\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-}O)\{Mn(bpy)(ClO_4)\}]^+$.

Per l'altra banda, els ions metàl·lics del catió dinuclear Mn(III)-Mn(IV) s'uneixen mitjançant dos ponts oxo situats a una distància de $\sim 1,8 \text{ \AA}$ formant un core Mn_2O_2 pràcticament pla. L'angle entre els plans O-Mn-O és de $1,41^\circ$ i l'angle de torsió O-Mn-O-Mn és de $1,09^\circ$. L'esfera de coordinació dels ions manganès es completa amb dues bipiridines. Tres anions ClO_4^- són necessaris per compensar la càrrega del catió complex. A la Figura 2·37 es mostra l'estructura del catió de valència mixta i a la Taula 2·16 es troben resumides les distàncies i angles més importants.

L'estat d'oxidació dels ions manganès es pot determinar mitjançant les distàncies Mn-Lligand. L'entorn del Mn4 presenta distàncies Mn-Lligand més grans que el Mn3. A més, en l'entorn del Mn3, les 4 distàncies Mn-N són similars ($\sim 2,0 \text{ \AA}$) mentre que en l'entorn del Mn4 n'hi ha dues lleugerament més llargues ($2,2 \text{ \AA}$) que les altres dos ($2,1 \text{ \AA}$). Per tant, aquest s'ha considerat com a Mn(III) degut a la distorsió que presenta l'octàedre de coordinació del ió Mn4, segurament a causa de l'efecte Jahn-Teller.

A la bibliografia es troben compostos similars on les distàncies i angles són del mateix ordre¹⁵.

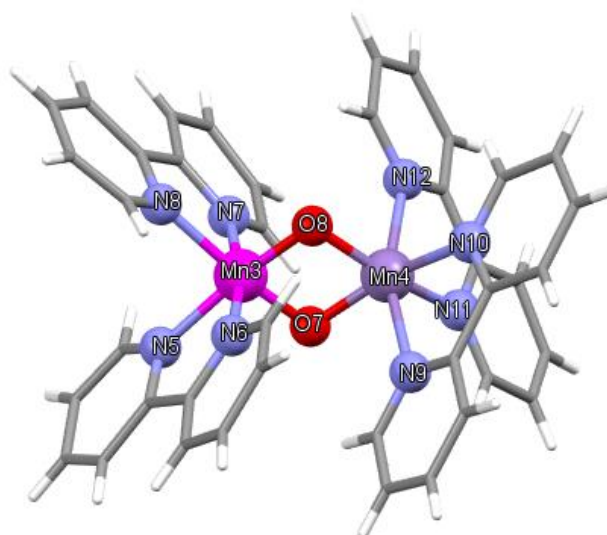


Figura 2-37. Estructura del catió de valència mixta Mn(III)-Mn(IV) $\{[Mn(bpy)]_2(\mu-O)_2\}^{3+}$.

Taula 2-16. Distàncies i angles d'enllaç més rellevants del catió $\{Mn(bpy)_2\}_2(\mu-O)_2^{3+}$.

Distàncies	Å	Angles	°
Mn(3)-O(8)	1,757(4)	O(8)-Mn(3)-N(5)	169,9(3)
Mn(3)-O(7)	1,759(4)	O(7)-Mn(3)-N(8)	170,0(3)
Mn(3)-N(6)	1,971(7)	N(6)-Mn(3)-N(7)	168,9(2)
Mn(3)-N(7)	1,996(7)	O(8)-Mn(3)-O(7)	84,88(18)
Mn(3)-N(8)	2,064(5)	O(8)-Mn(3)-N(8)	94,5(2)
Mn(3)-N(5)	2,064(6)	N(8)-Mn(3)-N(5)	89,1(2)
Mn(4)-O(7)	1,835(4)	O(7)-Mn(3)-N(5)	93,20(19)
Mn(4)-O(8)	1,838(4)	O(7)-Mn(4)-N(10)	158,9(3)
Mn(4)-N(11)	2,116(5)	O(8)-Mn(4)-N(11)	158,5(2)
Mn(4)-N(10)	2,158(5)	N(12)-Mn(4)-N(9)	161,36(18)
Mn(4)-N(12)	2,193(7)	O(7)-Mn(4)-O(8)	80,47(17)
Mn(4)-N(9)	2,247(7)	O(8)-Mn(4)-N(10)	95,90(18)
Mn(3)-Mn(4)	2,6991(12)	N(11)-Mn(4)-N(10)	96,90(19)
		O(7)-Mn(4)-N(11)	93,36(19)
		Mn(3)-O(7 o 8)-Mn(4)	97,3(2)
		O(7)-Mn(3)-O(8)-Mn(4)	1,1(2)

[{Mn(bpy)(H₂O)}(μ-2-BrC₆H₄COO)₂(μ-O){Mn(bpy)(NO₃)}]NO₃·5H₂O (8**)**

Els cristalls obtinguts per aquest compost no eren de bona qualitat i donaven molt poques reflexions ($R_{int} = 40\%$) amb la qual cosa la resolució de l'estructura cristal·lina no és òptima. Tot i així, els paràmetres estructurals en l'entorn del Mn es poden considerar vàlids.

L'estructura cristal·lina del compost **8** (2Br-bpy-NO₃) està formada per un catió dinuclear complex, un anió NO₃⁻ i cinc molècules d'aigua de cristallització. En aquest cas les posicions làbils de l'ió complex estan ocupades per un anió nitrat i una molècula d'aigua. Un dels oxígens del nitrat coordinat es troba deslocalitzat (O8) amb un 50 % de probabilitats de trobar-se en una posició o a l'altra.

A la Figura 2·38 es mostra l'estructura del catió complex i les distàncies i angles d'enllaç més importants es troben resumits a la Taula 2·17.

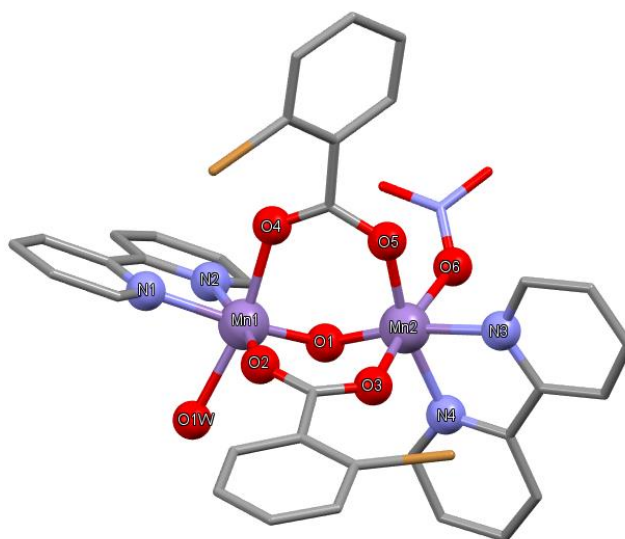


Figura 2·38. Estructura del catió $[{Mn(bpy)(H_2O)}(\mu\text{-}2\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})\{Mn(bpy)(NO_3)\}]^+$ del compost **8**.

A partir de les distàncies Mn-Lligand es pot observar que l'octàedre al voltant dels ions Mn(III) és allargat en la direcció del lligand monodentat o eix de la distorsió Jahn-Teller (que es pot considerar com l'eix z). Tot i així el pla equatorial presenta cert caràcter rombic ja que les distàncies en l'eix que podem definir com a y (N(1)-Mn(1)-O(4) i N(4)-Mn(2)-O(5)) són lleugerament més llargues que les de l'eix x, que correspon a la direcció del pont oxo (O(1)-Mn(1)-N(2) i O(1)-Mn(2)-N(3)).

L'angle de torsió ω (O(4)-C(28)-C(29)-C(30)) és de 45,8°. En canvi per l'altre carboxilat (O(3)-C(21)-C(22)-C(23)) és de 9,6°. Aquest valor és més petit del que caldria esperar per

a compostos benzoats *orto*-substituïts. L'orientació relativa dels octàedres de coordinació $\tau(\text{O}_L\text{-Mn-Mn-O}_L)$ i és de $110,1^\circ$.

Taula 2·17. Distàncies i angles d'enllaç més rellevants del compost $[\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})\}(\mu\text{-2-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{NO}_3)\}]\text{NO}_3$ (**8**).

Distàncies	Å	Angles	°
Mn(1)-O(1)	1,780(7)	O(1)-Mn(1)-N(1)	167,8(3)
Mn(1)-O(2)	1,957(7)	O(2)-Mn(1)-N(2)	170,9(3)
Mn(1)-N(2)	2,043(8)	O(4)-Mn(1)-O(1W)	167,3(3)
Mn(1)-N(1)	2,070(8)	O(1)-Mn(1)-O(2)	98,3(3)
Mn(1)-O(4)	2,144(7)	O(2)-Mn(1)-N(1)	93,8(3)
Mn(1)-O(1W)	2,198(7)	N(2)-Mn(1)-N(1)	77,3(3)
Mn(2)-O(1)	1,791(7)	O(1)-Mn(1)-N(2)	90,7(3)
Mn(2)-O(5)	1,957(7)	O(1)-Mn(2)-N(3)	168,3(3)
Mn(2)-N(4)	2,037(8)	O(5)-Mn(2)-N(3)	89,4(3)
Mn(2)-N(3)	2,048(7)	O(3)-Mn(2)-O(6)	170,7(3)
Mn(2)-O(3)	2,171(7)	O(1)-Mn(2)-O(5)	102,2(3)
Mn(2)-O(6)	2,193(8)	O(5)-Mn(2)-N(3)	89,4(3)
Mn(1)-Mn(2)	3,136(2)	N(4)-Mn(2)-N(3)	77,5(3)
		O(1)-Mn(2)-N(4)	91,0(3)
		Mn(1)-O(1)-Mn(2)	122,9(4)
		O(3)-C(21)-C(22)-C(23)	9,56(1)
		O(4)-C(28)-C(29)-C(30)	45,84(2)
		O(1W)-Mn(1)-Mn(2)-O(6)	110,12(3)

El compost **8** (3Br-bpy-NO₃) presenta interaccions per pont d'hidrogen. Per una banda, l'aigua coordinada interacciona amb dos anions nitrats formant una cadena en forma de ziga-zaga. Els anions nitrats coordinats queden situats cap a l'exterior i formen ponts d'hidrogen amb dues aigües de cristal·lització. Les distàncies (O...O) entre el nitrats coordinats i les aigües de cristal·lització són entre 2,5 i 2,8 Å mentre que les distàncies entre l'aigua coordinada i l'anió nitrats són de ~ 2,9 Å. Per últim, també es donen

interaccions entre l'anió nitrat i el Br2 d'un dels carboxilats pont situats a una distància de 3,4 Å. En canvi, el Br(1) crea interaccions intramoleculars amb O(3) del carboxilat pont situat just per sota a una distància de 2,9 Å. Tot i que aquest tipus d'interaccions són molt febles i per això no s'han comentat anteriorment, en aquest cas podria ser una de les causes per la qual aquest segon carboxilat presenta un angle de rotació (ω) menor que el primer.

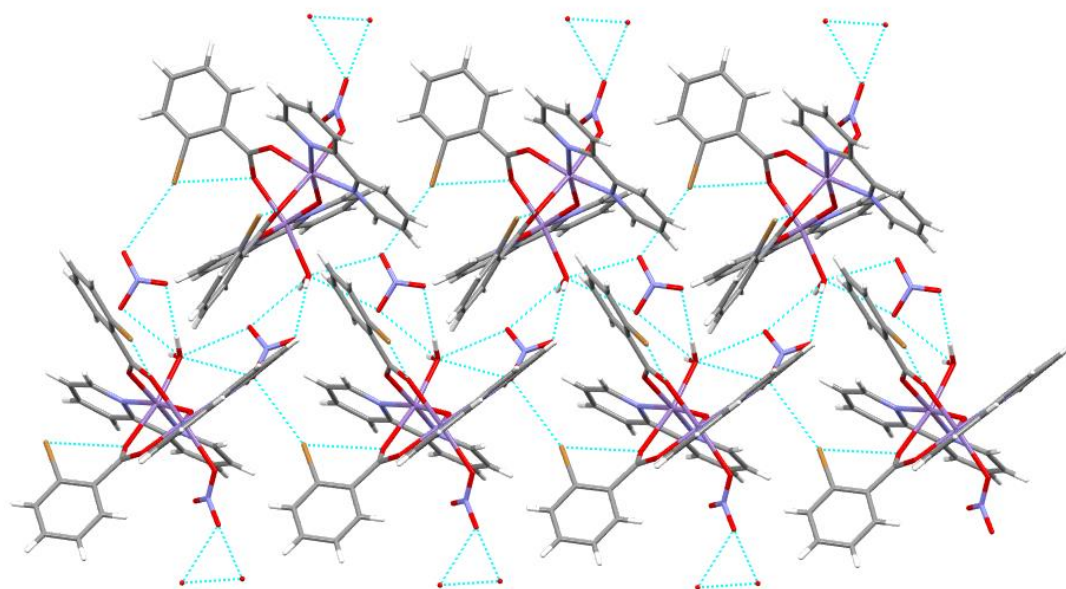


Figura 2-39. Interaccions per pont d'hidrogen entre les unitats dinuclears de compost **8** (2Br-bpy-NO₃) formant un sistema monodimensional en forma de ziga-zaga.

3·2·2) Compostos amb lligand n-MeC₆H₄COO⁻

[{Mn(H₂O)(phen)}₂(μ-4-MeC₆H₄COO)₂(μ-O)](ClO₄)₂·3CH₃CN·H₂O (**12**)

L'estructura del compost **12** (4Me-phen-ClO₄) presenta un catió dinuclear complex, dos anions perclorats i quatre molècules de dissolvent: tres molècules d'acetonitril, dues de les quals estan deslocalitzades amb un 50 % de probabilitats d'estar en una posició o l'altra, i una molècula d'aigua. A la Figura 2-40 es mostra l'estructura del catió complex i les distàncies i angles d'enllaç més importants es troben resumits a la Taula 2-18.

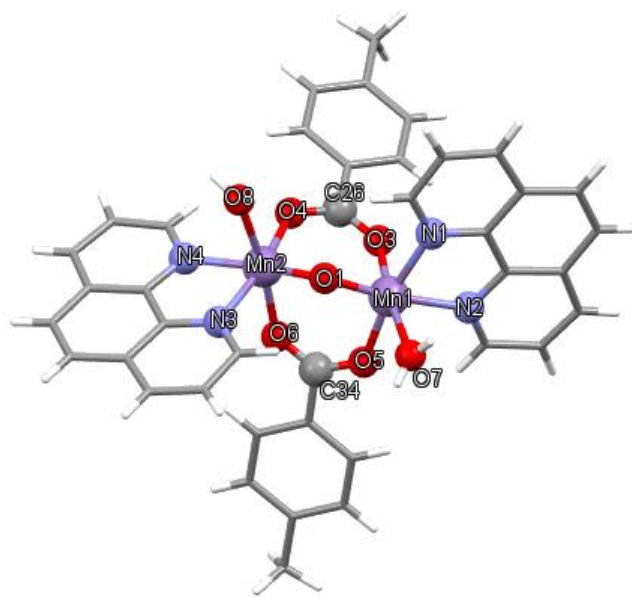


Figura 2-40. Catió complex $[{\text{Mn}}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2(\mu\text{-4-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})]^{2+}$ del compost **12**.

Taula 2-18. Distàncies i angles d'enllaç més importants pel compost $[{\text{Mn}}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]_2(\mu\text{-4-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})](\text{ClO}_4)_2$ (**12**).

Distàncies	Å	Angles	°
Mn(1)-O(1)	1,803(2)	O(3)-Mn(1)-O(7)	172,56(9)
Mn(1)-O(5)	1,968(2)	O(5)-Mn(1)-N(1)	168,62(9)
Mn(1)-N(2)	2,084(2)	O(1)-Mn(1)-N(2)	171,34(10)
Mn(1)-N(1)	2,097(3)	O(1)-Mn(1)-O(5)	98,40(9)
Mn(1)-O(3)	2,1507(19)	O(5)-Mn(1)-N(2)	90,21(9)
Mn(1)-O(7)	2,222(2)	N(2)-Mn(1)-N(1)	79,35(10)
Mn(2)-O(1)	1,779(2)	O(1)-Mn(1)-N(1)	92,00(10)
Mn(2)-O(4)	1,954(2)	O(6)-Mn(2)-O(8)	173,11(9)
Mn(2)-N(4)	2,075(3)	O(4)-Mn(2)-N(3)	169,04(10)
Mn(2)-N(3)	2,096(3)	O(1)-Mn(2)-N(4)	170,10(10)
Mn(2)-O(6)	2,156(2)	O(1)-Mn(2)-O(4)	99,76(9)
Mn(2)-O(8)	2,186(3)	O(4)-Mn(2)-N(4)	89,56(9)
Mn(1)-Mn(2)	3,1358(11)	N(4)-Mn(2)-N(3)	79,49(10)
		O(1)-Mn(2)-N(3)	91,19(10)
		Mn(2)-O(1)-Mn(1)	122,17(12)
		O(3)-C(26)-C(27)-C(28)	-0,6(4)
		O(6)-C(34)-C(35)-C(40)	-5,4(4)
		O(7)-Mn(1)-Mn(2)-O(8)	83,8(1)

L'entorn octaèdric dels ions Mn(III) es completa amb una molècula d'aigua que ocupa la posició làbil (L) on la distància Mn-O_w és ~ 2,2 Å. A partir de les distàncies de la Taula 2·18 es pot veure que l'octàedre al voltant dels ions Mn(III) és allargat en la direcció del lligand monodentat o eix de la distorsió Jahn-Teller.

L'orientació relativa dels octàedres de coordinació ve donada per l'angle $\tau(\text{O}_L\text{-Mn-Mn-O}_L)$ i és de 83,8°. L'angle de torsió entre l'anell aromàtic i el carboxilat pont (ω) és petit ja que el substituent en *para*- crea poc impediment estèric; per un dels carboxilat pont (O6-C34-C35-C40) és de 5,5° mentre que per l'altre (O3-C26-C27-C28) és de 0,35°.

Per altra banda, les unitats dinuclears formen ponts d'hidrogen mitjançant les aigües coordinades al ió Mn(III). A partir de l'aigua coordinada al Mn2 (O8) es connecten dues unitats dinuclears mitjançant una molècula de dissolvent (H₂O) i un anió perclorat (Figura 2·41). En canvi, l'aigua coordinada al Mn1 fa interaccions per pont d'hidrogen amb una molècula d'acetonitril i amb una de perclorat (Cl2). Totes les interaccions per pont d'hidrogen esmentades presenten distàncies O...O de l'ordre de 3,0 Å.

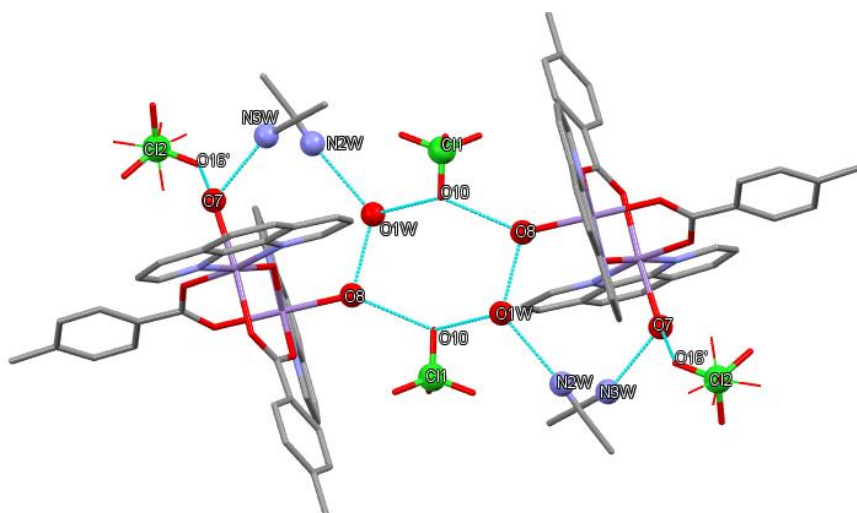


Figura 2·41. Interaccions per pont d'hidrogen entre dues unitats dinuclears de compost **12**.

[{Mn(bpy)(H₂O)}(μ-4-MeC₆H₄COO)₂(μ-O){Mn(bpy)(ClO₄)}]ClO₄·2 CH₂Cl₂ (16**)**

L'estructura del compost **16** (4Me-bpy-ClO₄) presenta un catió dinuclear complex, un anió perclorat i dues molècules de dissolvent (CH₂Cl₂). A la Figura 2·42 es mostra l'estructura del catió complex i les distàncies i angles d'enllaç més importants es troben resumits a la Taula 2·19.

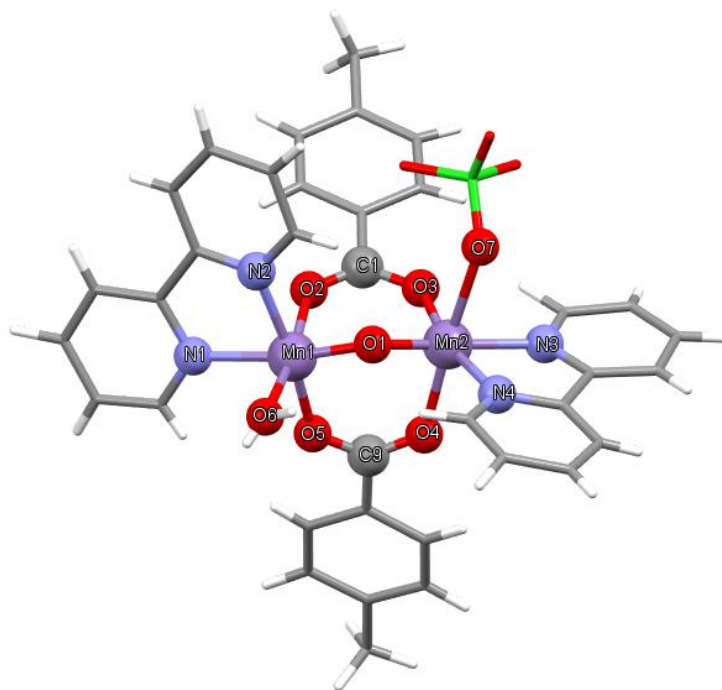


Figura 2-42. Estructura del catió complex $[\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})\}(\mu\text{-4-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{ClO}_4)\}]^+$ del compost **16**.

Taula 2-19. Distàncies i angles d'enllaç del catió complex $[\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})\}(\mu\text{-4-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{ClO}_4)\}]^+$ del compost **16**.

Distàncies	Å	Angles	°
Mn(1)-O(1)	1,774(3)	O(1)-Mn(1)-N(1)	168,36(17)
Mn(1)-O(5)	1,970(4)	O(2)-Mn(1)-O(6)	173,30(16)
Mn(1)-N(1)	2,061(4)	O(5)-Mn(1)-N(2)	168,40(16)
Mn(1)-N(2)	2,077(4)	O(1)-Mn(1)-O(5)	99,11(16)
Mn(1)-O(2)	2,156(4)	O(5)-Mn(1)-N(1)	92,46(17)
Mn(1)-O(6)	2,171(5)	N(1)-Mn(1)-N(2)	77,62(18)
Mn(2)-O(1)	1,780(3)	O(1)-Mn(1)-N(2)	91,00(17)
Mn(2)-O(3)	1,936(3)	O(3)-Mn(2)-N(4)	166,94(16)
Mn(2)-N(4)	2,043(4)	O(1)-Mn(2)-N(3)	167,87(17)
Mn(2)-N(3)	2,062(4)	O(4)-Mn(2)-O(7)	176,58(13)
Mn(2)-O(4)	2,117(4)	O(1)-Mn(2)-O(3)	100,00(16)
Mn(2)-O(7)	2,345(4)	O(3)-Mn(2)-N(3)	89,72(17)
Mn(1)-Mn(2)	3,1282(17)	N(4)-Mn(2)-N(3)	78,40(17)
		O(1)-Mn(2)-N(4)	91,16(16)
		Mn(1)-O(1)-Mn(2)	123,3(2)
		O(4)-C(9)-C(10)-C(15)	8,7(7)
		O(2)-C(1)-C(2)-C(3)	4,4(7)
		O(6)-Mn(1)-Mn(2)-O(7)	92,38(18)

L'entorn octaèdric dels ions Mn(III) es completa amb un lligand monodentat; aigua pel Mn1 i perclorat pel Mn2. La distància Mn-O_{pont} (O1) és apreciablement més curta (~ 1,8 Å) que les distàncies Mn-O_{carboxilat} que són ~ 1,95 i ~ 2,13 Å.

El fet que l'estructura tingui diferents lligands monodentats es reflexa en les distàncies Mn-O_L; sent la distància Mn-O(6) (H₂O) més curta que la del Mn-O(7) (ClO₄) (2,17 i 2,35 Å, respectivament). Les distàncies Mn-N són ~ 2,1 Å. Per tant, l'octàedre al voltant dels ions Mn(III) és allargat en la direcció del lligand monodentat o eix de la distorsió Jahn-Teller. Aquesta distorsió és més apreciable en el Mn2 degut a la coordinació de l'ió perclorat. En el pla equatorial al voltant dels ions manganès totes les distàncies són diferents; presentant així cert caràcter ròmbic.

La orientació relativa dels octàedres ($\tau(\text{O}_L\text{-Mn-Mn-O}_L)$) és 93,4°; sent pràcticament perpendicular. L'angle de torsió entre l'anell aromàtic i el carboxilat pont en ambdós casos és petit (4,4° per (O(2)-C(1)-C(2)-C(3)) i 8,7° per (O(4)-C(9)-C(10)-C(15)) degut al poc impediment estèric dels substituents en *para*.

Les unitats dinuclears formen ponts d'hidrogen mitjançant els lligands làbils coordinats a l'ió manganès(III). El lligand perclorat d'una unitat dinuclear interacciona amb una molècula de dissolvent (CH₂Cl₂) situada a una distància de 2,6 Å i amb el lligand làbil H₂O de la unitat dinuclear contigua, situada a 2,8 Å, formant una cadena. La molècula d'aigua, al mateix temps, també interacciona amb un anió perclorat situat a una distància de 2,8 Å i aquest crea interacció intermolecular amb una molècula de dissolvent (CH₂Cl₂) situada a 3,3 Å (Figura 4·43).

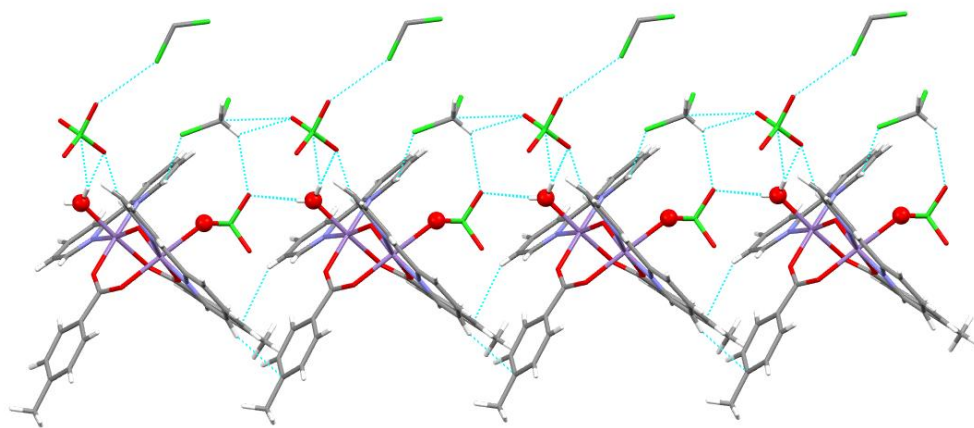


Figura 2·43. Cadena formada per les interaccions per pont d'hidrogen entre les unitats dinuclears de compost $[\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})\}(\mu\text{-4-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{ClO}_4)\}]\text{ClO}_4 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**16**).

Per altra banda també s'observa que es poden donar interaccions intermoleculars entre els lligands aromàtics (bpy i benzoat). Al donar-se aquestes interaccions provoca que els carboxilats quedin enfrontats. Entre els anells aromàtics del carboxilat situat al cantó oposat del lligand làbil perclorat (C9) hi ha una distància de de $\sim 8 \text{ \AA}$ fent impossible que es doni cap tipus d'interacció. En canvi entre els anells aromàtics del carboxilat pont situats al cantó oposat al lligand làbil H_2O (C1) la distància entre ells és de $3,7 \text{ \AA}$ possibilitant una interacció π -stacking entre dos anells del lligand benzoat de diferents complexos de Mn(III) com s'observa a la Figura 2-44.

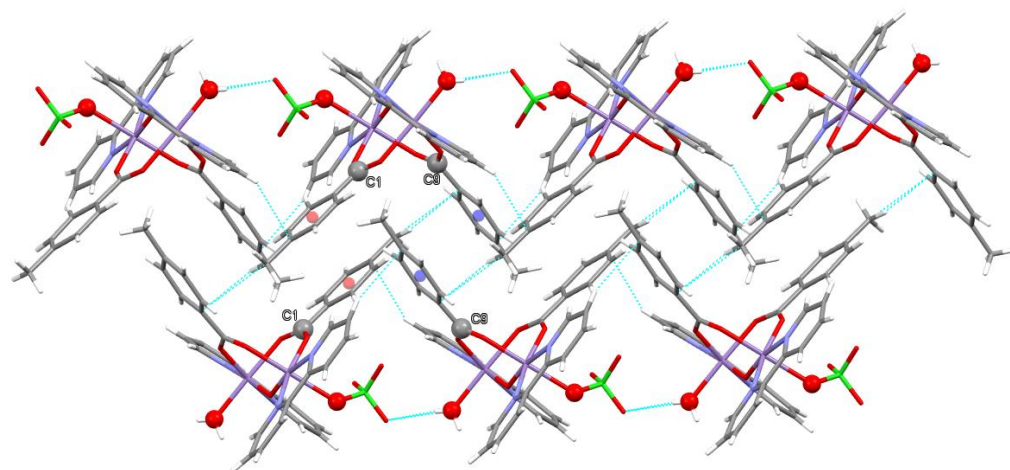


Figura 2-44. Interaccions intermoleculars entre els lligands aromàtics de les unitats dinuclears de compost $[\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})\}(\mu\text{-4-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{ClO}_4)\}]\text{ClO}_4 \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ (**16**).

3.2.2) $[\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})\}(\mu\text{-3-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{NO}_3)\}]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**18**)

La unitat asimètrica del compost **18** (3Me-bpy-NO_3) mostra un únic ió manganès coordinat a un pont oxo, un lligand carboxilat pont, una bpy i un lligand làbil monodentat. Això és degut a que entre els dos ions manganès hi passa un eix de simetria binari (C2) que genera la resta de la molècula per simetria. Els lligand làbils coordinats als ions Mn(III) (H_2O i NO_3^-) estan deslocalitzats. En aquest cas, el 50 % dels complexos de Mn(III) tindran H_2O coordinada al Mn1 i el NO_3^- coordinat al Mn2 mentre que en el 50 % restant serà a la inversa. Tot i així, degut a la presència de l'eix binari, els ions Mn(III) són cristal·logràficament equivalents.

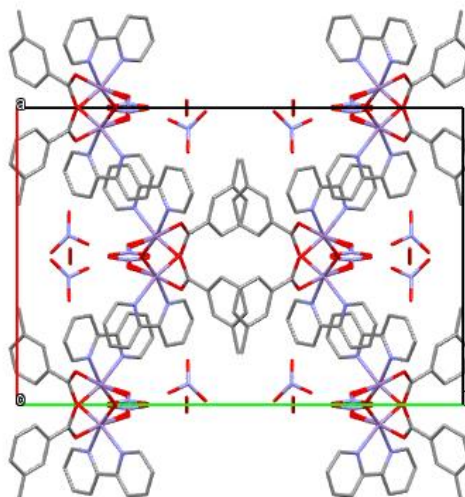


Figura 2-45. Visió del pla cristal·logràfic ab on s'observa que en algunes molècules l'eix de simetria es troba sobre l'aresta dels eixos de la cel·la unitat.

A la Figura 2-46 es mostra l'estructura del catió complex i les distàncies i angles més importants es troben recopilats a la Taula 2-20.

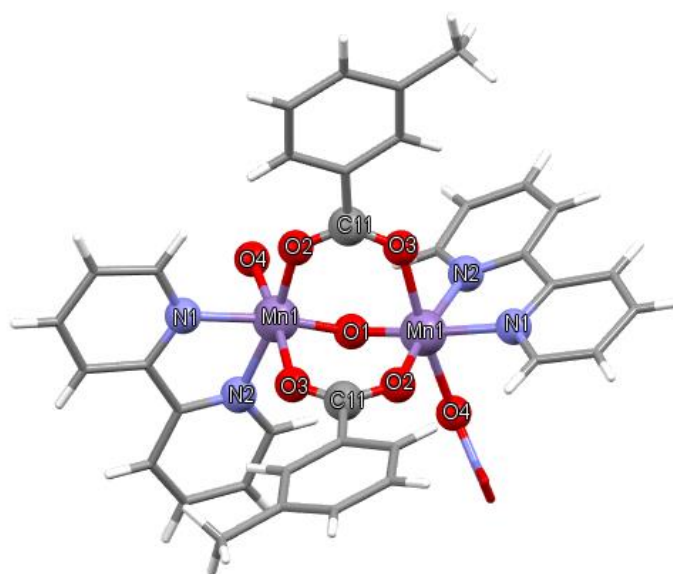


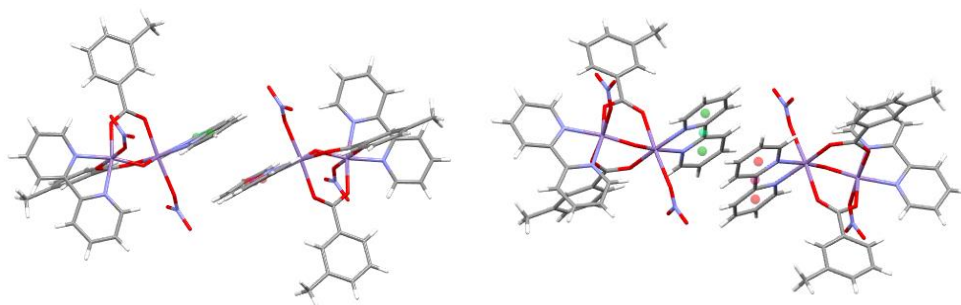
Figura 2-46. Catió complex $[\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})\}(\mu\text{-O})(\mu\text{-3-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_2\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{NO}_3)\}]^+$ del compost 18.

La distància $\text{Mn-O}_{\text{pont}}$ és apreciablement més curta ($\sim 1,78 \text{ \AA}$) que les distàncies $\text{Mn-O}_{\text{carboxilat}}$ que són $\sim 1,96$ i $\sim 2,21 \text{ \AA}$. D'aquestes dues distàncies, la més llarga, correspon a l'oxigen en trans al lligand monodentat ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}/\text{NO}_3$). La distància Mn-O_L és de $\sim 2,2 \text{ \AA}$, i les distàncies Mn-N són de $\sim 2,1 \text{ \AA}$, per tant, l'octàedre al voltant dels ions Mn(III) és lleugerament allargat en la direcció del lligand monodentat o eix de la distorsió Jahn-Teller.

Taula 2-20. Distàncies i angles d'enllaç del compost $[\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})\}(\mu\text{-O})(\mu\text{-3-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_2\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{NO}_3)\}]\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**18**)

Distàncies	Å	Angles	°
Mn(1)-O(1)	1,7806(5)	O(3)#1-Mn(1)-O(4)	174,17(4)
Mn(1)-O(2)	1,9635(7)	O(1)-Mn(1)-N(1)	169,32(3)
Mn(1)-N(1)	2,0623(8)	O(2)-Mn(1)-N(2)	168,49(3)
Mn(1)-N(2)	2,0705(8)	O(1)-Mn(1)-O(2)	99,69(3)
Mn(1)-O(3)#1	2,1718(7)	O(2)-Mn(1)-N(1)	90,80(3)
Mn(1)-O(4)	2,2067(9)	N(1)-Mn(1)-N(2)	78,05(3)
Mn(1)-Mn(1)#1	3,1519(3)	O(1)-Mn(1)-N(2)	91,56(3)
		Mn(1)-O(1)-Mn(1)#1	124,52(5)
		N(3)-O(4)-Mn(1)	138,23(14)
		O(3)-C(11)-C(12)-C(13)	15,00(12)
		O(4)-Mn(1)-Mn(1)#1-O(4)	87,73(5)

L'angle que formen els octàedres de coordinació $\angle(\text{O}_L\text{-Mn-Mn-O}_L)$ és de $87,73^\circ$. El grup COO i l'anell aromàtic no es troben en el mateix pla sinó que l'anell està lleugerament girat formant un angle de torsió O-C-C-C de 15° . Per últim, el pla del lligand NO_3^- i el pla Mn(1)-O(1)-Mn(1)#1 formen un angle de $60,58^\circ$. A més, les bipiridines, de dues entitats dinuclears properes, poden crear interaccions π -stacking ja que es troben a una distància de $3,76 \text{ Å}$.

**Figura 2-47.** Interaccions π -stacking entre les bipiridines de dues entitats dinuclears properes.

D'altra banda, els lligands monodentats coordinats als ions manganès(III) interaccionen amb els anions NO_3^- que a la vegada formen ponts d'hidrogen amb les molècules d'aigua

de cristal·lització. Així doncs, les entitats dinuclears queden connectades formant una cadena tal i com es pot veure en la Figura 2-48.

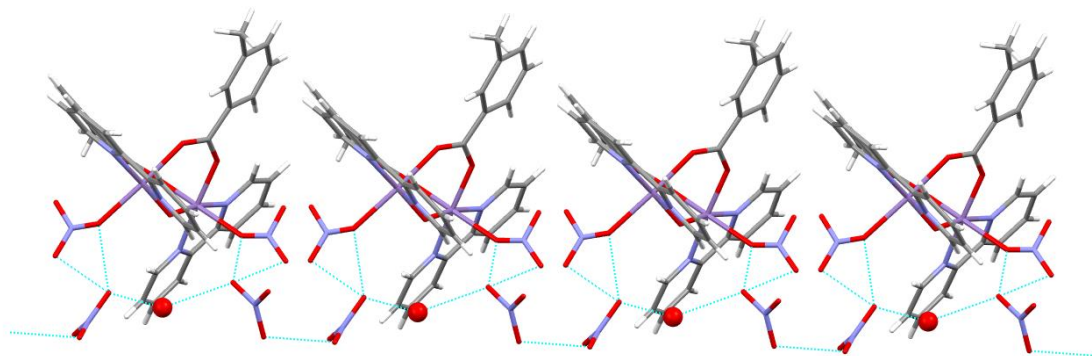


Figura 2-48. Formació d'enllaços d'hidrogen entre els cations complexos, els anions nitrat i les aigües de cristal·lització, generant un sistema monodimensional (**18**).

Bibliografia

- (1) Coxall, R. A.; Harris, S. G.; Henderson, D. K.; Parsons, S.; Tasker, P. A.; Winpenny, R. *Dalt. Trans.* **2000**, 2349–2356.
- (2) Cahn, R. S.; Ingold, C.; Prelog, V. *Angew. chem. Int. Ed.* **1966**, 5 (4), 385–415.
- (3) Cheng, L.; Zhang, W. X.; Ye, B. H.; Lin, J. Bin; Chen, X. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2 (18), 2668–2676.
- (4) Goher, M. a S.; Abu-youssef, M. a M.; Mautner, F. a; Vicente, R.; Escuer, A. **2000**, 2, 1819–1823.
- (5) Schake, A. R.; Vincent, J. B.; Li, Q.; Boyd, P. D. W.; Folting, K.; Huffman, J. C.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *Inorg. Chem.* **1989**, 28 (10), 1915–1923.
- (6) Stamatatos, T. C.; Foguet-Albiol, D.; Perlepes, S. P.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Patrickios, C. S.; Christou, G.; Tasiopoulos, A. J. *Polyhedron* **2006**, 25 (8), 1737–1746.
- (7) Taguchi, T.; Daniels, M. R.; Abboud, K. a.; Christou, G. *Inorg. Chem.* **2009**, 48 (19), 9325–9335.
- (8) Escuer, A.; Cordero, B.; Font-Bardia, M.; Calvet, T.; Roubeau, O.; Teat, S. J.; Fedie, S.; Biani, F. F. de. *Dalt. Trans* **2010**, 39 (20), 4817–4825.
- (9) Kar, P.; Haldar, R.; Gomez-Garcia, C. J.; Ghosh, A. *Inorg. Chem. (Washington, DC, United States)* **2012**, 51 (7), 4265–4273.
- (10) Seth, P.; Ghosh, A. *RSC Adv.* **2013**, 3, 3717.
- (11) Albela, B. *Compuestos Polinucleares de Manganeso con Puentes Oxo y Carboxilato*, Universitat de Barcelona, 1996.
- (12) Rodríguez, E. *Màster en Química Experimental*, 2000.
- (13) Corbella, M.; Gómez, V.; Garcia, B.; Rodriguez, E.; Albela, B.; Maestro, M. a. *Inorganica Chim. Acta* **2011**, 376 (1), 456–462.
- (14) Albela, B.; El Fallah, M. S.; Ribas, J.; Folting, K.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **2001**, 40 (5), 1037–1044.
- (15) Prescimone, A.; Sanchez-Benitez, J.; Kamenev, K. V.; Warren, J. E.; Lennie, A. R.; Murrie, M.; Parsons, S.; Brechin, E. K. *Zeitschrift fur Naturforsch. - Sect.*

- B J. Chem. Sci.* **2010**, 65 (3), 221–230.
- (16) Corbella, M.; Fernandez, G.; Gonzalez, P.; Maestro, M.; Font-Bardia, M.; Stoeckli-Evans, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2 (13), 2203–2212.
- (17) Fernández, G.; Corbella, M.; Aullón, G.; Maestro, M. a.; Mahía, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3 (9), 1285–1296.
- (18) Fernández, G. Compuestos polinucleares de manganeso con ligandos puente carboxilato. Estudio del comportamiento magnético y de la actividad catalasa., Universitat de Barcelona, 2002.
- (19) Corbella, M.; Costa, R.; Ribas, J.; Fries, P. H.; Latour, J.-M.; Ohrstrom, L.; Solans, X.; Rodriguez, V. *Inorg. Chem.* **1996**, 35 (7), 1857–1865.
- (20) González, P. Màster en Química Experimental, Universitat de Barcelona, 2006.
- (21) Carreras, D. Màster en Química Experimental, Universitat de Barcelona, 2007.
- (22) Gómez, V.; Corbella, M.; Aullón, G. *Inorg. Chem.* **2010**, 49 (4), 1471–1480.
- (23) Vincent, J. B.; Tsai, H. L.; Blackman, A. G.; Wang, S.; Boyd, P. D. W.; Folting, K.; Huffman, J. C.; Lobkovsky, E. B.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115 (26), 12353–12361.
- (24) Chen, C.; Zhu, H.; Huang, D.; Wen, T.; Liu, Q.; Liao, D.; Cui, J. *Inorganica Chim. Acta* **2001**, 320 (1-2), 159–166.

CAPÍTOL 3- Magnetisme

En aquest capítol s'estudiarà el magnetisme dels diferents compostos obtinguts. Es començarà per l'estudi dels diferents sistemes de Mn(II) i posteriorment s'analitzaran els compostos dinuclears de Mn(III) i les seves correlacions magneto-estructurals. Per tal de dur a terme l'estudi magnètic s'ha mesurat la variació de la susceptibilitat magnètica molar ($\chi_M T$) respecte la temperatura (2 – 300 K) i s'han ajustat les dades experimentals per trobar els millors paràmetres d'ajust. El programa utilitzat ha estat el programa PHI¹. En el cas dels carboxilats de manganès(II) que s'ha utilitzat el programa Origin ja que ens permet introduir les equacions necessaris per fer l'ajust. Cal remarcar que malgrat que el programa PHI¹ utilitza el Hamiltonià descrit com $H = -2J(S_i \cdot S_j)$, en aquest treball tots els resultats es donaran referits al Hamiltonià $H = -J(S_i \cdot S_j)$.

1) Estudi magnètic dels Carboxilats de Mn(II)

Els lligands carboxilats són de gran interès dins del món de la química de la coordinació degut a la seva capacitat per coordinar-se a ions metàl·lics i crear sistemes amb diferent nuclearitat. Aquests sistemes són possibles gràcies al gran nombre de modes de coordinació que es poden donar. Aquesta versatilitat té una influència directa en la interacció magnètica entre els ions metàl·lics presents en el compost tot i que sol ser més aviat feble. Degut a la complexitat estructural d'aquests sistemes, en aquest treball només s'han presentat els compostos dels quals se n'ha obtingut l'estructura cristal·lina, ja que sense ella resulta extremadament complicat determinar les possibles interaccions magnètiques entre els ions metàl·lics.

1.1) Sistemes monodimensionals (1D)

Carboxilat de Mn(II) amb lligand 2-BrC₆H₄COO⁻ (C-2Br)

A la Figura 3.1 es mostra la variació de $\chi_M T$ respecte la T pel carboxilat de Mn(II) amb lligand 2-bromobenzoat (C-2Br) de fórmula $[\text{Mn}_3(2\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$.

A temperatura ambient (300 K) el valor de $\chi_M T$ és de 12,71 cm³ mol⁻¹ K. Aquest està lleugerament per sota del valor esperat per tres ions Mn(II) no acoblats de spin alt (d⁵) amb $S = 5/2$ i $g = 2,00$ (13,14 cm³ mol⁻¹ K). A mesura que disminueix la temperatura també ho fa el valor de $\chi_M T$ fins arribar a un valor mínim de 6,06 cm³ mol⁻¹ K a 13,5 K. La disminució dels valors de $\chi_M T$ en funció de la temperatura mostra un comportament típic dels compostos que presenten un acoblament antiferromagnètic. Seguidament, per temperatures inferiors a 13,5 K, la corba de susceptibilitat experimenta una pujada abrupta fins assolir un valor de 50,38 cm³ mol⁻¹ K a 1,8 K mostrant un comportament més

típic dels compostos que presenten un acoblament ferromagnètic. Per tant, a simple vista, sembla que el compost (**C-2Br**) presenta un acoblament ferrimagnètic.

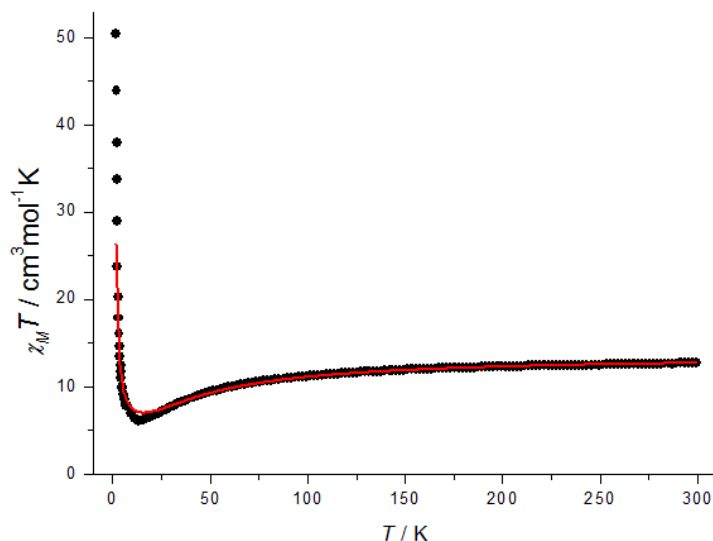


Figura 3.1. Representació de $\chi_M T$ respecte la T del carboxilat de Mn(II) amb lligand 2-bromobenzoat (**C-2Br**) (referit a tres ions Mn(II)). La línia contínua correspon al millor ajust de les dades experimentals.

Si ens fixem en la topologia de compost, descrit en el capítol anterior (Figura 2.4), veiem que la unitat que es repeteix en la cadena consta de tres ions Mn(II) units mitjançant lligands carboxilat pont els quals presenten diferent modes de coordinació. Els ions Mn2 i Mn3 estan units a través de dos lligands carboxilats pont amb mode de coordinació $\mu_{1,3}$ i conformació *syn-syn* i un oxigen d'un tercer carboxilat està unit amb mode de coordinació $\mu_{1,1}$. Per altra banda els ions Mn1 i Mn2 estan units per dos oxígens de dos carboxilats pont diferents amb un mode de coordinació $\mu_{1,1}$ (Figura 2.2 del capítol anterior i en forma esquemàtica a la Figura 3.2).

A la bibliografia s'han trobat compostos d'estructura similar però en lloc de carboxilats s'utilitzen azides com a lligand pont^{2,3}. És sabut que segons quin sigui el mode de coordinació del lligand pont azidur se l'hi pot assignar un determinat comportament magnètic. Com a tendència general s'observa que els modes de coordinació $\mu_{1,3}$ tendeixen a donar una interacció de tipus antiferromagnètica. En canvi, els modes de coordinació $\mu_{1,1}$ són més propensos a donar interaccions ferromagnètiques²⁻⁶, probablement degut a l'ortogonalitat accidental entre els orbitals magnètics dels ions metàl·lics. Aquests fets també estan d'acord amb articles publicat en el nostre grup on s'arriba a la mateixa conclusió amb els lligands carboxilats pont^{7,8}. A partir de les dades bibliogràfiques i en conseqüència a les dades experimentals obtingudes ($\chi_M T$), el sistema d'interaccions magnètiques proposat per la cadena $[\text{Mn}_3(2\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**C-**

2Br) es mostra a la Figura 3.2. En aquest, es consideren dues vies d'interaccions magnètiques diferents: la primera (J_1) es proposa antiferromagnètica ja que la interacció dels ions manganès es dóna a través de dos carboxilats pont amb mode de coordinació $\mu_{1,3}$ i la segona ferromagnètica (J_2) degut als lligands carboxilat pont amb un mode de coordinació $\mu_{1,1}$. Per tant, com la seqüència que es repeteix al llarg de la cadena és $J_1J_1J_2$ el comportament magnètic final proposat és una interacció de tipus ferrimagnètica.

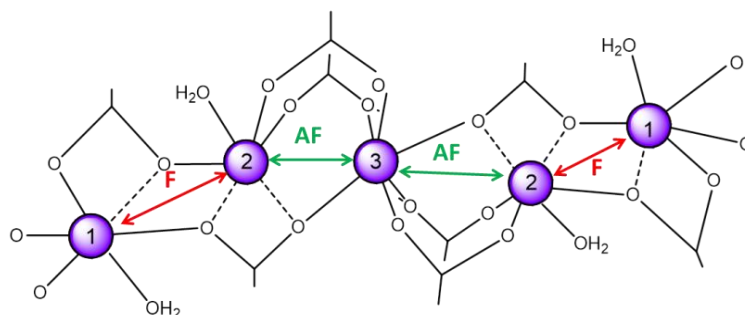


Figura 3.2. Acoblament magnètic proposat per la cadena $[Mn_3(2-BrC_6H_4COO)_6(H_2O)_2]_n$ (**C-2Br**).

Per tal d'ajustar les dades experimentals ($\chi_M T$) s'ha utilitzat el model de cadena de Heisenberg amb interaccions magnètiques alternades AF-AF-F proposat per Drillon et al.^{2,9}. El millor ajust obtingut és $g = 2,03$, $J_1 = -3,90 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 = 0,44 \text{ cm}^{-1}$ i $R = 4,50 \cdot 10^{-4}$.

Per tal de determinar la bona adequació dels resultats d'ajust obtinguts, aquests s'han comparat amb els trobats a la bibliografia. Els lligand pont que presenta el fragment corresponent a $Mn_2 \cdots Mn_3 \cdots Mn_2$ de la cadena és anàleg al que es troba en els compostos trinuclears de Mn(II) $[Mn_3(\mu\text{-RCOO})_6(NN)_2]$ de la bibliografia⁷. Aquests tipus de compostos presenten acoblaments antiferromagnètic que van des de $-2,5$ fins a $-5,6 \text{ cm}^{-1}$.

La seqüència $Mn_1 \cdots Mn_2$ s'ha comparat amb compostos dinuclears de Mn(II) amb core $[Mn_2(\mu_{1,1}\text{-RCOO})_2]^{2+}$. Aquests presenten acoblaments de tipus ferromagnètic⁸ que poden anar des de $0,8$ fins a $1,8 \text{ cm}^{-1}$. S'observa que, per aquests compostos, les constants d'acoblament magnètic són lleugerament superiors a les trobades per la cadena $[Mn_3(2-BrC_6H_4COO)_6(H_2O)_2]_n$. Els compostos dinuclears $[Mn_2(\mu_{1,1}\text{-RCOO})_2]$ presenten distàncies $Mn \cdots Mn$ del mateix ordre que la cadena ($\sim 3,5 \text{ Å}$) però, les distàncies $Mn\text{-}O_{\text{pont}}$ i angles $Mn\text{-}O_{\text{pont}}\text{-}Mn$ són lleugerament inferiors (distàncies $Mn\text{-}O_{\text{pont}}$ de $2,4 \text{ Å}$ i angle $Mn\text{-}O_{\text{pont}}\text{-}Mn$ de 107° per la cadena mentre que pel compost dinuclear són de $2,2 \text{ Å}$ i $\sim 104^\circ$). Aquestes petites diferències estructurals, juntament amb el fet de que no és una entitat dinuclear aïllada, poden explicar que l'acoblament ferromagnètic sigui lleugerament més feble del que es podria esperar. Tot i així, tant per la interacció ferro- com per la

antiferromagnètica, els resultats obtinguts són del mateix ordre i per tant estan d'acord amb els resultats trobats a la bibliografia.

Per tal de determinar l'estat fonamental de la cadena s'ha mesurat la magnetització depenent del camp a 2 K. A camps alts (50.000 G) la corba de magnetització presenta un valor de saturació 5,01 e^- ($\sim 1,7 e^-$ per cada àtom metàl·lic) corresponent a un estat fonamental $S = 5/2$. Un comportament anàleg s'havia trobat per cadenes alternades del mateix tipus amb lligands pont azida².

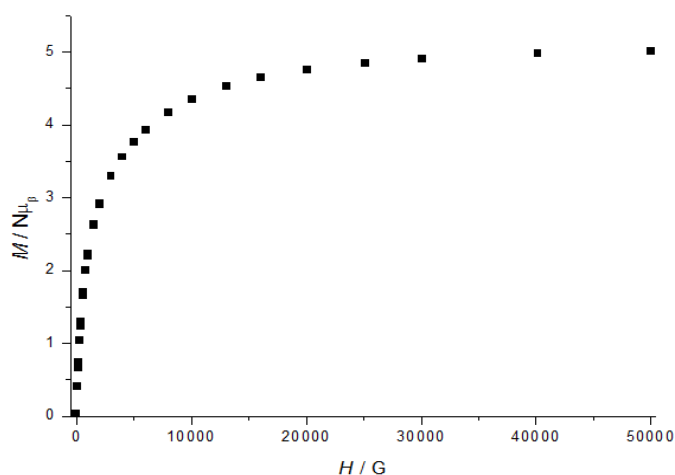


Figura 3-3. Representació de $M / N\mu_B$ respecte el H del carboxilat de $Mn(II)$ amb lligand 2-bromobenzoat (**C-2Br**) (referit a tres ions $Mn(II)$).

Aquest comportament magnètic és degut a tenir dues interaccions magnètiques oposades ($J_1 < 0$ i $J_2 > 0$) de diferent magnitud sent $|J_1| \gg J_2$. És només a molt baixes temperatures, quan l'agitació tèrmica és pràcticament nul·la, que la constant J_2 pren relevància i el sistema es comporta com una cadena ferromagnètica, com es pot veure a la Figura 3-1.

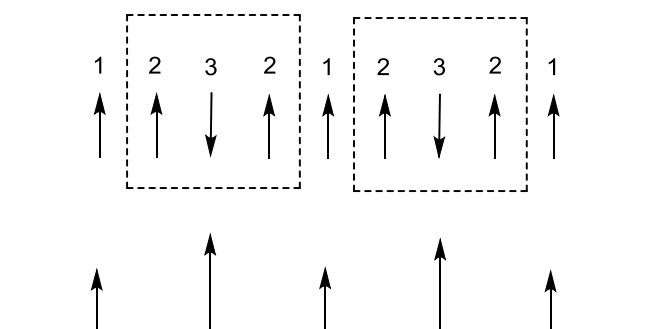


Figura 3-4. Topologia dels spins a la cadena ferrimagnètica del carboxilat $[Mn_3(2-BrC_6H_4COO)_6(H_2O)_2]_n$ (**C-2Br**).

Carboxilat de Mn(II) amb lligand 2-MeC₆H₄COO⁻ (C-2Me)

El carboxilat de Mn(II) amb lligand 2-MeC₆H₄COO és una cadena de fórmula [Mn₂(2-CH₃C₆H₄COO)₄(μ-H₂O)]_n. Com s'ha comentat en el capítol anterior, la unitat que es repeteix al llarg de la cadena consta de dos manganesos idèntics on cada un d'ells es coordina als manganesos contigus a través dels carboxilats pont. Tot i així, per tal de fer un estudi més acurat de les interaccions magnètiques que es donen entre els ions Mn(II), en aquest capítol, s'ha considerat que la seqüència que es repeteix al llarg de la cadena consta de cinc manganesos on cada un d'ells es coordina als manganesos contigus a través de diferents modes de coordinació del carboxilats pont: dos amb mode de coordinació μ_{1,3} i conformació *syn-anti*, dos amb mode de coordinació μ₃ [3.21] i un pont aquo. A la Figura 3-5 s'ha esquematitzat la unitat que es repeteix al llarg de la cadena i s'han diferenciat els cinc manganesos(II).

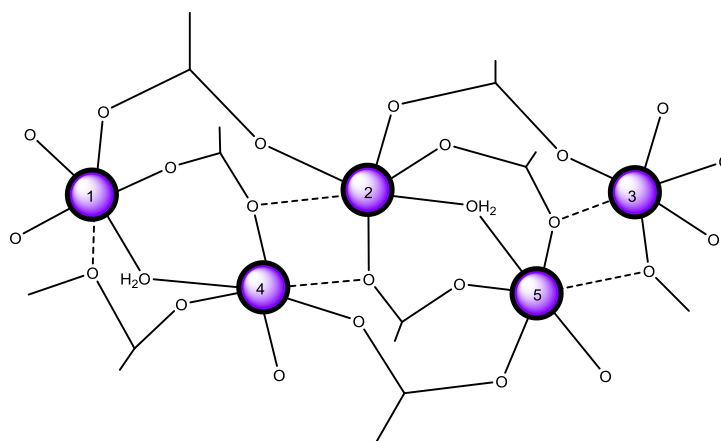


Figura 3-5. Esquema de la unitat que es repeteixen al llarg de la cadena del carboxilat [Mn₂(2-CH₃C₆H₄COO)₄(μ-H₂O)]_n (C-2Me).

Degut a la complexitat del sistema i a la dificultat que presenten els sistemes estesos a l'hora d'ajustar les dades experimentals, s'ha optat per fer un anàlisi per determinar quines vies d'interacció són les més rellevants i quines es poden negligir per tal de simplificar el sistema. Per una banda, és necessari saber com els diferents tipus de lligands pont afecten al tipus d'acoblament magnètic. És sabut que els ponts aquo i els lligands carboxilats pont amb un mode de coordinació μ_{1,3} tendeixen a donar acoblaments de tipus antiferrimagnètic. En canvi, els carboxilats pont amb mode de coordinació μ_{1,1} són més propensos a donar un acoblament de tipus ferromagnètic feble^{5,7,8,10}.

D'altra banda, les distàncies entre els ions Mn(II) ens permetran determinar la rellevància de les interaccions magnètiques. Els ions Mn₁...Mn₂, Mn₂...Mn₃ i Mn₄...Mn₅, estan units, principalment, per dos carboxilats pont amb mode de coordinació μ_{1,3} i conformació *syn*-

anti i la distància entre ells és de l'ordre de 4,6 Å. En canvi, les distàncies entre el $Mn_1 \cdots Mn_4$ i el $Mn_2 \cdots Mn_5$, són de 3,7 Å ja que els ions metàl·lics estan units per dos ponts carboxilats pont amb mode de coordinació $\mu_{1,3}$ i conformació *syn-anti* i un pont aquo. La distància més curta (3,5 Å) es dona entre els ions $Mn_2 \cdots Mn_4$ i $Mn_3 \cdots Mn_5$, units per dos carboxilats pont que presenten un mode de coordinació $\mu_{1,1}$.

A partir de tots aquests factors s'han fet una sèrie d'aproximacions:

- Degut a la gran distància que separa els ions $Mn_1 \cdots Mn_2$, $Mn_2 \cdots Mn_3$ i $Mn_4 \cdots Mn_5$ (4,6 Å) aquesta interacció magnètica es pot esperar que sigui negligible ($J_1 \sim 0$).
- La interacció entre $Mn_1 \cdots Mn_4$ i $Mn_2 \cdots Mn_5$ degut a la naturalesa dels lligands pont (conformació $\mu_{1,3}$ i el pont aquo) s'espera que sigui antiferromagnètica ($J_2 < 0$).
- D'igual manera, la interacció entre el $Mn_2 \cdots Mn_4$ i $Mn_3 \cdots Mn_5$ a través de dos lligands carboxilats amb conformació $\mu_{1,1}$ es preveu ferromagnètica feble ($J_3 > 0$).

L'esquema de les interaccions magnètiques proposades es troba esquematitzat a la Figura 3-5.

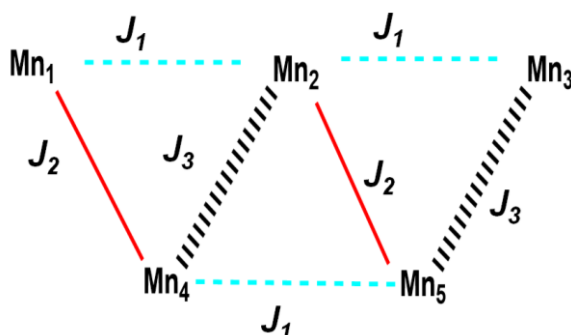


Figura 3-5. Esquema de les interaccions magnètiques proposades pel carboxilat de Mn(II) $[Mn_2(2-CH_3C_6H_4COO)_4(\mu-H_2O)]_n$ (**C-2Me**) on $J_1 \sim 0 \text{ cm}^{-1}$, $J_2 < 0$ i $J_3 > 0$.

A la Figura 3-6 es mostra la variació de $\chi_M T$ i χ_M respecte la T per la cadena $[Mn_2(2-CH_3C_6H_4COO)_4(\mu-H_2O)]_n$ (**C-2Me**) (valors referits a un únic ió Mn(II)).

A temperatura ambient (300 K) la corba $\chi_M T$ presenta un valor de $4,34 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ que és proper a l'esperat per un ió Mn(II) no acoblat de spin alt (d^5) amb $S = 5/2$ i $g = 2,00$ ($4,38 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$). A mesura que disminueix la temperatura també ho fan els valors de $\chi_M T$ fins assolir un valor mínim de $0,34 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 2,75 K. Aquest comportament és típic dels compostos que presenten un acoblament antiferromagnètic. Tot i així, el fet que a temperatures properes a 0 K el valor de $\chi_M T$ no sigui proper a $0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ pot ser degut a la presència d'una interacció ferromagnètica ($J_3 > 0$).

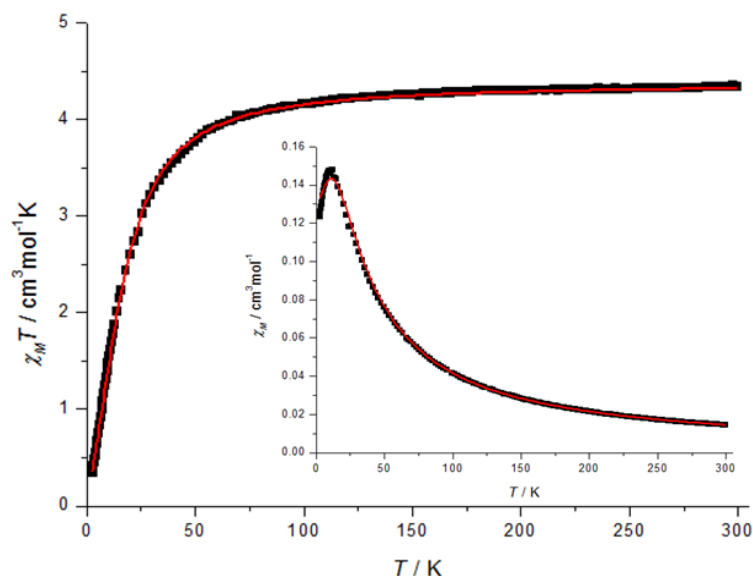


Figura 3-6. Representació de $\chi_M T$ i χ_M (interior) respecte la T del compost $[\text{Mn}_2(2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_4(\mu\text{-H}_2\text{O})]_n$ (**C-2Me**) considerant un únic ió de Mn(II) . La línia contínua correspon al millor ajust de les dades experimentals considerant una cadena alternada (AF-F).

A l'hora d'ajustar les dades experimentals (χ_M i $\chi_M T$) i tenint en compte l'esquema d'interaccions magnètiques proposat, s'ha utilitzat l'equació analítica per cadenes alternades F-AF per sistemes de Mn(II) ($S = 5/2$)^{5,10} basada en l'equació de Fisher¹¹. L'equació proposada, que només té en compte J_2 i J_3 , proporciona una bona adequació entre els resultats experimentals i els de l'ajust per temperatures per sobre els 2 K. Tot i així per sota d'aquesta temperatura es poden donar lleugeres desviacions degudes a les interaccions intermoleculars entre les cadenes que sovint presenten aquests tipus de compostos i a les interaccions que s'han negligit.

Els resultats de l'ajust obtingut per χ_M són $g = 2,00$, $J_2 = -2,71 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = 1,96 \text{ cm}^{-1}$ i $R = 8,02 \cdot 10^{-4}$ i per $\chi_M T$ són $g = 2,00$, $J_2 = -2,70 \text{ cm}^{-1}$, $J_3 = 1,87 \text{ cm}^{-1}$ i $R = 4,26 \cdot 10^{-5}$ demostrant així una bona adequació dels resultats.

Carboxilat de Mn(II) amb lligand 4-MeC₆H₄COO⁻ (C-4Me)

El carboxilat de Mn(II) amb lligand 4-MeC₆H₄COO⁻ és una cadena de fórmula $[\text{Mn}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ on els ions Mn(II) es troben units a través d'un únic carboxilat pont amb mode de coordinació $\mu_{1,3}$ i conformació *syn-anti*.

A la Figura 3-7 es mostra la variació de $\chi_M T$ respecte la T i $M/N\mu_B$ respecte H . A temperatura ambient (300 K) la corba $\chi_M T$ presenta un valor de $4,81 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ que està lleugerament per sobre del valor esperat per un ió Mn(II) no acoblat de spin alt (d^5) amb

$S = 5/2$ i $g = 2,00$ ($4,38 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$). Al disminuir la temperatura els valors de $\chi_M T$ pràcticament no varien fins arribar a una temperatura $\sim 60 \text{ K}$ on decauen ràpidament fins a un valor de $2,71 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 2 K . La forma de la corba indica que es dóna una interacció de tipus antiferromagnètic. El fet que des dels 300 fins als 25 K els valors de $\chi_M T$ pràcticament no variïn fa pensar que l'acoblament serà molt feble o pràcticament zero. La magnetització ($M/N\mu_B$) a 2 K confirma la presència de 5 electrons desaparellats, que són el que caldria esperar per un Mn(II) (d^5 , $S = 5/2$). La corba de χ_M respecte la temperatura no presenta màxim.

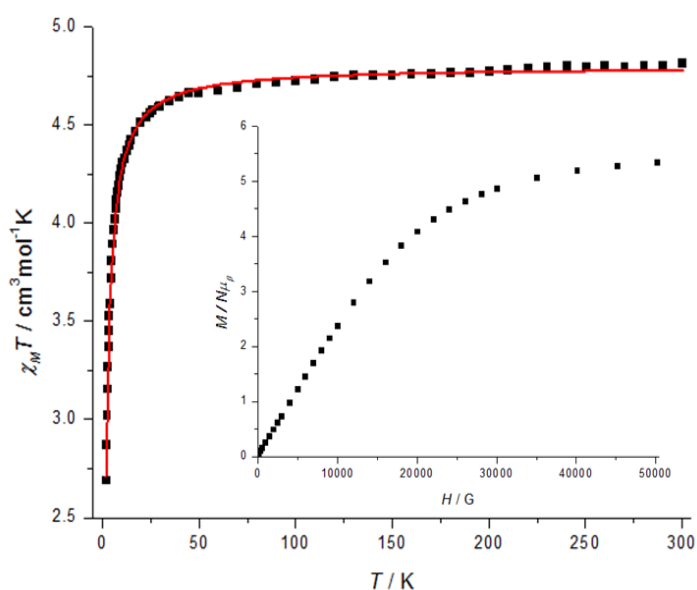


Figura 3-7. Representació de $\chi_M T$ respecte la temperatura del compost $[\text{Mn}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**C-4Me**). A l'interior es representa $M/N\mu_B$ respecte el camp. La línia contínua correspon al millor ajust de les dades experimentals.

Les dades experimentals de $\chi_M T$ respecte la T s'han ajustat mitjançant l'equació de Fisher per una cadena uniforme de manganés (II). Els valors de l'ajust obtingut són $g = 2,09$, $J = -0,14 \text{ cm}^{-1}$ i $R = 1,24 \cdot 10^{-5}$. Aquest valor petit de la constant d'acoblament magnètic està d'acord amb el que es podia esperar tenint en compte l'estructura del compost, ja que a diferència de les cadenes anteriors en aquest cas hi ha únicament un lligand carboxilat pont.

1.2) Sistemes bidimensionals (2D)

Carboxilat de Mn(II) amb lligand $3\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ (C-3Me)

El carboxilat de Mn(II) amb lligand $3\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{COO}$ amb fórmula $[\text{Mn}(3\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ presenta una estructura en capes on els ions Mn(II) estan units a través d'un únic

carboxilat pont, amb mode de coordinació $\mu_{1,3}$ i conformació *syn-anti*, formant anells de quatre ions Mn(II). El fet que els ions Mn(II) contigus es trobin a una distància de 5 Å mentre que els diametralment oposats estiguin a una distància de 7 Å fa que només es consideri una única via d'interacció magnètica (J_1) (Figura 3-8). A més, degut al mode de coordinació $\mu_{1,3}$ del lligand carboxilat pont (i que de la mateixa manera que passava amb la cadena **C-4M** només n'hi ha un) s'espera una interacció de tipus antiferromagnètica feble^{7,8}.

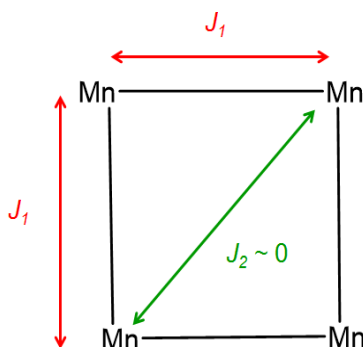


Figura 3-8. Esquema d'interaccions magnètiques proposades pel carboxilat de Mn(II) $[\text{Mn}(\text{3-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**C-3Me**).

A la Figura 3-9 es mostra la variació de $\chi_M T$ i χ_M respecte la T de la capa $[\text{Mn}(\text{3-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**C-3Me**) referida a un ió Mn(II).

A temperatura ambient (300 K) la corba $\chi_M T$ presenta un valor de $4,36 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ que és molt proper al valor esperat per un ió Mn(II) no acoblat de spin alt (d^5) amb $S = 5/2$ i $g = 2,00$ ($4,38 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$). En disminuir la temperatura també ho fan els valors de $\chi_M T$ fins a un valor de $0,89 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 4 K indicant una interacció de tipus antiferromagnètica feble entre ions contigus de Mn(II). La corba de susceptibilitat magnètica molar (χ_M) a 300 K presenta un valor de $0,014 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. A mesura que disminueix la temperatura els valors de χ_M augmenten fins arribar a un valor màxim de $0,24 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ a 6 K. Després disminueix fins a un valor mínim de $0,22 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ a 4 K. Per sota de 4 K s'observa l'aparició d'un petit pic en la gràfica de $\chi_M T$ vs T .

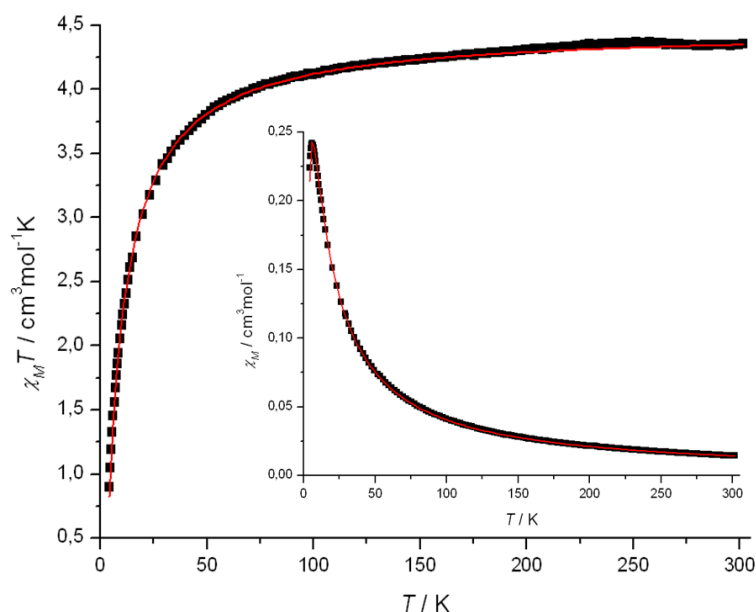


Figura 3-9. Representació de $\chi_M T$ i χ_M (interior) respecte la temperatura de la capa $[\text{Mn}(\text{3-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$. La línia continua correspon al millor ajust de les dades experimentals.

Les dades experimentals s'han ajustat per sobre dels 4 K utilitzant l'expansió de sèries de Lines per a capes quadrades antiferromagnètiques de Heisenberg¹². Els valors de l'ajust de les dades experimentals per a χ_M són $g = 2,00$, $J = -0,5 \text{ cm}^{-1}$ i $R = 2,07 \cdot 10^{-4}$ i per a $\chi_M T$ $g = 2,02$, $J = -0,49 \text{ cm}^{-1}$ i $R = 2,81 \cdot 10^{-5}$ demostrant una bona adequació dels resultats obtinguts.

Per altra banda, el Dr. Costa i el Dr. De Pinho del grup de recerca “Computational Materials Science Laboratory” de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona han fet un estudi teòric de l'estructura electrònica i de les propietats magnètiques d'aquest compost utilitzant càlculs DFT (*Density Functional Theory*) basats en mètodes per sistemes periòdics¹³. A la Figura 3-10 es representen les vies d'interacció analitzades.

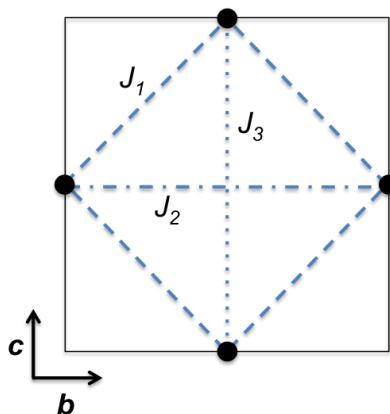


Figura 3-10. Esquema de totes les interaccions magnètiques que es poden donar en la capa $[\text{Mn}(\text{3-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$.

Totes les solucions magnètiques possibles del sistema descriuen el compost com antiferromagnètic; amb una densitat de *spin* fortament localitzada en els centres Mn(II). Els valors de les constants d'acoblament magnètic obtingudes són: $J_1 = -1,20 \text{ cm}^{-1}$ (o $-0,745 \text{ cm}^{-1}$, depenent de la base de càlcul utilitzada), $J_2 = -0,007 \text{ cm}^{-1}$ i $J_3 = -0,003 \text{ cm}^{-1}$. Per tant, es confirma que: J_2 i J_3 es poden considerar negligibles enfront dels valors de J_1 i que els resultats obtinguts estan d'acord amb el sistema d'interacció proposat anteriorment.

D'altra banda, també s'ha estudiat el comportament magnètic a baixes temperatures. Quan s'apliquen camps magnètics petits (200 G), a la corba $\chi_M T$, apareix un petit pic entre els 3,5 i 4 K. Aquest presenta un màxim a $1,10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ per una temperatura de 3,8 K i després disminueix fins a $0,59 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 2 K. El mateix comportament també és observable en la corba χ_M respecte T on es mostren dos màxims; a $0,24$ i a $0,31 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ a 6 i 3 K respectivament (Figura 3.11).

Aquest comportament a baixa temperatura suggereix l'existència d'un ordre ferromagnètic feble que podria ser atribuït al *spin canting*. Aquest fenomen es dona quan els spins no es troben completament en posició antiparal·lela sinó que quedem inclinats (*canted*).

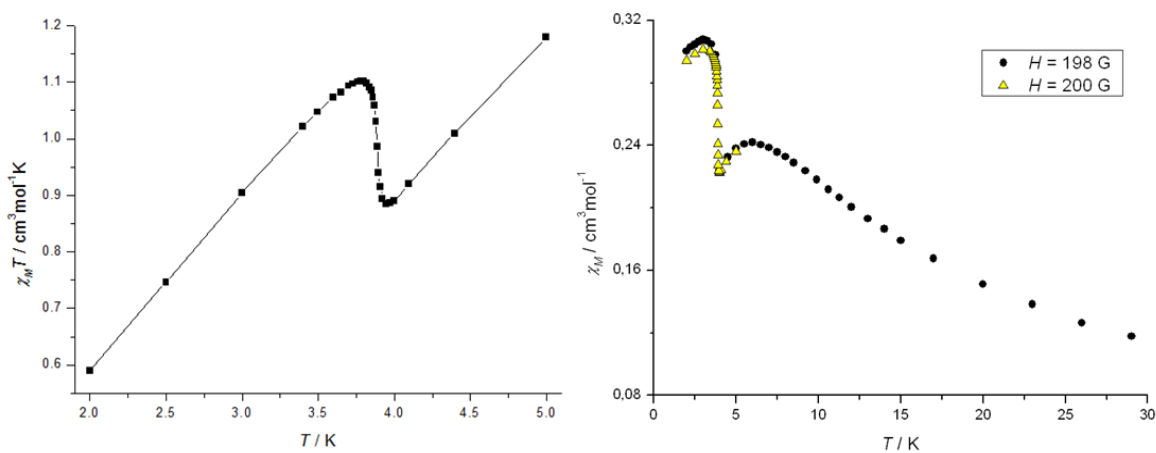


Figura 3.11. Evidència de l'existència d'ordre a baixes temperatures pel compost $[\text{Mn}(\text{3-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**C-3Me**). A l'esquerra es representa la corba $\chi_M T$ respecte la T a 200 G. A la dreta es representa χ_M respecte la temperatura a 198 G (negre) i a 200 G (groc).

Com s'ha explicat en el capítol anterior, a la capa, els plans equatorials entre dos ions manganès contigus formen un angle de $56,61^\circ$. Aquest angle podria ser el responsable del *canting* que presenta el compost a baixes temperatures.

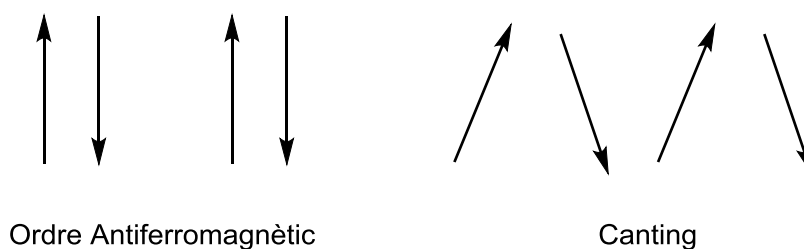


Figura 3·12. Representació dels vectors de magnetització amb un estat d'ordre antiferromagnètic (esquerra) i en un estat d'ordre antiferromagnètic amb canting (dreta).

Per tal de determinar si realment existeix aquesta transició magnètica a baixa temperatura s'han realitzat mesures de FC (field-cooled) i ZFC (zero-field-cooled) a 85 G i en un rang de temperatura entre 2 i 10 K (Figura 3·13). En elles s'observa una magnetització espontània dèbil atribuïda al *spin canting*. La divergència entre les dos corbes marca la temperatura de bloqueig (T_b) que és de 3,8 K i demostra la irreversibilitat que sorgeix de la formació d'un estat magnètic ordenat^{3,14}.

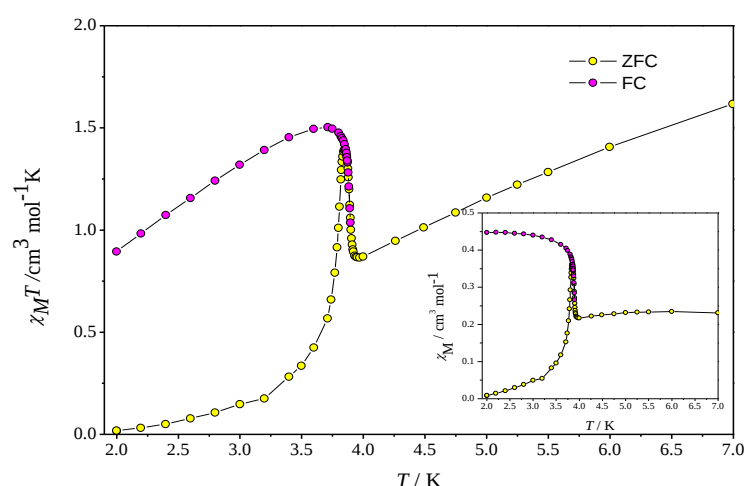


Figura 3·13. Representació de les mesures de susceptibilitat magnètica per la temperatura ($\chi_M T$) de FC (field-cooled) i ZFC (zero-field-cooled) respecte la temperatura. A l'interior es representa les mesures de susceptibilitat magnètica (χ_M) FC (field-cooled) i ZFC (zero-field-cooled) respecte la temperatura del carboxilat de Mn(II) amb lligand 3-metilbenzoat (**C-3Me**).

Per tal de confirmar aquest fet, també s'han dut a terme mesures de χ_M i $\chi_M T$ a diferents camps respecte la temperatura (Figura 3·14).

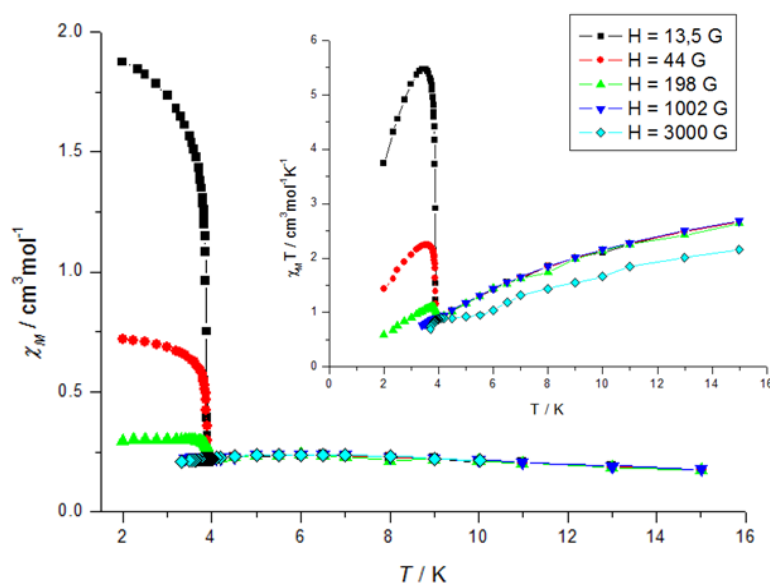


Figura 3-14. Representació de χ_M i $\chi_M T$ (interior) respecte la T a camps magnètics variables del carboxilat de Mn(II) amb lligand 3-metilbenzoat (C-3Me).

Com s'observa a la Figura 3-14, a camps baixos (per sota de 200 G) i a una temperatura ~ 4 K, es dona un increment dels valors de χ_M i $\chi_M T$. Quan més petit és el camp extern aplicat més marcat és l'increment. A camps elevats, la interacció antiferromagnètica és dèbil i es veu superada pel camp extern resultant obtenint així un ordre ferromagnètic³. Tot i així, al fer la mesura de magnetització ($M/N\mu_B$) a camps entre -5000 i 5000 G a una temperatura constant de 2 K, pràcticament no s'observa cicle d'histeresi.

Per tal de veure si el compost presenta una magnetització lenta, i per tant que es pugui comportar com a *single magnet*, s'han fer mesures de susceptibilitat amb corrent altern (AC) a dues freqüències (10 i 900 Hz) i en el rang de temperatura on s'observa el *canting* (3,85 – 3,95 K).

La superposició de les dues corbes, tant en fase (χ') com fora de fase (χ'') (Figura 3-15), indica una relaxació ràpida del compost i per tant es descarta la possibilitat que sigui un *single magnet*.

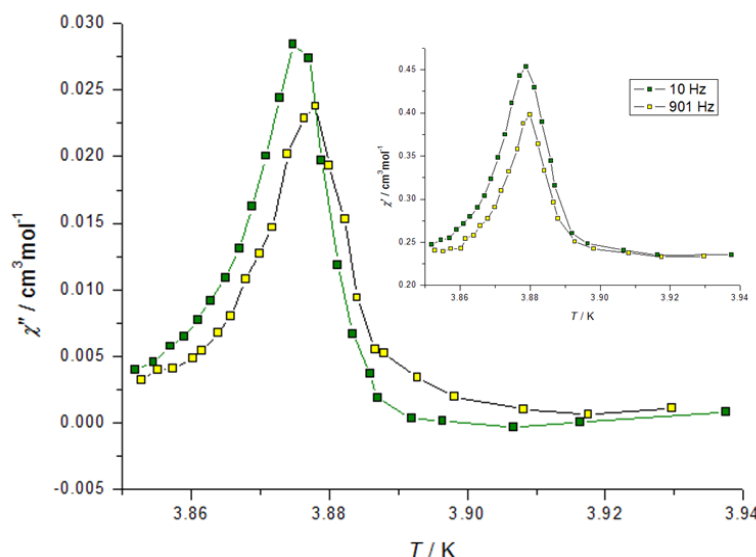


Figura 3-15. Representació de les mesures de susceptibilitat AC per diferents freqüències (10 (verd) i 901 Hz (groc)).

2) Compostos hexanuclears de valència mixta Mn(II)-Mn(III) de tipus $[\text{Mn}_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu\text{-n-RC}_6\text{H}_4\text{COO})_{10}(\text{L})_4]$

Els compostos hexanuclears de valència mixta amb fórmula $[\text{Mn}_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu\text{-n-RC}_6\text{H}_4\text{COO})_{10}(\text{L})_4]$ on $\text{n-R} = 2\text{-Br}$, 2-Me i 3-Me i $\text{L} = \text{dissolvent}$, presenten sis ions Mn (dos Mn(III) i quatre Mn(II)) disposats en dos tetràedres Mn_4O que comparteixen un eix $\text{Mn}\cdots\text{Mn}$. El pont $\mu_4\text{-O}$ es troba en el centre del tetràedre i els lligands $\text{n-R-C}_6\text{H}_4\text{COO}$ es troben situats a la perifèria juntament amb quatre posicions làbils ocupades per molècules de dissolvent ($\text{L} = 4 \text{ CH}_3\text{CN}$ (**H-2Br**), $\text{L} = 3 \text{ CH}_3\text{CN}$ i $1 \text{ H}_2\text{O}$ (**H-2Me**)). Pel compost **H-3Me** no s'ha obtingut l'estructura cristal·lina però per l'anàlisi elemental sembla que els $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$. Els lligands carboxilat pont presenten dos modes de coordinació diferents: cinc d'ells estan actuant com a ponts μ_3 i cinc com a pont $\mu_{1,3}$ amb conformació *syn-syn*. Varis compostos hexanuclears de valència mixta amb core $[\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu_4\text{-O})]^{10+}$ es troben descrits a la literatura¹⁵⁻¹⁷, tan des del punt de vista estructural com magnètic.

Per tal de dur a terme l'estudi magnètic s'ha mesurat la variació de la susceptibilitat magnètica molar ($\chi_M T$ i χ_M) en funció la temperatura entre 5 i 300 K i la magnetització molar ($M/N\mu_B$) a 2 K en funció del camp magnètic entre 0 i 5 T. A la Figura 3-16 es mostra la variació de $\chi_M T$ i χ_M respecte la T dels tres compostos hexanuclears (**H-2Br**, **H-2Me** i **H-3Me**) i els resultats de l'ajust es troben a la Taula 3-1.

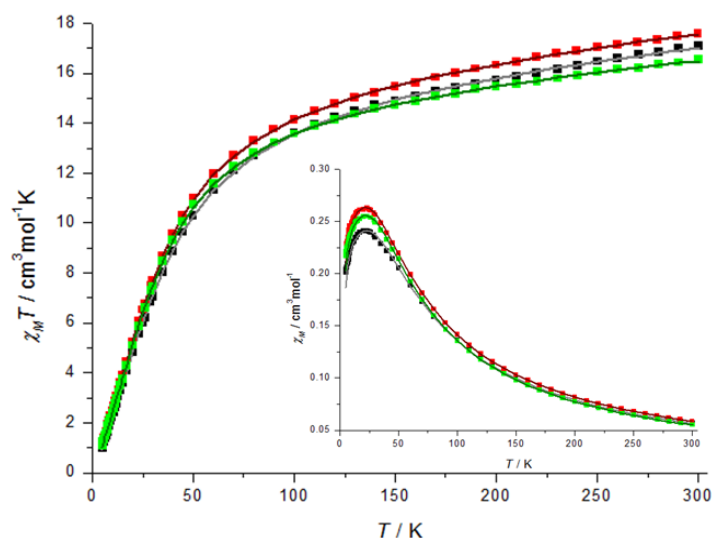


Figura 3-16. Representació de $\chi_M T$ i χ_M (interior) respecte la T dels compostos hexanuclears (**H-2Br**, **H-2Me** i **H-3Me**). Les línies contínues corresponen al millor ajust de les dades experimentals.

A temperatura ambient (300 K) els valors de $\chi_M T$ dels tres compostos són de l'ordre de $17 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Aquest valor és molt més petit del que caldria esperar per un compost amb quatre ions Mn(II) ($S = 5/2$) i dos ions Mn(III) ($S = 2$) no acoblats amb $g = 2,00$ ($23,52 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$). Aquest fet indica la presència d'una forta interacció antiferromagnètica entre els ions manganès. A mesura que disminueix la temperatura també ho fan els valors de $\chi_M T$, indicant un acoblament antiferromagnètic, fins arribar a un valor de $\sim 1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 5 K.

Les corbes χ_M respecte la temperatures presenten un màxim de 0,24 (**H-2Br**), 0,25 (**H-2Me**) i 0,26 $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ (**H-3Me**). Després els valors disminueixen tendint cap a 0,26 $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 5 K.

Per tal de fer l'ajustar les dades experimentals s'ha seguit l'esquema d'interaccions magnètiques de la Figura 3-17 proposat per Schake et al.¹⁵.

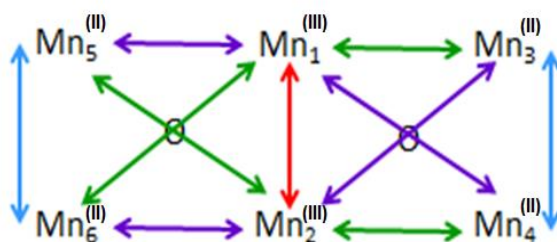


Figura 3-17. Esquema proposat de les interaccions magnètiques pels compostos hexanuclears amb core $[\text{Mn}_6(\mu_4\text{-O})_2]$. La interacció J_1 és la més forta i es dona entre ions Mn(III) . Les interaccions entre $\text{Mn(III)} \cdots \text{Mn(II)}$ s'han considerat totes iguals $J = J_2 = J_3$ i entre ions Mn(II) són J_3 .

S'espera que les interaccions entre els ions Mn(II) ($Mn^{II} \cdots Mn^{II}$) i entre ions $Mn^{II} \cdots Mn^{III}$ siguin dèbils i antiferromagnètiques mentre que la interacció entre els ions Mn(III) centrals, units mitjançant dos ponts oxo, sigui antiferromagnètica forta¹⁸.

La interacció entre els ions Mn(III) es dona a través dels dos ponts μ_4 -O (J_1) mentre que les interaccions entre ions Mn(II) es donen únicament a través d'un carboxilat pont de conformació $\mu_{1,3}$ (J_3). Per tal de determinar la interacció entre els ions $Mn^{II} \cdots Mn^{III}$ s'han de tenir en compte dos tipus d'acoblament degut als diferents lligands pont i les diferents distàncies i angles d'enllaç. Per una banda es poden donar interaccions entre un carboxilat pont amb configuració $\mu_{1,3}$ i un pont oxo (interaccions creuades) o entre un carboxilat pont amb configuració μ_3 i un pont oxo (interaccions horitzontals). S'ha intentat ajustar les dades experimentals considerant quatre tipus d'interaccions diferents però les interaccions creuades i horitzontals han donat valors del mateix ordre. No obstant, per tal de minimitzar el número de paràmetres i simplificar el sistema s'han considerat iguals (J_2). Les interaccions entre Mn(II) exteriors ($Mn_3 \cdots Mn_5$ i $Mn_4 \cdots Mn_6$) s'han considerat negligibles degut a la gran distància que els separa (4,9 Å). Per una major claredat del sistema es pot consultar la figura 2-20 del capítol anterior.

Els ajustos de les dades experimentals s'han realitzat amb el programa PHI¹ considerant els tres tipus d'interacció esmentades (J_1 , J_2 i J_3) i negligint l'anisotropia dels ions Mn(III) ja que la interacció entre aquest ions és fortament antiferromagnètica.

Degut a que tots els compostos presenten un comportament semblant es descriuran simultàniament.

Taula 3-1. Resultats dels millors paràmetres d'ajust obtinguts a partir de les corbes experimentals de χ_M respecte la temperatura dels compostos hexanuclears de valència mixta.

Compost	g	J_1 / cm^{-1}	J_2 / cm^{-1}	J_3 / cm^{-1}	R
H-2Br	2,00	-94,0	-6,7	-5,4	$2,83 \cdot 10^{-4}$
H-2Me	2,03	-89,9	-6,9	-5,1	$1,74 \cdot 10^{-4}$
H-3Me	1,99	-103,5	-8,9	-5,0	$2,86 \cdot 10^{-4}$

Com s'observa a la Taula 3-1, els tres compostos presenten valors d'acoblament del mateix ordre indicant que el caràcter magnètic no depèn del substituent R ni de la seva posició en l'anell aromàtic del carboxilat pont ni dels lligands (L) coordinats. En tots els casos la interacció entre ions Mn(III) és fortament antiferromagnètica tal i com s'havia

previst, en canvi, les interaccions entre ions Mn(II) o Mn(II)···Mn(III) són significativament més febles i estan d'acord amb els resultats trobats a la literatura^{18,19}.

3) Estudi magnètic dels compostos dinuclears de Mn(III)

S'han realitzat mesures de susceptibilitat magnètica molar entre 2 i 300 K i de magnetització molar ($M/N\mu_B$) a 2 K, entre 0 i 5 T per a tots els nous compostos dinuclears de Mn(III) obtinguts (**1** – **6**, **8** – **13**, **16** i **18**). L'estudi magnètic dels compostos **7**, **14**, **15**, **17** i **19** no seran descrits en aquest treball ja que ja s'havia realitzat anteriorment en el grup^{20–22}. En el cas del compost **6** que presenta dues subunitats complexes diferents: un dinuclear de Mn(III) i un de valència mixta Mn(III)-Mn(IV), s'analitzarà conjuntament malgrat no ser un compost anàleg a la resta.

A l'hora de fer l'ajust pels compostos que presenten dues subunitats en la seva estructura cristal·lina, com que els paràmetres estructurals són similars, s'ha considerat una sola entitat i per tant, els valors obtinguts són una mitjana de les dues subunitats.

En el cas dels compostos que donen subproductes o que han tingut certes dificultats a l'hora de sintetitzar-los s'han realitzat mesures magnètiques de diferents fraccions i sempre de producte cristal·lí per tal de verificar que el producte era pur.

Tots els ajustos magnètics s'han realitzat amb el programa PHI¹ tenint en compte la constant d'acoblament magnètic, l'anisotropia de l'ió Mn(III) (D_{Mn} i en alguns casos E_{Mn}) i fixant l'angle entre els eixos Jahn Teller a 90° (β).

3.1) Compostos dinuclears amb lligand $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$

A la Figura 3·18 es mostra la variació de $\chi_M T$ respecte la T pels compostos dinuclears amb lligand bromobenzoat estudiats (**1** - **6**, **8** i **9**).

A temperatura ambient (300 K) tots els compostos presenten un valor de $\chi_M T$ proper a $6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ (6,39 (**1**), 6,12 (**2**), 5,94 (**3**), 6,56 (**4**), 5,53 (**5**), 6,87 (**6**), 6,29 (**8**) i 6,33 $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ (**9**)) que és el valor esperat per dos ions Mn(III) no acoblats de *spin* alt (d^4 amb $S = 2$ i $g = 2,00$). En disminuir la temperatura s'observen dos tipus de comportament magnètic ben diferenciat.

Pels compostos **1** (2Br-phen- ClO_4), **2** (3Br-phen- ClO_4), **4** (2Br-phen- NO_3), **8** (2Br-bpy- NO_3) i **9** (3Br-bpy- NO_3) el valor de $\chi_M T$ augmenta en disminuir la temperatura fins assolir un valor màxim d'entre 6 i 9 $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ entre els 9 i 17 K. La forma de la corba indica un tipus d'acoblament ferromagnètic entre els ions Mn(III), i per tant, l'estat fonamental del sistema és un $S_T = 4$. Tot i així cap d'ells arriba a 10 $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$; que seria el valor l'esperat per aquest estat fonamental. Després del màxim, la corba de $\chi_M T$ disminueix

amb la temperatura segurament degut a les interaccions intermoleculars antiferromagnètiques i/o al desdoblament a camp nul (ZFS) de l'estat fonamental que pot ser important en compostos de Mn(III) amb un entorn octaèdric distorsionat. En el capítol anterior ja s'ha descrit que la majoria dels compostos presenten interaccions intermoleculars per ponts d'hidrogen entre els lligands situats en les posicions làbils i els contra-anions i/o les molècules de dissolvent; ja sigui formant cadenes o unint dues unitats dinuclears. També s'ha pogut observar que les distorsions de l'octàedre són un fet comú i s'obtenen octàedres principalment allargats; tot i que també n'hi ha de comprimit o amb un cert caràcter ròmbics.

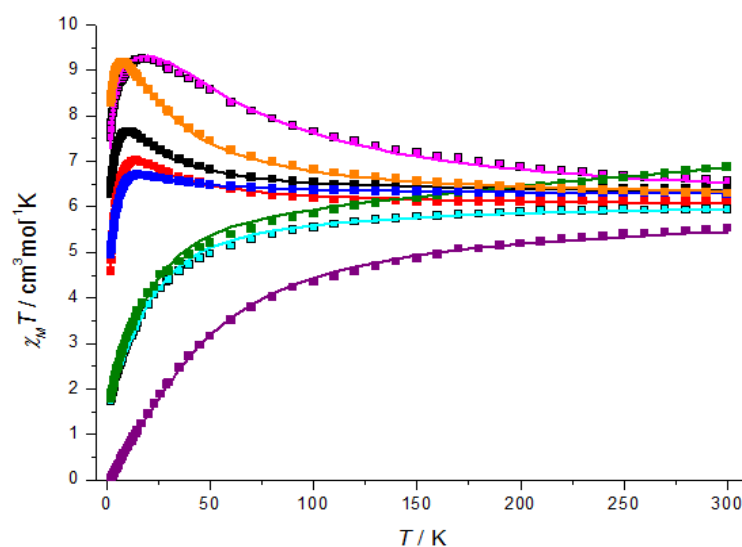


Figura 3-18. Representació de $\chi_M T$ respecte la T dels compostos dinuclears de Mn(III) amb lligand bromobenzoat **1** (2Br-phen-ClO₄), **2** (3Br-phen-ClO₄), **3** (4Br-phen-ClO₄), **4** (2Br-phen-NO₃), **5** (2Br-bpy-ClO₄), **6** (3Br-bpy-ClO₄ + Mn₂O₂), **8** (2Br-bpy-NO₃) i **9** (3Br-bpy-NO₃). La línia contínua correspon al millor ajust de les dades experimentals.

D'altra banda, els compostos **3** (4Br-phen-ClO₄), **5** (2Br-bpy-ClO₄) i **6** (3Br-bpy-ClO₄ + Mn₂O₂) mostren una disminució notable dels valors de $\chi_M T$ a mesura que disminueix la temperatura. Aquest comportament és típic d'un acoblament de tipus antiferromagnètic entre els ions Mn(III) donant lloc a un estat fonamental $S_T = 0$. Per aquest estat fonamental ($S_T = 0$) caldria esperar que a temperatures properes als 0 K el valor de $\chi_M T$ també tendís a 0 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$. En el cas del compostos **3** (4Br-phen-NO₃), aquest fet no es dona degut a la influència d'altres paràmetres que juguen un paper important i fan variar la forma de la corba. És per això que, en la majoria de casos, no s'ha pogut ajustar la corba χ_M respecte T ja que no presenta màxim.

Per tal d'ajustar correctament les corbes experimentals dels compostos dinuclears de Mn(III), s'han hagut d'introduir altres paràmetres com: les interaccions intermoleculars

(zJ'), el desdoblament a camp nul (anisotropia axial (D_{Mn}) important en els compostos allargats i l'anisotropia ròmbica (E_{Mn}) més influent quan la distorsió és ròmbica on $|E_{Mn}| \leq |D_{Mn}|/3$) i l'angle d'Euler (β). Aquest últim, està relacionat amb la disposició relativa dels dos octàedres de coordinació dels ions Mn(III). Donada la disposició quasi ortogonal dels eixos Jahn-Teller aquest angle s'ha fixat 90° . A la Taula 3.2 es mostren els resultats de l'ajust de la corba $\chi_M T$ per als compostos amb lligand bromobenzoat.

Taula 3.2. Resultats dels paràmetres d'ajust obtinguts a partir de les corbes experimentals de $\chi_M T$ dels compostos dinuclears de Mn(III) amb lligand $BrC_6H_4COO^-$.

Compost	g	J / cm^{-1}	D_{Mn} / cm^{-1}	E_{Mn} / cm^{-1}	zJ' / cm^{-1}	$\beta / ^\circ$	R
1	2,04	1,7	-3,9	-	-0,007	90	$3,01 \cdot 10^{-5}$
2	2,00	1,9	-3,8	0,3	-0,035	90	$5,70 \cdot 10^{-5}$
3	2,02	-2,8	-5,5	-	-	90	$2,19 \cdot 10^{-4}$
4	1,98	11,8	3,5	-0,9	-0,015	90	$1,30 \cdot 10^{-4}$
5	1,99	-9,1	-3,8	-	-	90	$1,55 \cdot 10^{-4}$
6	2,01	-211,3 / -3,0	-5,1	-	-	90	$4,04 \cdot 10^{-4}$
8	2,04	0,8	-4,1	0,8	-0,009	90	$1,10 \cdot 10^{-6}$
9	2,02	4,1	-3,7	-	-	90	$3,08 \cdot 10^{-5}$

En alguns dels compostos l'angle de torsió entre els eixos Jahn Teller (L-Mn-Mn-L) és superior a 100° . En aquests casos també s'ha realitzat l'ajust utilitzant aquest angle com a angle d'Euler (β). Els resultats obtinguts es troben a la Taula 3.3.

Taula 3.3. Paràmetres d'ajust obtinguts a partir de les corbes experimentals de $\chi_M T$ dels compostos dinuclears de Mn(III) amb lligand bromobenzoat pels altres valors de β .

Compost	g	J / cm^{-1}	D_{Mn} / cm^{-1}	E_{Mn} / cm^{-1}	zJ' / cm^{-1}	$\beta / ^\circ$	R
1	2,04	1,76	-3,74	-	-0,012	102	$3,27 \cdot 10^{-5}$
2	2,00	2,00	-4,13	0,25	-0,045	120	$3,21 \cdot 10^{-5}$
8	2,04	1,00	-4,04	0,8	-0,025	110	$1,78 \cdot 10^{-6}$
9	2,02	3,92	-3,78	-	-	114	$4,02 \cdot 10^{-5}$

Com es pot observar, en tots els casos, els valors de l'ajust són similars als anteriors amb la qual cosa es verifiquen els resultats obtinguts. En el cas del compost **2** (3Br-phen-ClO₄), malgrat que tots els paràmetres són del mateix ordre de magnitud, el fet d'utilitzar $\beta = 120^\circ$ proporciona una millora en l'ajust de la corba i per tant aquests segons resultats s'han considerat com els millors paràmetres d'ajust.

A la Figura 3-19 s'ha representat la $\chi_M T$ respecte la temperatura pel compostos **6** (3Br-bpy-ClO₄ + Mn₂O₂) on la línia continua representa el millor ajust de les dades experimentals.

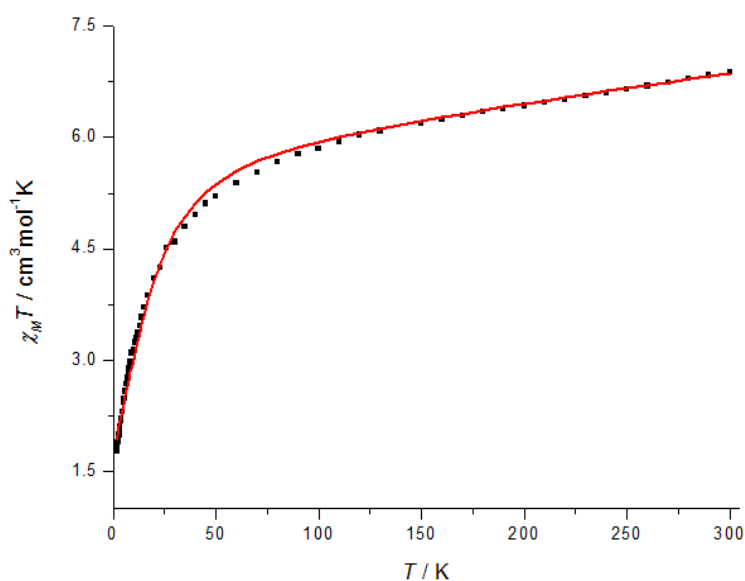


Figura 3-19. Representació de $\chi_M T$ respecte la T del compostos **6** on hi intervenen el complex dinuclear de Mn(III) (3Br-bpy-ClO₄) i el complex amb core [Mn₂O₂]. La línia contínua representa el millor ajust de les dades experimentals.

Els compostos amb core [Mn₂O₂]³⁺ tendeixen a presentar un acoblament antiferromagnètic molt fort ($J \sim -300 \text{ cm}^{-1}$)^{23,24} i per tant el seu efecte a baixes temperatures és pràcticament negligible. Per tant, a baixes temperatures únicament s'observa l'efecte del compost dinuclear de Mn(III), que segons la forma de la corba $\chi_M T$, aquest ha de ser de tipus antiferromagnètic. Per tal d'ajustar la corba $\chi_M T$ del compost **6** s'han necessitat dues constants d'acoblament; una pel complex de valència mixta (J_1) i l'altre pel complex dinuclear de Mn(III) (J_2). En canvi, s'ha considerat que únicament els ions Mn(III) presents en el compost dinuclear de Mn(III) produiran anisotropia magnètica (D_{Mn}) degut a la distorsió de l'octàedre de coordinació.

Per altra banda, per comprovar l'anisotropia magnètica dels compostos ferromagnètics (**1**, **2**, **4**, **8** i **9**) s'han realitzat mesures de magnetització a diferents camps (0,5 - 5 T) en un interval de temperatures de 1,8 a 6,8 K. A mode d'exemple, a la Figura 3-20 s'ha representat la $M/N\mu_B$ respecte H/T per als compostos **1** (2Br-phen-ClO₄) i **2** (3Br-phen-ClO₄).

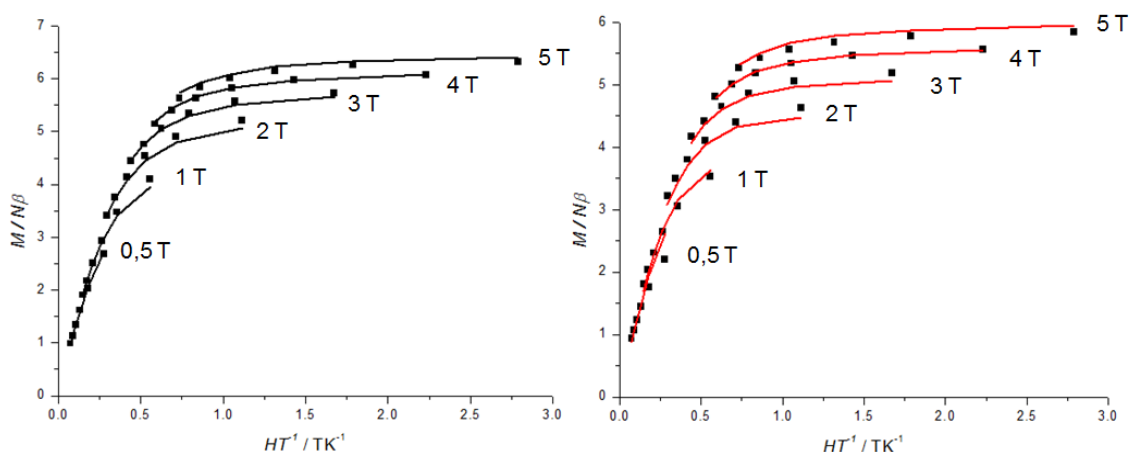


Figura 3-20. Representació de $M/N\mu_B$ respecte H/T dels compostos **1** (2Br-phen-ClO₄) i **2** (3Br-phen-ClO₄). La línia contínua representa el millor ajust de les dades experimentals.

Pels quatre compostos analitzats s'observa que les línies a diferents camps no són superposables. Aquest fet indica l'existència de desdoblament a camp nul (ZFS) de l'estat fonamental, en aquest cas, $S_T = 4$.

A la Taula 3-4 es mostren els resultats de l'ajust de les dades experimentals de $M/N\mu_B$ respecte H/T obtingudes mitjançant el programa PHI¹.

Taula 3-4. Paràmetres d'ajust obtinguts a partir de les corbes experimentals de $M/N\mu_B$ respecte H/T .

Compost	g	J / cm^{-1}	D_{Mn} / cm^{-1}	E_{Mn} / cm^{-1}	zJ' / cm^{-1}	$\beta / ^\circ$	R
1	2,04	1,72	-4,52	-	-0.012	102	$1,80 \cdot 10^{-4}$
2	1,98	0,99	-4,09	0,30	-	120	$6,50 \cdot 10^{-4}$
4	1,98	11,80	3,77	-0,65	-0.015	30/ 90*	$3,0 \cdot 10^{-5}$
8	2,04	0,54	-5,35	0,8	-	110	$3,50 \cdot 10^{-4}$

* El millor ajust de les dades experimentals s'obté considerant un angle d'Euler $\alpha = 30^\circ$ i $\beta = 90^\circ$.

Curiosament els ajustos de $M/N\mu_B$ respecte H/T donen millors resultats quan s'utilitza com a angle d'Euler (β) l'angle de torsió L-M-M-L de l'estructura cristal·lina en lloc dels 90° utilitzats en l'ajust de les corbes de susceptibilitat molar ($\chi_M T$).

A la Taula 3·4 s'observa que el valor de D_{Mn} del compost **8** (2Br-bpy-NO₃) augmenta considerablement respecte el valor trobat a partir de l'ajust de $\chi_M T$ (-5,35 i -3,67 cm⁻¹, respectivament). Una possible explicació a aquest augment podria ser que, al ser un compost tan poc acoblat però molt allargat el paràmetre D_{Mn} podria prendre més importància que l'acoblament magnètic. Per la resta de compostos els valors obtinguts són molt semblants als de l'ajust de $\chi_M T$.

3.2) Compostos dinuclears amb lligand MeC₆H₄COO⁻

A la Figura 3·21 es mostra la variació de $\chi_M T$ respecte la T dels compostos dinuclears de Mn(III) amb lligand metilbenzoat estudiats (**10** – **13** i **18**).

A temperatura ambient (300 K) tots els compostos presenten un valor de $\chi_M T$ proper a 6 cm³ mol⁻¹ K (5,93 (**10**), 5,82 (**11**), 5,86 (**12**), 5,99 (**13**), 6,03 (**16**) i 6,29 cm³·mol⁻¹·K (**18**)) que és el valor esperat per dos ions Mn(III) no acoblats de spin alt (d⁴ amb $S = 2$ i $g = 2,00$). En disminuir la temperatura s'observen dos tipus de comportament magnètics ben diferenciats.

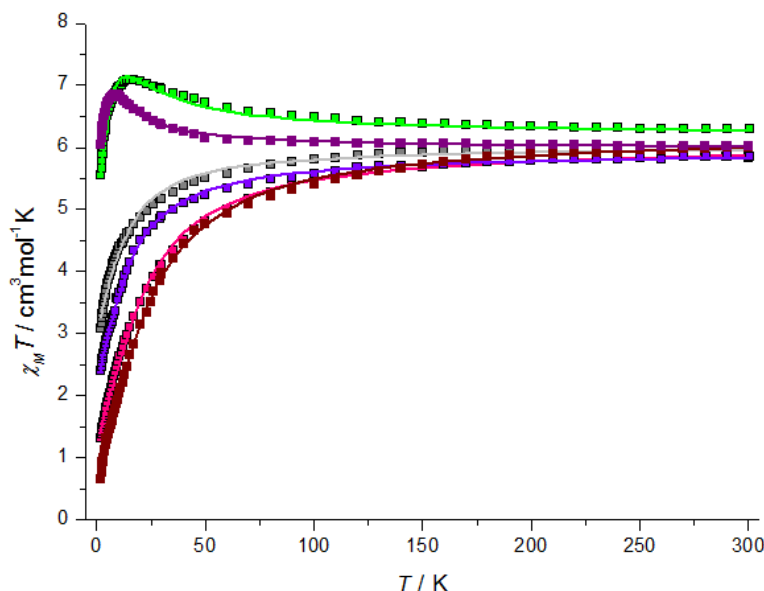


Figura 3·21. Representació de $\chi_M T$ respecte la T dels compostos dinuclears de Mn(III) amb lligand metilbenzoat **10** (2Me-phen-ClO₄), **11** (3Me-phen-ClO₄), **12** (4Me-phen-ClO₄), **13** (4Me-phen-NO₃), **16** (4Me-bpy-ClO₄) i **18** (3Me-bpy-NO₃). La línia contínua correspon al millor ajust de les dades experimentals.

Pels compostos **16** (4Me-bpy-ClO₄) **18** (3Me-bpy-NO₃) el valor de $\chi_M T$ augmenta en disminuir la temperatura; el que indica un acoblament ferromagnètic entre els ions Mn(III) amb un estat fonamental $S_T = 4$. El valor màxim de la corba és de 6,08 i 7,09 cm³ mol⁻¹ K a 8,9 i 15 K (per als compostos **16** i **18**, respectivament) i després disminueix fins als 6,04 i 5,55 cm³ mol⁻¹ K a 2 K. El fet que les corbes de susceptibilitat no arribin als 10 cm³ mol⁻¹ K, que seria el valor esperat per l'estat fonamental $S_T = 4$, i el posterior descens dels sota dels 9 – 15 K pot ser degut a les interaccions intermoleculars antiferromagnètiques i/o al desdoblament a camp nul (ZFS) de l'estat fonamental, que com s'ha comentat anteriorment pot ser important en compostos de Mn(III) amb un entorn octaèdric distorsionat.

Com s'ha vist en el capítol anterior el compost **18** (3Me-bpy-NO₃) presenta interaccions per pont d'hidrogen entre el lligand làbil (L) i molècules d'aigua de cristal·lització, a més, els octàedres de coordinació són força allargats. És per això que a l'hora d'ajustar les dades experimentals s'han introduït altres paràmetres com les interaccions intermoleculars (zJ') (únicament pel compost **18**), el desdoblament a camp nul (anisotropia axial D_{Mn} important en els compostos allargats) i l'angle d'Euler (β).

Els millors paràmetres d'ajust per al compost **16** (4Me-bpy-ClO₄) són $g = 1,99$, $J = 0,4$ cm⁻¹, $D_{Mn} = -2,8$ cm⁻¹, $\beta = 90^\circ$ i $R = 1,5 \cdot 10^{-5}$ i pel compost **18** (3Me-bpy-NO₃) són $g = 2,03$, $J = 1,5$ cm⁻¹, $D_{Mn} = -5,0$ cm⁻¹, $zJ' = -0,008$ cm⁻¹, $\beta = 90^\circ$ i $R = 7,18 \cdot 10^{-5}$ (Taula 3.5). L'angle de torsió L-Mn-Mn-L és de 92,4° (**16**) o 87,7° (**18**) i degut a la proximitat als 90° no s'observen diferències apreciables en els resultats de l'ajust en utilitzar un angle o l'altre.

Per tal de comprovar l'anisotropia magnètica, pel compost **18** (3Me-bpy-NO₃), que és el que presenta un major acoblament ferromagnètic, s'han realitzat mesures de magnetització a diferents camps (0,5 - 5 T) en un interval de temperatures de 1,8 a 6,8 K i s'ha representat $M/N\mu_B$ respecte H/T (Figura 3.22).

La no superposició de les línies a diferents camp indiquen l'existència de desdoblament a camp nul (ZFS) de l'estat fonamental. El resultat de l'ajust és $g = 2,02$, $J = 1,2$ cm⁻¹, $D_{Mn} = -5,0$ cm⁻¹, $zJ' = -0,008$ cm⁻¹, $\beta = 90^\circ$ i $R = 1,16 \cdot 10^{-4}$. Si aquest resultat és compara amb l'obtingut en l'ajust de $\chi_M T$ veiem que tots els valors són del mateix ordre i per tant, tenim una bona adequació de resultats

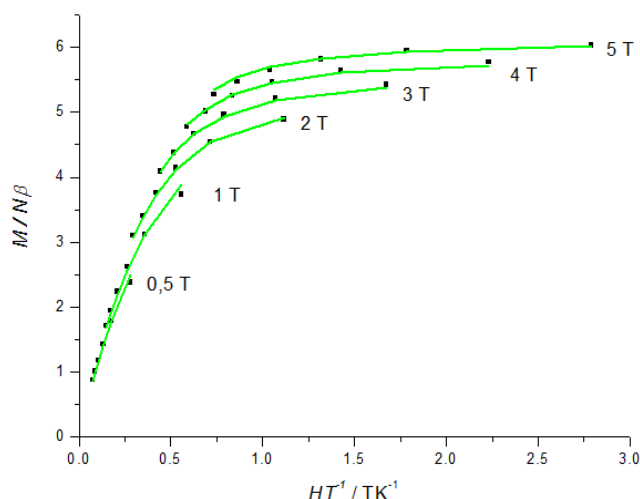


Figura 3-22. Representació de $M/N\mu_B$ respecte H/T pel compost **18** (3Me-bpy-NO₃). La línia contínua representa el millor ajust de les dades experimentals.

Per altra banda, els compostos **10** – **13** presenten un descens dels valors de $\chi_M T$ a mesura que disminueix la temperatura. Aquest comportament és típic dels compostos antiferromagnètics. Per un estat fonamental $S_T = 0$ caldria esperar que a temperatures properes als 0 K el valor de $\chi_M T$ també tendís a 0 cm³ mol⁻¹ K. Ara bé, aquest comportament no es dona per cap dels compostos estudiats. Aquesta desviació és deguda a la influència d'altres paràmetres que juguen un paper important i fan variar la forma de la corba. És per això, que a l'hora d'ajustar correctament les dades experimentals, també s'han hagut d'introduir les interaccions intermoleculars (zJ'), el desdoblament a camp nul (anisotropia axial D_{Mn} i l'anisotropia equatorial E_{Mn} on $|E_{Mn}| < |D_{Mn}|/3$ més influent quan la distorsió és ròmbica) i l'angle d'Euler (β). Les corbes de χ_M respecte T no s'han ajust ja que no presenten màxim.

A la Taula 2.5 es troben resumits els millors ajustos de les dades experimentals de $\chi_M T$ pels compostos dinuclears de Mn(III) amb lligand metilbenzoat.

Degut a que no s'ha pogut obtenir l'estructura cristal·lina dels compostos **10**, **11** i **13**, a l'hora d'ajustar-los, s'ha utilitzat el mínim de paràmetres d'ajust possibles i un angle $\beta = 90^\circ$, ja que normalment és el que dona millors resultats.

Per a tots els compostos estudiats ha estat necessari considerar el paràmetre D_{Mn} i malgrat que el paràmetre E_{Mn} no fa canviar substancialment la forma de la corba si que s'ha observat que, en alguns casos, ens ajuda a disminuir el valor de D_{Mn} . Per exemple, en el cas del compost **10** (2Me-phen-ClO₄), el resultat de l'ajust considerant $E_{Mn} = 0$ cm⁻¹ i

un angle $\beta = 90^\circ$ és $g = 2,00$, $J = -1,12 \text{ cm}^{-1}$, $D_{Mn} = -5,85 \text{ cm}^{-1}$ i $R = 2,17 \cdot 10^{-4}$ mentre que si s'utilitza una $E_{Mn} = 0,8 \text{ cm}^{-1}$ el resultat és $g = 2,00$, $J = -1,18 \text{ cm}^{-1}$, $D_{Mn} = -5,45 \text{ cm}^{-1}$ i $R = 1,84 \cdot 10^{-4}$. Tot i això, en ambdós casos el valor de D_{Mn} és força alt en comparació amb el d'altres compostos amb una elongació al voltant del Mn(III) similar.

Taula 2.5. Valors dels millors paràmetres d'ajust obtinguts a partir de les corbes experimentals de $\chi_M T$ dels compostos dinuclears de Mn(III) amb lligand $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$.

Compost	g	J / cm^{-1}	D_{Mn} / cm^{-1}	E_{Mn} / cm^{-1}	zJ' / cm^{-1}	$\beta / ^\circ$	R
10	2,00	-1,1	-5,5	0,8	-	90	$1,84 \cdot 10^{-4}$
11	2,01	-3,3	-5,3	-	-	90	$1,80 \cdot 10^{-4}$
12	1,99	-1,8	-4,1	0,77	-	86	$5,30 \cdot 10^{-5}$
13	2,04	-4,2	-4,5	-	-	90	$1,13 \cdot 10^{-4}$
16	1,99	0,4	-2,8	-	-	90	$1,54 \cdot 10^{-5}$
18	2,03	1,5	-5,0	-	-0,008	90	$7,18 \cdot 10^{-5}$

El valor absolut del paràmetre $|D_{Mn}|$ quan $E_{Mn} = 0 \text{ cm}^{-1}$ és superior a l'obtingut per compostos anàlegs que presenten un octàedre més allargat; $5,5 \text{ cm}^{-1}$ pel compost **3** (4Br-phen- ClO_4), $3,7 \text{ cm}^{-1}$ pel compost **5** (2Br-bpy- ClO_4) o $5,1 \text{ cm}^{-1}$ pel compost **6** (3Br-bpy- NO_3). Per tant, com aquest valor no té molt sentit i s'ha optat per introduir el paràmetre E_{Mn} .

El compost **12** (4Me-phen- ClO_4) presenta un entorn octaèdric amb caràcter més ròmbic que la resta de compostos. És per això que a l'hora d'ajustar les dades experimentals s'ha introduït el paràmetre E_{Mn} . Per altra banda s'ha utilitzat un angle $\beta = 86^\circ$ ja que és pròxim a l'angle de torsió obtingut en l'estructura cristal·lina i proporciona el millor ajust.

3.3) Efecte dels paràmetres d'anisotropia magnètica (D_{Mn} i E_{Mn}) en les corbes de $\chi_M T$.

Com s'ha observat en els apartats anteriors, pels compostos dinuclears de Mn(III) s'obtenen valors d'anisotropia magnètica axial (D_{Mn}) i equatorial (E_{Mn}) bastant diverses. Per tal d'estudiar l'efecte d'aquests paràmetres en les corbes de $\chi_M T$ i χ_M respecte la temperatura s'han fet una sèrie de simulacions (programa PHI¹) utilitzant valors de D_{Mn} i E_{Mn} similars als obtinguts en l'ajust dels compostos dinuclears de Mn(III) i amb $\beta = 90^\circ$.

Compostos antiferromagnètics

Primer de tot s'han fet simulacions de la corba $\chi_M T$ per diferents valors de la constant d'acoblament magnètic (sense tenir en compte el paràmetre D_{Mn}) amb $J = -1 \text{ cm}^{-1}$ (acoblament feble), $J = -10 \text{ cm}^{-1}$ (acoblament mig) i $J = -40 \text{ cm}^{-1}$ (acoblament fort), i cada una d'elles s'ha comparat amb la mateixa simulació però considerant un valor de $D_{Mn} = -4 \text{ cm}^{-1}$. Com s'observa a la Figura 3·23, aquest paràmetre només és realment influent quan l'acoblament magnètic és feble que és el cas de la majoria de compostos dinuclears de Mn(III) estudiats.

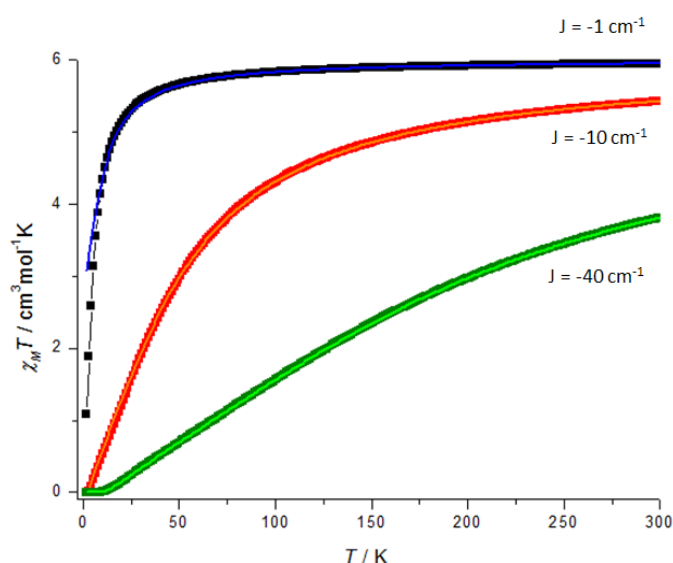


Figura 3·23. Representació de la simulació de $\chi_M T$ respecte la T per diferents valors de J ($J = -1 \text{ cm}^{-1}$, $J = -10 \text{ cm}^{-1}$ i $J = -40 \text{ cm}^{-1}$). Les línies contínues són les simulacions amb el mateix valor de J però incorporant el paràmetre $D_{Mn} = -4 \text{ cm}^{-1}$.

Sabent això, s'ha volgut comprovar si la magnitud d'aquest valor afecta significativament a la corba. Per tant, s'han realitzat simulacions amb un valor de $J = -1 \text{ cm}^{-1}$ i s'ha fet variar el valor de D_{Mn} des de $-3,5$ fins a $-6,0 \text{ cm}^{-1}$. Com demostra la Figura 3·24, l'efecte del paràmetre D_{Mn} es comença a fer important per temperatures inferiors als 20 K provocant un augment dels valors de $\chi_M T$ a mesura que el valor de D_{Mn} es fa més gran. Aquesta variació es tradueix en un allunyament del valor esperat de $\chi_M T$ a 2 K que hauria de ser proper a $0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ degut al seu estat fonamental $S_T = 0$. El valor de $\chi_M T$ a 2 K per un valor de $J = -1 \text{ cm}^{-1}$ és de $1,08 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ mentre que a l'introduir el paràmetre d'anisotropia axial aquest augmenta a $1,74 \text{ cm}^{-1}$ ($D_{Mn} = -3,5 \text{ cm}^{-1}$), $1,95 \text{ cm}^{-1}$ ($D_{Mn} = -4,0 \text{ cm}^{-1}$), $2,13 \text{ cm}^{-1}$ ($D_{Mn} = -4,5 \text{ cm}^{-1}$), $2,29 \text{ cm}^{-1}$ ($D_{Mn} = -5,0 \text{ cm}^{-1}$) i $2,54 \text{ cm}^{-1}$ ($D_{Mn} = -6,0 \text{ cm}^{-1}$). D'igual manera, aquest paràmetre, també afecta a la corba de la susceptibilitat magnètica (χ_M). Com es mostra a la Figura 3·24 (interior de la figura), quan $J = -1 \text{ cm}^{-1}$ i $D_{Mn} = 0 \text{ cm}^{-1}$, s'aprecia un màxim de $\chi_M = 0,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ a 5,4 K i després el valor de χ_M disminueix fins

a $0,25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ a 2 K. En canvi, a l'introduir-hi el paràmetre D_{Mn} , aquest màxim desapareix i s'obtenen valors de χ_M a 2 K de $0,97 \text{ cm}^{-1}$ ($D_{Mn} = -3,5 \text{ cm}^{-1}$), $1,08 \text{ cm}^{-1}$ ($D_{Mn} = -4,0 \text{ cm}^{-1}$), $1,18 \text{ cm}^{-1}$ ($D_{Mn} = -4,5 \text{ cm}^{-1}$), $1,27 \text{ cm}^{-1}$ ($D_{Mn} = -5,0 \text{ cm}^{-1}$) i $1,41 \text{ cm}^{-1}$ ($D_{Mn} = -6,0 \text{ cm}^{-1}$). Per tant, quan més negatiu és el paràmetre D_{Mn} major és la desviació de la susceptibilitat magnètica a baixa temperatura.

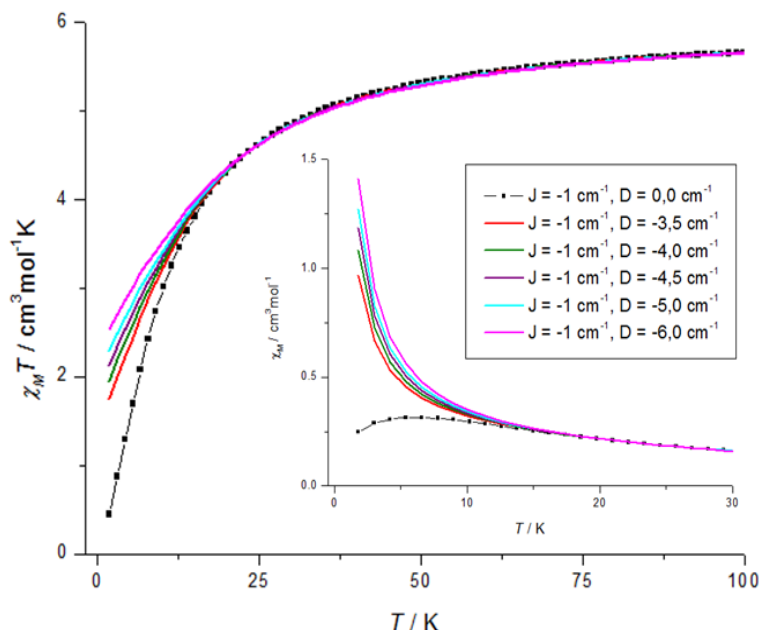


Figura 3-24. Simulacions de $\chi_M T$ respecte T per un valor constant de $J = -1 \text{ cm}^{-1}$ i variant el paràmetre D_{Mn} . A l'interior χ_M respecte T en les mateixes condicions.

Com és sabut, l'anisotropia magnètica és conseqüència de la presència de desdoblament a camp nul (ZFS) provocat per la distorsió de l'octàedre degut a l'efecte Jahn-Teller dels ions Mn(III). Per tal d'entendre aquestes desviacions en la corba de susceptibilitat molar degudes al paràmetre D_{Mn} s'ha volgut observar com canvien els diagrames d'energia.

Suposem que tenim un compost amb un acoblament magnètic fort ($J = -40 \text{ cm}^{-1}$) i per tant els diferents estats de *spin* (S) estaran força separats uns dels altres. A baixes temperatures únicament estarà poblat l'estat fonamental $S = 0$ i per tant, encara que hi hagi ZFS en els estats excitats, com que la seva població serà molt petita o nul·la encara que els estats es desdoblin, la interferència entre ells serà poca i el paràmetre D_{Mn} perdrà rellevància. Per tant, a baixes temperatures s'obtindran valors de $\chi_M T$ propers als $0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$.

A la Figura 3-25 es mostren els diagrames d'energia d'un sistema antiferromagnètic fort ($J = -40 \text{ cm}^{-1}$) considerant una $D_{Mn} = 0 \text{ cm}^{-1}$ o una $D_{Mn} = -4 \text{ cm}^{-1}$.

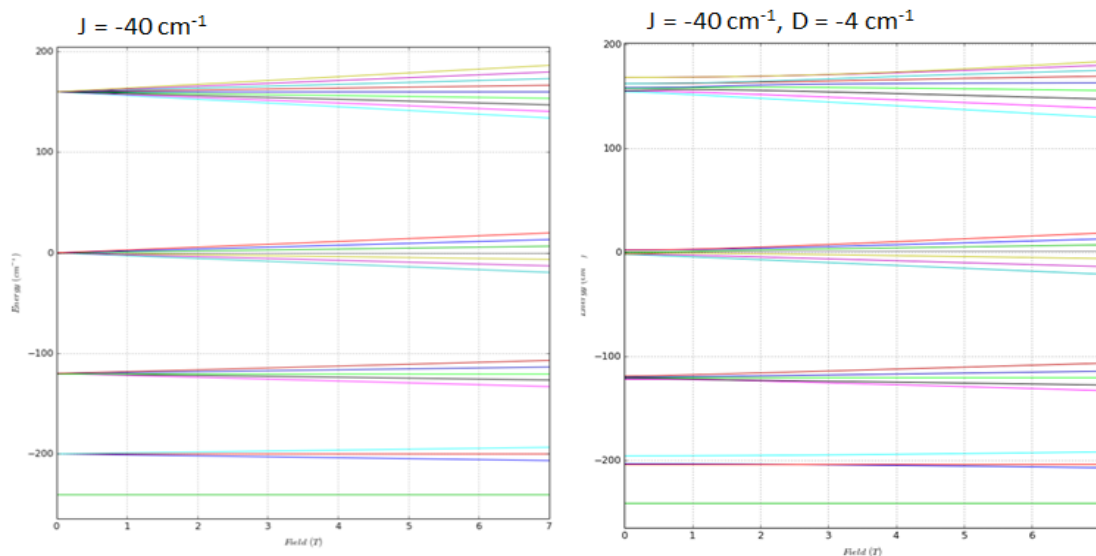


Figura 3-25. Diagrames d'energia per a sistemes amb $J = -40 \text{ cm}^{-1}$ i $D_{Mn} = 0 \text{ cm}^{-1}$ (esquerra) o $D_{Mn} = -4 \text{ cm}^{-1}$ (dreta).

En canvi, si la constant d'acoblament és petita ($J = -1 \text{ cm}^{-1}$) els diferents estats es troben més pròxims entre si. A l'haver-hi ZFS i a més un angle de 90° (β) entre els eixos de distorsió provoca una barreja d'estats i per tant els estats de *spin* no seran purs (Figura 3-26).

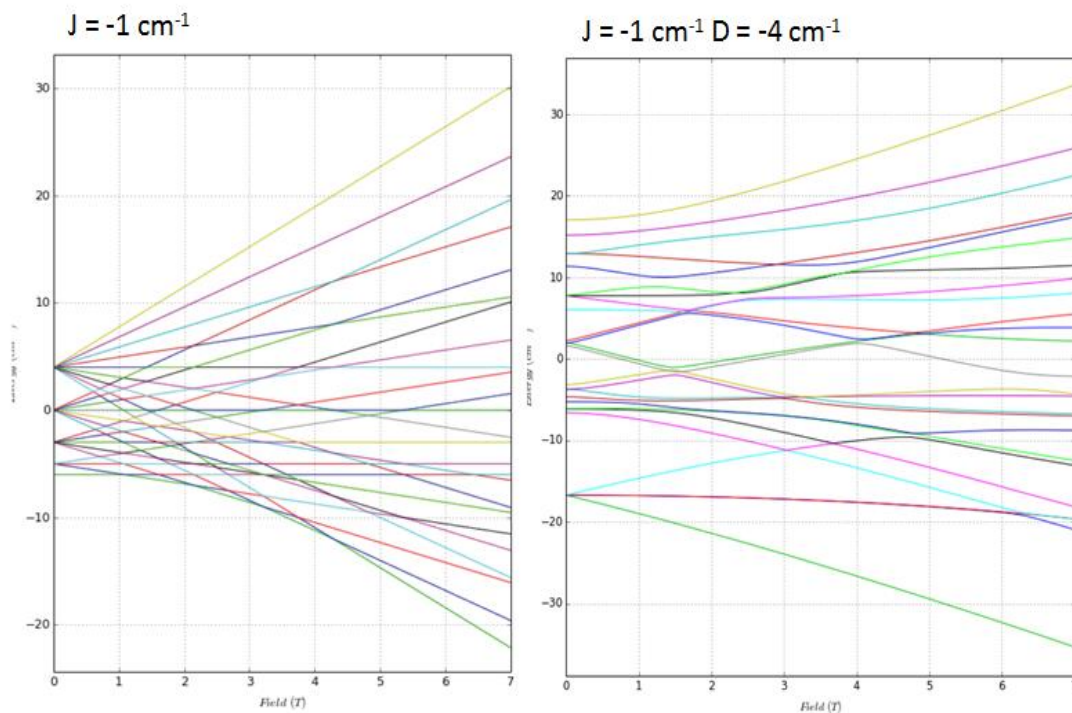


Figura 3-26. Diagrames d'energia per a sistemes amb $J = -1 \text{ cm}^{-1}$ i $D_{Mn} = 0 \text{ cm}^{-1}$ (esquerra) o $D_{Mn} = -4 \text{ cm}^{-1}$ (dreta).

Si s'observa la Figura 3·26 (esquerra) tenim un estat fonamental $S = 0$ aïllat seguit de $S = 1$, $S = 2...$ En canvi, per la Figura 3·26 (dreta) veiem que no tenim un únic estat aïllat sinó que tenim una mescla d'estats. Per tant, les corbes $\chi_M T$ i χ_M pateixen desviacions i no tendeixen a $0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 2 K .

Per altra banda, malgrat que el paràmetre E_{Mn} no és tan important també afecta a la forma de la corba $\chi_M T$. A la Figura 3·27 s'ha representat el resultat de diverses simulacions on $J = -2 \text{ cm}^{-1}$ i $D_{Mn} = -4 \text{ cm}^{-1}$ i s'ha fet variar els valors de E_{Mn} des de 0 fins a $1,5 \text{ cm}^{-1}$. L'efecte del paràmetre E_{Mn} es posa de manifest per sota dels 15 K fent augmentar també els valors de $\chi_M T$. Per tant, aquests dos paràmetres estan interrelacionats.

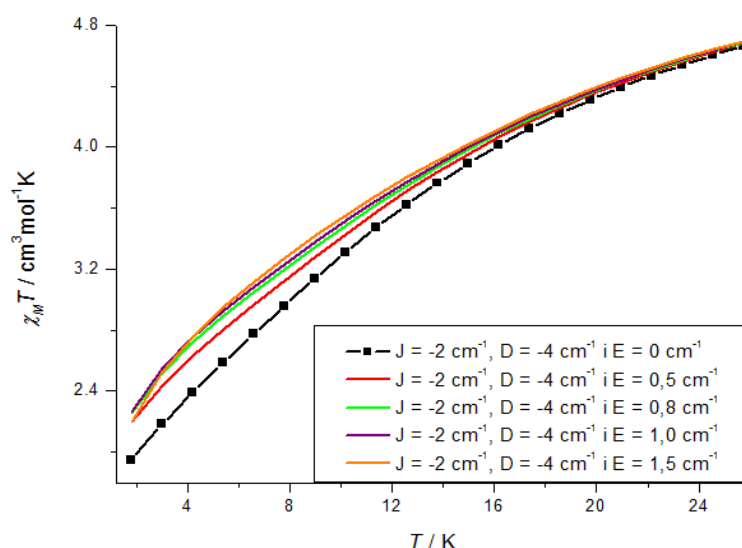


Figura 3·27. Simulacions de $\chi_M T$ respecte T per un valor constant de $J = -2 \text{ cm}^{-1}$ i $D_{Mn} = -4 \text{ cm}^{-1}$ variant el paràmetre E_{Mn} .

Compostos ferromagnètics

S'han fet simulacions de la corba $\chi_M T$ per diferents valors de la constant d'acoblament magnètic; $J = 1 \text{ cm}^{-1}$ (acoblament feble), $J = 10 \text{ cm}^{-1}$ (acoblament mig) i $J = 40 \text{ cm}^{-1}$ (acoblament fort), i cada una d'elles s'ha comparat amb la mateixa simulació però considerant un valor de $D_{Mn} = -4 \text{ cm}^{-1}$ i $\beta = 90^\circ$. A la Figura 3·28 s'han representat els resultats de les simulacions.

Com és pot observar, a diferència del que passava pels compostos antiferromagnètics, en tots els casos, quan s'incorpora el paràmetre D_{Mn} , s'observa una desviació de la corba

$\chi_M T$ a temperatures per sota dels 35 K. Tot i així, quan l'acoblament és feble la influència és molt més accentuada.

En tots els casos, quan $D_{Mn} = 0 \text{ cm}^{-1}$, el valor de $\chi_M T$ tendeix a $10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ que és el valor esperat per un $S = 4$. En canvi quan en les corbes de susceptibilitat molar entra en joc el paràmetre D_{Mn} presenten un valor màxim de $9,97 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 22 K ($J = 40 \text{ cm}^{-1}$), $9,73 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 13 K ($J = 10 \text{ cm}^{-1}$) i $6,81 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 10 K ($J = 1 \text{ cm}^{-1}$). Després disminueix fins a $9,05 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ($J = 40 \text{ cm}^{-1}$), $8,88 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ($J = 10 \text{ cm}^{-1}$) i $5,71 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ($J = 1 \text{ cm}^{-1}$) a una temperatura de 2 K.

Cal remarcar que, en els compostos ferromagnètics, l'estat fonamental és un $S = 4$ i per tant l'anisotropia del ió (D_{Mn} i E_{Mn}) provoca ZFS ja en l'estat fonamental.

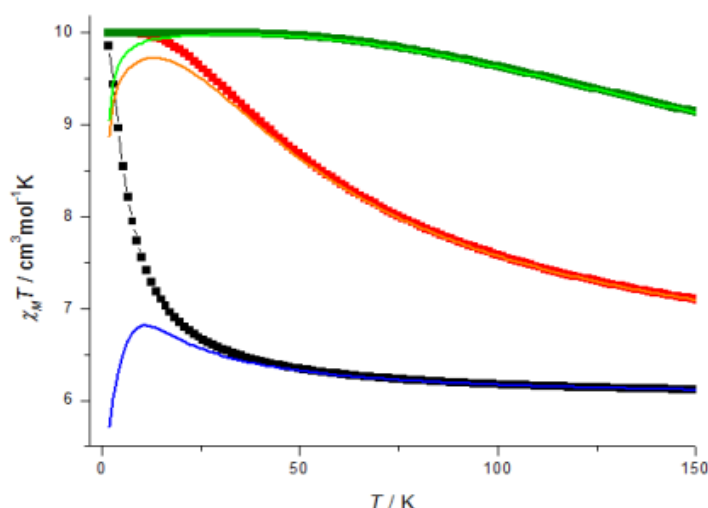


Figura 3-28. Representació de la simulació de $\chi_M T$ respecte la T per diferents valors de J ($J = 1 \text{ cm}^{-1}$, $J = 10 \text{ cm}^{-1}$ i $J = 40 \text{ cm}^{-1}$). Les línies contínues són les simulacions amb igual valor de J però incorporant el paràmetre $D_{Mn} = -4 \text{ cm}^{-1}$.

Degut a que quan l'acoblament és feble és quan es veu una major influència del paràmetre D_{Mn} , i que els compostos de Mn(III) acostumen a tenir un acoblament més aviat feble, s'han fet simulacions per a un valor constant de $J = 1 \text{ cm}^{-1}$ i s'han fet variar els valors D_{Mn} des de $-3,5$ fins a -6 cm^{-1} . D'aquesta manera es podrà determinar la influència de l'anisotropia axial en les corbes de $\chi_M T$. A la Figura 3-29 es mostren les simulacions efectuades.

Com s'ha comentat anteriorment, el paràmetre D_{Mn} crea un màxim a la corba de $\chi_M T$. A mesura que el valor de D_{Mn} augmenta (en valor absolut) el màxim disminueix i es desplaça cap a temperatures superiors; $6,97 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 9 K ($D_{Mn} = -3,5 \text{ cm}^{-1}$), $6,81 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 10 K ($D_{Mn} = -4,0 \text{ cm}^{-1}$), $6,70 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 13 K ($D_{Mn} = -4,5 \text{ cm}^{-1}$), $6,60 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 15 K ($D_{Mn} = -5,0 \text{ cm}^{-1}$) i $6,45 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 17 K ($D_{Mn} = -6,0 \text{ cm}^{-1}$). Després els valors

de $\chi_M T$ disminueix fins a $5,94 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ($D_{Mn} = -3,5 \text{ cm}^{-1}$), $5,71 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ($D_{Mn} = -4,0 \text{ cm}^{-1}$), $5,53 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ($D_{Mn} = -4,5 \text{ cm}^{-1}$), $5,38 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ($D_{Mn} = -5,0 \text{ cm}^{-1}$) i $5,16 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ($D_{Mn} = -6,0 \text{ cm}^{-1}$) als 2 K.

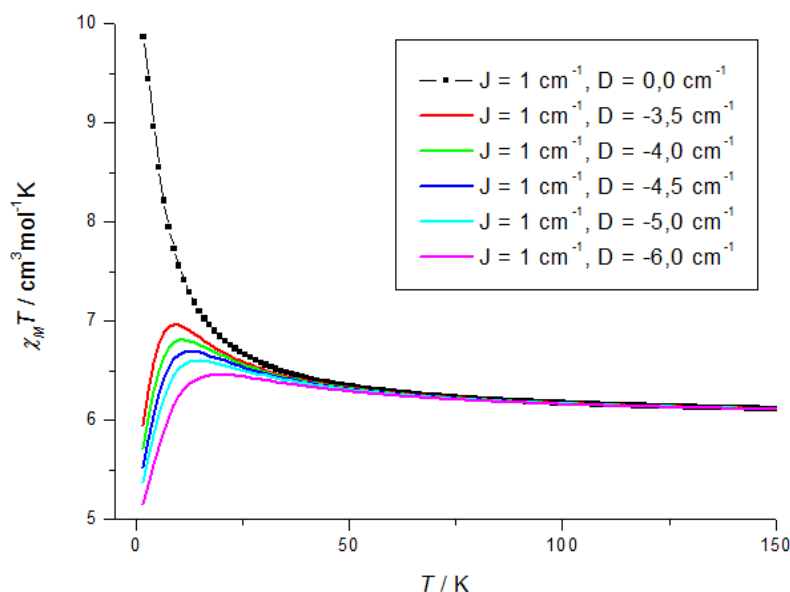


Figura 3-29. Simulacions de $\chi_M T$ respecte T per un valor constant de $J = 1 \text{ cm}^{-1}$ i variant el paràmetre d'anisotropia axial D_{Mn} .

Per tal d'entendre aquestes desviacions degudes al paràmetre D_{Mn} s'ha volgut observar com canvien els diagrames d'energia. A la Figura 3-30 s'han representat els diagrames d'energia considerant un acoblament fort ($J = 40 \text{ cm}^{-1}$), un acoblament mig ($J = 10 \text{ cm}^{-1}$) i un acoblament feble ($J = 1 \text{ cm}^{-1}$) i s'han comparat amb els diagrames d'energia obtinguts pels mateixos valors de J però introduint una anisotropia axial on $D_{Mn} = -4 \text{ cm}^{-1}$.

En tots els diagrames on s'ha considerat $D_{Mn} = 0 \text{ cm}^{-1}$ s'observa que, per a qualsevol valor de J , cada un dels estats $S = 4$, $S = 3$... estan perfectament separats quan el camp magnètic aplicat és baix. Després a mesura que J es fa més feble aquests estats es van encreuant en augmentar el camp magnètic.

En canvi a l'introduir el paràmetre D_{Mn} provoca que els diferents M_s de l'estat fonamental ($S = 4$) no siguin degenerats. A més, el fet que els octàedres de coordinació del Mn(III) estiguin disposats a 90° (β) fa que no hi hagin estats purs sinó una barreja d'aquests. Per tant, a baixes temperatures diferents estats M_s poden estar poblats i per això que els valors de $\chi_M T$ disminueixen a 2 K.

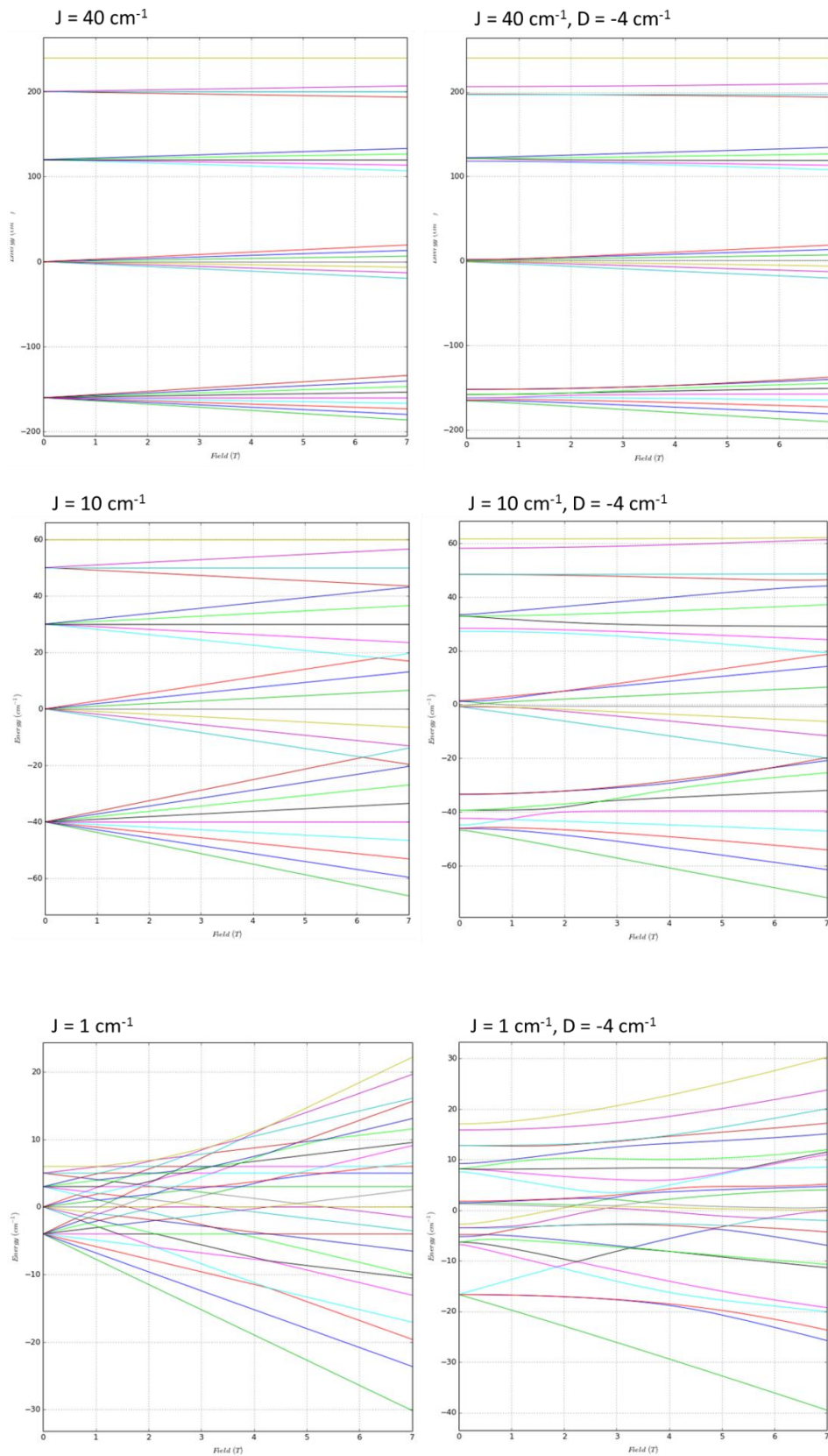


Figura 3-30. Diagrames d'energia per a sistemes ferromagnètics amb acoblament fort ($J = 40 \text{ cm}^{-1}$), acoblament mig ($J = 10 \text{ cm}^{-1}$) i feble ($J = 1 \text{ cm}^{-1}$) amb $D_{Mn} = 0 \text{ cm}^{-1}$ (esquerra) o $D_{Mn} = -4 \text{ cm}^{-1}$ (dreta).

Per altra banda també s'ha volgut estudiar com afecta el paràmetre E_{Mn} (anisotropia equatorial) en la corba de $\chi_M T$. Malgrat que aquest paràmetre és molt menys influent també ha estat necessari a l'hora de fer algun dels ajustos.

S'han fet simulacions amb valor constatat de $J = 1 \text{ cm}^{-1}$ i $D_{Mn} = -4 \text{ cm}^{-1}$ fent variar el valor del paràmetre E_{Mn} des de 0 fins a $1,5 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 3-31). Com passava amb el paràmetre D_{Mn} , a l'augmentar el valor de E_{Mn} el màxim disminueix i es desplaça cap a valors de temperatura majors. En canvi, a diferència del que passa amb els compostos antiferromagnètics, a mesura que disminueix la temperatura i el paràmetre E_{Mn} augmenta es dona un augment del pendent i els valors de $\chi_M T$ es fan cada vegada més petits.

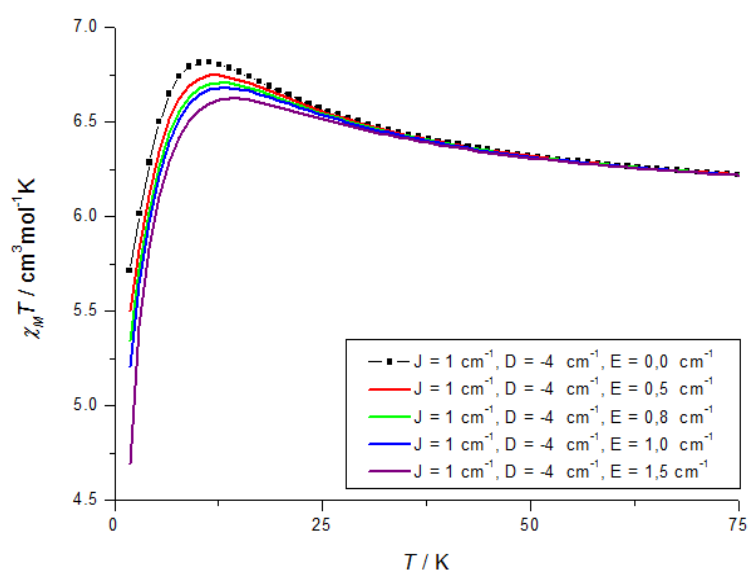


Figura 3-31. Simulacions de $\chi_M T$ respecte T per un valor constant de $J = 1 \text{ cm}^{-1}$ i $D_{Mn} = -4 \text{ cm}^{-1}$ variant el paràmetre E_{Mn} .

Per tant, es pot concloure que tant l'anisotropia axial (D_{Mn}) com equatorial (E_{Mn}) afecten a la corba de susceptibilitat magnètica a baixes temperatures. A més, degut a que els octàedres de coordinació dels ions manganès estan disposats formant un angle de 90° (β), provoca que, a camps petits, els diferents estats no es trobin en estat pur sinó que estan barrejats.

3-4) Càlculs teòrics

Per tal de comprendre l'efecte de l'anisotropia dels ions en el comportament magnètic, en col·laboració amb el grup d'Estructura electrònica de la Universitat de Barcelona, la Dra. Sílvia Gómez ha realitzat càlculs teòrics per dos dels compostos dinuclears de Mn(III). Per aquest estudi s'han seleccionat dos compostos ben diferenciats: el compost **4** [Mn

$(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\{\mu\text{-O}(\mu\text{-2-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2[\text{Mn}(\text{NO}_3)(\text{phen})]\}\text{NO}_3$ que presenta un acoblament ferromagnètic i el compost **12** $[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-4-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})](\text{ClO}_4)_2$ que presenta un acoblament antiferromagnètic. A més cada un d'ells presenten una distorsió de l'octàedre de coordinació diferent. Com ja s'ha comentat anteriorment, el compost **12** és allargat en la direcció dels eixos Jahn-Teller (lligand monodentat) mentre que el compost **4** presenta octaedres comprimits en la direcció del lligand oxo pont.

Per a l'estudi teòric s'han efectuat dos càlculs diferents: per una banda s'ha realitzat un càlcul DFT per tal de determinar el valor de la constant d'acoblament magnètic, J , i per l'altra s'ha realitzat el càlcul MOLCAS per determinar els paràmetres d'anisotropia dels ions (D_{Mn} i E_{Mn}) (veure annex). Aquests càlcul s'han realitzat utilitzant les dades cristal·logràfiques dels dos compostos.

Per fer el càlcul dels paràmetres d'anisotropia (D_{Mn} i E_{Mn}) de cada ió de manganès, un d'ells s'ha substituït per un ió diamagnètic amb el mateix estat d'oxidació (Ga(III)) i s'han calculat els paràmetres d'anisotropia de l'ió manganès que no ha estat substituït. De tal manera que si es substitueix el Mn_1 per l'ió diamagnètic (Ga(III)) s'obtenen els valors d'anisotropia D_2 i E_2 del Mn_2 , i després es fa el procés a la inversa per aconseguir els paràmetres D_1 i E_1 del Mn_1 . Per fer aquest tipus de càlculs l'ió diamagnètic emprat sol ser l'itri, tot i així, en aquest cas el gal·li semblava ser més adequat ja que és del mateix període que el manganès.

A la Taula 3-6 es recullen els valors obtinguts a partir de l'ajust de les dades experimentals i els valors obtinguts d'aquests càlculs.

Taula 3-6. Constants d'acoblament magnètic (J) i paràmetres d'anisotropia magnètica (D_{Mn} i E_{Mn}) dels ions de Mn(III) obtingudes a partir de l'ajust de les dades experimentals i dels càlculs teòrics.

	Ajust de les dades experimentals			DFT (Gaussian)	MOLCAS (CASSCF)	
	J cm^{-1}	D_{Mn} cm^{-1}	E_{Mn} cm^{-1}	J cm^{-1}	$D_1 / D_2 \text{ cm}^{-1}$	$E_1 / E_2 \text{ cm}^{-1}$
4	11,8	3,5	-0,9	12,89	3,53 / 3,35	-0,66 / -0,83
12	-1,8	-4,1	0,8	-3,14	-3,17 / -3,12	0,89 / 0,94

Com es pot observar a la Taula 3-6, amb els càlculs DFT s'obtenen valors de la constant d'acoblament magnètic (J) del mateix ordre de magnitud que els obtinguts mitjançant

l'ajust de les dades experimentals. El compost allargat (**12**) presenta un acoblament antiferromagnètic feble mentre que el compost comprimit (**4**) és ferromagnètic.

A partir dels càlculs MOLCAS (CASSCF) es pot observar que:

- Els signes de D i E per un mateix ió són oposats.
- El compost **12**, que és allargat presenta una $D_{i\sigma}$ negativa i un valor de $E_{i\sigma}$ positiu mentre que el resultat obtingut pel compost **4**, que és comprimit, és just al revés: la $D_{i\sigma}$ és positiva i la $E_{i\sigma}$ negativa.

A la Figura 3-32 s'han representat les corbes de $\chi_M T$ respecte T de les dades experimentals i de les simulacions utilitzant els valors dels càlculs. En el cas del compost **12**, la simulació de la corba de $\chi_M T$ respecte T utilitzant les dades dels càlculs no acaben d'ajustar-se del tot bé a la corba experimental. Tot i així, si s'utilitza la constant d'acoblament (J) obtinguda mitjançant l'ajust de les dades experimentals i es simula la corba utilitzant els valors d'anisotropia dels càlculs llavors, la simulació obtinguda és pràcticament idèntica a l'experimental. Això és lògic ja que el valor de J del càlcul és de major magnitud. D'altra banda, la simulació del compost **4** (2Br-phen-NO₃) utilitzant les dades del càlcul reproduïx força bé les dades experimentals.

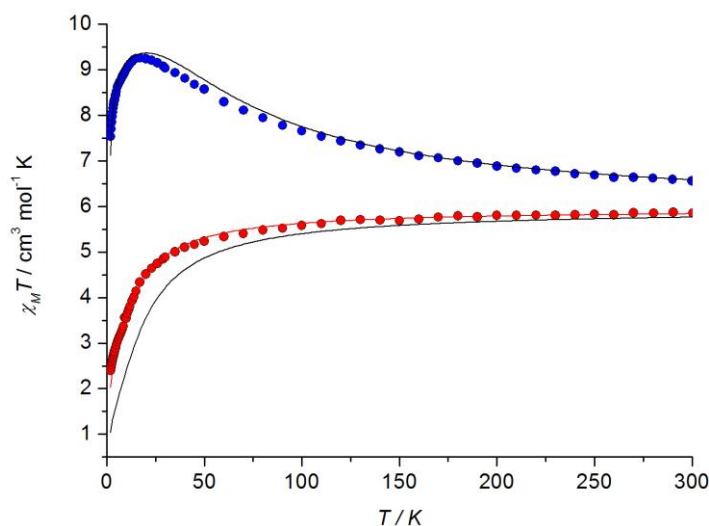


Figura 3-32. Representació de $\chi_M T$ respecte T pel compost **4** (2Br-phen-NO₃) i **12** (4Me-phen-CIO₄) (punts) i de la seva simulació utilitzant els valors de J , D_{Mn} i E_{Mn} obtinguts a partir dels càlculs (línia contínua negra). Pel compost **12** la línia vermella és la simulació pertinent a utilitzar el valor de J obtingut en l'ajust de les dades experimentals i els valors de D_{Mn} i E_{Mn} obtinguts en el càlcul.

Aquests resultats ens confirmen que pels compostos que presenten un octàedre de coordinació allargat en la direcció del lligand monodentat la $D_{Mn} < 0$ i la $E_{Mn} > 0$ que és el que s'ha trobat en fer els ajustos de les dades experimentals per a tots els compostos

analitzats. Malauradament, només s'ha obtingut un compost amb un entorn comprimit però els resultats dels càlculs també són anàlegs als obtinguts experimentalment.

3.5) Relacions magneto-estructurals dels compostos dinuclears de Mn(III)

Com s'ha vist en els apartats anteriors, la interacció magnètica dels compostos dinuclears de Mn(III) tant pot ser ferro com antiferromagnètica però sempre és feble. Això és degut a que el valor de la constant d'acoblament (J_T) és la suma de totes les interaccions que es donen entre els dos ions: les de tipus ferromagnètic i antiferromagnètic ($J_T = J_F + J_{AF}$). Les interaccions més importants seran les que acabaran determinant el caràcter magnètic. Cal recordar que els ions Mn(III) tenen 4 electrons desaparellats (d^4 de *spin* alt) i per tant es poden donar diferents vies interacció.

A la literatura es troben diferents estudis que relacionen la distorsió de l'octàedre amb el tipus d'interacció magnètica^{22,25-27}.

Per a una major claredat a la Figura 3.33 es mostra un esquema del compost dinuclear i de com s'han definit els eixos.

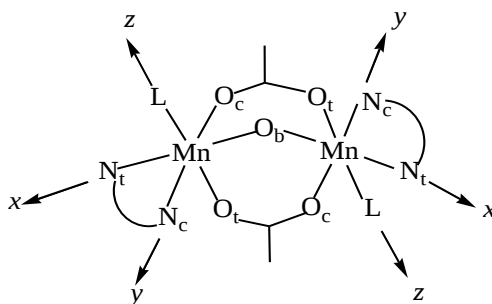


Figura 3.33. Esquema dels compostos dinuclears de Mn(III).

Aquests estudis relacionen el tipus d'acoblament magnètic esperat amb el tipus de distorsió de l'octàedre de coordinació dels ions Mn(III). La llargada dels tres eixos de coordinació x , y i z es defineixen com $x = d(\text{Mn}-\text{O}_p) + d(\text{Mn}-\text{N}_t)$, $y = d(\text{Mn}-\text{O}_c) + d(\text{Mn}-\text{N}_c)$ i $z = d(\text{Mn}-\text{L}) + d(\text{Mn}-\text{O}_t)$.

- Octàedre allargat. És dona quan la distància més llarga és en l'eix z (direcció del lligand monodentat) i es pot esperar un acoblament antiferromagnètic.
- Octàedre comprimit. La distància més curta és la de l'eix x (direcció al pont oxo) s'afavoreix l'acoblament ferromagnètic.
- Octàedre amb distorsió ròmbica. La distància y és major que la x . En aquest cas l'acoblament tan pot ser ferro- com antiferromagnètic.

En els compostos dinuclears de Mn(III) estudiats en aquest treball, els ions manganès solen presentar un octàedre de coordinació allargat en la direcció del lligand monodentat

(a excepció del compost **4** que presenta un entorn comprimit). Per tant, es pot considerar que l'orbital dz^2 està en aquesta direcció i que l'orbital buit és el dx^2-y^2 que està dirigit cap al pont oxo i és la distància Mn-ligand més curta. Al no haver-hi electrons en aquest orbital no hi pot haver interaccions tipus σ a través d'aquest lligand pont, que és la que dóna un major caràcter antiferromagnètic²⁵⁻²⁷ i per tant això explica que l'acoblament final (J_T) sigui relativament feble.

Per altra banda, la presència d'un orbital buit fa que hi hagi diverses contribucions degudes a la interacció entre l'orbital dx^2-dy^2 buit d'un dels manganesos i els orbital d semioocupats de l'altre (interaccions creuades). Aquestes sempre són de tipus ferromagnètic²⁸. Al no donar-se la interacció antiferromagnètic més forta, aquestes prenen més importància. Quan els orbitals d dels ions Mn(III) són ortogonals, el solapament a través del pont s'anul·la i la interacció també serà ferromagnètica.

Així doncs la interacció antiferromagnètic més important passa a ser de tipus π i es donarà entre els orbitals $dxz-dyz$. A més, es poden donar altres interaccions antiferromagnètiques més febles (Figura 3-34) on el solapament amb els lligands pont sol ser σ per una banda i π per l'altra. Dues d'elles són sempre del tipus antiferromagnètiques ($dxz-dxy$ i dz^2-dxz) i les altres dues dependran dels paràmetres estructurals. Depenent del solapament que hi hagi entre els orbitals d podran ser ferro- o antiferromagnètiques²².

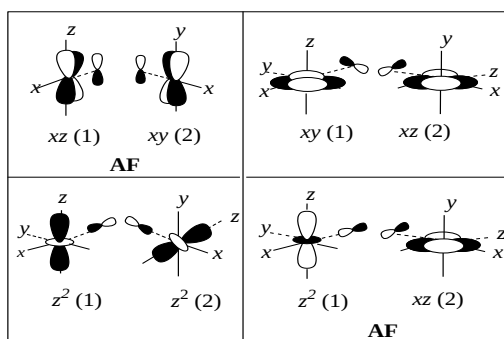


Figura 3-34. Representació de les possibles vies d'interacció antiferromagnètiques²².

Els compostos dinuclears de Mn(III) estudiats tenen una posició làbil (L) per on es poden coordinar diferents tipus de molècules. Aquestes poden afectar a la distorsió de l'octàedre de coordinació i de forma indirecta a l'acoblament magnètic.

Per tal de determinar el grau de distorsió de l'octàedre de coordinació s'havia definit el paràmetre λ ²² com $\lambda = (z - y) / (y - x)$. Ara bé, degut a que petites diferències entre el eix x i y fan augmentar molt el paràmetre λ , donant valors sobredimensionats, es va buscar una manera alternativa de definir-lo per tal que permetés avaluar el grau d'elongació i de rombicitat separatament. La nova equació²⁹ per descriure el grau d'elongació de

l'octàedre és $\Delta = ((z - \overline{xy}) / \overline{xy}) \cdot 100$ on $\overline{xy}$ és la mitjana de les distàncies entre l'eix x i y . En aquest cas, els resultats es donen en tant per cent i són menys susceptibles a petites diferències entre els eixos x i y . Valors alts d'aquest paràmetre indiquen un octàedre allargat mentre que els valors més petits impliquen un octàedre comprimit. L'expressió que permet determinar el grau de rombicitat és $\rho = ((y - x)/x) \cdot 100$. Com més petit sigui aquest valor menys distorsió ròmbica presenta l'octàedre de coordinació.

Com s'ha comentat anteriorment, un factor que pot provocar distorsió en l'octàedre de coordinació és la naturalesa del lligand monodentat (L). Quan L és σ -donador (ClO_4^- , H_2O , EtOH ...), degut a que provoca un augmenten en la densitat electrònica sobre l'ió Mn(III) , la distància d'enllaç Mn-L acostuma a ser llarga donant lloc a octàedres elongats. Per tant, es pot esperar que s'afavoreixi la interacció antiferromagnètica. En canvi, si el lligand és π -acceptor (NO_3^-) pot captar densitat electrònica de l'ió Mn(III) provocant una disminució de la distància Mn-L i l'acoblament podria ser ferromagnètic.

A més, l'orientació del grup nitrat quan es troba coordinat a l'ió metàl·lic també pot jugar un paper important²². Quan està situat perpendicularment a l'eix z ($\gamma(\text{Mn-O-NO}_2) = 90^\circ$) el solapament entre el π^* del lligand L i el d_z^2 és òptim i pot afavorir la deslocalització del electró situat en el d_z^2 cap al π^* del nitrat (Figura 3-35). Per tant, la via d'interacció d_z^2 - dxz pot passar a ser de tipus ferromagnètic ja que seria similar a les interaccions entre orbital semioocupat i l'orbital buit. En canvi, si el Mn(III) i L es troben alineats sobre l'eix z ($\gamma(\text{Mn-O-NO}_2) = 0$ o 180°) el solapament no afavoreix la disminució de densitat electrònica sobre l'orbital d_z^2 i la contribució serà antiferromagnètica (Figura 3-35).

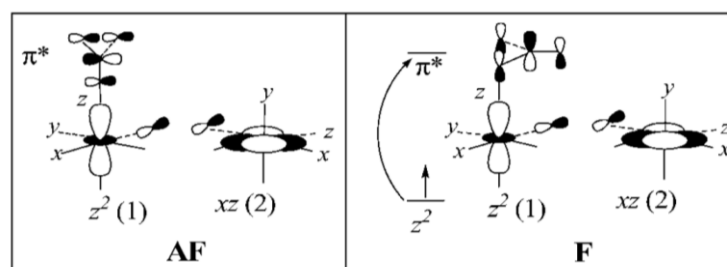


Figura 3-35. Esquema de l'efecte de la orientació relativa del lligand NO_3^- respecte l'orbital d_z^2 del Mn(III) en la interacció magnètica²².

En quant a l'efecte dels lligands carboxilats, aquests presenten diferents substituents (R) en diferent posició en l'anell aromàtic ($n = 2, 3$ o 4), per tant, poden afectar tant des del punt de vista estructural com electrònic. En treballs anteriors realitzats en el grup^{8,30-32} es va ampliar l'estudi de les correlacions magneto-estructurals incorporant nous paràmetres,

a més de la distorsió de l'octàedre. Un d'ells és la disposició relativa dels dos octàedres de coordinació (orientació del eixos Jahn-Teller definit mitjançant l'angle de torsió $\tau(\text{L-Mn-Mn-L})$) i es va observar que la interacció magnètica sembla susceptible al valor d'aquest angle. Quan aquest és major a 100° hi ha un pitjor solapament dels orbitals $dxz-dxy$, que es dona a través del pont oxo, i aquesta contribució antiferromagnètica disminueix donant més importància a les contribucions ferromagnètiques. Un altre paràmetre que es va observar que tenia influència és l'angle de torsió entre el grup carboxilat i l'anell aromàtic definit com a $\omega(\text{O-C-C-C})$. Degut a impediments estèrics i/o electrònics, aquest angle és major pels carboxilats que tenen el substituent en posició *orto*- que pels que el tenen en *meta*- o *para*-; en aquest cas els angles ω són petits³³. Aquest paràmetre va començar a captar atenció quan dos compostos aparentment idèntics ($[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-2ClC}_6\text{H}_4\text{COO})_2](\text{ClO}_4)_2$) van presentar diferent comportament magnètic³³. Com els lligands eren els mateixos, aquesta diferència només podia ser deguda a paràmetres estructurals. La principal diferència es va trobar en l'angle $\omega(\text{O-C-C-C})$. A partir de càlculs DFT es va veure que quan aquest angle (ω) era proper a 45° l'orientació dels parells d'electrons dels oxígens no afavoria el solapament amb els orbitals d dels ions manganès i per tant, hi havia una disminució de la contribució antiferromagnètica³⁴.

Per tal d'estudiar com influeixen tots els factors explicats (ω , τ i Δ) i poder veure si els nous compostos estudiats segueixen les tendències observades anteriorment, a la Taula 3-8 s'han resumit els paràmetres magneto-estructurals més importants dels compostos dinuclears de Mn(III). Cal remarcar que en aquest treball s'utilitzarà el nou paràmetre de distorsió (Δ) definit per L. Escriche-Tur²⁹ ja que, com s'ha comentat anteriorment, aporta una informació que sembla més realista sobre el grau d'elongació de l'octàedre de coordinació.

Els 33 compostos recopilats presenten diferents substituents en l'anell aromàtic ($\text{R} = \text{F}$, Cl , Br , CH_3 , COOH i CF_3) i en diferent posició ($n = 2, 3$ i 4). També presenten diferent contra-anió (NO_3^- i ClO_4^-), lligand bidentat ($\text{NN} = \text{bpy}$ o phen) i lligand làbil (ClO_4^- , NO_3^- , H_2O , EtOH , OH^- i N_3^-). Els valors d'acoblament magnètic van des de $17,2 \text{ cm}^{-1}$ pel compost més ferromagnètic fins a $-12,6 \text{ cm}^{-1}$ pel més antiferromagnètic; obtenint així una diferència en els valors de la constant d'acoblament magnètic de 30 cm^{-1} .

Taula 3-7. Recull de paràmetres estructurals i magnètics dels compostos de fórmula general $[{\text{Mn}}(\text{L})(\text{NN})]_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-}n\text{RC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{X})_m$.

	n-R	NN	X	L	$\Delta^* / \%$	$\omega^* / ^\circ$	$\tau^* / ^\circ$	J / cm^{-1}	Ref
A	H	bpy	-	N ₃ /N ₃	5,3	5,0	108,1	17,2	26
B	3-Cl	bpy	NO ₃	H ₂ O/NO ₃	9,0	5,8	112,7	11,8	35
4	2-Br	phen	NO ₃	H ₂ O/NO ₃	7,2	50,5	96,3	11,8	20
C	3-Cl	phen	ClO ₄	H ₂ O/H ₂ O	11,6	3,9	120,6	5,7	35
D	4-CF ₃	bpy	NO ₃	H ₂ O/H ₂ O	10,6	7,5	116,0	5,7	32
E	2-COOH	bpy	NO ₃	H ₂ O/NO ₃	11,2	19,9	96,2	4,7	36
9	3-Br	bpy	NO ₃	H ₂ O/H ₂ O	11,0	8,0	113,4	4,1	
G	2-Cl	bpy	NO ₃	NO ₃ /H ₂ O	9,4	25,4	108,5	3,0	31
H	3-F	bpy	NO ₃	H ₂ O/H ₂ O	10,4	10,8	121,3	3,6	37
I	2-Cl	phen	ClO ₄	H ₂ O	9,7	46,0	102,1	2,7	34
15	3-Me	bpy	ClO ₄	H ₂ O/ClO ₄	11,7	5,0	97,4	2,0	-
2	3-Br	phen	ClO ₄	H ₂ O/H ₂ O	10,8	6,0	120,8	2,0	
J	H	bpy	NO ₃	OH/NO ₃ (50%)	9,2	10,2	94,9	2,0	25
1	2-Br	phen	ClO ₄	H ₂ O/H ₂ O	10,4	44,4	102,2	1,7	
18	3-Me	bpy	NO ₃	H ₂ O/NO ₃ (50%)	11,2	15,0	87,7	1,5	
19	4-Me	bpy	NO ₃	H ₂ O/H ₂ O	10,9	7,3	112,1	1,5	-
K	4-F	bpy	NO ₃	H ₂ O/H ₂ O	10,0	9,3	99,0	1,4	32
L	2-F	bpy	NO ₃	NO ₃ -NO ₃ /H ₂ O-H ₂ O	11,2	18,6	89,2	1,4	22
16	4-Me	bpy	ClO ₄	H ₂ O/ClO ₄	18,8	6,5	92,4	0,4	
8	2-Br	bpy	NO ₃	H ₂ O/NO ₃	11,0	27,7	110,1	0,8	
M	4-Cl	phen	ClO ₄	EtOH/EtOH	11,1	6,7	88,9	0,00	20
N	2-Cl	phen		NO ₃ /NO ₃	9,7	41,3	101,7	-0,3	31
17	2-Me	bpy	NO ₃	H ₂ O/NO ₃	10,7	28,8	97,2	-0,5	22
12	4-Me	phen	ClO ₄	H ₂ O/H ₂ O	9,9	3,0	83,8	-1,8	
3	4-Br	phen	ClO ₄	EtOH/EtOH	11,2	7,3	90,4	-2,8	
6	3-Br	bpy	ClO ₄	H ₂ O/ClO ₄	12,8	3,9	110,1	-3,0	
O	2-F	bpy	ClO ₄	H ₂ O/ClO ₄	12,7	19,5	93,6	-3,5	22
P	3-F	bpy	ClO ₄	H ₂ O/H ₂ O	12,3	33,5	92,7	-4,6	37
14	2-Me	bpy	ClO ₄	ClO ₄ -ClO ₄ /H ₂ O-H ₂ O	13,8	46,9	112,2	-5,6	22
7	4-Br	bpy	ClO ₄	EtOH/ClO ₄	14,6	106,8	94,1	-6,8	-

5	2-Br	bpy	ClO ₄	H ₂ O/ClO ₄	12,5	46,4	97,1	-9,1	
Q	2-Cl	bpy	ClO ₄	H ₂ O/H ₂ O-ClO ₄	13,3	56,5	92,6	-10,9	31
R	2-Cl	phen	ClO ₄	H ₂ O	11,2	77,9	88,3	-12,6	34

Per tal d'estudiar com influeixen tots els factors explicats (ω , τ i Δ) i poder veure si els nous compostos estudiats segueixen les tendències observades anteriorment es representarà la constant d'acoblament magnètic (J) respecte els diferents paràmetres estructurals.

A la Figura 3-36 s'ha representat la constant d'acoblament magnètic (J) respecte la distorsió de l'octàedre (Δ).

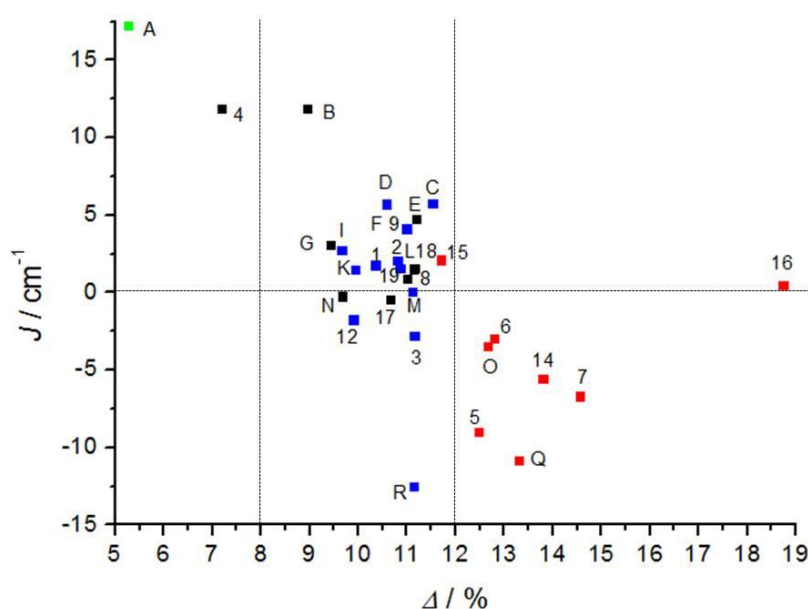


Figura 3-36. Representació de la constant d'acoblament (J) respecte la distorsió de l'octàedre (Δ) dels compostos dinuclears de Mn(III). S'han diferenciat els compostos segons el lligand làbil: amb **nitrat**, **perclorat**, **azida** o dues **molècules de dissolvent**.

Els compostos que presenten una $\Delta < 8$ % tenen un octàedre comprimit en la direcció de l'eix x . Tant el compost **A** com el **4** tenen un lligand π -acceptor (N_3^- i NO_3^- , respectivament) coordinat a l'ió metàl·lic. Ambdós compostos presenten un marcat acoblament ferromagnètic.

Per altra banda, els compostos amb una Δ entre 8 i 12 % presenten una distorsió ròmbica. En aquesta regió s'observa, com s'ha comentat anteriorment, que el comportament magnètic tan pot ser ferro- com antiferromagnètic. Tots els compostos d'aquesta zona tenen o un anió nitrat coordinat a la posició làbil (L) (**B**, **E – G**, **L**, **N**, **4**, **8**,

17 i 18) o dues molècules de dissolvent. Com a excepció es troba el compost **15** el qual té un anió perclorat ocupant una posició làbil.

Els compostos que tenen l'anió nitrat coordinat a l'ió metàl·lic tendeixen a mostrar un comportament magnètic del tipus ferromagnètics, degut al caràcter π -acceptor de l'anió. Dels compostos amb l'anió nitrat coordinat, únicament els compostos **N i 17** presenten un comportament magnètic de tipus antiferromagnètic. Tot i així en ambdós casos és un acoblament molt feble ($J \sim -0,4 \text{ cm}^{-1}$).

Els compostos amb $\Delta \geq 12 \%$ presenten octàedres allargats en la direcció dels eixos Jahn-Teller. Tots els compostos presents en aquesta zona tenen un anió perclorat ocupant una de les posicions làbils. Per tant, aquest pot cedir una major densitat electrònica al ió metàl·lic i afavorir un comportament magnètic del tipus antiferromagnètic. Com s'acaba de comentar, el compost **15** és l'únic que té el perclorat coordinat i no només no és allargat (és ròmbic) sinó que presenta un acoblament ferromagnètic. Tot i així, l'acoblament és dèbil i el compost es troba situat molt a prop de la franja que separa la distorsió ròmbica de l'allargada. D'altra banda, el compost **16** és el més allargat i presenta un acoblament ferromagnètic molt dèbil ($J = 0,4 \text{ cm}^{-1}$).

Per tant es podria dir que, en termes generals, els compostos comprimits presenten lligands làbils π -acceptors (N_3^- i NO_3^-) i donen un acoblament ferromagnètic. En canvi, els compostos allargats presenten lligands làbils σ -donadors (ClO_4^-) i donen un acoblament del tipus antiferromagnètic. Per últim, els compostos que presenten distorsió ròmbica majoritàriament no tenen l'anió coordinat al manganès i el seu comportament magnètic estarà influït per d'altres factors (estructurals i/o electrònics).

Per tal d'estudiar com afecta la disposició relativa dels octàedres de coordinació (τ) en l'acoblament magnètic, a la Figura 3-37 es representa la constant d'acoblament magnètic (J) respecte τ .

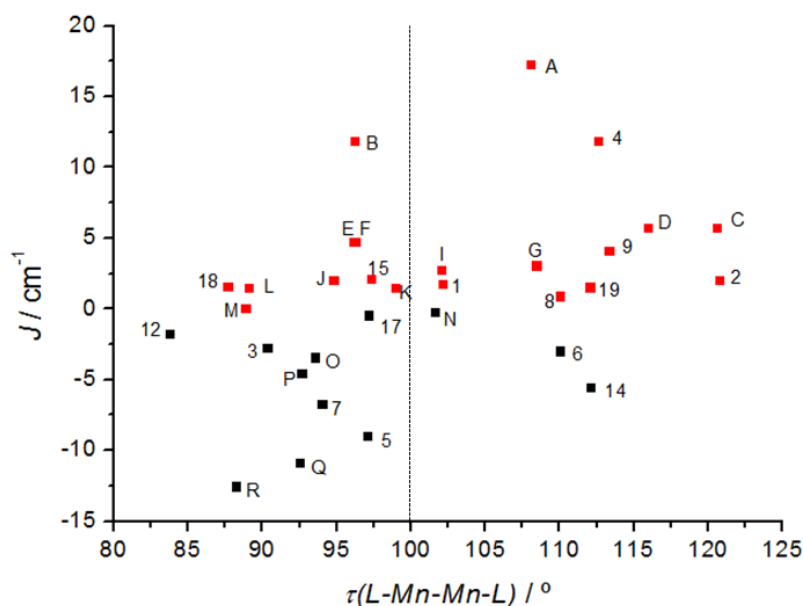


Figura 3-37. Representació de la constant d'acoblament magnètic respecte l'angle de torsió entre els lligands monodentats (τ). S'ha diferenciat entre els compostos amb acoblament **ferromagnètic** i **antiferromagnètic**.

És fàcil observar que quan els compostos presenten angles entre els eixos Jahn-Teller superiors a 100° l'acoblament és principalment ferromagnètic mentre que per angles inferiors, els dos comportaments magnètics es donen per igual. Tot i així, els acoblaments ferromagnètics són majoritàriament molt dèbils.

En el cas dels compostos que presenten angles de torsió per sobre de 100° i un acoblament antiferromagnètic, cal remarcar que: el compost **N** presenta un acoblament molt feble ($-0,30 \text{ cm}^{-1}$) mentre que pels compostos **6** i **14** el fet de que l'elongació sigui important sembla ser el factor predominant

Finalment, a la Figura 3-38 es representa la constant d'acoblament magnètic (J) respecte l'angle de rotació entre l'anell aromàtic i el grup carboxilat dels lligands pont n-R-benzoat ($\omega(O-C-C_{ar}-C_{ar})$). Es pot observar que quan el substituent R està en posició *meta*- o *para*- provoca poc impediment estèric i l'angle és menor de 15° . En canvi quan es troba en *orto*, hi ha impediment estèric i l'angle augmenta mostrant una gran varietat de valors que van des de $18,6^\circ$ pel compost **L** fins a $77,9^\circ$ pel compost **R**. A més, com a tendència general, s'observa que per angles menors a 45° l'acoblament és principalment ferromagnètic mentre que per angles superiors és antiferromagnètic. Per angles majors de 45° , a mesura que augmenta l'angle també ho fa l'acoblament antiferromagnètic.

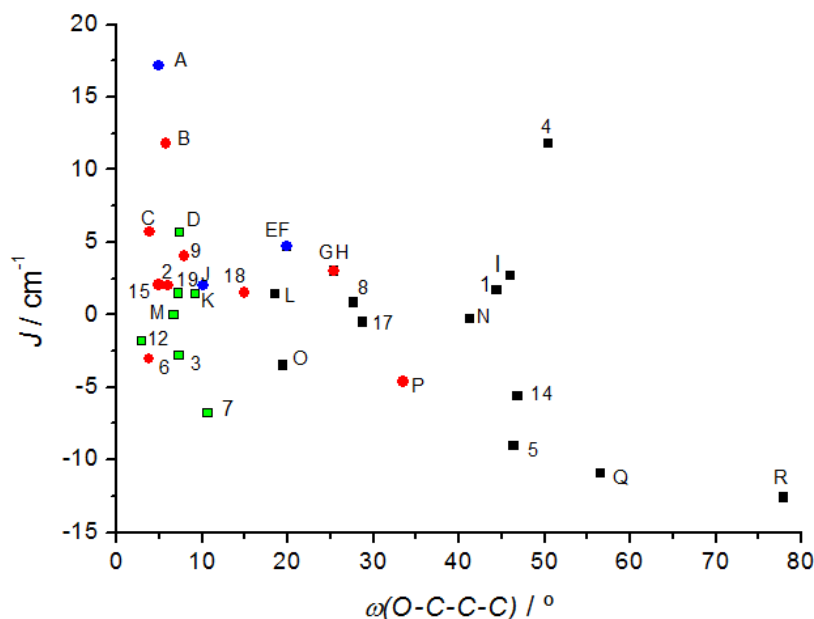


Figura 3-38. Representació de la constant d'acoblament respecte l'angle de rotació entre l'anell aromàtic i el carboxilat dels lligands pont n-R-benzoat (ω). S'ha diferenciat entre els compostos **orto-substituïts**, **meta-substituïts** i **para-substituïts** i **els sense substituïent R**.

Com s'ha comentat anteriorment, els càlculs realitzats amb els compostos amb 2-clorobenzot indicaven que quan l'angle és $\sim 45^\circ$ hi ha un pitjor solapament a través del carboxilat i per tant, hi ha una disminució de contribucions antiferromagnètiques. Com es pot veure a la Figura 3-38 els compostos amb angles propers a aquest valor poden presentar ambdós comportaments magnètics i fan evident que la interacció magnètica no només depèn d'un sol paràmetre estructural.

Fins ara només s'ha parlat de la influència dels factors estructurals però els electrònics també juguen un paper important.

En un estudi realitzat anteriorment en el grup²² es va poder observar que el substituent R del carboxilat pont pot modificar la densitat electrònica sobre l'ió manganès. L'estudi es va fer amb el compost amb $n\text{-R} = 2\text{-CH}_3$, i sense modificar els paràmetres estructurals es va canviar el substituent CH_3 per F. Es va veure que aquesta substitució influïa en la densitat electrònica sobre l'ió manganès i per tant sobre la interacció magnètica.

Es va concloure que si el substituent és donador d'electrons (CH_3) fa disminuir la càrrega positiva sobre el manganès i per tant promou un acoblament antiferromagnètic. En canvi, si el grup és acceptor d'electrons (F) augmenta la càrrega positiva sobre l'ió manganès i l'acoblament pot ser ferromagnètic.

A la Taula 3·8 es presenten els valors de l'acoblament magnètic (J) d'una selecció dels compostos estudiats els quals tenen els mateixos lligands però diferent substituent en l'anell aromàtic (CH_3 o Br).

Taula 3·8. Comparació de l'acoblament magnètic entre compostos amb els mateixos lligands però amb diferent substituent a l'anell aromàtic del carboxilat pont.

Compost	J / cm^{-1}	Compost	J / cm^{-1}
1 (2Br-phen- ClO_4)	1,7	10 (2Me-phen- ClO_4)*	-1,2
2 (3Br-phen- ClO_4)	2,0	11 (3Me-phen- ClO_4)*	-3,3
8 (2Br-bpy- NO_3)	0,8	17 (2 Me-bpy- NO_3)	-0,5
9 (3Br-bpy- NO_3)	4,1	18 (3 Me-bpy- NO_3)	1,5

*Compostos dels que no s'ha pogut obtenir l'estructura cristal·lina.

Els compostos **1**, **2**, **8** i **9** tenen el brom com a substituent (acceptor d'electrons i per tant augmentaran la càrrega positiva sobre el manganès) presenten acoblament ferromagnètic. En canvi, els seus homòlegs amb substituent CH_3 (**10**, **11**, **17** i **18**), que promouran l'efecte contrari, majoritàriament presenten acoblaments antiferromagnètics.

Si comparem els compostos **8** i **17**, per una banda, i **9** i **18** per l'altra, observem que el paràmetre estructural que presenta major diferència és l'angle τ que és $\sim 111^\circ$ pels compostos amb $R = \text{Br}$ i $\sim 92^\circ$ pels compostos amb $R = \text{Me}$. Per tant, el major caràcter ferromagnètic pels compostos amb Br pot ser degut a ambdós factors: a l'angle τ i a l'efecte electrònic. Malauradament pels composts **10** i **11** no s'ha pogut resoldre l'estructura cristal·lina i per tant no es pot analitzar si a més dels factors electrònics hi ha alguna contribució estructural que justifiqui el diferent comportament magnètic.

Al llarg d'aquest apartat s'ha pogut observar que l'acoblament magnètic dels compostos estudiats tant pot ser ferro- com antiferromagnètic, depenent de quines contribucions magnètiques cobrin més importància. Els paràmetres estructurals i electrònics afecten al solapament i a la densitat electrònica afavorint que es doni una interacció o l'altra.

Com a resum final podríem dir que els compostos segueixen les següents tendències generals:

- Els compostos amb lligands perclorats coordinats a l'àtom central afavoreixen octàedres de coordinació allargats i acoblaments antiferromagnètics.
- Els compostos que presenten una orientació relativa dels octàedres amb angles $\tau \geq 100^\circ$ afavoreix un acoblament ferromagnètic.

- Els compostos que tenen el substituent R del carboxilat pont en posició *orto*-, són els que tenen una major influència de la rotació de l'anell aromàtic respecte el carboxilat. Aquests presenten angles que poden anar des dels $\sim 20^\circ$ fins als $\sim 80^\circ$. Per angles menors a 45° l'acoblament és principalment ferromagnètic mentre que per angles superiors és antiferromagnètic.

Bibliografia

- 1 N. F. Chilton, R. P. Anderson, L. D. Turner, A. Soncini and K. S. Murray, *J. Comput. Chem.*, 2013, **34**, 1164–1175.
- 2 M. a M. Abu-Youssef, M. Drillon, A. Escuer, M. a S. Goher, F. a. Mautner and R. Vicente, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 5022–5027.
- 3 L. Cheng, W. X. Zhang, B. H. Ye, J. Bin Lin and X. M. Chen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, **2**, 2668–2676.
- 4 M. a S. Goher, M. a M. Abu-youssef, F. a Mautner, R. Vicente and A. Escuer, 2000, **2**, 1819–1823.
- 5 M. A. M. Abu-youssef, A. Escuer, M. A. S. Goher, F. A. Mautner and R. Vicente, 1999, **2**, 687–691.
- 6 M. Abu-Youssef, a Escuer, M. Goher, F. Mautner, G. Reiß and R. Vicente, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2000, **39**, 1624–1626.
- 7 V. Gomez and M. Corbella, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, 4471–4482.
- 8 V. Gómez, M. Corbella, M. Font-Bardia and T. Calvet, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 11664–11674.
- 9 M. Drillon, E. Coronado and R. G. D. Beltran, *Chem. Phys*, 1983, **79**, 449–453.
- 10 R. Cortés, M. Drillon, X. Solans and L. Lezama, *Inorg. Chem.*, 1997, **1669**, 677–683.
- 11 M. E. Fisher, *Am. J. Phys.*, 1964, **32**, 343.
- 12 M. E. Lines, *J. Phys. Chem. Solids*, 1970, **31**, 101.
- 13 B. Garcia-Cirera, R. Costa, I. De Pinho, M. Font-Bardia and M. Corbella, *Inorg. Chem.*
- 14 H. Li, W. Wang, J. Fu and Y. Liang, *J. Phys. Chem. Solids*, 2014, **75**, 157–162.
- 15 A. R. Schake, J. B. Vincent, Q. Li, P. D. W. Boyd, K. Folting, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson and G. Christou, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 1915–1923.
- 16 T. Taguchi, M. R. Daniels, K. a. Abboud and G. Christou, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 9325–9335.
- 17 B. Albela, Universitat de Barcelona, 1996.
- 18 T. C. Stamatatos, D. Foguet-Albiol, S. P. Perlepes, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, C. S. Patrickios, G. Christou and A. J. Tasiopoulos, *Polyhedron*, 2006, **25**, 1737–1746.
- 19 C. I. Yang, Y. J. Tsai, G. Chung, T. S. Kuo, M. Shieh and H. L. Tsai, *Polyhedron*, 2007, **26**, 1805–1810.
- 20 M. Corbella, V. Gómez, B. Garcia, E. Rodriguez, B. Albela and M. a. Maestro, *Inorganica Chim. Acta*, 2011, **376**, 456–462.

- 21 G. Fernández, M. Corbella, M. Alfonso, H. Stoeckli-Evans and I. Castro, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 6684–6698.
- 22 G. Fernández, M. Corbella, G. Aullón, M. a. Maestro and J. Mahía, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, **3**, 1285–1296.
- 23 A. Prescimone, J. Sanchez-Benitez, K. V. Kamenev, J. E. Warren, A. R. Lennie, M. Murrie, S. Parsons and E. K. Brechin, *Zeitschrift fur Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.*, 2010, **65**, 221–230.
- 24 J. J. G. Karl. Wieghardt, Ursula. Bossek, Bernhard. Nuber, Johannes. Weiss, J. Bonvoisin, M. Corbella, S. E. Vitols, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 7398–7411.
- 25 M. Corbella, R. Costa, J. Ribas, P. H. Fries, J.-M. Latour, L. Ohrstrom, X. Solans and V. Rodriguez, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 1857–1865.
- 26 J. B. Vincent, H. L. Tsai, A. G. Blackman, S. Wang, P. D. W. Boyd, K. Folting, J. C. Huffman, E. B. Lobkovsky, D. N. Hendrickson and G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 12353–12361.
- 27 R. Hotzelmann, K. E. Wieghardt, U. Florke, H. J. Haupt, D. C. Weatherburn, J. Bonvoisin, G. Blondin and J.-J. J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 1681–1696.
- 28 O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, 1993.
- 29 L. Escriche-Tur, M. Corbella, M. Font-Bardia and B. Albela, *Dalt. trans.*
- 30 V. Gómez, M. Corbella and G. Aullón, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 1471–1480.
- 31 V. Gómez, M. Corbella, O. Roubeau and S. J. Teat, *Dalt. Trans.*, 2011, **40**, 11968.
- 32 M. Corbella, G. Fernandez, P. Gonzalez, M. Maestro, M. Font-Bardia and H. Stoeckli-Evans, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, **2**, 2203–2212.
- 33 V. Gómez, M. Corbella and G. Aullón, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 1471–1480.
- 34 V. Gómez, M. Corbella and G. Aullón, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 1471–1480.
- 35 V. Gómez and M. Corbella, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, **2**, 3147–3155.
- 36 C. Chen, H. Zhu, D. Huang, T. Wen, Q. Liu, D. Liao and J. Cui, *Inorganica Chim. Acta*, 2001, **320**, 159–166.
- 37 G. Fernández, Universitat de Barcelona, 2002.

CAPÍTOL 4- Activitat catalasa

Per determinar l'activitat catalasa dels compostos dinuclears de Mn(III) i poder-los comparar amb compostos anàlegs sintetitzats anteriorment en el grup¹⁻⁵ s'ha seguit la reacció de desproporció del H₂O₂ mitjançant un mètode volumètric (veure procediment experimental) on es mesura la quantitat d'oxigen després durant la reacció de desproporció del H₂O₂ ($2 \text{ H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{O}_2$). D'altra banda, també s'ha analitzat l'estabilitat i la robustesa d'alguns dels catalitzadors després de la reacció amb el H₂O₂.

Per tal d'estudiar la química en solució dels compostos dinuclears de Mn(III) s'han fet mesures de conductivitat molar (Λ_M) i *pH* abans i durant la reacció de desproporció del H₂O₂. Aquestes mesures poden donar informació sobre el mecanisme de reacció o del comportament del catalitzador durant la reacció.

1) Compostos dinuclears de Mn(III)

S'ha realitzat l'estudi de l'activitat catalasa per a tots els compostos de Mn(III) obtinguts a excepció dels compostos **6** (3Br-bpy-ClO₄) i **19** (4Me-bpy-NO₃). El primer s'ha descartat ja que, com s'ha vist anteriorment, el compost presenta una estructura mixta amb dos complexos dinuclears diferents: un de Mn(III) i un altre de valència mixta de Mn(III)-Mn(IV) i per tant no és anàleg a la resta de compostos. El segon compost ja s'havia sintetitzat anteriorment en el grup i se l'hi havia estudiat l'activitat catalasa¹.

Per tots ells s'han preparat solucions en CH₃CN i s'ha utilitzat la mateixa concentració de compost de Mn(III). Per això, en l'erlenmeyer de reacció s'addicionen 5 mL de dissolució del compost a estudiar amb una concentració $8 \cdot 10^{-4}$ M en CH₃CN i s'han fet reaccionar amb volums creixents de H₂O₂ al 30%. Durant tota la reacció s'ha mantingut l'agitació constant.

A la Taula 4.1 es mostren els cinc experiments realitzats on cada un d'ells s'ha fet per triplicat.

Taula 4-1. Experiments realitzats per l'estudi de l'activitat catalasa on la concentració de compost dinuclear de Mn(III) es manté constant ($[Mn_2O] = 8 \cdot 10^{-4} M$).

Experiment	Volum H_2O_2 / mL	$[H_2O_2]_0$	$[H_2O_2]_0/[Mn_2O]$
A	0,4	0,73	978
B	0,45	0,81	1101
C	0,5	0,89	1224
D	0,55	0,97	1341
E	0,6	1,05	1469

Com es pot observar, la concentració de H_2O_2 va des de 0,73 a 1,05 M i la relació $[H_2O_2]/[Mn_2O]$ està en el rang de 978 – 1469, per tant, en tots els experiments realitzats hi ha un gran excés de H_2O_2 respecte a la quantitat de catalitzador.

De l'estudi volumètric s'obtenen lectures del volum de O_2 alliberat durant la reacció de desproporció del H_2O_2 . A partir d'aquesta mesura, el volum de O_2 s'ha convertit a nombre de cicles realitzats per mol de catalitzador i en percentatge de H_2O_2 descompost.

El nombre de cicles catalítics efectuats pel catalitzador (*TON*, *turnover number*) es defineix com els mols O_2 alliberats per mol de compost. Al representar els *TONs* respecte al temps s'observa un comportament anàleg per tots els catalitzadors; en augmentar la concentració de H_2O_2 augmenta el nombre de cicles realitzats. A la Figura 4-1 s'ha representat, a mode d'exemple, els *TONs* respecte el temps pel compost **14** (2Me-bpy- ClO_4). El nombre de cicles realitzats durant el primer minut de reacció es pot considerar com la velocitat inicial de reacció.

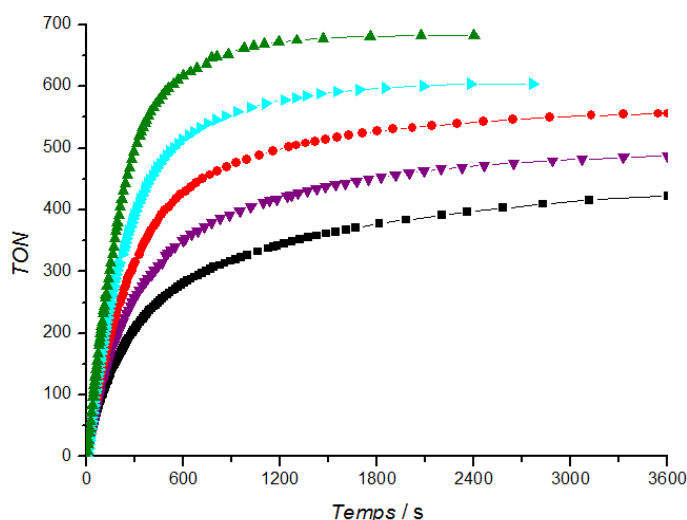


Figura 4-1. Representació del nombre de cicles efectuats per mol de catalitzador (*TON*) enfront del temps pel compost **14** (2Me-bpy- ClO_4) pels diferents experiments: **A**, **B**, **C**, **D** i **E**.

Tot i que en general, augmentar la concentració de H_2O_2 implica un augment del percentatge de H_2O_2 descompost, aquest fet no sempre es compleix i diferents concentracions de H_2O_2 poden donar percentatges de descomposició molt semblants o iguals. A la Figura 4.2 es mostra el percentatge de H_2O_2 descompost en funció del temps per a tres compostos diferents durant els experiments A, C i E que posen de manifest el fet esmentat.

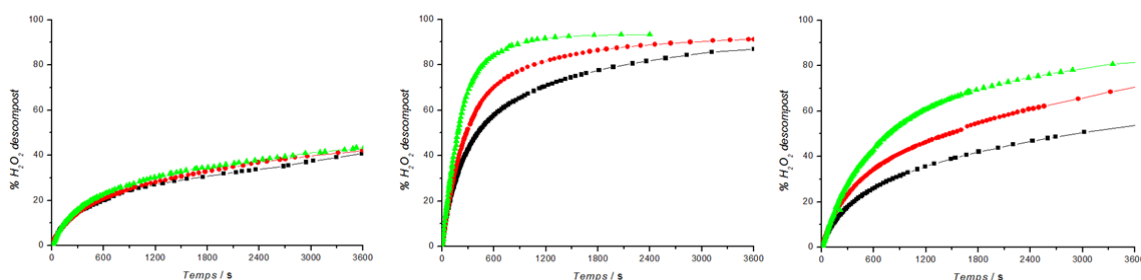


Figura 4.2. Representació dels diferents tipus de corbes de percentatge de desproporció de H_2O_2 respecte el temps que es poden obtenir. D'esquerra a dreta compostos **3**, **14** i **9** en els experiments **A**, **C** i **E**.

A la Figura 4.2 (esquerra) s'observa que pel compost **3** els tres experiments (A, C i E) presenten corbes pràcticament superposables indicant que l'augment de la concentració no afecta al percentatge de H_2O_2 descompost. Pel compost **14** (Figura 4.2 central) s'observa que, malgrat que en els primers minuts de reacció les tres corbes són diferents cap al final de la reacció ($t \geq 30\text{min}$) els tres experiments acaben donant percentatges de descomposició semblants. En canvi, pel compost **9** (Figura 4.2 dreta) s'observa que els tres experiments donen diferents percentatges de descomposició i que a major concentració de H_2O_2 major és el percentatge descompost.

Per tal de fer-nos una idea general de l'activitat catalítica dels compostos estudiats, a la Taula 4.2 s'han recopilat en intervals els resultats obtinguts pels experiments A, C i E a 1 min, 10 min i 30 min de reacció.

Taula 4.2. Percentatge de H_2O_2 descompost i nombre de cicles realitzats (TON) pels compostos dinuclears de Mn(III) amb fórmula general $[{Mn}_2(L)(NN)]_2(\mu-O)(n-RC_6H_4COO)_2]X_2$ pels experiments A, C i E.

Experiment	% H_2O_2			TON		
	1 min	10 min	30 min	1 min	10 min	30 min
A	3 - 19	13 - 67	22 - 92	12 - 93	63 - 325	108 - 673
C	3 - 20	21 - 75	33 - 93	18 - 121	126 - 457	201 - 567
E	4 - 22	20 - 91	35 - 93	16 - 163	145 - 666	254 - 686

S'ha estudiat l'activitat catalasa de disset compostos de Mn(III) amb fórmula general $[{Mn}_2(L)(NN)]_2(\mu-O)(n-RC_6H_4COO)]X_2$. Aquests presenten diferent posició i substituent en l'anell aromàtic del lligand carboxilat ($n = 2, 3$ o 4 i $R = Br$ o Me). A més difereixen en el lligand bidentat ($NN = bpy$ o $phen$) i en el contra-anió utilitzat ($X = ClO_4^-$ o NO_3^-). Per tant, durant aquest capítol s'analitzaran els possibles efectes de cada un d'aquests factors en l'activitat catalasa. Per una major claredat s'analitzaran els compostos amb diferent grup R per separat. Tot i que s'han realitzats cinc experiments per cada compost (A – E) només és comentaran les tendències observades pels experiments A, C i E.

1.1) Compostos dinuclears de Mn(III) amb lligand $n-BrC_6H_4COO^-$

En aquest apartat s'estudiaran els vuit compostos dinuclears de Mn(III) de fórmula general $[{Mn}_2(L)(NN)]_2(\mu-O)(n-BrC_6H_4COO)_2]X_2$ i s'analitzarà l'efecte de la posició del substituent en l'anell aromàtic (n) així com l'efecte dels diferents lligands bidentats (NN) i dels contra-anions (X).

Efecte de la posició del substituent R

Per tal de poder comparar l'efecte que té la posició que ocupa el substituent Br ($n = 2, 3$ o 4) en l'activitat catalasa s'han agrupat els diferents compostos fent coincidir el mateix lligand bidentat (NN) i contra-anió (X).

A la Figura 4.3 es compara el percentatge de H_2O_2 descompost i el nombre de cicles catalítics efectuats (TON) enfront del temps pels catalitzadors **1** (2Br-phen- ClO_4), **2** (2Br-phen- ClO_4) i **3** (2Br-phen- ClO_4) amb lligand bidentat $NN = phen$ i $X = ClO_4^-$ durant els experiments A, C i E.

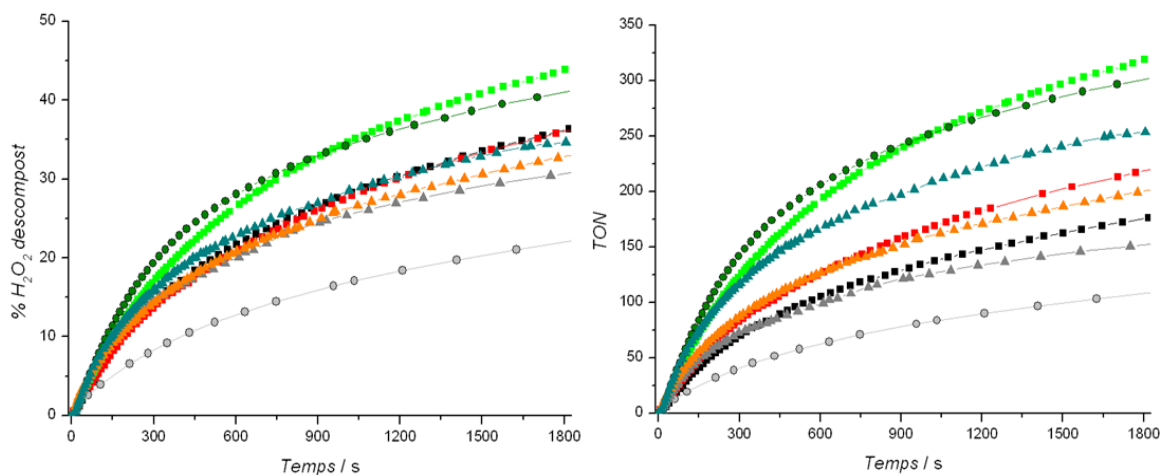


Figura 4-3. Representació del percentatge de H_2O_2 descompost (esquerra) i del nombre de cicles catalítics (TON) (dreta) respecte el temps dels compostos **1** ($2\text{Br-phen-ClO}_4 = \blacksquare$) per als tres experiments estudiats **A**, **C** i **E**, **2** ($3\text{Br-phen-ClO}_4 = \bullet$) per als experiments **A** i **E** i pel compost **3** ($4\text{Br-phen-ClO}_4 = \blacktriangle$) per als experiments **A**, **C** i **E**.

A la Taula 4-3 s'han recopilat les dades experimentals obtingudes pel nombre de cicles catalítics efectuats (TON) i el percentatge de H_2O_2 descompost pels mateixos experiments en el primer minut i al cap de 30 min de reacció. Degut al baix rendiment del compost **2** (3Br-phen-ClO_4), l'experiment C no es va realitzar.

Taula 4-3. Nombre de cicles catalítics efectuats (TON) i percentatge de H_2O_2 descompost pels catalitzadors amb lligand carboxilat $n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$, lligand bidentat $\text{NN} = \text{phen}$ i $\text{X} = \text{ClO}_4^-$ pels experiments A, C i E durant el primer minut de reacció i al cap de 30 min.

Experiment	A				C				E			
	1 min		30 min		1 min		30 min		1 min		30 min	
	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%
1 (2Br)	16	3	175	36	19	3	218	36	29	4	319	44
2 (3Br)	12	3	108	22	-	-	-	-	32	5	301	41
3 (4Br)	22	5	72	31	29	5	201	33	31	5	254	35

Com s'observa a la Taula 4-3, el compost **1** (2Br) realitza un major nombre de cicles que el compost **2** (3Br) i aquest lleugerament superior al compost **3** (4Br). Tot i així, els tres compostos presenten percentatges de descomposició del H_2O_2 del mateix ordre durant tota la reacció. Després de 30 min de reacció i amb un gran excés de H_2O_2 (experiment E) tan sols han efectuat uns 300 cicles i han transformat un 40 % del H_2O_2 . Per tant, els

tres compostos presenten poca activitat catalasa i el fet de variar la posició del substituent en l'anell aromàtic del carboxilat pràcticament no afecta a l'activitat catalítica.

Pels compostos amb lligand bidentat $NN = bpy$ i $X = ClO_4^-$ només s'han pogut comparar els compostos **5** (2Br-bpy- ClO_4) i **7** (4Br-bpy- ClO_4). El compost **6** (3Br-bpy- ClO_4), com s'ha comentat anteriorment, presenta dos cations complexos un dinuclear de Mn(III) i un dinuclear de valència mixta Mn(III)-Mn(IV) i per tant no és un compost anàleg a la resta. A la Figura 4-4 es compara el percentatge de H_2O_2 descompost i el nombre de cicles catalítics efectuats (TON) en front el temps pels catalitzadors **5** (2Br-bpy- ClO_4) i **7** (4Br-bpy- ClO_4) durant els experiments A, C i E.

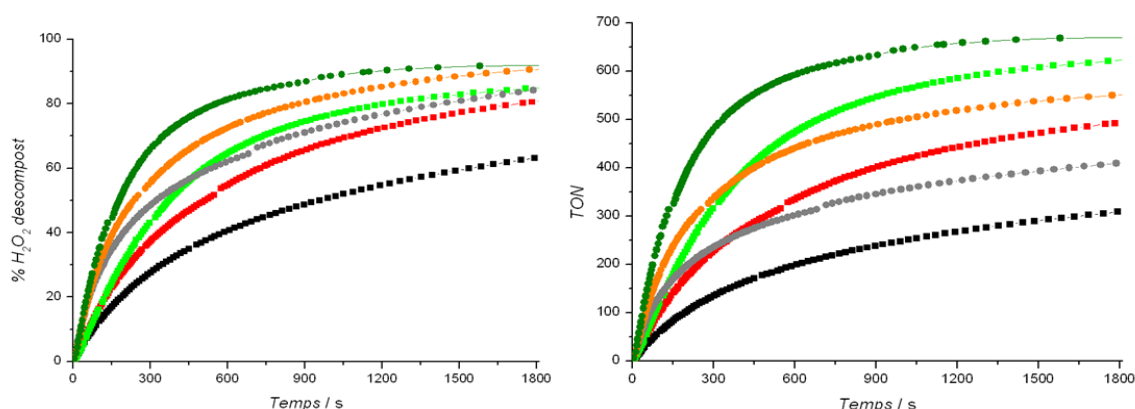


Figura 4-4. Representació del percentatge de H_2O_2 descompost (esquerra) i del nombre de cicles catalítics (TON) (dreta) respecte el temps pels compostos **5** (2Br-bpy- ClO_4 , ■) per als tres experiments A, C i E i **7** (4Br-bpy- ClO_4 , ●) per a A, C i E.

A la Taula 4-4 s'han recopilat les dades experimentals obtingudes pel nombre de cicles catalítics efectuats (TON) i el percentatge de H_2O_2 descompost pels mateixos experiments en el primer minut i al cap de 30 min de reacció.

Taula 4-4. Nombre de cicles efectuats (TON) i percentatge de H_2O_2 descompost pels catalitzadors de fórmula $\{[Mn(L)(bpy)](n-BrC_6H_4COO)_2(\mu-O)\{Mn(ClO_4)(bpy)\}\}ClO_4$ on $n = 2$ o 4 i $L = H_2O$ (**5**) o EtOH (**7**) pels experiments A, C i E durant el primer minut i al cap de 30 min de reacció.

Experiment	A				C				E			
	1 min		30 min		1 min		30 min		1 min		30 min	
	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%
5 (2Br)	38	8	309	63	61	10	494	81	68	9	68	85
7 (4Br)	93	19	411	84	121	20	550	91	163	22	163	92

En aquest cas, s'observen diferents tendències depenen de la concentració de H_2O_2 utilitzada. En l'experiment A, ja des del primer minut de reacció, el compost **7** (4Br) és molt més actiu que el compost **5** (2Br). En el primer minut de reacció l'activitat del primer és el doble del segon. En canvi, en augmentar la concentració de H_2O_2 (experimentos C i E), malgrat que en el primer minut de reacció el compost **7** (4Br) segueix sent lleugerament més actiu que el compost **5** (2Br) al final de la reacció presenten una eficiència del mateix ordre de magnitud. Per tant, ambdós compostos han resultat ser força bons catalitzadors ja que arriben a efectuar de l'ordre de 600 cicles i descomponent pràcticament el 90 % de H_2O_2 .

Pels compostos amb lligand bidentat $\text{NN} = \text{bpy}$ i $\text{X} = \text{NO}_3^-$ només s'han pogut comparar els compostos **8** (2Br-bpy- NO_3) i **9** (3Br-bpy- NO_3) ja que el compost amb lligand 4-Bromobenzoat no s'ha pogut obtenir. A la Figura 4.5 es compara el percentatge de H_2O_2 descompost i el nombre de cicles catalítics efectuats (TON) enfront el temps pels catalitzadors **8** (2Br-bpy- NO_3) i **7** (4Br-bpy- NO_3) durant els experiments A, C i E.

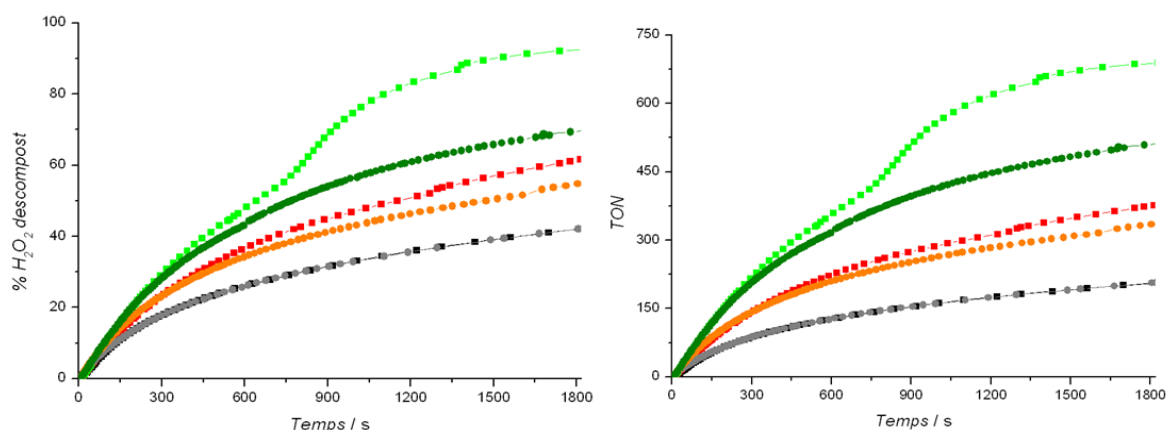


Figura 4.5. Representació del percentatge de H_2O_2 descompost (esquerra) i del nombre de cicles catalítics (TON) (dreta) respecte el temps pels compostos **8** (2Br-bpy- NO_3 , ■) per als tres experiments A, C i E i **9** (3Br-bpy- NO_3 , ●) per a A, C i E.

A la Taula 4.5 s'han recopilat les dades experimentals obtingudes pel nombre de cicles catalítics efectuats (TON) i el percentatge de H_2O_2 descompost pels mateixos experiments en el primer minut i al cap de 30 min de reacció.

Taula 4.5. Nombre de cicles efectuats (TON) percentatge de H_2O_2 descompost pels catalitzador amb lligand carboxilat $n-BrC_6H_4COO^-$, lligand bidentat $NN = bpy$ i $X = NO_3^-$ pels experiments A, C i E durant el primer minut de reacció i al cap de 30 min.

Experiment	A				C				E			
	1 min		30 min		1 min		30 min		1 min		30 min	
	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%
8 (2Br)	21	4	206	42	34	5	374	61	44	6	686	92
9 (3Br)	25	5	206	42	39	6	334	55	47	6	510	70

La mateixa tendència s'observa tant en els TONs com en el percentatge de H_2O_2 descompost. En els experiment A i C els dos compostos presenten resultats del mateix ordre de magnitud. En canvi, al cap de 10 min d'haver iniciat l'experiment E el compost **8** (2Br-bpy- NO_3) es fa més actiu (TON = 686, % H_2O_2 = 92) que el compost **9** (TON = 510, % H_2O_2 = 70). Aquest fet s'observa mitjançant un canvi en la forma de la corba (Figura 4.5).

Malauradament dels compostos amb lligand bidentat $NN = phen$ i $X = NO_3^-$ no s'han pogut comparar ja que només s'ha obtingut el compost **4** (2Br-phen- NO_3).

El fet de no haver pogut aconseguir totes les famílies completes representa un obstacle a l'hora de determinar si existeix una relació entre la posició del substituent Br i l'activitat catalasa. A partir dels resultats analitzats sí que sembla que, com a tendència general, els compostos que tenen el substituent en posició *orto* són lleugerament més actius que la resta. Tot i així, no sembla que la posició del substituent sigui un factor determinant en l'activitat catalítica del compost sinó que més aviat pugui dependre d'altres factors.

Efecte del lligand bidentat NN

Per poder comparar com afecta el lligand bidentat NN en l'activitat catalasa s'han agrupat els compostos segons la posició del substituent R (n-R), per tal d'eliminar possibles efectes electrònics, i segons el contra-anió X.

Per a l'estudi de l'efecte del lligand bidentat NN només es podran comparar els compostos amb $n = 2$ i 4 . En el cas del compost **2** (3Br-phen- ClO_4) el seu anàleg és el compost **6** que presenta una estructura mixta i per tant no són comparables. Per altra banda, no s'ha pogut obtenir l'anàleg al compost **9** (3Br-bpy- NO_3). El compost **3** i el compost **9** no poden ser comparats ja que presenten diferent lligand bidentat.

A la Figura 4-6 s'ha representat el percentatge de H_2O_2 i els TONs respecte el temps per als compostos **1** (2Br-phen- ClO_4) i **5** (2Br-bpy- ClO_4) durant els experiments A, C i E.

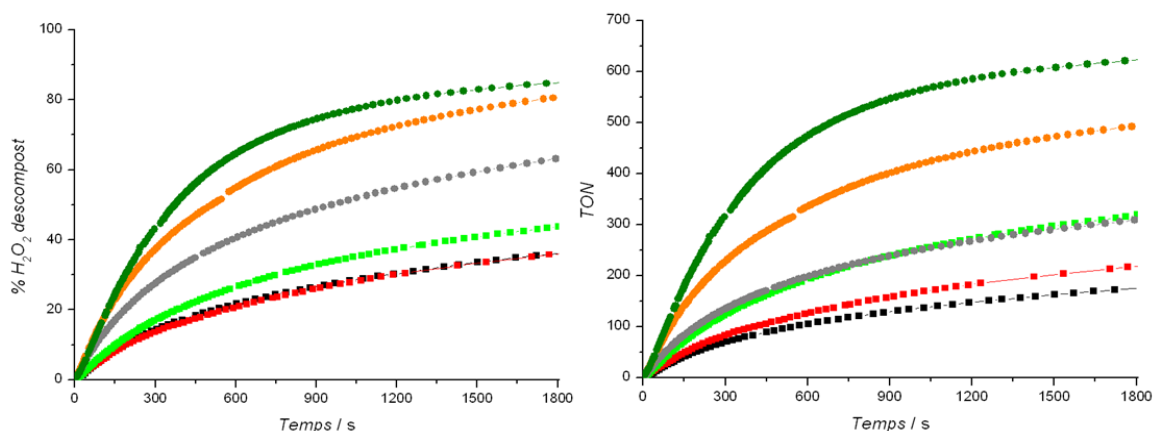


Figura 4-6. Representació del percentatge de H_2O_2 descompost (esquerra) i del nombre de cicles catalítics realitzats (TON) (dreta) respecte el temps pels compostos **1** (2Br-phen- ClO_4 , ■) per als tres experiments A, C i E i **5** (2Br-bpy- ClO_4 , ●) per a A, C i E.

A la Taula 4-6 s'han recopilat les dades experimentals obtingudes pel nombre de cicles catalítics efectuats (TON) i el percentatge de H_2O_2 descompost pels mateixos experiments en el primer minut i al cap de 30 min de reacció.

Taula 4-6. Nombre de cicles efectuats (TON) i percentatge de H_2O_2 descompost pels catalitzador amb lligand carboxilat 2- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ i $\text{X} = \text{ClO}_4^-$ pels experiments A, C i E durant el primer minut de reacció i al cap de 30 min.

Experiment	A				C				E			
	1 min		30 min		1 min		30 min		1 min		30 min	
	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%
1 (phen)	16	3	175	36	19	3	218	36	29	4	319	44
5 (bpy)	38	8	309	63	61	10	494	81	68	9	623	85

A partir de la Taula 4-6 s'observa que el compost amb lligand bipyridina (**5**) és el doble d'actiu que el compost amb fenantrolina (**1**) en els tres experiments i durant tot el rang de temps.

A la Figura 4-7 es mostra el percentatge de H_2O_2 i els TONs respecte el temps per als compostos **3** (4Br-phen- ClO_4) i **7** (4Br-bpy- ClO_4) durant els experiments A, C i E. A la Taula 4-7 es donen les dades experimentals obtingudes pel nombre de cicles catalítics

efectuats (TON) i el percentatge de H_2O_2 descompost pels mateixos experiments en el primer minut i al cap de 30 min de reacció

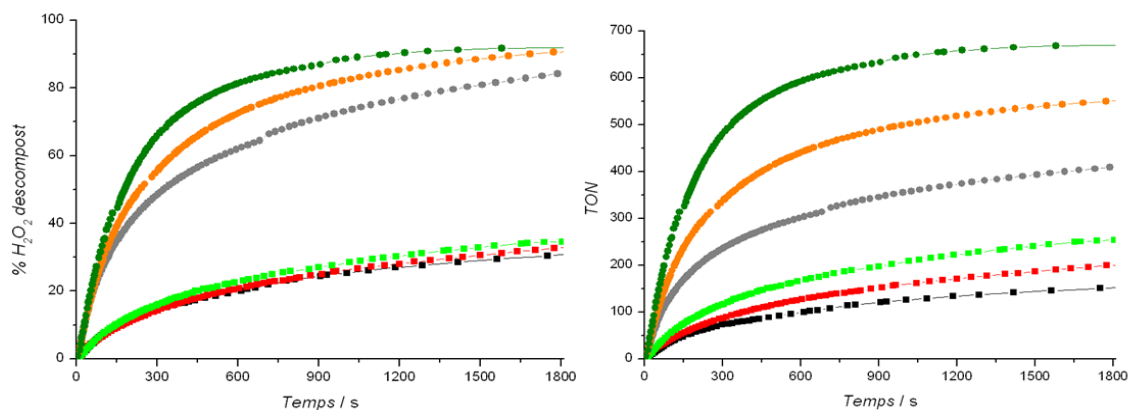


Figura 4-7. Representació del percentatge de H_2O_2 descompost (esquerra) i del nombre de cicles catalítics (TON) (dreta) respecte el temps dels compostos **3** (4Br-phen- ClO_4 = ■) per als tres experiments A, C i E i **7** (4Br-bpy- ClO_4 = ●) per a A, C i E.

Taula 4-7. Nombre de cicles (TON) efectuats i percentatge de H_2O_2 descompost pels catalitzador amb lligand carboxilat 4- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ i $\text{X} = \text{ClO}_4^-$ pels experiments A, C i E durant el primer minut de reacció i al cap de 30 min.

Experiment	A				C				E			
	1 min		30 min		1 min		30 min		1 min		30 min	
	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%
3 (phen)	22	5	152	31	29	5	201	33	34	5	254	35
7 (bpy)	93	19	411	84	121	20	550	91	163	22	669	92

És fàcil observar que el compost **7** amb lligand bipyridina és, des del primer minut de reacció, molt més actiu (TON = 93 – 669) que el compost **3** amb NN = phen (TON = 22 – 254). D'igual manera, el compost amb bipyridina (**7**), ja en el experiment A, aconsegueix percentatges de descomposició del 84 % mentre que el compost amb fenantrolina tan sols assolix el 30 %.

Per últim es compararan els compostos amb n-R = 2-Br i contra-anió $\text{X} = \text{NO}_3^-$. A la Figura 4-8 es representa el percentatge de H_2O_2 i els TONs respecte el temps per als compostos **4** (2Br-phen- NO_3) i **8** (2Br-phen- NO_3) durant els experiments A, C i E. A la Taula 4-8 es donen les dades experimentals obtingudes pel nombre de cicles catalítics

efectuats (TON) i el percentatge de H_2O_2 descompost pels mateixos experiments en el primer minut i al cap de 30 min de reacció.

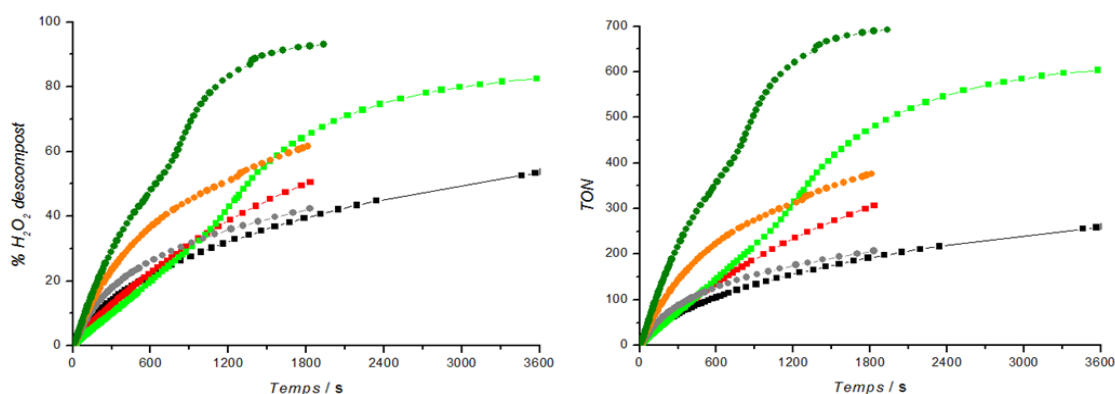


Figura 4-8. Representació del percentatge de H_2O_2 descompost (esquerra) i del nombre de cicles catalítics (TON) (dreta) respecte el temps dels compostos **4** (2Br-phen- NO_3 = ■) per als tres experiments estudiats A, C i E i **8** (2Br-bpy- NO_3 = ●) per a A, C i E.

Taula 4-8. Nombre de cicles efectuats (TON) i percentatge de H_2O_2 descompost pels catalitzador amb lligand carboxilat 2-BrC₆H₄COO⁻ i X = NO_3 pels experiments A, C i E durant el primer minut de reacció i al cap de 30 min.

Experiment	A				C				E			
	1 min		30 min		1 min		30 min		1 min		30 min	
	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%
4 (phen)	18	4	193	40	18	3	302	50	16	2	475	65
8 (bpy)	21	4	206	42	34	5	374	61	44	6	686	92

Durant els experiments A i C, els dos compostos presenten un comportament semblant obtenint valors de TON i de % H_2O_2 del mateix ordre de magnitud. En canvi, en el experiment E, passats 10 min de reacció ambdós compostos experimenten un canvi en la forma de la corba (Figura 4-8). Aquest fet es tradueix en un augment de l'activitat catalítica sobretot pel compost amb bipyridina (**8**) que arriba a efectuar 682 cicles i a descompondre el 92 % del H_2O_2 després de 30 min de reacció mentre que el compost amb fenantrolina (**4**) tan sols efectua 475 cicles i descompon el 65 % del H_2O_2 . Aquest canvi en la forma de la corba podria ser degut a que els compostos pateixin algun canvi estructural al llarg de la reacció o a l'aparició d'una nova espècie catalítica. Per tant, el compost **8**, amb lligand bipyridina, és més actiu que el compost **4** amb lligand fenantrolina, sobretot a concentracions elevades de H_2O_2 .

Per tant, per tots els casos estudiats, s'ha pogut observar que els compostos amb lligand bipiridina són molt més actius que els compostos amb lligands fenantrolina. Aquest fet podria estar afavorit per dos factors: per una banda la major flexibilitat en la estructura de la bipiridina podria ser una avantatge durant la reacció amb el H_2O_2 ja que podria provocar menys impediments estèrics afavorint l'acostament del H_2O_2 al centre actiu del catalitzador. Per altra banda, també podria estar relacionat amb la basicitat. Malgrat que els dos compostos presenten pK_b semblants ($pK_b(\text{bpy}) = 9,9$ i $pK_b(\text{phen}) = 9,7$) la major basicitat de la bipiridina podria ajudar, en certa manera, durant l'activitat catalítica.

Efecte del contra-anió

Degut a les moltes dificultats que hi ha hagut per obtenir els compostos amb contra-anió nitrat, no s'han pogut sintetitzar les famílies completes. A més el compost **6**, al presentar una estructura mixta Mn(III)-Mn(IV), no és anàleg a la resta. És per això que tan sols s'ha pogut comparar l'efecte del contra-anió pels compostos amb lligands carboxilat $2\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$.

Un factor important que s'ha de tenir en compte a l'hora d'estudiar l'efecte del contra-anió és que en els compostos dinuclears de Mn(III) l'anió pot estar coordinat a l'ió metàl·lic ocupant una posició làbil (L). Com s'explicarà més endavant d'una manera més detallada s'ha pogut observar que tots els compostos dinuclears de Mn(III), un cop en solució, presenten conductivitats corresponents a electrolits 2:1, és a dir, l'ió complex presenta una carrega $2+$ i per tant l'anió es descoordina (X^-).

Malgrat que a la Taula 4.9 es presenten els resultats experimentals obtinguts per a tots els compostos amb lligands carboxilat $2\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ aquests s'han de comparar dos a dos (**1** amb **4** i **5** amb **8**) ja que, com s'ha vist anteriorment, el lligand bidentat NN sí que té efecte en l'activitat catalasa.

Si es comparen els compostos amb fenantrolina (**1** i **4**) durant els experiments A i C s'observa que malgrat que en el primer minut de reacció els dos tenen un comportament semblat, a mesura que avança la reacció el compost amb nitrat (**4**) es més actiu que el compost amb perclorat (**1**). En canvi, durant els mateixos experiments, els compostos amb bipiridina es comporten al revés. El compost amb perclorat (**5**) és més actiu que el compost amb nitrat (**8**) ja des del primer minut de reacció. A concentracions elevades de H_2O_2 (experiment E), tan pels compostos amb fenantrolina com pels compostos amb bipiridina, s'observa que els que contenen l'anió perclorat són inicialment força més actius

que els que tenen l'anió nitrat. Tot i així, passats entre 10 i 15 min de reacció els compostos amb anió nitrat (**4** i **8**) presenten un canvi en la forma de la corba i passen a ser força més actius que els seus anàlegs amb perclorat (**1** i **5**). Com s'ha comentat anteriorment aquesta variació en el comportament pot ser degut a un canvi estructural o a la formació d'una nova espècie catalítica.

Taula 4-9. Nombre de cicles efectuats (TON) i percentatge de H_2O_2 descompost pels catalitzador amb lligand carboxilat $2-BrC_6H_4COO^-$ pels experiments A, C i E durant el primer minut i al cap de 30min de reacció.

Experiment	A				C				E			
	1 min		30 min		1 min		30 min		1 min		30 min	
	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%
1 (phen- ClO_4)	16	3	175	36	19	3	218	36	29	4	319	44
4 (phen- NO_3)	18	4	193	40	18	3	302	50	16	2	475	65
5 (bpy- ClO_4)	38	8	309	63	61	10	494	81	68	9	623	85
8 (bpy- NO_3)	21	4	206	42	34	5	374	61	44	6	686	92

A mode d'exemple, a la Figura 4-9 s'ha representat el nombre de cicles efectuats (TON) enfront del temps per la parella de compostos **5** (2Br-bpy- ClO_4) i **8** (2Br-bpy- NO_3) on es pot observar el diferent comportament del segon compost durant l'experiment E.

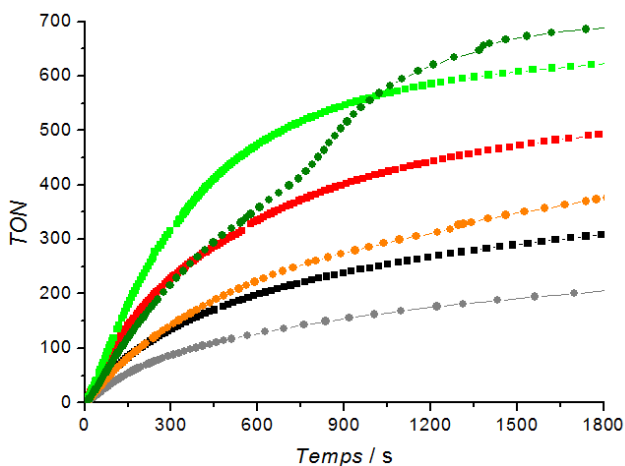


Figura 4-9. Representació del nombre de cicles efectuats (TON) en front del temps dels compostos **5** (2Br-bpy- ClO_4 = ■) per als experiments A, C i E i **8** (2Br-bpy- NO_3 = ●) per als experiments A, C i E.

Per finalitzar l'anàlisi dels compostos amb lligand $n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ es podria resumir que :

- La posició del substituent R no sembla que sigui un factor determinant en l'activitat catalítica dels compostos.
- Els compostos amb lligand bipiridina són força més actius que els compostos amb fenantrolina.
- Tot i que l'efecte del contra-anió només s'ha pogut estudiar pels compostos amb lligand carboxilat $2\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$, no sembla ser un factor determinant en l'activitat catalasa sinó que pot estar més influït pel lligand bidentat (NN). Els compostos amb l'anió nitrat presenten una major activitat quan el lligand bidentat és la fenantrolina mentre que els compostos amb l'anió perclorat són més actius amb bipiridina. Tot i així, s'ha observat que, a concentracions elevades de H_2O_2 , els compostos amb anió NO_3^- pateixen canvis durant la reacció de desproporció els quals augmenten l'activitat dels catalitzadors independentment del lligand bidentat que tingui el compost.

1·2) Compostos dinuclears de Mn(III) amb lligand $n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$

En aquest apartat s'estudiaran els nou compostos dinuclears de Mn(III) (**10** – **18**) de fórmula general $[\{\text{Mn}(\text{L})(\text{NN})\}_2(\text{n-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})]\text{X}_2$ i s'analitzarà com la posició del substituent en l'anell aromàtic, el lligand bidentat i el contra-anió afecten en l'activitat catalasa dels compostos.

Efecte de la posició del substituent R

Per tal de poder comparar l'efecte que té en l'activitat catalasa la posició que ocupa el substituent Me ($n = 2, 3$ o 4) en el lligand metilbenzoat pont s'han agrupat els diferents compostos fent coincidir el mateix lligand bidentat (NN) i contra-anió (X). Malauradament, la família de compostos amb lligand fenantrolina i anió nitrat no es podrà estudiar ja que només s'ha pogut obtenir el compost **13** (4Me-phen- NO_3).

A la Figura 4·10 s'ha representa el percentatge de H_2O_2 i els TONs respecte el temps per als compostos **10** (2Me-phen- ClO_4), **11** (3Me-phen- ClO_4) i **12** (4Me-phen- ClO_4) durant els experiments A, C i E. A la Taula 4·10 es troben tabulats els resultats experimentals.

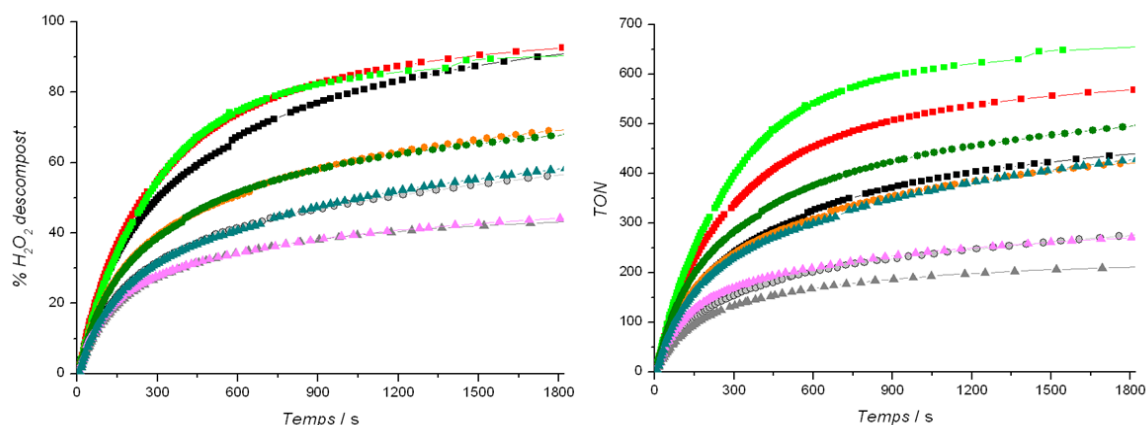


Figura 4-10. Representació del percentatge de H_2O_2 descompost (esquerra) i del nombre de cicles catalítics (TON) (dreta) respecte el temps dels compostos **10** (2Me-phen- ClO_4^- = ■) per als tres experiments estudiats A, C i E, **11** (3Me-phen- ClO_4^- = ●) per als experiments A, C i E i el compost **12** (4Me-phen- ClO_4^- = ▲) per als experiments A, C i E.

Taula 4-10. Nombre de cicles catalítics efectuats (TON) i percentatge de H_2O_2 descompost pels catalitzadors amb lligand carboxilat $n-MeC_6H_4COO^-$, lligand bidentat NN = phen i $X = ClO_4^-$ pels experiments A, C i E durant el primer minut de reacció i al cap de 30 min.

Experiment	A				C				E			
	1 min		30 min		1 min		30 min		1 min		30 min	
	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%
10 (2Me)	82	17	439	91	111	18	567	93	118	16	653	90
11 (3Me)	53	11	274	57	86	14	421	69	101	14	495	68
12 (4Me)	50	10	211	43	69	11	270	44	83	11	427	58

El primer que s'observa és que el compost **10** (2Me) és molt més actiu que el compost **11** (3Me) i aquest lleugerament superior al compost **12** (4Me). Si ens centrem en l'experiment A, ja en el primer minut de reacció, el compost menys actiu (**12**) aconsegueix efectuar 50 cicles catalítics i descompondre el 10 % del H_2O_2 . Després de 30 min d'haver començat la reacció el compost **10** ha realitzat 439 cicles descomponent el 91 % del H_2O_2 . En augmentar la concentració de H_2O_2 (experiments C i E) s'observa un increment en l'activitat catalasa; sobretot en els compostos **11** i **12** tot i que la diferència amb el compost **10** segueix sent significativa.

La següent família de compostos a estudiar presenten lligand bipyridina i anió perclorat. A la Figura 4-11 s'ha representat el percentatge de H_2O_2 i els TONs respecte el temps per

als compostos **14** (2Me-bpy-ClO₄), **15** (3Me-bpy-ClO₄) i **16** (4Me-bpy-ClO₄) durant els experiments A, C i E i a la Taula 4·11 s'han recollit els resultats experimentals.

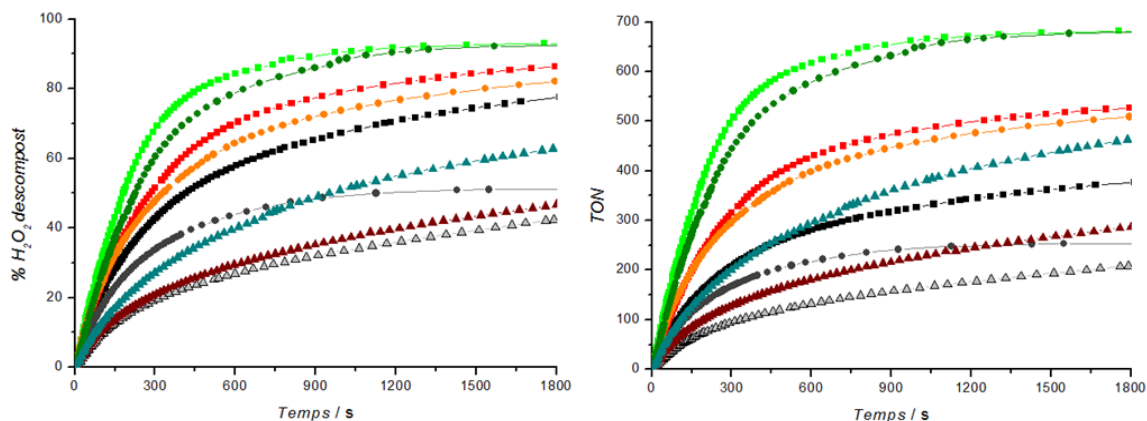


Figura 4·11. Representació del percentatge de H₂O₂ descompost (esquerra) i del nombre de cicles efectuats (TON) (dreta) en front del temps dels compostos **14** (2Me-bpy-ClO₄ = ■) per als tres experiments A, C i E, **15** (3Me-bpy-ClO₄ = ●) per als experiments A, C i E i **16** (4Me-bpy-ClO₄ = ▲) per als experiments A, C i E.

Taula 4·11. Nombre de cicles catalítics efectuats (TON) i percentatge de H₂O₂ descompost pels catalitzadors amb lligand carboxilat n-MeC₆H₄COO⁻, lligand bidentat NN = bpy i X = ClO₄⁻ pels experiments A, C i E durant el primer minut de reacció i al cap de 30 min.

Experiment	A				C				E			
	1 min		30 min		1 min		30 min		1 min		30 min	
	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%
14 (2Me)	69	14	376	78	91	15	528	86	143	20	686	93
15 (3Me)	55	11	252	51	100	16	510	82	118	16	679	92
16 (4Me)	30	6	208	42	44	7	287	47	61	8	463	63

A concentracions baixes de H₂O₂ (experiment A) el compost **14** (2Me) és molt més actiu que el compost **15** (3Me) i aquest lleugerament superior al compost **16** (4Me). En augmentar la concentració de H₂O₂ (experiments C i E) el compost **15** (3Me) augmenta la seva activitat catalítica arribant a tenir una comportament pràcticament igual a la del compost **14** (2Me). Malgrat que el compost **15** (4Me) és molt menys actiu que els seus anàlegs s'observa una millora de l'activitat catalítica a concentracions elevades de H₂O₂ (Experiment E) aconseguint realitzar 463 cicles i descomponent el 60 % del H₂O₂.

Per als compostos amb lligand bidentat NN = bpy i anió NO_3^- només s'han comparat les posicions n = 2 i 3 ja que el compost 4Me-bpy- NO_3 s'havia sintetitzat anteriorment en el grup i se l'hi havia estudiat l'activitat catalasa¹.

A la Taula 4.12 es mostren els TONs i els percentatge de H_2O_2 descompost respecte el temps per als compostos **17** (2Me-bpy- NO_3) i **18** (3Me-bpy- NO_3) durant els experiments A, C i E.

Taula 4.12. Nombre de cicles catalítics efectuats (TON) i percentatge de H_2O_2 descompost pels catalitzadors amb lligand carboxilat $n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$, lligand bidentat NN = bpy i $X = \text{NO}_3^-$ pels experiments A, C i E durant el primer minut de reacció i al cap de 30 min.

Experiment	A				C				E			
	1 min		30 min		1 min		30 min		1 min		30 min	
	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%
17 (2Me)	45	9	385	79	91	15	554	91	105	14	674	92
18 (3Me)	46	10	298	62	69	11	482	79	80	11	635	86

Durant el primer minut de l'experiment A els dos compostos presenten una activitat semblant realitzant ~ 45 cicles i descomponent, aproximadament, el 10 % del H_2O_2 . Al cap de 30min de reacció el compost **17** (2Me) és més actiu (385 cicles i 79 % de H_2O_2 descompost) que el compost **18** (3Me) (298 cicles i 62 % de H_2O_2 descompost). A mesura que s'augmenta la concentració de H_2O_2 (Experiments C i E), el compost **18** (3Me) augmenta la seva activitat aconseguint valors similars al del compost 17 als 30 min de reacció de l'experiment E (~ 90%).

A la Figura 4.12 es pot observar com durant l'experiment E la corba pel compost **17** (2Me, ■) augmentant pràcticament de manera lineal fins que arriba a saturació. Llavors es manté constant indicant que aquest compost ha arribat al màxim de descomposició.

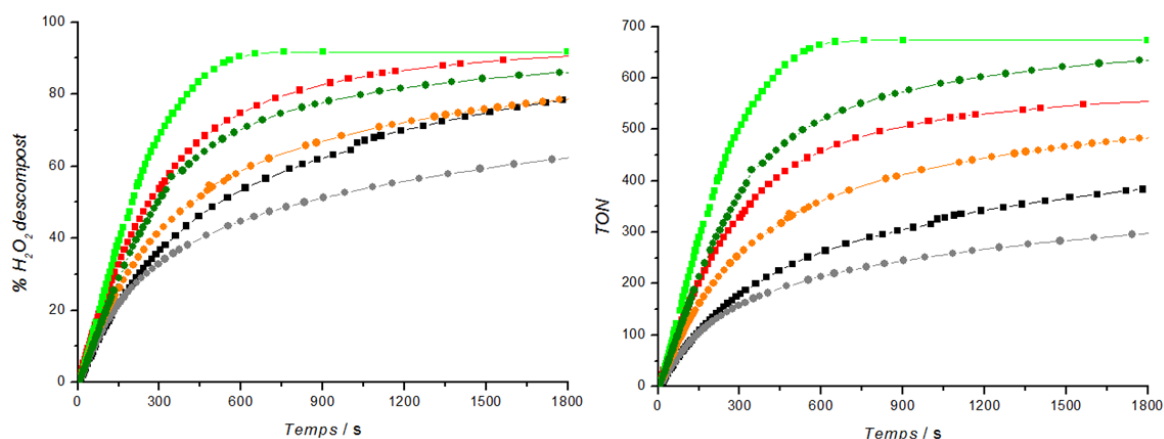


Figura 4-12. Representació del percentatge de H_2O_2 descompost (esquerra) i del nombre de cicles efectuats (TON) (dreta) en front del temps dels compostos **17** ($2\text{Me-bpy-NO}_3 = \blacksquare$) per als tres experiments **A**, **C** i **E** i **18** ($3\text{Me-bpy-NO}_3 = \bullet$) per als experiments **A**, **C** i **E**.

Després d'analitzar les tres famílies de compostos s'ha observat que, en la majoria de casos, els compostos amb substituent R en posició *orto* són molt més actius que els compostos en que està en *meta* i aquests lleugerament superiors als que tenen el grup R en *para*. Malgrat que en certes ocasions els compostos *meta*-substituïts presenten una activitat semblat a la dels compostos *orto*-substituïts, els últims aconsegueixen percentatges de descomposició del 80 % a concentracions més baixes de substrat.

Efecte del lligand bidentat NN

Per poder comparar com afecta el lligand bidentat NN en l'activitat catalasa s'han agrupat els compostos segons la posició del substituent R (n-R), per tal d'eliminar possibles efectes electrònics, i segons el contra-anió X. En aquest apartat només es compararan els compostos amb n-Me-NN- ClO_4 ja que els compostos amb anió NO_3^- o no s'han pogut obtenir o han estat publicats anteriorment¹.

Primerament es compararan els compostos amb n-R = 2-Me amb contra-anió ClO_4^- .

Si ens centrem en la Taula 4-13 on s'han recopilat les dades del nombre de cicles realitzats (TON) i el percentatge de H_2O_2 descompost s'observa que, a diferència del que passava amb els compostos amb lligand bromobenzoat, ambdós compostos tenen un comportament similar. Tot i així, el compost amb fenantrolina (**10**) aconsegueix realitzar un major nombre de cicles i descompondre més H_2O_2 (439 cicles, 91 %) que el compost amb bipyridina (**14**) (376 cicles, 78 %) a concentracions baixes de substrat (experiment A).

Taula 4-13. Nombre de cicles catalítics efectuats (TON) i el percentatge de H_2O_2 descompost pels catalitzadors amb lligand carboxilat $2\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ i $\text{X} = \text{ClO}_4^-$ pels experiments A, C i E durant el primer minut de reacció i al cap de 30 min.

Experiment	A				C				E			
	1 min		30 min		1 min		30 min		1 min		30 min	
	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%
10 (phen)	82	17	439	91	111	18	567	93	118	16	653	91
14 (bpy)	69	14	376	78	91	15	528	86	143	20	682	93

Així doncs, en comparar els compostos **10** (2Me-phen-ClO_4) i **14** (2Me-bpy-ClO_4) sembla que el lligand bidentat NN té poca influència en l'activitat catalítica. Malgrat que el compost amb fenantrolina sembla més actiu hi ha molt poca diferència ens els resultats obtinguts i, per tant, es poden considerar del mateix ordre.

A l'observar la Figura 4-13 aquests fets es posen de manifest. Els dos compostos arriben a percentatges de descomposició semblants i la diferència en el nombre de cicles realitzats són del mateix ordre de magnitud.

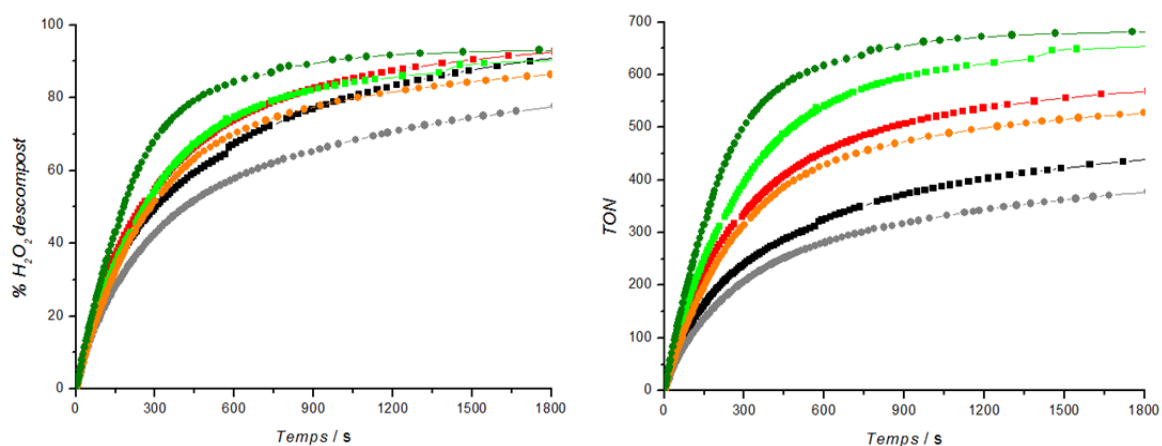


Figura 4-13. Representació del percentatge de H_2O_2 descompost (esquerra) i del nombre de cicles efectuats (TON) (dreta) en front del temps dels compostos **10** ($2\text{Me-phen-ClO}_4 = \blacksquare$) per als tres experiments A, C i E i **14** ($2\text{Me-bpy-ClO}_4 = \bullet$) per als experiments A, C i E.

Per tal de comparar l'efecte del lligand bidentat en els compostos amb $n\text{-R} = 3\text{-Me}$ i anió perclorat, a la Figura 4-14 s'ha representa el percentatge de H_2O_2 i els TONs respecte el temps per als compostos **11** (3Me-phen-ClO_4) i **15** (3Me-bpy-ClO_4) durant els experiments A, C i E i a la Taula 4-14 s'han recollit els resultats experimentals.

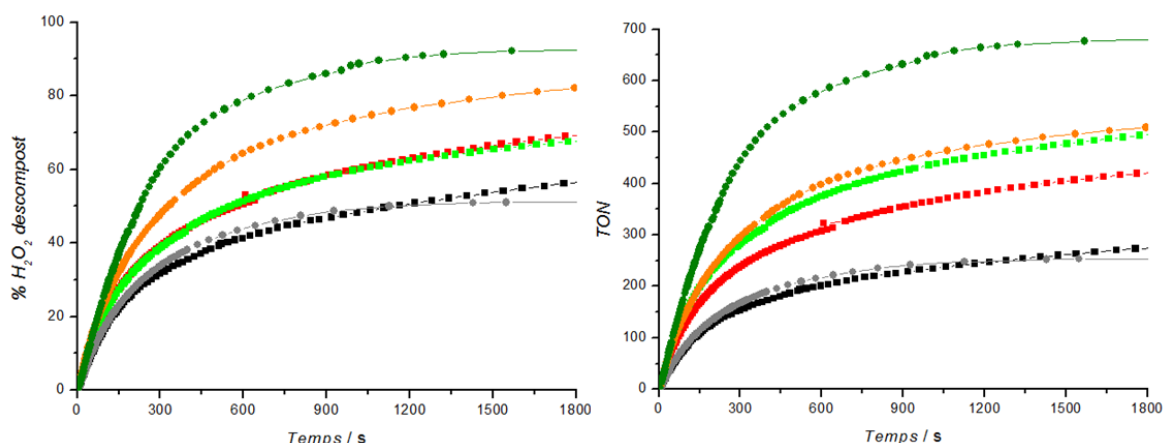


Figura 4-14. Representació del percentatge de H_2O_2 descompost (esquerra) i del nombre de cicles efectuats (TON) (dreta) en front del temps dels compostos **11** (3Me-phen- ClO_4^- = ■) per als tres experiments A, C i E i **15** (3Me-bpy- ClO_4^- = ●) per als experiments A, C i E.

Taula 4-14. Nombre de cicles catalítics efectuats (TON) pels catalitzadors amb lligand carboxilat 3-MeC₆H₄COO⁻ i X = ClO_4^- pels experiments A, C i E durant el primer minut i al cap de 30 min de reacció.

Experiment	A				C				E			
	1 min		30 min		1 min		30 min		1 min		30 min	
	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%
11 (phen)	53	11	274	57	86	14	421	69	101	17	495	68
15 (bpy)	55	11	252	51	100	16	510	82	118	16	680	92

Durant l'experiment A ambdós compostos presenten la mateixa activitat donant corbes pràcticament superposables (Figura 4-14). En incrementar la concentració de H_2O_2 (experiments C i E) el compost amb bipyridina (**15**) augmenta substancialment la seva activitat catalítica fins que, als 30 min de reacció de l'experiment E, arriba a efectuar 680 cicles i a descompondre el 92 % del H_2O_2 enfront dels 495 cicles i el 68 % del compost amb fenantrolina (**11**).

A diferència del que passava amb els compostos amb 2Me-NN- ClO_4^- , on el compost amb lligand fenantrolina presentava una activitat lleugerament superior al compost amb bipyridina, pels compostos amb 3Me-NN- ClO_4^- el compost amb bipyridina és força més actiu que el compost amb fenantrolina.

Finalment s'han comparat els compostos amb n-R = 4-Me i X = ClO_4^- . A la Figura 4-15 s'ha representa el percentatge de H_2O_2 i els TONs respecte el temps per als compostos

12 (4Me-phen-ClO₄) i **16** (4Me-bpy-ClO₄) durant els experiments A, C i E i a la Taula 4·15 s'han recollit els resultats experimentals.

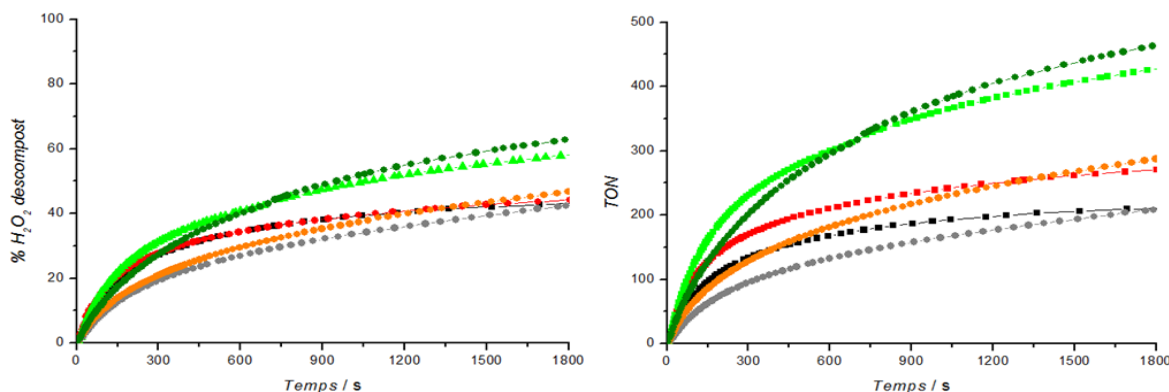


Figura 4·15. Representació del percentatge de H₂O₂ descompost (esquerra) i del nombre de cicles efectuats (TON) (dreta) en front del temps dels compostos **12** (4Me-phen-ClO₄ = ■) per als tres experiments A, C i E i **16** (4Me-bpy-ClO₄ = ●) per als experiments A, C i E.

Taula 4·15. Nombre de cicles catalítics efectuats (TON) i el percentatge de H₂O₂ descompost pels catalitzadors amb lligand carboxilat 4-MeC₆H₄COO⁻ i X = ClO₄⁻ pels experiments A, C i E durant el primer minut de reacció i al cap de 30 min.

Experiment	A				C				E			
	1 min		30 min		1 min		30 min		1 min		30 min	
	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%
12 (phen)	50	10	211	43	69	11	270	44	83	11	427	58
16 (bpy)	30	6	208	42	44	7	287	47	61	8	463	63

Per als tres experiments s'observa que durant els primers minuts de reacció (~ 10 min) el compost amb fenantrolina (**12**) és més actiu que el compost amb bipyridina (**16**). Després, el segon compost augmenta la seva activitat catalítica fins a aconseguir valors similars o lleugerament superiors al del compost amb fenantrolina. Si s'observa la Figura 4·15 es pot veure com passats els 10 min de reacció les corbes dels dos compostos són pràcticament superposables. Per tant, sembla que el lligand bidentat no afecta a l'activitat catalasa dels compostos 4Me-NN-ClO₄.

Efecte del contra-anió

Per tal de poder comparar l'efecte del contra-anió s'han agrupat els compostos fent coincidir el lligand bidentat NN i la mateixa posició del substituent de l'anell aromàtic (n), per tal de disminuir els efectes electrònics. Degut a que els compostos 2 i 3-Me-phen-NO₃ no s'han pogut aconseguir i que el compost 4Me-bpy-NO₃ ja s'havia sintetitzat i estudiat anteriorment en el grup¹, no s'han pogut obtenir les famílies de compostos senceres. Per tant, només es podrà comparar l'efecte del contra-anió per les parelles 4-Me-phen-X, 2-Me-bpy-X i 3-Me-bpy-X.

Primerament es compararà la parella de compostos 4-Me-phen-X. A la Figura 4-16 s'ha representa el percentatge de H₂O₂ i els TONs respecte el temps per als compostos **12** (4Me-phen-ClO₄) i **13** (4Me-phen-NO₃) durant els experiments A, C i E. A la Taula 4-16 s'han recollit els resultats experimentals.

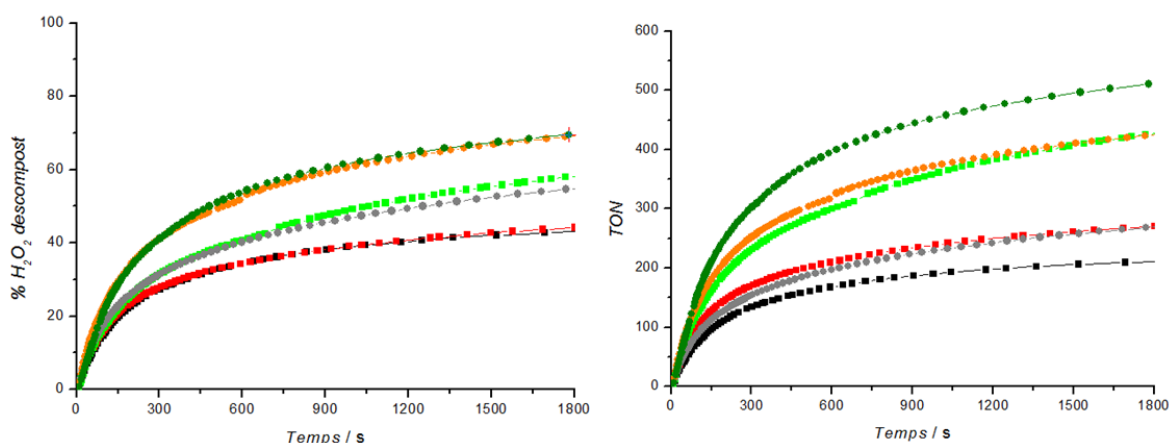


Figura 4-16. Representació del percentatge de H₂O₂ descompost (esquerra) i del nombre de cicles efectuats (TON) (dreta) en front del temps dels compostos **12** (4Me-phen-ClO₄ = ■) per als tres experiments A, C i E per als experiments i **13** (4Me-phen-NO₃ = ●) A, C i E.

Taula 4-16. Nombre de cicles catalítics efectuats (TON) i el percentatge de H₂O₂ descompost pels catalitzadors amb lligand carboxilat 4-MeC₆H₄COO⁻ i NN = phen pels experiments A, C i E durant el primer minut de reacció i al cap de 30 min.

Experiment	A				C				E			
	1 min		30 min		1 min		30 min		1 min		30 min	
	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%
12 (ClO₄)	50	10	211	43	69	11	270	44	83	11	427	58
13 (NO₃)	62	13	269	55	96	16	424	69	108	15	515	70

Durant el primer minut de reacció els tres experiments (A, C i E) mostren una activitat catalítica semblant per als dos compostos. Tot i així, el compost amb anió nitrat (**13**) és lleugerament més actiu que el compost amb perclorat (**12**). La mateixa tendència s'observa després de 30 min de reacció. Per altra banda, sembla que el fet d'augmentar la concentració de H_2O_2 no fa augmentar, de manera important, l'activitat dels compostos ja que s'obtenen resultats semblants (entre el 55 – 70 % pel compost amb anió nitrat (**13**) i entre el 43 – 58 % pel compost amb anió perclorat (**12**)).

Per tal de comparar la parells de compostos 2-Me-bpy-X a la Taula 4.17 s'han recopilat les dades experimentals dels TONs i el percentatge de H_2O_2 respecte el temps per als compostos **14** (2Me-bpy- ClO_4) i **17** (2Me-bpy- NO_3) durant els experiments A, C i E durant el primer minut de reacció i al cap de 30 min.

Taula 4-17. Nombre de cicles catalítics efectuats (TON) i el percentatge de H_2O_2 descompost pels catalitzadors amb lligand carboxilat 2-MeC₆H₄COO⁻ i NN = bpy pels experiments A, C i E durant el primer minut de reacció i al cap de 30 min.

Experiment	A				C				E			
	1 min		30 min		1 min		30 min		1 min		30 min	
	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%
14 (ClO₄)	69	14	376	78	91	15	528	86	144	86	682	86
17 (NO₃)	45	9	385	79	91	15	554	91	105	91	674	91

Els dos compostos presenten el mateix comportament en els tres experiments (A, C i E) i durant tot l'interval de temps. Tot i així, en els primers minut de la reacció, el compost amb nitrat (**17**) és lleugerament menys actiu que el compost amb perclorat (**14**) però al final de la reacció, i per a tots els experiments, s'aconsegueixen resultats del mateix ordre per ambdós compostos. Cal destacar, que ja amb concentracions baixes de H_2O_2 (experiment A) els dos compostos aconseguixen descompondre ~ 80 % del H_2O_2 (~ 380 cicles). Per l'experiment E i a temps al voltant dels 10 min, els dos compostos han aconseguit percentatges de descomposició al voltant del 90 % (~ 680 cicles). Per tant, sembla que el canvi de contra-anió no té una acció directa en l'activitat catalítica d'aquests dos compostos. Si ens fixem en la Figura 4.17 on s'ha representat el percentatge de H_2O_2 descompost i el nombre de cicles realitzats (TON) enfront del temps per al compost **14** (2Me-bpy- ClO_4) i **17** (2Me-bpy- NO_3), s'observa que les corbes dels dos compostos són pràcticament superposables en tot l'interval de temps i per a tots els experiments.

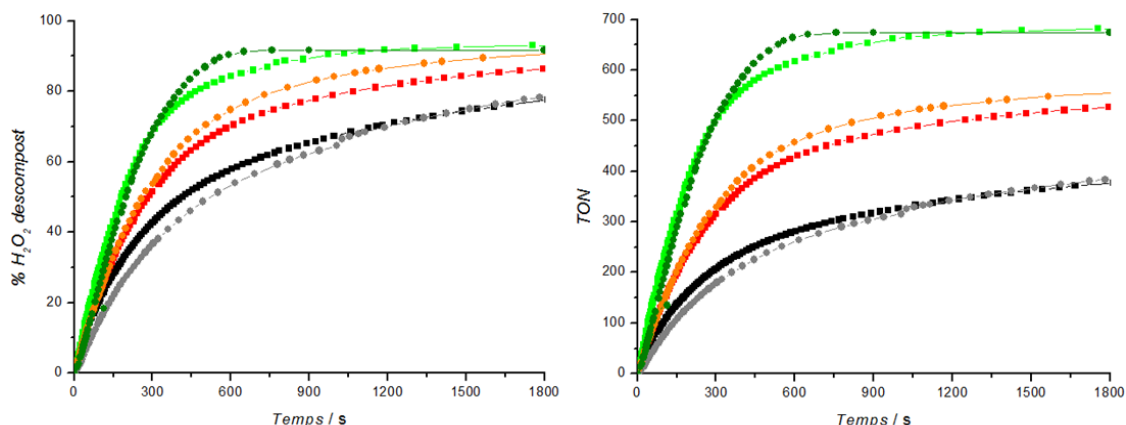


Figura 4-17. Representació del percentatge de H_2O_2 descompost (esquerra) i del nombre de cicles efectuats (TON) (dreta) en front del temps dels compostos **14** ($2\text{Me-bpy-ClO}_4 = \blacksquare$) als tres experiments A, C i E i **17** ($2\text{Me-bpy-NO}_3 = \bullet$) per als experiments A, C i E.

Finalment s'han comparat els compostos 3-Me-bpy-X. A la Taula 4-18 es troben tabulats el nombre de cicles realitzats (TON) i el percentatge de H_2O_2 descompost per a cada un dels experiments analitzats (A, C i E).

Taula 4-18. Nombre de cicles catalítics efectuats (TON) i el percentatge de H_2O_2 descompost pels catalitzadors amb lligand carboxilat $3\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ i $\text{NN} = \text{bpy}$ pels experiments A, C i E durant el primer minut de reacció i al cap de 30 min.

Experiment	A				C				E			
	1 min		30 min		1 min		30 min		1 min		30 min	
	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%
15 (ClO_4)	55	11	252	51	100	16	510	82	118	16	679	92
18 (NO_3)	46	10	298	62	69	11	482	79	80	11	635	86

Com passava amb la parella de compostos anteriors, per aquests també s'observa una activitat semblants malgrat que el compost amb perclorat (**15**) és lleugerament més actiu que el compost amb l'anió nitrat (**18**); sobretot en el primer minut de reacció. A l'augmentar la concentració de H_2O_2 s'observa un augment en l'activitat catalítica. Al final de la reacció de l'experiment A s'ha descompost $\sim 55\%$ del H_2O_2 (~ 275 cicles) mentre que pels experiment C i E s'arriba a percentatges de descomposició entre el 80 i el 90 % (~ 580 cicles).

A la Figura 4-18, on s'ha representat el percentatge de H_2O_2 descompost i els TONs respecte el temps per als tres experiments, es posa de manifest que ambdós compostos tenen una activitat catalítica del mateix ordre de magnitud.

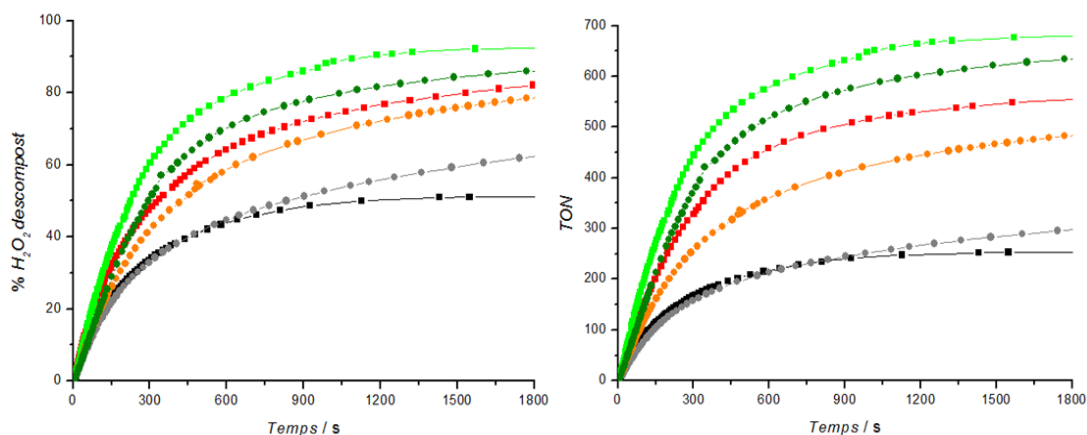


Figura 4-18. Representació del percentatge de H_2O_2 descompost (esquerra) i del nombre de cicles efectuats (TON) (dreta) en front del temps dels compostos **15** (3Me-bpy- ClO_4 = ■) per als tres experiments A, C i E i **18** (3Me-bpy- NO_3 = ●) per als experiments A, C i E.

Per finalitzar l'anàlisi dels compostos amb lligand $n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ es podria resumir que :

- S'ha vist que la posició del substituent R en l'anell aromàtic del carboxilat pont té influència en l'activitat catalítica del compost. En general, quan el grup metil està en posició *orto*, el compost és molt més actiu que si està en posició *meta* i aquest lleugerament millor que per la posició *para*.
- El lligand bidentat (NN) no sembla que sigui un factor determinant en l'activitat catalítica d'aquests compostos. Únicament els compostos amb lligand carboxilat $3\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ semblen tenir una major activitat quan el lligand bipyridina està present i la concentració de H_2O_2 és moderada o alta (experiments C i E).
- No s'observa una tendència general en l'efecte del contra-anió en l'activitat catalasa dels compostos estudiats. Per tant, no sembla ser un factor determinant sinó que pot estar més influït per d'altres factors. Els compostos amb bipyridina (**14** – **17** (2Me-bpy-X) i **15** – **18** (3Me-bpy-X)) presenten la mateixa activitat catalítica independentment de quin sigui el contra-anió. En canvi, pels compostos amb lligand fenantrolina (**12** i **13** (4Me-phen-X)) sí que s'observa que el compost amb anió nitrat (**13**) és lleugerament més actiu que el perclorat.

1·3) Efecte del substituent R del lligand carboxilat

Per tal d'analitzar l'efecte del lligand carboxilat en l'activitat catalasa, s'han agrupat els compostos fent coincidir el lligand bidentat (NN) i el contra-anió (X) i s'ha fet variar el grup $n\text{-RC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$.

Primerament s'estudiaran els compostos amb lligand NN = phen i X = ClO_4^- independentment de la posició que ocupi el substituent R en l'anell del carboxilat. A la Taula 4·19 s'han recopilat el nombre de cicles realitzats (TON) i el percentatge de H_2O_2 descompost dels compostos anteriorment esmentats durant els tres experiments (A, C i E) en el primer minut i al cap de 30 min de reacció.

Taula 4·19. Nombre de cicles catalítics efectuats (TON) i el percentatge de H_2O_2 descompost pels catalitzadors amb lligand NN = phen i X = ClO_4^- pels experiments A, C i E durant el primer minut i al cap de 30 min de reacció.

Experiment	A				C				E			
	1 min		30 min		1 min		30 min		1 min		30 min	
	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%
1 (2Br)	16	3	175	36	19	3	218	36	29	4	319	44
2 (3Br)	12	3	108	22	-	-	-	-	32	5	301	41
3 (4Br)	22	5	152	31	29	5	201	33	34	5	254	35
10 (2Me)	82	17	439	91	111	18	567	93	118	16	653	90
11 (3Me)	53	11	274	57	86	14	421	69	101	14	495	68
12 (4Me)	50	10	211	43	69	11	270	44	83	11	427	58

S'observa que els catalitzadors amb lligand carboxilat $n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ són molt més actius que els compostos amb lligand carboxilat $n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$. En el cas dels compostos **1** (2Br-phen- ClO_4) i **10** (2Me-phen- ClO_4), el segon arriba a doblar o a triplicar (segons l'experiment) l'activitat catalítica del primer. Tot i així, els tres compostos amb brom (**1**, **2** i **3**) presenten activitats del mateix ordre, sent lleugerament més actiu el compost **1** (2Br-phen- ClO_4). En canvi, el compost **10** (2Me-phen- ClO_4) és molt més actiu que els seus anàlegs amb lligand carboxilat $n\text{-Me}$ (**11** i **12**).

A la Figura 4·19 s'ha representat el percentatge de descomposició de H_2O_2 i els nombre de cicles realitzats (TONs) enfront el temps per als tres experiments realitzats (A, C i E).

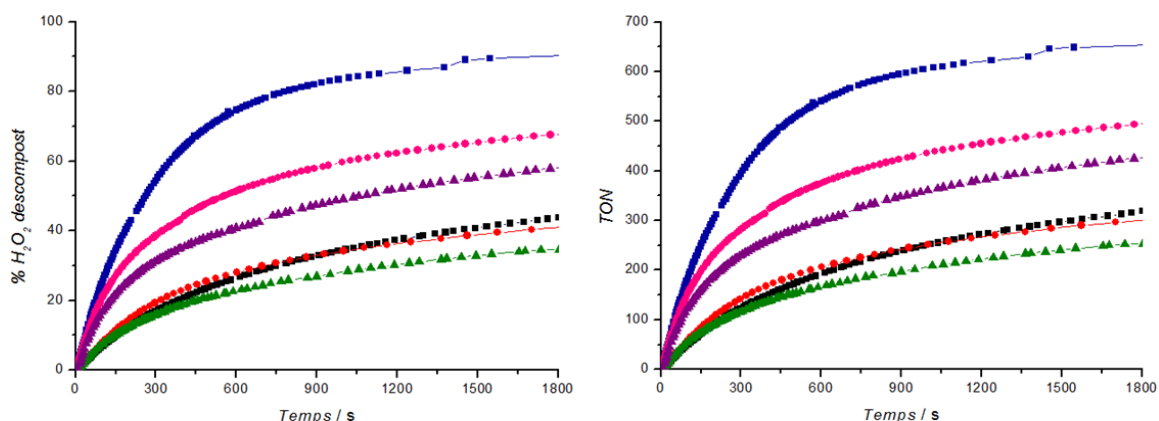


Figura 4-19. Representació del percentatge de H_2O_2 descompost (esquerra) i del nombre de cicles efectuats (TON) (dreta) en front del temps dels compostos **1** (2Br-phen- ClO_4), **2** (3Br-phen- ClO_4), **3** (4Br-phen- ClO_4), **10** (2Me-phen- ClO_4), **11** (3Me-phen- ClO_4) i **12** (4Me-phen- ClO_4) durant l'experiment E ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,05 \text{ M}$).

De la mateixa manera s'han comparat els compostos amb fórmula general $[\{\text{Mn}(\text{L})(\text{bpy})\}(\mu\text{-O})(\text{n-RC}_6\text{H}_4\text{COO})_2\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{ClO}_4)\}](\text{ClO}_4)$ sent $n = 2$ o 4 , $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ (**5**, **14**, **16**) o EtOH (**7**). Els compostos amb $n = 3$ no podran ser comparats ja que el compost **6** presenta una estructura mixta Mn(III)-Mn(IV) que no és anàloga a la resta de compostos.

A la Taula 4-20 es troben tabulats el nombre de cicles realitzats (TON) i el percentatge de H_2O_2 descompost per a cada un dels experiments.

Taula 4-20. Nombre de cicles catalítics efectuats (TON) i el percentatge de H_2O_2 descompost pels catalitzadors amb $\text{NN} = \text{bpy}$ i $\text{X} = \text{ClO}_4^-$ pels experiments A, C i E durant el primer minut i al cap de 30 min de reacció.

Experiment	A				C				E			
	1 min		30 min		1 min		30 min		1 min		30 min	
	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%
5 (2Br)	38	8	309	63	61	10	494	81	68	9	623	85
7 (4Br)	93	19	411	84	121	20	550	91	163	22	669	92
14 (2Me)	69	14	376	78	91	15	528	86	144	20	682	93
16 (4Me)	30	6	208	42	44	7	287	47	61	8	463	63

Els compostos **14** (2Me) i **7** (4Br) són els més actius del grup ja des del primer minut de reacció. Si s'observa la Figura 4·20 on s'ha representat el nombre de cicles realitzats (TON) i el percentatge de H_2O_2 descompost per cada un dels compostos, durant l'experiment E s'observa que els dos compostos presenten corbes superposables indicant un comportament anàleg.

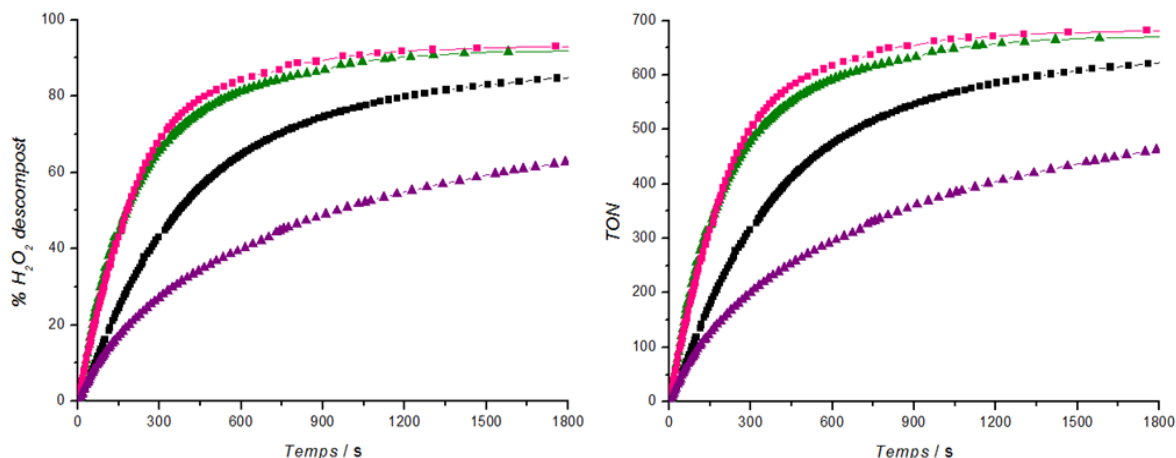


Figura 4·20. Representació del percentatge de H_2O_2 descompost (esquerra) i del nombre de cicles efectuats (TON) (dreta) en front del temps dels compostos **5** (2Br-bpy- ClO_4), **7** (4Br-bpy- ClO_4), **14** (2Me-bpy- ClO_4), i **16** (4Me-phen- ClO_4) durant l'experiment E ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,05 \text{ M}$).

El compost **5** (2Br) és lleugerament menys actiu però tot i així aconsegueix realitzar 623 cicles i descompondre el 80 % del H_2O_2 durant l'experiment C. El compost **16** (4Me) en canvi, és molt menys actiu que els seus anàlegs realitzant 463 cicles i descomponent el 63 % del H_2O_2 al final de l'experiment E.

Finalment s'han comparat els compostos amb $\text{NN} = \text{bpy}$ i $\text{X} = \text{NO}_3^-$. Únicament es podran comparar les posicions $n = 2$ i 3 ja que el compost amb 4Br-bpy- NO_3 no s'ha pogut aconseguir i el compost 4Me-bpy- NO_3 ja havia estat sintetitzat i estudiat anteriorment al grup¹.

A la Taula 4·21 es troben tabulats el nombre de cicles realitzats (TON) i el percentatge de H_2O_2 descompost per a cada un dels experiments.

Taula 4-21. Nombre de cicles catalítics efectuats (TON) i el percentatge de H_2O_2 descompost pels compostos amb $NN = bpy$ i $X = NO_3^-$ pels experiments A, C i E durant el primer minut i al cap de 30 min de reacció.

Experiment	A				C				E			
	1 min		30 min		1 min		30 min		1 min		30 min	
	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%	TON	%
8 (2Br)	21	4	206	42	34	5	374	61	44	6	686	92
9 (3Br)	25	5	206	42	39	6	334	55	47	6	510	70
17 (2Me)	45	9	385	79	91	15	554	91	105	14	674	92
18 (3Me)	46	10	298	62	69	11	482	79	80	11	635	86

Durant els experiments A i C, ja des del primer minut de reacció, els compostos amb lligand carboxilat $n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ presenten una major activitat catalítica que els compostos amb lligand $n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$. Cal remarcar que els 30 min de reacció de l'experiment A el compost **17** (2Me) obté un percentatge de descomposició de H_2O_2 pràcticament del doble que el compost **8** (2Br). Tot i així, a elevades concentracions de H_2O_2 (experiment E) els compostos amb $R = \text{Br}$ augmenten la seva activitat obtenint resultats similars als dels seus anàlegs amb $R = \text{Me}$. A la Figura 4-21, on s'ha representat el percentatge de H_2O_2 descompost i els TONs enfront del temps per a tots els compostos durant l'experiment E, s'observa com passats 15 min de reacció el compost **8** (2Br-bpy- NO_3) experimenta un canvi en la corba que provoca una major activitat del compost desproporcionar percentatges de H_2O_2 del mateix ordre que el compost **17**.

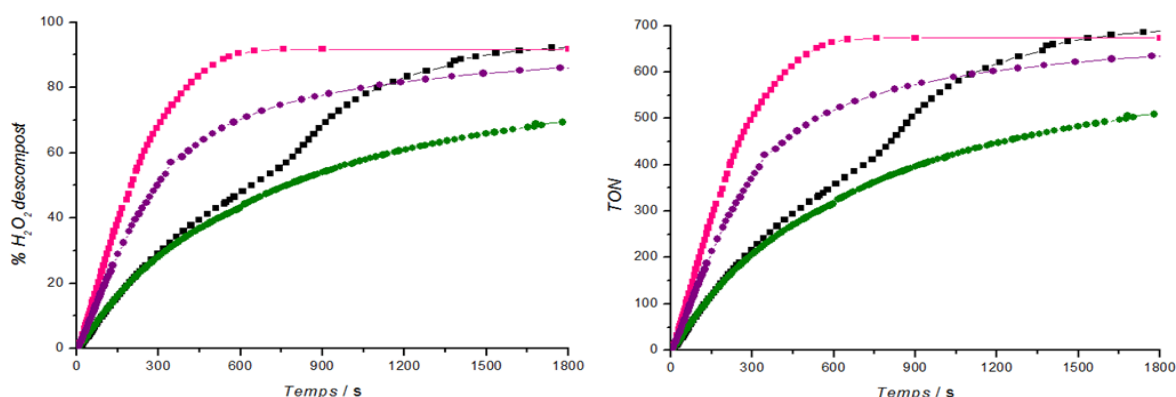


Figura 4-21. Representació del percentatge de H_2O_2 descompost (esquerra) i del nombre de cicles efectuats (TON) (dreta) enfront del temps pels compostos **8** (2Br-bpy- NO_3), **9** (3Br-bpy- NO_3), **17** (2Me-bpy- NO_3), i **18** (3Me-phen- NO_3) durant l'experiment E ($[H_2O_2]_0 = 1,05 \text{ M}$).

Com a tendència general es pot dir que els compostos amb lligand carboxilat $n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ són més actius que els compostos amb lligand carboxilat $n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ i que els compostos amb lligand pont *orto*-substituïts són més actius que els que estan substituïts en *meta* i aquests més que quan el substituent està en *para*.

En estudis realitzats anteriorment en el grup¹ per compostos on el substituent R del lligand carboxilat pont es trobava en posició *para* i l'anió era el nitrat, es va poder observar que durant el primer minut de reacció, on els catalitzadors encara no han patit canvis estructurals ni s'han pogut produir altres espècies capaces d'alterar l'activitat catalítica, existia una relació entre la capacitat donadora o acceptora d'electrons del substituent R i l'activitat catalítica dels compostos dinuclears de Mn(III). Quan major és el caràcter donador d'electrons del substituent R major és l'activitat catalítica del compost dinuclear. En canvi, a l'augmentar el caràcter acceptor d'electrons del substituent R menor és l'activitat catalítica.

El caràcter donador o acceptor d'electrons dels diferents substituents ve donat pel *paràmetre de Hammett* (σ). Aquest paràmetre quantifica els efectes electrònics totals dels substituents (efectes de ressonància i inductius) i relaciona l'acidesa dels àcids carboxílics derivats de l'àcid benzoic, *meta* i *para*-substituïts, amb el caràcter donador ($\sigma < 0$) o acceptor ($\sigma > 0$) d'electrons dels substituents.

$$\sigma = pK_a(\text{à. benzoic}) - pK_a(\text{à. benzoic substituït}) \text{ on } pK_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 4,20$$

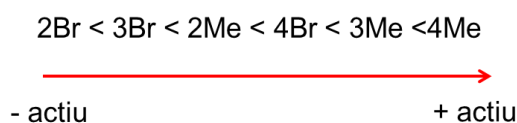
Aquest paràmetre (σ) només té en compte efectes electrònics, no estèrics, i per tant els compostos *orto*-substituïts no es troben tabulats. Tot i així, per tots els compostos analitzats (sigui quina sigui la posició del substituent) s'ha calculat el paràmetre σ a partir de la diferència de pK_a , com s'indica en l'equació anterior.

A la Taula 4.22 es mostren els valors de pK_a i del *paràmetre de Hammett* (σ) de diferents derivats de l'àcid benzoic. Tots els àcids bromobenzoics tenen valors de $\sigma > 0$, per tant, el grup Br és acceptor d'electrons. En canvi els àcids toluics presenten valors de $\sigma < 0$ (excepte el 2-Me) i per tant, el grup Me és donador d'electrons.

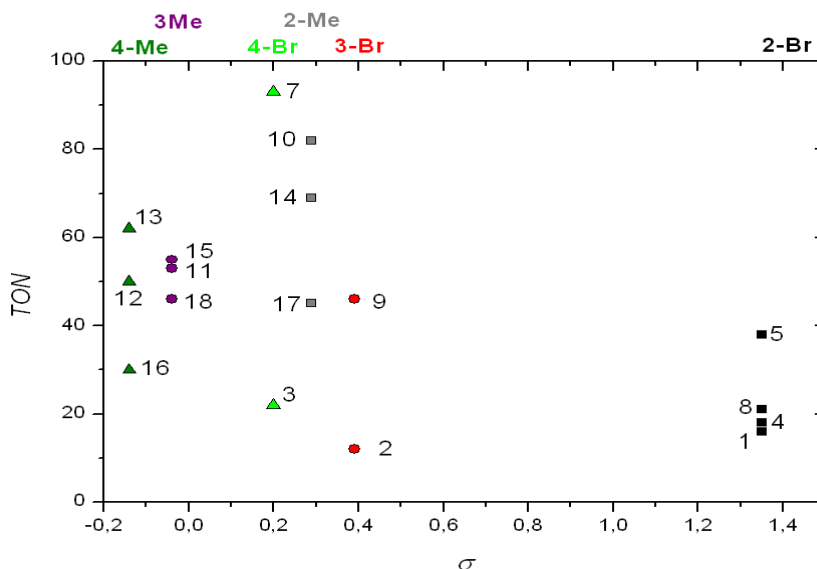
Taula 4-22. Valors de pK_a i paràmetre de Hammett (σ) per als diferents $n\text{-RC}_6\text{H}_4\text{COOH}$.

n-R	pK_a	σ	n-R	pK_a	σ
2Br	2,85	+1,35	2Me	3,91	+0,29
3Br	3,81	+0,39	3Me	4,24	-0,04
4Br	4,00	+0,20	4Me	4,34	-0,14

Tenint en compte els valors del paràmetre de Hammett (σ) la gradació que caldria esperar en l'activitat catalítica dels compostos és:



Per veure es si pels compostos estudiats en aquest treball també existeix una relació entre activitat catalítica i el paràmetre σ , a la Figura 4-22 s'ha representat el nombre de cicles realitzats (TON) durant el primer minut de reacció de l'experiment E en front del paràmetre de Hammett.

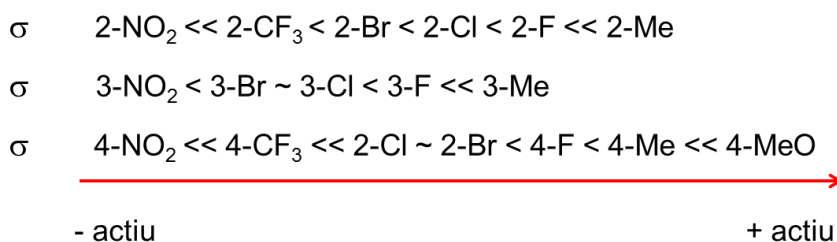
**Figura 4-22.** Representació del nombre de cicles realitzats (TON) pels compostos dinuclears de Mn(III) en front del paràmetre de Hammett.

S'observa que malgrat que els compostos tinguin el mateix n-R en el lligand carboxilat la seva activitat catalítica, en el primer minut de reacció, pot ser molt diferent. A mode d'exemple es pot veure com el compostos **7** arriba a efectuar de l'ordre de 90 cicles mentre que el seu homòleg, el compost **3**, tan sols n'efectua 20. Per tant, no s'observa

cap tendència clara ja que, com s'ha vist anteriorment, no només el lligand carboxilat juga un paper en l'activitat catalítica sinó que també el lligand bidentat (NN) i el contra-anió (X) tenen certa influència.

Per tal de fer un estudi més exhaustiu de l'efecte dels diferents derivats de l'àcid benzoic ($n\text{-RC}_6\text{H}_4\text{COOH}$) en l'activitat catalítica, a la Taula 4.23 s'ha recopilat el nombre de cicles realitzats (*TON*) durant el primer minut de reacció de l'experiment E ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,05 \text{ M}$) i el *paràmetre de Hammett* (σ) dels compostos estudiats i d'altres compostos de Mn(III) estudiats anteriorment en el grup.

Segons els valors del paràmetre de Hammett (σ) de a la Taula 4.23, la gradació esperada en l'activitat catalítica segons els diferents $n\text{-R}$ dels compostos seria:



Tenint en compte que per alguns substituents $n\text{-R}$ hi ha diferents compostos que presenten diferent activitat, per tal de veure si hi ha una certa relació entre l'activitat dels compostos i els valor del paràmetre de Hammett (σ) s'ha fet la mitjana dels valors de *TONs* dels diferents compostos de Mn(III) amb el mateix $n\text{-R}$. S'ha de tenir en compte que per alguns dels carboxilats ($n\text{-R}$) només hi ha un compost mentre que en d'altres n'hi ha fins a quatre i amb resultats molt diversos (com s'ha pogut veure en la comparació anterior amb els $\text{R} = \text{Br}$ o Me). Tot i les limitacions de la comparació, a la Figura 4.23 s'ha representat la mitjana dels valors de *TONs* juntament amb la barra de l'error estàndard enfront de σ .

Taula 4-23. Paràmetres de Hammett (σ) i nombre de cicles realitzats (TONs) per diferents derivats de l'àcid benzoic utilitzats a la síntesi de compostos dinuclears de Mn(III).

	n-R	L	X	L	σ	TON	Ref
A	2-NO ₂	bpy	NO ₃	H ₂ O	2,04	26	^{2,3}
B	2-CF ₃	bpy	NO ₃	H ₂ O	1,47	36	³
1	2-Br	phen	ClO ₄	H ₂ O	1,35	16	
4	2-Br	phen	NO ₃	H ₂ O/NO ₃	1,35	18	
5	2-Br	bpy	ClO ₄	H ₂ O/ClO ₄	1,35	38	
8	2-Br	bpy	NO ₃	H ₂ O/NO ₃	1,35	21	
C	2-Cl	phen	ClO ₄	H ₂ O	1,26	128	⁴
D	2-Cl	phen	ClO ₄	H ₂ O	1,26	101	⁴
E	2-Cl	bpy	NO ₃	H ₂ O/NO ₃	1,26	155	⁴
F	2-Cl	phen	NO ₃	NO ₃	1,26	106	⁴
G	2-F	bpy	NO ₃	H ₂ O	0,93	58	³
H	4-NO ₂	bpy	NO ₃	H ₂ O	0,8	23	²
I	3-NO ₂	bpy	NO ₃	H ₂ O	0,73	32	²
J	4-CF ₃	bpy	NO ₃	H ₂ O	0,54	33	¹
2	3-Br	phen	ClO ₄	H ₂ O	0,39	12	
9	3-Br	bpy	NO ₃	H ₂ O	0,39	46	
K	3-Cl	bpy	NO ₃	H ₂ O	0,37	144	⁴
L	3-Cl	bpy	ClO ₄	H ₂ O	0,37	168	⁴
M	3-Cl	phen	ClO ₄	H ₂ O	0,37	77	⁴
N	3-F	bpy	NO ₃	H ₂ O	0,34	45	³
10	2-Me	phen	ClO ₄	--	0,29	82	
14	2-Me	bpy	ClO ₄	H ₂ O/ClO ₄	0,29	69	
17	2-Me	bpy	NO ₃	H ₂ O/NO ₃	0,29	45	
O	4-Cl	bpy	ClO ₄	H ₂ O	0,21	153	⁴
P	4-Cl	bpy	NO ₃	H ₂ O	0,21	179	⁴
3	4-Br	phen	ClO ₄	EtOH	0,2	22	
7	4-Br	bpy	ClO ₄	EtOH/ClO ₄	0,2	93	
Q	4-F	bpy	NO ₃	H ₂ O	0,06	49	¹
11	3-Me	phen	ClO ₄	--	-0,04	53	
15	3-Me	bpy	ClO ₄	H ₂ O/ClO ₄	-0,04	55	
18	3-Me	bpy	NO ₃	H ₂ O/NO ₃	-0,04	46	
R	4-Me	bpy	NO ₃	H ₂ O	-0,14	116	¹
12	4-Me	phen	ClO ₄	H ₂ O	-0,14	50	
13	4-Me	phen	NO ₃	--	-0,14	62	
16	4-Me	bpy	ClO ₄	H ₂ O/ClO ₄	-0,14	30	
S	4-CH ₃ O	bpy	NO ₃	H ₂ O	-0,3	135	¹

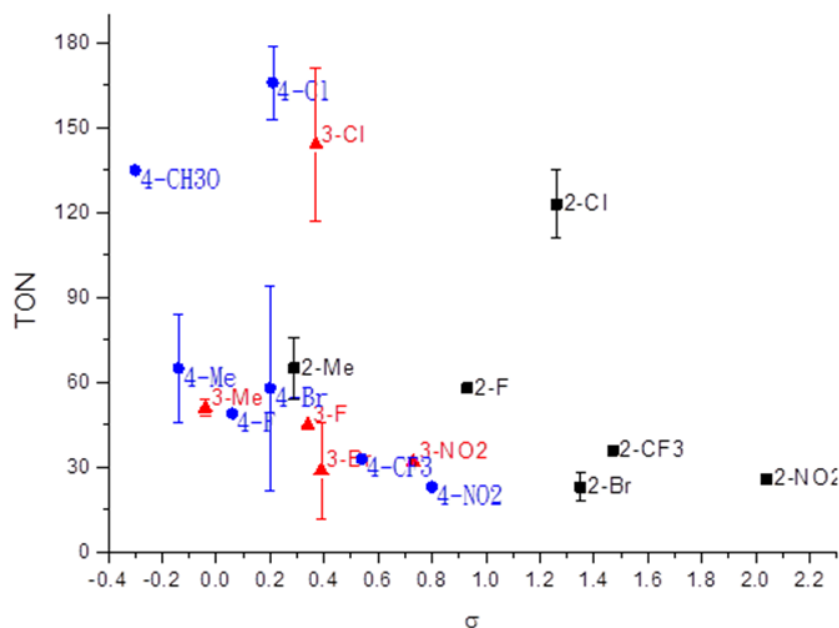


Figura 4-23. Representació del nombre de cicles realitzats (TON) respecte el paràmetre de Hammett (σ) pels compostos dinuclears de Mn(III) *orto*-substituïts, *meta*-substituïts i *para*-substituïts recopilats a la taula. La barra sobre els símbols indica l'error estàndard.

Si s'observa la Figura 4-23 es pot veure una certa tendència, més o menys, lineal en comparar els compostos segons la posició del substituent R. En el cas dels compostos *para*-substituïts, aquesta tendència és lleugerament més accentuada (major pendent) que pels compostos *orto*- i *meta*-substituïts. Tot i així els compostos amb R = Cl, independentment de la posició que ocupin a l'anell aromàtic del lligand carboxilat pont, presenten un comportament anòmal.

Els compostos amb R = Br i Cl són acceptors d'electrons intermedis amb valors de paràmetre de Hammett (σ) pràcticament idèntics, i per tant, s'hauria d'esperar una activitat catalítica, durant el primer minut de reacció, semblant per ambdós compostos. Ara bé, els compostos amb substituent R = Cl presenten un major nombre de cicles realitzats (TONs) situant-se com els catalitzadors més actius estudiats fins ara en el grup. En canvi, els compostos amb R = Br són, en general, lleugerament menys actius del que caldria esperar. Tot i així, en el cas dels compostos amb n-R = 4-Br, que presenten un interval força ampli en el nombre de cicles realitzats durant el primer minut de reacció, és fa evident que a part dels efectes electrònics també hi ha altres factors que poden influir en l'activitat catalasa dels compostos.

Segons el valor de σ els compostos amb R = Me haurien de ser força més actius que els compostos amb R = F, sobretot en el cas dels compostos *orto*- i *meta*-substituïts. Malgrat

que els compostos amb $R = \text{Me}$ són més actius que els $R = \text{F}$, aquesta diferència no és tant gran com caldria esperar. Aquest fet podria ser degut a una menor activitat dels compostos amb $R = \text{Me}$ o que el fluor pugui formar ponts d'hidrogen assistint la reacció d'alguna manera que pugui fer augmentar la seva activitat catalítica.

Per altra banda, els nous compostos sintetitzats on el grup R del lligand carboxilat està situat en posició *para*-, segueixen la tendència observada anteriorment en el grup¹, és a dir, quan més negatiu és el valor de σ més activitat mostra el catalitzador.

1.4) Estudi de les espècies en solució: conductivitat i pH

Malgrat que el paràmetre de Hammet ha estat un factor interessant a tenir en compte a l'hora de sintetitzar catalitzadors més eficients, no ha resultat ser un paràmetre determinant ja que s'ha vist que tant el lligand bidentat (NN) com el contra-anió (X) tenen una certa influència en l'activitat catalasa dels compostos. Així doncs, en aquest apartat s'estudiarà el comportament dels compostos dinuclears de Mn(III) un cop en solució (CH_3CN).

A partir de les estructures cristal·lines en estat sòlid, s'ha observat que els compostos que tenen l'anió perclorat coordinat presenten distàncies d'enllaç Mn-OCIO_3 majors que per l'anió nitrat (Mn-ONO_2). Per tant, sembla lògic pensar que un cop en solució, l'anió perclorat tindrà una major tendència a descoordinar-se de l'ió metàl·lic, que l'anió nitrat, deixant una posició vacant per on pot atacar el H_2O_2 .

Per tal d'estudiar com afecta en l'activitat catalasa dels compostos el fet que aquestes posicions làbils estiguin ocupades per diferents contra-anions i/o molècules de dissolvent s'han fet mesures de conductivitat i *pH* de les solucions de Mn(III) en CH_3CN abans i un cop s'ha addicionat el H_2O_2 .

Mitjançant les mesures de conductivitat s'ha observat que els compostos que en estat sòlid tenen l'anió perclorat o una molècules de dissolvent (H_2O o EtOH) ocupant la posició làbil (L) presenten valors de conductivitat d'entre $198 - 300 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ indicant una relació iònica 2:1 ($\Lambda_M = 220 - 300 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$). En canvi, els compostos amb l'anió nitrat coordinat (**4** (2Br-phen- NO_3), **8** (2Br-bpy- NO_3), **17** (2Me-bpy- NO_3) i **18** (3Me-bpy- NO_3)) presenten valors de conductivitat entre $92 - 176 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ indicant una relació iònica 1:1 ($\Lambda_M = 120 - 160 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$). Així doncs, es pot afirmar que un cop en solució l'anió perclorat es descoordina de l'ió metàl·lic i les posicions làbils són ocupades per molècules

de dissolvent mentre que l'anió nitrat segueix coordinat i, per tant, únicament una d'aquestes posicions làbils està ocupada per una molècula de dissolvent.

Just després d'afegir el H_2O_2 totes les solucions, independentment de qui estigui ocupant la posició làbil (L), presenten valors de conductivitat anàlegs entre $200 - 300 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. En conseqüència, es demostra que tots els compostos dinuclears de Mn(III) amb lligand carboxilat $n\text{-Br}$ o $n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$, un cop s'addiciona el H_2O_2 , es troben amb una relació iònica de 2:1.

Per tal de veure si el pH té algun efecte en l'activitat catalítica del compost s'ha seguit el mateix procediment que per les mesures de conductivitat molar. Degut a que els compostos dinuclears es dissolen amb CH_3CN d'alta puresa (99,9 %), i per tant la concentració d'aigua és pràcticament negligible, els valors inicials de pH no tenen massa sentit. Tot i així, a nivell comparatiu ens permet observar una certa diferència ja que els compostos que presenten l'anió nitrat coordinat donen valors més alts ($\text{pH}_0 = 2 - 3$) que la resta ($\text{pH} < 2$). Just en el moment en que s'afegeix H_2O_2 (relació 9:1 $\text{CH}_3\text{CN-H}_2\text{O}$) el pH de totes les solucions augmenta considerablement arribant a valors entre 4,6 – 6,13, independentment de quin fos el seu pH inicial. Després es manté pràcticament constant al llarg de tota la reacció amb el H_2O_2 . Aquest fet fa pensar que algun dels lligands del complex participa en l'intercanvi de protons que té lloc al llarg del cicle catalític.

A la Figura 4-24 s'ha representat el nombre de cicles catalítics realitzats (TON) en el primer minut de reacció enfront del pH per tots els compostos estudiats.

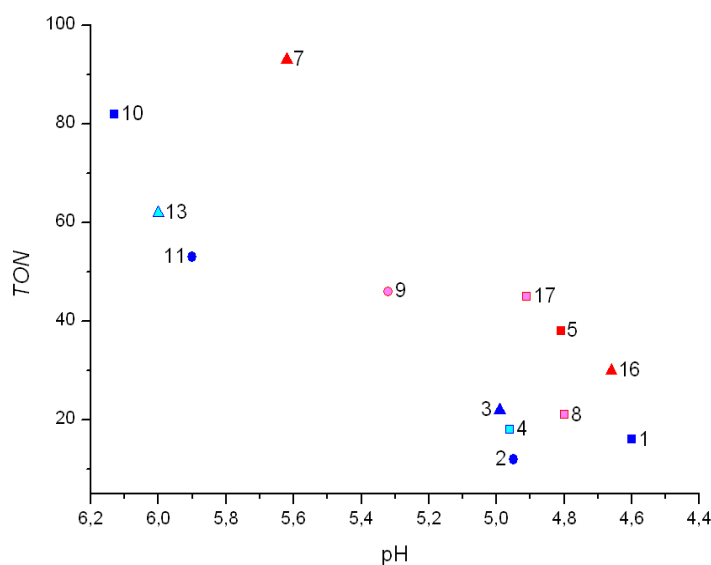


Figura 4-24. Representació del nombre de cicles realitzats (TON) en front del pH dels compostos dinuclears de Mn(III) amb lligand carboxilat $n\text{-Br}$ o $n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$. Les formes indiquen ■ orto-substituïts, ● meta-substituïts i ▲ para-substituïts i els colors fan referència als lligands bidentats i al contra-anió: bpy-ClO_4 , bpy-NO_3 , phen-ClO_4 i phen-NO_3 .

A partir de la Figura 4-24 s'observa que els compostos que presenten solucions menys àcides ($pH > 5,4$) són força més actius que els compostos on la solució té un $pH < 5$.

Per tant, l'estudi i la determinació del pH de les solucions de compostos dinuclears de Mn(III) ha resultat ser un factor important a tenir en compte per a una major eficiència dels catalitzadors. A més, a diferència del paràmetre de Hammett (σ), el pH sí que sembla tenir en compte els diferents factors que poden afectar a la reactivitat, ja siguin estructurals, electrònics, estèrics...

1·5) Cicle catalític

Quan es fa reaccionar el compost dinuclear de Mn(III) amb el H_2O_2 la solució inicialment marró es decolora i immediatament s'observa la formació d'oxigen, iniciant-se el cicle catalític (Figura 4-25). Després, al llarg de tota la reacció la solució es manté incolora. Aquest fet ens fa pensar que l'etapa lenta de la reacció és el pas de la forma reduïda (Mn^{II}_2) a l'oxidada (Mn^{III}_2), o sigui l'etapa en la que es trenca l'enllaç σ del grup peroxo.

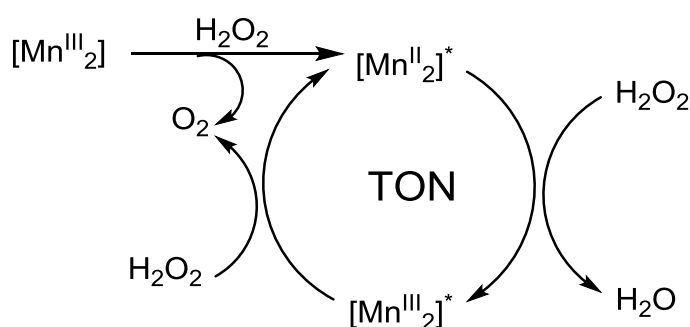


Figura 4-25. Esquema del cicle catalític entre els compostos dinuclears de Mn(III) i el H_2O_2 .

Com s'acaba de comentar, en iniciar-se la reacció hi ha dues posicions per on es pot coordinar el H_2O_2 , no obstant, mitjançant estudis teòrics que està realitzant el Dr. J. Ribas del grup d'Estructura de Materials Moleculars (Departament de Química Física, UB) indiquen que el H_2O_2 només es coordina a una d'aquestes posicions. Aquests estudis s'estan realitzant amb les dades estructurals del compost **1** (2-Br-phen-ClO₄)

Per comparació amb el que succeeix en l'enzim natural es pot pensar que el H_2O_2 un cop coordinat a un dels ions Mn(III), es redueixi alliberant O_2 i protons del H_2O_2 que poden afavorir la conversió del pont $\mu-O$ a $\mu-OH_2$. Els càlculs teòrics apunten a que efectivament

el pont oxo es protona formant aigua. Ara be, a diferència del que passa en el centre actiu, la forma més estable pel complex en la forma reduïda ($\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Mn}^{\text{II}}$) és que la molècula d'aigua quedi coordinada a un sol ió $\text{Mn}(\text{II})$ i l'altre presenti un nombre de coordinació 5. Per tant, es pot esperar que a la següent etapa el H_2O_2 es coordini al $\text{Mn}(\text{II})$ pentacoordinat.

Com ja s'ha comentat anteriorment, el fet que la solució es vegi incolora al llarg de la reacció fa pensar que l'etapa lenta del cicle catalític és el pas de $\text{Mn}(\text{II})$ a $\text{Mn}(\text{III})$. Durant aquesta etapa, el ió $\text{Mn}(\text{II})$ és més ric en densitat electrònica i, per tant, podrà cedir més fàcilment els electrons a la molècula de H_2O_2 provocant el trencament de l'enllaç O-O per formar H_2O i oxidant-se a $\text{Mn}(\text{III})$. Per tant, lligands que aportin densitat electrònica, poden afavorir la reacció (grups R donadors d'electrons, compostos amb solucions de major pH). A la Figura 4-26 es presenta un possible mecanisme de reacció, en base als resultats preliminars dels càlculs.

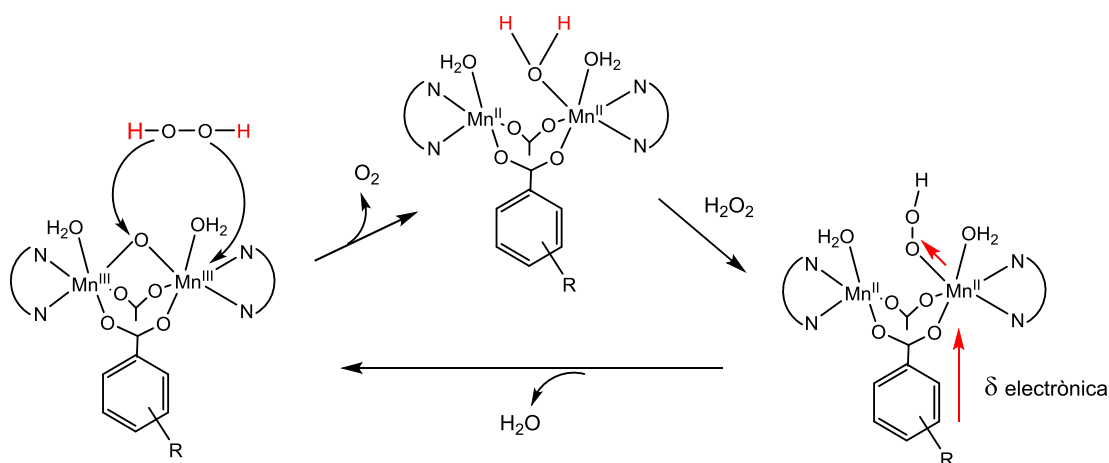


Figura 4-26. Possible mecanisme de reacció i flux de la densitat electrònica per facilitar el trencament de l'enllaç O-O.

1.6) Estabilitat dels catalitzadors

Finalment, s'ha volgut determinar l'estabilitat i la robustesa dels catalitzadors un cop s'han fet reaccionar amb el H_2O_2 . Per això, un cop finalitzada la reacció i en el mateix erlenmeyer de reacció, s'afegeix el mateix volum inicial de H_2O_2 i es torna a seguir la reacció. El procediment es repeteix fins haver realitzat tres addicions successives de H_2O_2 .

Aquest estudi s'ha realitzat pels compostos **4** (2Br-phen-NO₃), **8** (2Br-bpy-NO₃), **14** (2Me-bpy-ClO₄), **15** (3Me-bpy-ClO₄), **17** (2Me-bpy-NO₃) i **18** (3Me-bpy-NO₃) i s'han utilitzant concentracions de H₂O₂ de 0,73 M i 1,05 M (experiment A i E, respectivament).

Durant l'**experiment A** ([H₂O₂]₀ = 0,73 M) tots els compostos estudiats presenten tendències similars. A mode d'exemple, a la Figura 4·27 s'ha representat el volum de O₂ alliberat enfront del temps per al compost **15** (3Me-bpy-ClO₄) per les tres addicions successives de H₂O₂.

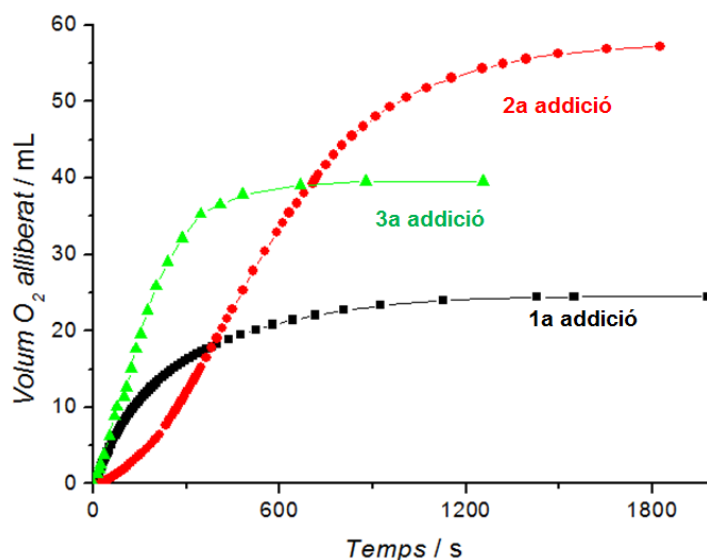


Figura 4·27. Representació del volum O₂ alliberat respecte el temps pel compost **15** (3Me-bpy-ClO₄) on s'observen les successives addicions de l'experiment A ([H₂O₂]₀ = 0,73 M).

A partir de la Figura 4·27 s'observa que la segona i tercera addició presenten una forma de la corba i activitats diferents a la primera addició. En el cas de la segona addició inicialment és molt més lenta que la primera mentre que la tercera presenta una activitat semblant o lleugerament superior. Per tant, els catalitzadors a baixes concentracions de H₂O₂ són reciclables però poc robustos. Aquestes diferències en l'activitat catalasa possiblement són degudes a canvis estructurals o a la formació de noves espècies catalítiques o a l'augment de concentració de H₂O₂ ja que el percentatge de descomposició està al voltant del 51 % en la primera addició.

Respecte l'**experiment E** ([H₂O₂]₀ = 1,05 M) no tots els compostos es comporten igual. Sembla que el substituent R del lligand carboxilat podria influir en certa manera.

A mode d'exemple pels compostos amb lligand bromobenzoat ($n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$), a la Figura 4·28 s'ha representat el volum de O_2 alliberat enfront del temps per al compost **8** (2Br-bpy-NO_3) per les tres addicions successives de H_2O_2 .

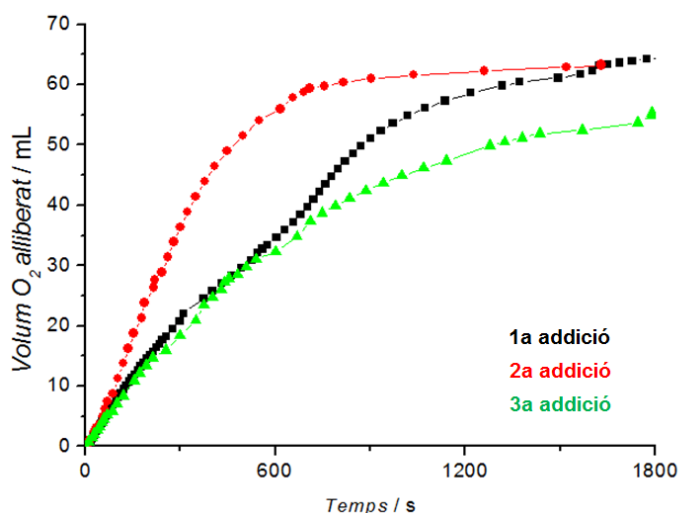


Figura 4·28. Representació del volum O_2 alliberat respecte el temps del compost **8** (2Br-bpy-NO_3) on s'observen les successives addicions de l'experiment E ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,05 \text{ M}$).

Per aquests compostos la segona addició de H_2O_2 sempre és la més eficient. Durant els primers minuts de reacció la tercera addició presenta una activitat semblant a la primera addició i després perd efectivitat respecte aquesta. Tot i així, a diferència del que passava en l'experiment anterior, les tres addicions acaben donant resultats similars després de 30 min de reacció.

Dins dels compostos amb lligand metilobenzoat ($n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$), s'observen dues tendències diferents segons quin sigui el contra-anió. A la Figura 4·29 s'ha representat el volum de O_2 alliberat respecte el temps per al compost **15** (3Me-bpy-ClO_4) i **17** (2Me-bpy-NO_3) per les tres addicions successives de H_2O_2 .

Els compostos amb l'anió nitrat són més robustos ja que les corbes de les diferents addicions són pràcticament superposables. En canvi els compostos amb anió perclorat presenten una major activitat per cada nova addició de H_2O_2 . La tercera addició sempre és força més activa que les dues anteriors. Aquest fet també podria ser deguda a que no tot el H_2O_2 es descompon i per tant en el medi de reacció hi ha una concentració més elevada de H_2O_2 del que caldria esperar.

Tot i així, sembla que en els compostos amb lligand $n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{COO}$ el contra-anió nitrat podria no ser innocent ja que la seva presència en el medi de reacció podria ajudar a la estabilitat del catalitzador.

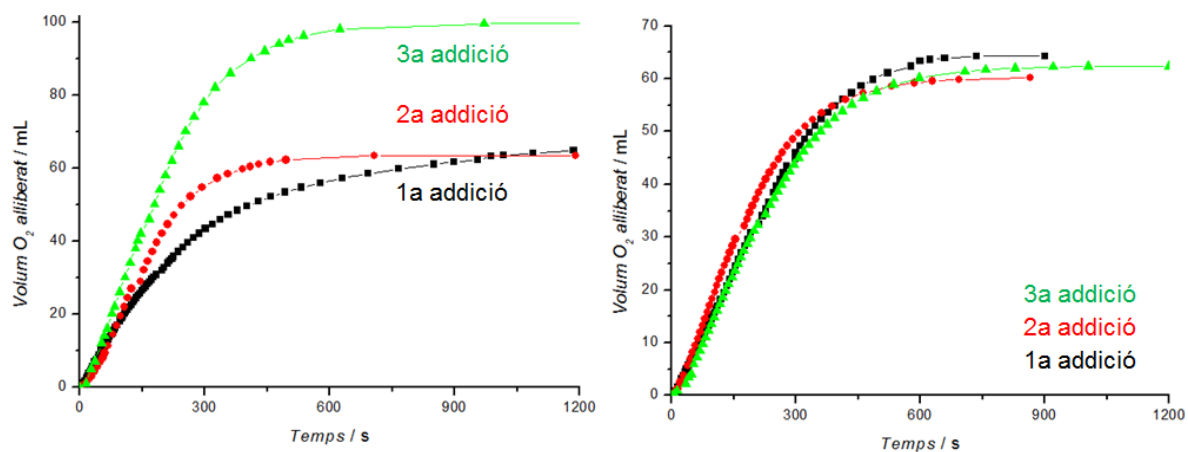


Figura 4-29. Representació del volum O₂ alliberat respecte el temps dels compostos **15** (3Me-bpy-ClO₄) i **17** (2Me-bpy-NO₃) on s'observen les successives addicions de l'experiment E ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,05 \text{ M}$).

Bibliografia

- (1) Corbella, M.; Fernandez, G.; Gonzalez, P.; Maestro, M.; Font-Bardia, M.; Stoeckli-Evans, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2 (13), 2203–2212.
- (2) Carreras, D. Màster en Química Experimental, Universitat de Barcelona, 2007.
- (3) González, P. Màster en Química Experimental, Universitat de Barcelona, 2006.
- (4) Gómez, V.; Corbella, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2 (19), 3147–3155.

CAPÍTOL 5- Procediment experimental

1) Productes de partida

1.1) NBu_4MnO_4 ¹

Es dissolen 6,9 mmols (2,23 g) de NBu_4Br i 6,9 mmols (1,09 g) de KMnO_4 en la mínima quantitat d'aigua possible i es mesclen amb agitació constant. Ràpidament es forma un precipitat de color violeta que es filtra i es renta amb èter fred. S'asseca al buit durant unes hores. És molt important que el producte estigui ben sec ja que la presència d'aigua dóna lloc a la formació de MnO_2 . El producte obtingut es guarda ben tapat i al congelador per assegurar el seu bon estat. $\eta = 89 \%$.

1.2) Carboxilats de Mn(II): $\text{Mn}(\text{n-RC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot \text{n H}_2\text{O}$

A una suspensió de 22 mmols (2,5 g) de MnCO_3 en 500 mL d'aigua se li afegeix una suspensió aquosa de 5,0 g de l'àcid corresponent (24,9 mmols de $\text{n-BrC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ i 36,7 mmols de $\text{n-MeC}_6\text{H}_4\text{COOH}$). La mescla resultant, amb un volum aproximat de 1 L, s'escalfa durant 24 h a 60 °C amb agitació constant. Seguidament, la solució es filtra en calent per eliminar impureses (MnO_2 i d'altres reactius que no hagin reaccionat completament) i es concentra fins a ~ 200 mL. La solució es deixa refredar a temperatura ambient i, poc a poc, es va formant un precipitat de color blanc-rosat corresponent al carboxilat de manganès. Es filtra, es renta amb èter i s'asseca al buit. Les solucions es deixen evaporar lentament per tal d'obtenir producte cristal·lí. En el cas dels àcids 4- $\text{RC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ el volum de la solució és de ~ 2 L ja que són més insolubles.

$[\text{Mn}_3(\text{2-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (C-2Br)

$\text{Mn}_3\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{O}_{14}\text{Br}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ P_m 1418,92 g mol⁻¹ $\eta = 62 \%$

Calc. (%) C 35,55 H 2,13 Br 33,79

Exp. (%) C 35,4 H 2,1 Br 33,6

Bandes IR (pastilla KBr, cm⁻¹): 3400 (m), 1600 (s), 1590 (s), 1570 (s), 1528 (s), 1475 (m), 1431 (m), 1398 (vs), 1022 (m), 749(s), 693 (m), 642 (m), 448 (m).

$\text{Mn}(\text{3-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2$ (C-3Br)

$\text{MnC}_{14}\text{H}_8\text{O}_4 \text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ P_m 490,99 g mol⁻¹ $\eta = 70 \%$

Calc. (%) C 34,25 H 2,46 Br 32,55

Exp. (%) C 34,5 H 2,4 Br 31,90*

* combustió incompleta

Bandes IR (pastilla KBr, cm⁻¹): 1580 (s), 1539 (s), 1425 (s), 1383 (vs), 759 (s), 715 (m), 670 (m).

Mn(4-BrC₆H₄COO)₂ (C-4Br)

MnC₁₄H₈O₄ Br₂ · 2 H₂O P_m 490,99 g mol⁻¹ η = 58 %

Calc. (%) C 34,25 H 2,46 Br 32,55

Exp. (%) C 34,5 H 2,4 Br 32,0*

* combustió incompleta

Bandes IR (pastilla KBr, cm⁻¹): 3416 (s), 1584 (vs), 1530 (vs), 1484 (m), 1410 (s), 1304 (m), 1277 (m), 1141 (w), 1072 (m), 1013 (m), 840 (m), 774 (s), 687 (m), 626 (m), 544 (m), 485 (m).

[Mn₂(2-CH₃C₆H₄COO)₄(μ-H₂O)]_n (C-2Me)

Mn₂C₃₂H₃₀O₉ P_m 668,45 g mol⁻¹ η = 60 %

Calc. (%) C 57,50 H 4,52

Exp. (%) C 57,5 H 4,4

Bandes IR (pastilla KBr, cm⁻¹): 3423 (w), 1607 (s), 1582 (s), 1559 (vs), 1526 (vs), 1489 (m), 1434 (m), 1102 (m), 739 (v), 662 (m), 438 (m).

[Mn(3-CH₃C₆H₄COO)₂(H₂O)₂]_n (C-3Me)

MnC₁₆H₁₈O₆ P_m 361,25 g mol⁻¹ η = 64 %

Calc. (%) C 53,20 H 5,02

Exp. (%) C 53,4 H 4,9

Bandes IR (pastilla KBr, cm⁻¹): 3400 (m), 1597 (m), 1545 (s), 1484 (w), 1432 (m), 1395 (m), 753 (s), 675 (m).

[Mn(4-MeC₆H₄COO)₃(H₂O)₃]_n · H₂O (C-4Me)

MnC₂₄H₂₇O₉ · H₂O P_m 532,42 g mol⁻¹ η = 87 %

Calc. (%) C 54,14 H 5,49

Exp. (%) C 53,7 H 5,5

Bandes IR (pastilla KBr, cm⁻¹): 3203 (s), 1662 (m), 1611 (s), 1588 (s), 1533 (vs), 1508 (s), 1410 (vs), 1173 (w), 867 (m), 766 (m), 632 (m).

2) Compostos hexanuclears de valència mixta Mn(II)-Mn(III) amb fórmula general [Mn₆(μ₄-O)₂(μ-n-RC₆H₄COO)₁₀(L)₄]

Es dissolen ~ 0,50 g (1,5 mmols) de carboxilat de manganès(II) (Mn(n-RC₆H₄COO)₂ · n H₂O) (n = 2, 3 o 4 i R = Br o Me) en la mínima quantitat d'acetonitril i es deixen agitant a temperatura ambient. Al cap d'uns minuts la solució passa d'incolora a un color rosa-vermellós pàl·lid. Després es filtra, ja sigui per treure possibles impureses o per obtenir el

precipitat format, i es deixa cristal·litzar per evaporació lenta. Al cap d'uns dies s'obté producte pols de color vermell teula o cristalls cúbics del mateix color.

Si a les solucions de carboxilat de Mn(II) en CH₃CN se'ls hi addiciona una gota de peròxid d'hidrogen (H₂O₂) la solució, inicialment incolora, passa instantàniament a un color vermell intens. En alguns casos, al cap de pocs segons en agitació, es forma precipitat en forma de pols vermell teula. En el cas dels bromobenzoats de manganès(II) (Mn(n-BrC₆H₄COO)₂·n H₂O), que l'oxidació és molt més lenta, s'ha utilitzat aquest segon mètode. Tot i així, pels dos mètodes de síntesi s'obté el mateix producte.

El carboxilat Mn(4-RC₆H₄COO)₂ amb CH₃CN crea una suspensió, ja que és poc soluble i no arriba a disoldre's totalment. Tot i així a l'afegir unes gotes de H₂O₂ tan el sòlid com la solució canvien ràpidament de color. Malauradament, no s'ha fet l'anàlisi elemental d'aquest producte.

Únicament s'ha obtingut cristalls aptes per difracció de Raig X pels compostos **H-2Br** i **H-2Me**. Per altra banda el compost **H-3Me** dona producte microcristal·lí. La resta de compostos donen productes en forma de pols lleugerament microcristal·lina.

[Mn₆(μ₄-O)₂(μ-2-BrC₆H₄COO)₁₀(CH₃CN)₄]·3 CH₃CN (H-2Br)

Mn₆C₇₈H₅₂N₄O₂₂Br₁₀·3 CH₃CN P_m 2649,09 g mol⁻¹ η = 84 %

Calc. (%) C 38,08 H 2,32 N 3,70 Br 30,16

Exp. (%) C 38,0 H 2,3 N 3,6 Br 30,1

Bandes IR (pastilla KBr, cm⁻¹): 3417 (m), 2350 (w), 1600 (s), 1557 (vs), 1470 (m), 1431 (m), 1398 (vs), 1160 (w), 1026 (m), 747 (s), 700 (m), 644 (m), 608 (m), 492 (w).

[Mn₆(μ₄-O)₂(μ-3-BrC₆H₄COO)₁₀(CH₃CN)₄] (H-3Br)

Mn₆C₇₈H₅₂N₄O₂₂Br₁₀ P_m 2525,93 g mol⁻¹ η = 78 %

Calc. (%) C 37,07 H 2,07 N 2,21 Br 31,63

Exp. (%) C 37,0 H 2,1 N 2,2 Br 31,6

Bandes IR (pastilla KBr, cm⁻¹): 3418 (w), 2352 (w), 1606 (vs), 1558 (vs), 1472 (m), 1422 (s), 1386 (vs), 1267 (m), 1065 (m), 757 (s), 717 (s), 610 (m), 559 (w), 425 (w).

[Mn₆(μ₄-O)₂(μ-4-BrC₆H₄COO)₁₀(CH₃CN)₃(H₂O)] (H-4Br)

Mn₆C₇₆H₅₁N₃O₂₃Br₁₀ P_m 2502,89 g mol⁻¹ η = 48 %

Calc. (%) C 36,47 H 2,05 N 1,68 Br 31,92

Exp. (%) C 36,5 H 2,1 N 1,6 Br 31,6

Bandes IR (pastilla KBr, cm^{-1}): 3418 (w), 2352 (vw), 1605 (vs), 1588 (vs), 1558 (s), 1484 (w), 1401 (vs), 1277 (w), 1277 (w), 1171 (m), 1068 (m), 840 (m), 766 (s), 685 (m), 510 (m), 490 (m).

$[\text{Mn}_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu\text{-2-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{H}_2\text{O})] (\text{H-2Me})$

$\text{Mn}_6\text{C}_{86}\text{H}_{81}\text{N}_3\text{O}_{23}$ P_m 1854,20 g mol^{-1} $\eta = 80 \%$

Calc. (%) C 55,71 H 4,40 N 2,27

Exp. (%) C 55,7 H 4,4 N 2,3

Bandes IR (pastilla KBr, cm^{-1}): 3418 (m), 3059 (w), 2352 (vw), 1600 (vs), 1555 (s), 1504 (w), 1470 (m), 1429 (m), 1396 (vs), 1254 (w), 1161 (w), 1025 (m), 844 (w), 747 (s), 699 (m), 643 (m), 608 (m), 558 (m), 492 (w).

$[\text{Mn}_6(\mu_4\text{-O})_2(\mu\text{-3-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_4] (\text{H-3Me})$

$\text{Mn}_6\text{C}_{86}\text{H}_{82}\text{N}_4\text{O}_{22}$ P_m 1877,23 g mol^{-1} $\eta = 72 \%$

Calc. (%) C 56,30 H 4,40 N 2,98

Exp. (%) C 56,4 H 4,4 N 3,0

Bandes IR (pastilla KBr, cm^{-1}): 3418 (m), 2928 (w), 2352 (vw), 1607 (s), 1573 (vs), 1393 (vs), 1281,16 (w), 1223 (w), 754 (s), 674 (w), 612 (m), 554 (w).

3) Compostos dinuclears de Mn(III): $[\{\text{Mn}(\text{L})(\text{NN})\}_2(\mu\text{-n-RC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})](\text{X})_2$

Totes les manipulacions s'han dut a terme a temperatura ambient sota condicions aeròbiques. Els reactius i dissolvents són tots comercials i no s'han purificat. S'han d'extremar les precaucions en les reaccions on s'utilitzen sals de perclorats ja que en presència de compostos orgànics, poden ser explosius.

3.1) $[\{\text{Mn}(\text{L})(\text{NN})\}_2(\mu\text{-n-RC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})](\text{X})_2$

Es dissolen 1,6 mmols de sal de manganès(II) (0,41 g de $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ o 0,29 g de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) i 2,0 mmols d'àcid (0,40 g de $\text{n-BrC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ o 0,27 g de $\text{n-MeC}_6\text{H}_4\text{COOH}$) en la mínima quantitat d'acetonitril (CH_3CN). Quan s'utilitza l'àcid $\text{4-RC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ es dissol amb la mínima quantitat de EtOH. Un cop dissolts s'afegeix, simultàniament, una solució de 2,0 mmols de lligand nitrogenat (0,40 g de phen o 0,31 g de bpy) i una solució prèviament filtrada de 0,4 mmols (0,10 g) de NBu_4MnO_4 dissoltes en CH_3CN . La solució pren un color marró fosc típic del Mn(III) i es deixa reaccionar amb agitació constant durant ~ 15 min. Per les síntesis amb perclorat de manganès(II) es treballa amb volums entre 20 - 40 mL de solució mentre que per les síntesis amb nitrats, es necessitem volums entre 70 – 100 mL ja que es formen productes més insolubles i

per tant precipiten més ràpidament. Si apareix precipitat, la solució es filtra i es deixa evaporant lentament a la vitrina. Al cap de pocs dies s'obté el producte desitjat.

Alguns dels productes han estat difícils d'aconseguir i la síntesi s'ha hagut de modificar.

En el cas dels compostos **2** (3Br-phen-ClO₄), **3** (4Br-phen-ClO₄) i **6** (3Br-bpy-ClO₄) tots tenen tendència a formar espècies tetranuclears. En tots ells s'ha seguit la síntesi descrita anteriorment però amb lleugeres modificacions.

Pel compost **2** (3Br-phen-ClO₄) les dues primeres fraccions són sempre de producte tetranuclear. Després, es dilueix la solució amb 10 mL d'acetonitril i al cap d'un mes apareixen cristalls del producte dinuclear aptes per la difracció de raig X.

Pel compost **3** (4Br-phen-ClO₄), un cop s'han deixat reaccionar tots els reactius durant 15 min, s'afegeixen 1,6 mmols (0,56 g) de NaClO₄·H₂O en 5 mL d'acetonitril i es deixa agitant 15 min més per afavorir la precipitació del compost dinuclear. La solució és deixa evaporar lentament a la nevera on en un parell de dies s'obtenen cristalls aptes per difracció de raig X.

El compost **6** (3Br-bpy-ClO₄) s'ha deixat agitant la solució amb tots els reactius durant 2 h per afavorir la formació del producte dinuclear.

Per tal d'obtenir cristalls aptes per difracció de raig X s'han utilitzat dues tècniques diferents:

- 1) Evaporació lenta de la solució mare a temperatura ambient. Amb aquesta tècnica s'han obtingut cristalls dels compostos **2**, **3**, **4**, **8**, **12** i **18**.
- 2) Cristal·lització per difusió lenta d'un agent precipitant. La solució mare es posa en un tub tapat amb diclorometà i hexans. A mesura que els dissolvents es van mesclant lentament s'afavoreix la formació dels cristalls. Per aquest mètode s'han obtingut els compostos **1**, **5** i **6**. Pel compost **6** (3Br-bpy-ClO₄) l'estructura cristal·lina mostra una mescla de cations complexos, el dinuclear de Mn(III) desitjat i un dinuclear sense àcid de valència mixta Mn(III)-Mn(IV) de fórmula [Mn₂O₂(bpy)₄]³⁺.

3.2) Síntesi per microones: [{Mn(L)(NN)}₂(μ-Br-RC₆H₄COO)₂(μ-O)](NO₃)₂

Els compostos amb phen i NO₃⁻ han estat força difícils d'obtenir. Aquests, acostumen a donar productes sense àcid o productes en forma de pols que no s'ha pogut cristal·litzar pels mètodes anteriorment esmentats. Per aquests compostos s'ha fet la síntesi al microones i s'han obtingut cristalls aptes per difracció de raig X.

Es dissolen 0,65 mmols d'àcid (0,13 g n-BrC₆H₄COOH) i 0,56 mmols de Mn(NO₃)₂·xH₂O (0,10 g) en 5 mL de CH₃CN. Seguidament s'addiciona simultàniament una solució de

0,08 mmols de NBu_4MnO_4 (0,03 g) i 0,66 mmols de lligand nitrogenat (0,13 g de 1,10-fenantrolina· H_2O (phen) o 0,10 g 2,2'-bipiridina (bpy)) ambdues dissoltes amb 5 mL de CH_3CN i es forma un precipitat. La mescla s'introdueix a l'aparell de microones i s'escalfa fins a 85 °C durant 12 min. Un cop assolida la temperatura es manté constant durant 5 min i després es refreda lentament el sistema fins assolir una temperatura de 35 °C. El producte microcristal·lí que s'obté es filtra al buit i la solució es deixa evaporar a temperatura ambient. Pocs dies després s'obtenen cristalls aptes per difracció de raig-X.

Mitjançant aquest mètode s'ha pogut obtenir l'estructura cristal·lina del composto **4** (2Br-phen- NO_3) i cristalls del compost **8** (2Br-bpy- NO_3) malgrat que no han estat suficientment bons.

$[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-2-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})](\text{ClO}_4)_2$ (1**)**

$\text{Mn}_2\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{O}_{15}\text{N}_4\text{Br}_2\text{Cl}_2$ Pm = 1121,24 g mol⁻¹ η = 33%

Calc. (%) C 40,71 H 2,52 N 5,00 Br 14,25 Cl 6,32

Exp. (%) C 40,9 H 2,5 N 5,0 Br 14,3 Cl 6,2

Bandes IR (pastilla KBr, cm⁻¹): 3432 (m), 1631 (w), 1596 (s), 1560 (m), 1519 (s), 1427 (s), 1389(vs), 1341 (m), 1112 (vs), 1085 (vs), 874 (m), 860 (m), 846 (m), 758 (m), 720 (m), 623 (m).

$[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-3-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0,25 \text{ CH}_3\text{CN} \cdot 0,25 \text{ H}_2\text{O}$ (2**)**

$\text{Mn}_2\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{O}_{15}\text{N}_4\text{Br}_2\text{Cl}_2 \cdot 0,5 \text{ CH}_3\text{CN}$ Pm = 1139,75 g mol⁻¹ η = 10 %

Calc. (%) C 41,09 H 2,43 N 5,53

Exp. (%) C 39,7 H 2,6 N 5,6

Bandes IR (pastilla KBr, cm⁻¹): 3425 (m), 1629 (w), 1595 (s), 1556 (s), 1518 (s), 1426 (s), 1378 (vs), 1341 (m), 1109 (vs), 1064 (s), 875 (m), 852 (m), 757 (m), 720 (m), 623 (m).

$[\{\text{Mn}(\text{EtOH})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-4-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})](\text{ClO}_4)_2$ (3**)**

$\text{Mn}_2\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{O}_{15}\text{N}_4\text{Br}_2\text{Cl}_2 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ Pm = 1130,24 g mol⁻¹ η = 21 %

Calc. (%) C 42,84 H 3,08 N 4,76 Br 13,57 Cl 6,02

Exp. (%) C 42,8 H 3,0 N 4,7 Br 13,5 Cl 5,9

Bandes IR (pastilla KBr, cm⁻¹): 3435 (m), 1629 (w), 1589 (vs), 1552 (s), 1518 (s), 1427 (s), 1397 (vs), 1383 (vs), 1341 (m), 1109 (vs), 1087 (vs), 875 (m), 1011 (m), 849 (m), 767 (m), 721 (m), 624 (m).

$[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\}(\mu\text{-2-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})\{\text{Mn}(\text{NO}_3)(\text{phen})\}]\text{NO}_3$ (4) $\text{Mn}_2\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{O}_{12}\text{N}_6\text{Br}_2$ Pm = 1028,33 g mol⁻¹ $\eta = 45 \%$

Calc. (%) C 44,38 H 2,55 N 8,17

Exp. (%) C 44,3 H 2,5 N 8,1

Bandes IR (pastilla KBr, cm⁻¹): 3433 (m), 1627 (w), 1594 (s), 1561 (w), 1518 (w), 1426 (s), 1384 (vs), 1022 (s), 873 (w), 844 (m), 755 (m), 718 (s), 639 (m). **$[\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})\}(\mu\text{-2-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{ClO}_4)\}]\text{ClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (5)** $\text{Mn}_2\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{O}_{14}\text{N}_4\text{Br}_2\text{Cl}_2\cdot 0.25\text{CH}_3\text{CN}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ Pm = 1074,45 g mol⁻¹ $\eta = 52 \%$

Calc. (%) C 38,57 H 2,60 N 5,54 Br 14,87 Cl 6,60

Exp. (%) C 38,9 H 2,6 N 5,5 Br 14,7 Cl 6,4

Bandes IR (pastilla KBr, cm⁻¹): 3424 (m), 1638 (w), 1599 (vs), 1583 (s), 1562 (m), 1498 (w), 1470 (m), 1447 (s), 1387 (vs), 1103 (vs), 1058 (vs), 1032 (vs), 773 (m), 746 (m), 729 (m), 623 (m). **$[\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})\}(\mu\text{-3-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{ClO}_4)\}]\cdot [\{\text{Mn}(\text{bpy})_2\}_2(\mu\text{-O})_2](\text{ClO}_4)_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (6)** $\text{Mn}_4\text{C}_{74}\text{H}_{58}\text{N}_{12}\text{O}_{28}\text{Br}_2\text{Cl}_5$ Pm = 2120,14

Calc. (%) C 41,92 H 2,76 N 7,93

Exp. (%) C 41,6 H 2,7 N 7,9

Bandes IR (pastilla KBr, cm⁻¹): 3432 (m), 3085 (w), 1600 (s), 1556 (m), 1496 (m), 1470 (m), 1445 (s), 1421 (m), 1370 (s), 1313 (m), 1246 (w), 1090 (vs), 1031 (vs), 1018 (vs), 762 (m), 729 (m), 717 (m), 692 (m), 623 (m), 458 (w), 416 (w). **$[\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})\}(\mu\text{-2-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{NO}_3)\}]\text{NO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (8)** $\text{Mn}_2\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{Br}_2\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ Pm = 989,29 g mol⁻¹ $\eta = 56 \%$

Calc. (%) C 41,28 H 2,75 N 8,49 Br 16,15

Exp. (%) C 41,8 H 2,7 N 8,6 Br 16,2

Bandes IR (pastilla KBr, cm⁻¹): 3398 (m), 3251 (m), 1610 (m), 1560 (s), 1497 (w), 1471 (m), 1446 (s), 1384 (vs), 1310 (s), 1031 (m), 773 (m), 757 (m), 729 (m). **$[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-2-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})](\text{ClO}_4)_2$ (10)** $\text{Mn}_2\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_{15}\text{Cl}_2\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ Pm = 1000,51 g mol⁻¹ $\eta = 30 \%$

Calc. (%) C 48,01 H 3,52 N 5,60 Cl 7,09

Exp. (%) C 48,4 H 3,5 N 5,6 Cl 6,8

Bandes IR (pastilla KBr, cm⁻¹): 3421 (m), 3069 (w), 1627 (w), 1606 (s), 1583 (s), 1583 (s), 1559 (s), 1519 (s), 1456 (w), 1428 (s), 1375 (vs), 1341 (s), 1105 (vs), 1044 (s), 851 (s), 739 (s), 721 (m), 623 (m).

[{Mn(H₂O)(phen)}(μ-3-MeC₆H₄COO)₂(μ-O){Mn(ClO₄)(phen)}]ClO₄ (11)Mn₂C₄₀H₃₂N₄O₁₄Cl₂·0,5 H₂O Pm = 981,01 g mol⁻¹ η = 26 %

Calc. (%) C 48,93 H 3,36 N 5,71 Cl 7,14

Exp. (%) C 48,8 H 3,4 N 5,7 Cl 7,0

Bandes IR (pastilla KBr, cm⁻¹): 3421 (m), 3071 (w), 1631 (w), 1608 (m), 1592 (m), 1583 (s), 1559 (vs), 1519 (vs), 1456 (w), 1427 (vs), 1383 (vs), 1341 (s), 1108 (vs), 1086 (vs), 849 (s), 739 (s), 721 (s), 623 (s).**[{Mn(H₂O)(phen)}₂(μ-4-MeC₆H₄COO)₂(μ-O)](ClO₄)₂·3CH₃CN·H₂O (12)**Mn₂C₄₀H₃₄N₄O₁₅Cl₂·0,5 H₂O Pm = 1000,51 g mol⁻¹ η = 27 %

Calc. (%) C 48,01 H 3,52 N 5,60 Cl 7,09

Exp. (%) C 47,9 H 3,6 N 5,6 Cl 6,6

Bandes IR (pastilla KBr, cm⁻¹): 3457 (m), 3065 (w), 1629 (w), 1608 (m), 1590 (s), 1550 (s), 1518 (vs), 1427 (vs), 1385 (vs), 1385 (vs), 1341 (s), 1111 (vs), 849 (s), 761 (s), 721 (s), 624 (s).**[{Mn(H₂O)(phen)}₂(μ-4-MeC₆H₄COO)₂(μ-O)](NO₃)₂ (13)**Mn₂C₄₀H₃₄N₆O₁₃·0,5 CH₃CN Pm = 937,13 g mol⁻¹ η = 36 %

Calc. (%) C 52,55 H 3,82 N 9,71

Exp. (%) C 51,3 H 3,9 N 9,7

Bandes IR (pastilla KBr, cm⁻¹): 3417 (m), 3061 (w), 1608 (w), 1591 (s), 1552 (s), 1518 (s), 1426 (s), 1385 (vs), 133 (s), 1312 (s), 1293 (s), 851 (s), 761 (s), 721 (s), 625 (s).**[{Mn(bpy)(H₂O)}(μ-4-MeC₆H₄COO)₂(μ-O){Mn(bpy)(ClO₄)}]ClO₄ (16)**Mn₂C₃₆H₃₂N₄O₁₄Cl₂ Pm = 924,44 g mol⁻¹ η = 43 %

Calc. (%) C 46,72 H 3,49 N 6,05

Exp. (%) C 46,6 H 3,5 N 6,0

Bandes IR (pastilla KBr, cm⁻¹): 3444 (s), 3113 (m), 29064 (w), 1610 (vs), 1555 (s), 1498 (m), 1471 (s), 1448 (s), 1379 (vs), 1105 (vs), 1033 (s), 1014 (s), 765 (s), 623 (s).**[{Mn(bpy)(H₂O)}(μ-3-MeC₆H₄COO)₂(μ-O){Mn(bpy)(NO₃)}]NO₃·H₂O (18)**Mn₂C₃₆H₂₆N₆O₁₂·4H₂O·0,20 CH₃CN Pm = 924,77 g mol⁻¹ η = 70 %

Calc. (%) C 47,28 H 3,77 N 9,39

Exp. (%) C 47,3 H 3,8 N 9,4

Bandes IR (pastilla KBr, cm⁻¹): 3424 (m), 1610 (s), 1602(s), 1592 (s), 1561 (vs), 1497 (m), 1470 (m), 1446 (s), 1384 (vs), 1354 (vs), 1032 (m) 466 (s), 748 (s), 728 (s), 669 (w), 455 (w).

Muntatge i procediment experimental en la determinació de l'activitat catalasa

El muntatge consta d'un erlenmeyer, on es dona la reacció, connectat mitjançant un tub de tefló a una bureta de gasos (50 mL). Aquesta està connectada, també amb un tub de tefló, a un dipòsit que conté hexans. S'ha escollit aquest dissolvent ja que el O_2 és poc soluble en aquest medi. L'oxigen produït en l'erlenmeyer durant la reacció de desproporció del H_2O_2 fa pressió sobre els hexans continguts a la bureta de gasos desplaçant-los i obtenint així una lectura de l'oxigen alliberat. Tot i així, aquesta mesura no és la real ja que s'ha de tenir en compte la longitud dels tubs connectors i que una mínima concentració de O_2 es solubilitza en el dissolvent de la bureta de gasos. És per això que primer cal fer un calibratge del sistema. Aquest, només és necessari fer-l'ho un cop; sempre hi quan no es variï el muntatge: dissolvent, volum de dissolvent, material...

Per determinar l'activitat catalasa dels compostos sintetitzats i poder-los comparar amb altres compostos anàlegs sintetitzats anteriorment en el grup s'ha seguit la mateixa metodologia. En l'erlenmeyer de reacció s'addicionen 5 mL de dissolució del compost a estudiar amb una concentració de $8 \cdot 10^{-4}$ M en CH_3CN i es fan reaccionar amb diferents volums de de H_2O_2 al 30 %; sempre amb agitació constant.

Estudi de les espècies en solució: conductivitat i pH

Per tal d'estudiar la química en solució dels compostos dinuclears de Mn(III) amb lligands carboxilats n-Br o n-MeC₆H₄COO s'han fet mesures de conductivitat molar (Λ_M) i de pH, abans i durant la reacció de desproporció del H_2O_2 . Per això, s'han preparat solucions dels compostos en CH_3CN , d'igual concentració que en les volumetries ($[Mn_2] = 8 \cdot 10^{-4}$ M), i s'han fet reaccionar amb 1,05 M H_2O_2 al 30 % (Experiment E).

Bibliografia

- 1) Sala, T.; Sargent, M. V. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 253–254.

CHAPTER 6- Introduction

Compounds with catalase activity are of interest because they present potential pharmacological applications. However, in order to introduce them in the human body the compound needs to be stable in aqueous media.

The compounds reported in previous chapter, show catalase activity but this study was carried out in acetonitrile, because the compounds are only slightly soluble or instable in aqueous solution. Moreover, as it was indicated, the reactivity is very sensitive to the environment conditions, and in some cases, a change in the behaviour was observed along the reaction.

One possible solution to cope with these problems is introducing the molecular compounds in a support that can both work as a cargo and increase the stability of the Mn compounds. In this study we present the insertion of manganese(III) dinuclear compounds into a mesoporous support. Indeed, this type of material offers the possibility to encapsulate small biomimetic metal complexes and mimicking different properties of the native catalase. The mesostructured porous support, due to its large surface area and porous volume, can mimic the protein pocket around the active centre of the native enzyme. Otherwise, the confinement could provide not only an increase of the stability, inhibiting the degradation of the catalyst during the reaction with the H_2O_2 , but also an improvement of the efficiency as a catalyst. This kind of materials also brings the possibility of functionalising not only the surface of the support but also the inner pore wall according to the needs of the host. Appropriate functionalisation of the inner pore wall could improve the catalytic activity, e.g. introducing functions that increase the *pH* inside the pore, and anchoring the compound for a better stabilisation of the transition state during the reaction to modify the kinetics.

In this chapter we will leave behind the coordination chemistry to venture into material science world.

Porous materials: introductory aspects^{1,2}

In the middle of 18th century (1756) Axel Fredrick Cronstedt, a Swedish mineralogist, discovered that, upon fast heating the mineral stilbite, it produced a large amount of steam from the water that had been absorbed by the material. Based on this, he called the mineral *Zeolite* that means “boiling stone” in Greek. Zeolites were the first porous materials reported³ and he recognised it as a new class of minerals consisting of hydrated alkali and alkaline earth metal aluminosilicates. During 18th and 19th centuries, several studies were performed in this area: 1) in 1840 Damour discovered that zeolites could be reversibly dehydrated with no apparent change in their transparency or morphology⁴, 2) in 1858 Erichhorn showed the

reversibility of the ion exchange on zeolite minerals⁵, 3) St. Claire Deville (1862) reported the first hydrothermal synthesis of a zeolite, levynite⁶ and 4) in 1896 Friedel developed the idea that the structure of dehydrated zeolites consisted of open spongy frameworks after observing that various liquids such as alcohol, benzene and chloroform were occluded in dehydrated zeolites⁷. However, it was not until 1925 when Weigel and Steinhoff investigating the properties of chabazite mineral reported the first molecular sieve effect^{8,9}. They noted that dehydrated chabazite absorbed water, methanol, ethanol and formic acid but excluded acetone or benzene. In 1932, McBain established the term “molecular sieve” to define porous solid materials that act as sieves on a molecular scale¹⁰. All this knowledge; ion exchange, adsorption, molecular sieving, structural properties and synthesis, required a classification of the materials. In 1945, Barrer presented the first classification of the then known zeolites based on molecular size considerations and in 1948 he reported the first definitive synthesis including the synthetic analogue of the zeolite mineral called mordenite¹¹. Therefore, natural zeolites are crystalline aluminosilicates with a three-dimension and robust framework structures with uniformly size pores, between 0.4 and 1.3 nm that can be used as an efficient molecular sieve. Otherwise, they possess acidic sites (Lewis and Brønsted) that can work as catalysts. These properties (size pore and acidic sites), can be synthetically tuned.

The need and the discovery of selective activity toward hydrocarbon isomerization^{12–15} promoted this new research area and the design of new materials with tuneable pore size. Industry development of synthetic zeolites with a larger pore diameter was a commercial success in different areas such as laundry detergents, oil refining and petrochemical industries, gas separation and storage, absorbents, and agriculture. For that reason in 1972 the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) created an official nomenclature of porous materials depending on the pore size. Thus, materials with pore diameter below 2 nm were called microporous materials, between 2 and 50 nm mesoporous materials and finally, solids with a pore diameter above 50 nm were called macroporous materials.

In 1971, Chiola, Ritsko and Vanderpool, described the first synthesis of a mesoporous material with ordered porosity¹⁶. But it was not until the 90's when Kuroda *et al.* started to develop a new synthesis from a lamellar clay, called kanamite, where the alkali ions contained in the clay were exchanged by cationic surfactants. This process leads to a hexagonal arrangement of the silica layers. This process opened the door to many others studies. In 1992 a research group from Mobil Oil Company was the first to use a sol-gel process followed by hydrothermal treatment to synthesised mesoporous materials^{17,18}. This

was a real improvement not only for the novelty of the technique used but also because the material showed a large specific surface area, ordered porosity and a well-defined pore diameter distribution with a size between 2 and 10 nm. This new family of silicates was called M41S and early became the most famous materials superseding zeolite molecular sieves. This new synthesis consisted in using a long lipophilic alkane chain surfactant with a quaternary ammonium head as a template to generate the mesoporosity, and a counter-anion to preserve the neutrality. Then, the silica precursors polymerise around the surfactant micelles creating a supramolecular arrangement of surfactant molecules in aqueous solution. The structure is, in fact, generated by the “cooperative” molecular assembly of the surfactant molecules, which are called templates or structure-directing agents (SDA), with the inorganic precursors into ordered nanostructures through non-covalent interactions^{19,20}. In Figure 6.1 is presented the formation mechanism of 2D hexagonal silica mesostructured porous silica using a cationic template.

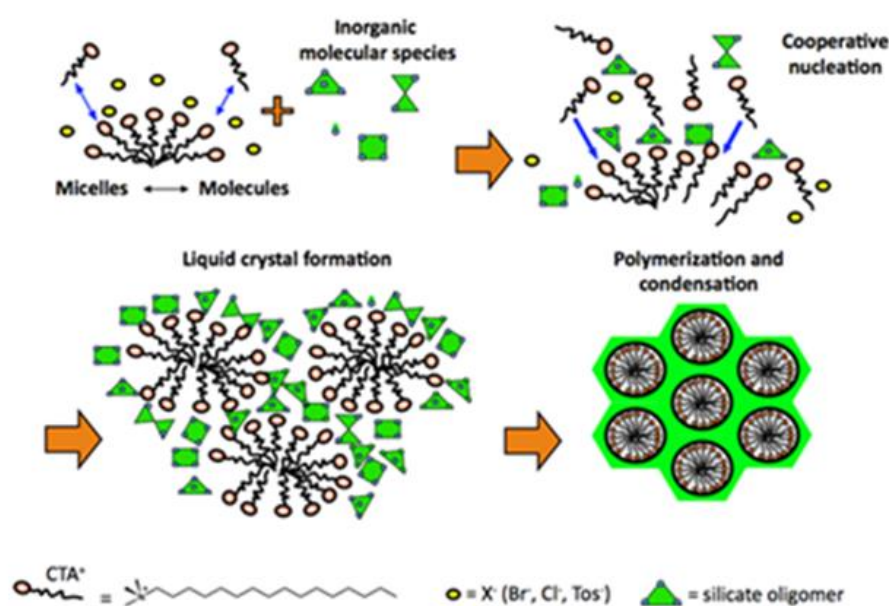


Figure 6.1. Formation mechanism of 2D hexagonal mesostructured porous silica using a cationic template of the type CTA⁺X⁻ in basic conditions. CTA⁺ = cetyltrimethylammonium, X⁻ = Br⁻, Cl⁻, Tos⁻; Tos⁻ = CH₃C₆H₄SO₂^{-19,20}.

Depending on the synthesis conditions different porous structures can be obtained. They were called MCM (Mobil Composition of Matter) and were classified as MCM-41, when it shows a 2D hexagonal arrangement, MCM-48 for 3D a cubic arrangement and MCM-50 for lamellar materials. All of these materials present a narrow pore size distribution around 4 nm.

After that, other research groups worked in this field being the materials developed in Santa-Barbara University the most famous^{21–25}. In this case, they used a tri-block co-polymer composed of glycol units as structure-directing agent. SBA-15 has a 2D hexagonal arrangement similar to MCM-41 but with larger pore size (5 to 9 nm). Another difference is that MCM-41 is grown in basic conditions whereas SBA-15 is prepared using an acidic solution.

Despite the good results of polymerization upon oven heating (hydrothermal treatment) microwave radiation is a good alternative because it provides a shorter reaction time. The first microwave-assisted synthesis was described by Bein and Wu, in 1996, for MCM-41 2D hexagonal silica²⁶. They demonstrated that using microwave radiation the heating period, at 150 °C, decrease from 2 days down to 80 min. This method has been improved in the last years achieving shorter times (10 minutes)²⁷ and in all the cases better crystallization, faster and more homogenous nucleation and higher yields are observed.

Bibliografia

- (1) *Introduction to Zeolite Science and Practice*; Jacobs, P. A., Flanigen, E. M., Jansen, J. C., Bekkum, H. van, Eds.; Elsevier, 2001.
- (2) Chaignon, J. *Materials for depollution based on the model of manganese dioxygenases*; 2013.
- (3) Cronstedt, A. F., Kongl. Svenka Vetenskaps Akademiens Handlingar Stockholm, **1756**, 17 (120).
- (4) Damour, A. *Ann. Mines* **1840**, 17, 191.
- (5) Eichhorn, H. *Poggend. Ann. Phys. Chem.* **1858**, 105, 126.
- (6) de St. Claire-Deville, H. *Compt. Rend.* **1862**, 54, 324.
- (7) Friedel, G. *Bull. Soc. Fr. Miner. Cristal.* **1896**, 19, 94–118.
- (8) Weigel, O.; Steinhoff, E. *Z. Krist.* **1925**, 61, 125–154.
- (9) Breck, D. W. *J. Chem. Educ.* **1964**, 41 (12), 678.
- (10) McBain, J. W. *The Sorption of Gases and Vapors by Solids*; Rutledge and Sons: London, 1932.
- (11) Barrer, R. M. *J. Chem. Soc* **1948**, 2158–2163.
- (12) Beecher, R.; Voorhies, A. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1969**, 8 (4), 366–371.
- (13) Dimitrov, C.; Leach, H. F. *J. Catal.* **1969**, 14 (4), 336–347.
- (14) Young, L. B.; Butter, S. A.; Kaeding, W. W. *J. Catal.* **1982**, 76 (2), 418–432.

- (15) Bolton, A. P. *J. Org. Chem.* **1988**, 34 (10), 3107.
- (16) Chiola, V.; Ritsko, J. .; Vanderpool, C. . No Title. Patent N° 3 556 725, 1971.
- (17) Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992**, 356, 710–712.
- (18) Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T.-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenkert, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, No. 114, 10834–10843.
- (19) Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Demuth, D. G.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B. F.; Schuth, F.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **1994**, 6 (8), 1176–1191.
- (20) Fan, J.; Boettcher, S. W.; Tsung, C. K.; Shi, Q.; Schierhorn, M.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **2008**, 20 (3), 909–921.
- (21) Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Frederickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Science* (80-.). **1998**, 279 (5350), 548–552.
- (22) Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120 (24), 6024–6036.
- (23) Yang, P.; Zhao, D.; Margolese, D. I.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **1999**, 11 (10), 2813–2826.
- (24) Galarneau, A.; Cambon, H.; Di Renzo, F.; Ryoo, R.; Choi, M.; Fajula, F. *New J. Chem.* **2002**, 27 (1), 73–79.
- (25) Taguchi, A.; Schüth, F. *Ordered mesoporous materials in catalysis*; 2005; Vol. 77.
- (26) Wu, C.-G.; Bein, T. *Chem. Commun.* **1996**, No. 8, 925–926.
- (27) Chaignon, J.; Bouizi, Y.; Davin, L.; Calin, N.; Albela, B.; Bonneviot, L. *Green Chem.* **2015**, 17 (5), 3130–3140.

CHAPTER 7- Synthesis

In this Chapter the general process of mesoporous silica synthesis and functionalisation will be explained in detail. After we will focus on the insertion of some dinuclear Mn(III) compounds into the functionalised support .

Synthesis of mesoporous silica is based on a sol-gel process followed by a hydrothermal treatment. This method consists in producing solid materials from small molecules to afford a colloidal solution (sol) that acts as the precursor of discrete particles (gel). These particles polymerise around the template, which are surfactant molecules in aqueous solution. The choice of the surfactant is an important step because it will confer specific properties such as the mesostructure of the support and the pore size.

1) Silica formation process

The sol-gel process consists in polymerizing silica precursors around a structure-directing agent formed by supramolecular aggregates of ionic or neutral surfactants in aqueous solution. The surfactants used for the synthesis of MCM-41 and MCM-48 present a long lipophilic alkyl chain with a hydrophilic quaternary ammonium head (Figure 7-1). The size of the surfactant micelle will determine the pore size. It is necessary a counter-anion to preserve the neutrality.

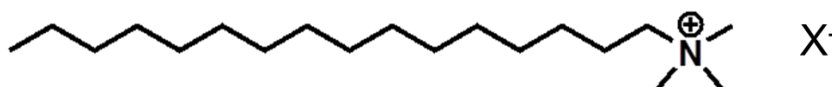


Figure 7-1. Surfactant molecule of cetyltrimethylammonium (CTA^+), where X^- can be chloride, bromide (CTAB) or tosylate (CTATos).

The pioneer researchers of Mobil Oil Company proposed that the surfactant molecules in aqueous solution tend to auto-assemble when first critical micelle concentration (cmc_1) is reached¹. In this moment spherical and cylindrical micelles are formed depending on temperature, anion and chain length. Increasing the concentration of the surfactant in the solution favours that these micelles can undergo again another auto-assembly, when a second critical micelle concentration (cmc_2) is achieved. In this moment liquid-crystal phase is generated. Depending on the concentration different liquid-crystals can be formed that trigger in different kind of structures. Upon increasing the concentration we can obtain: a 2D hexagonal assembly where the micelles are independent one from another, a 3D cubic assembly where the micelles are interconnected, and a lamellar

assembly where the micelles are forming layers. In Figure 7-2 it is shown the surfactant phases depending on its concentration.

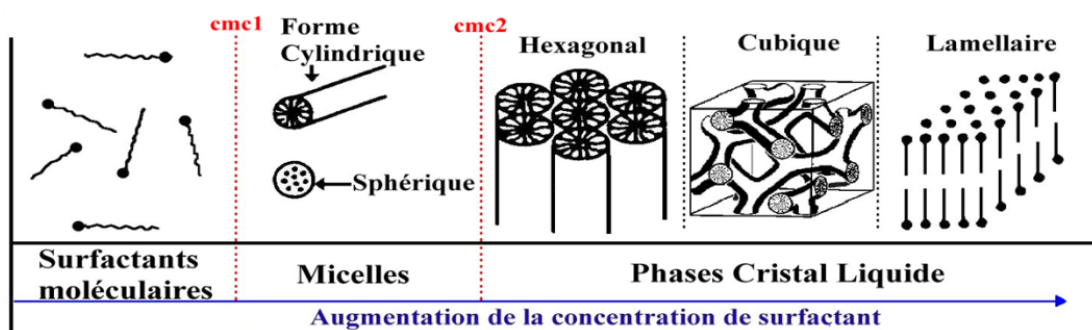


Figure 7-2. Surfactant phases depending on its concentration².

The authors proposed that once the silica precursor is added, it polymerises around the micelle assembly to form the desired support. It is obvious that, depending of the micellar arrangement different support structures can be obtained. In the Figure 7-3 is shown the different types of supports depending on the micellar arrangement^{3,4}.

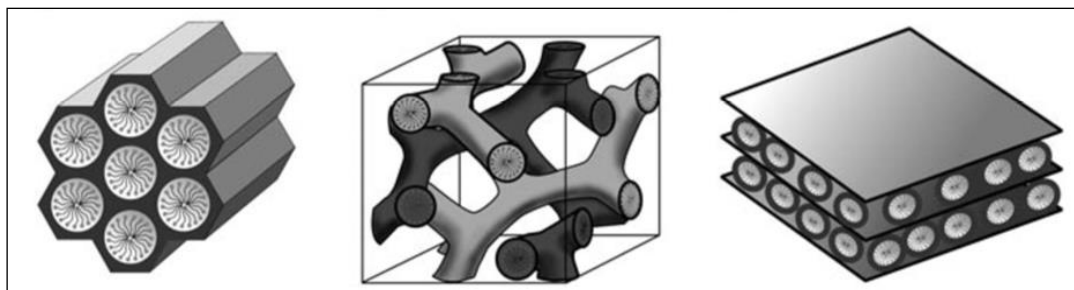


Figure 7-3. Mesoporous silica types depending on the arrangement of the micelles. From left to right: 2D hexagonal (MCM-41), 3D cubic (MCM-48), and lamellar assembly (MCM-50)⁵.

Nevertheless, some research groups criticised this formation mechanism later on. Indeed, reports on porous materials synthesised with a surfactant concentration far below the cmc2 seemed to contradict the above proposition⁶. A second mechanism was proposed that consists in a cooperative self-assembly of the surfactant and the silica precursor to explain why it is possible to have liquid-crystal phase in concentration far below the cmc2^{5,7} Figure 7-4 shows a scheme with the two proposed mechanisms.

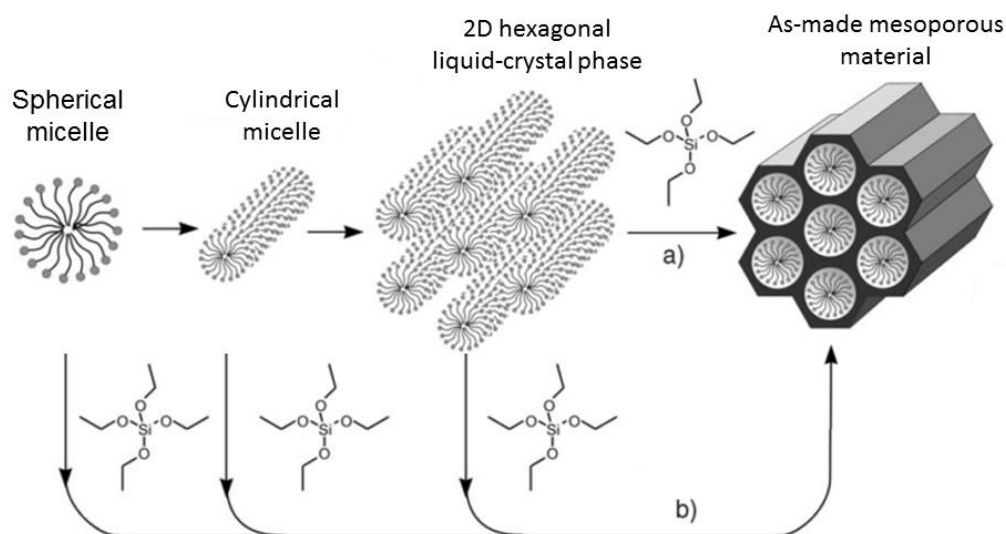


Figure 7.4. Formation mechanism of mesoporous materials using surfactant as a template. a) liquid crystal template mechanism proposed by Mobil Oil Company b) cooperative liquid crystal template mechanism⁵.

In 1993, two new mechanisms were proposed. On the one hand, Davis *et al.*⁸ proposed that cylindrical surfactant micelles directly interact with silica precursors creating silica layers around them, based on *in situ* ^{14}N NMR studies. Then, through a temperature treatment, micelles start to get closer one to the other until the silica can condensate around them to form a hexagonal arrangement in the case of MCM-41.

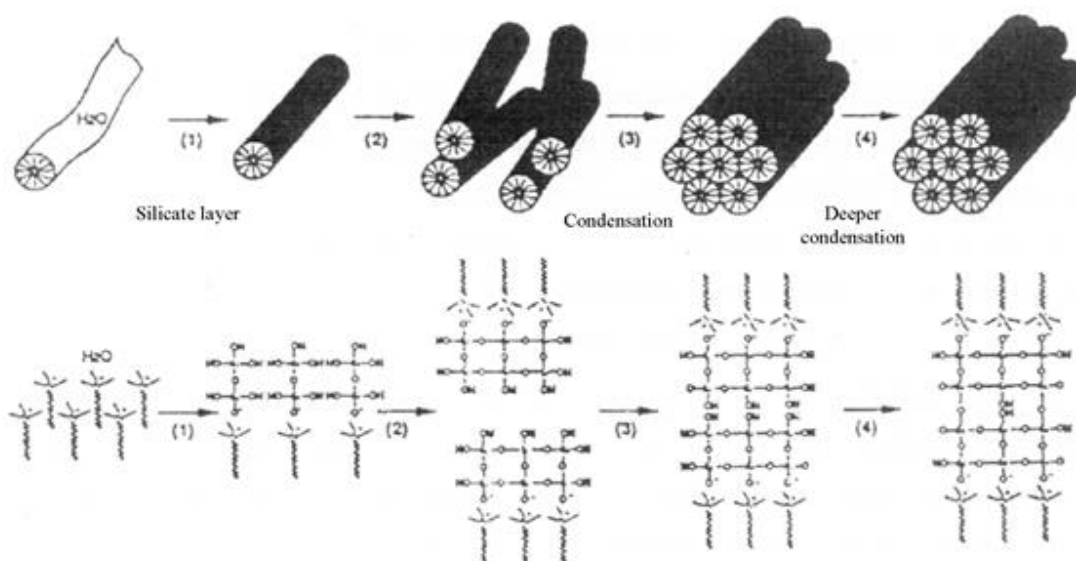


Figure 7.5. Formation mechanism proposed by Davis *et al.*⁸.

On the other hand, Monnier *et al.*⁹ proposed a very different mechanism based on a previous work of Kuroda¹⁰ where lamellar clays can transform its structure into hexagonal materials. Monnier thought that if lamellar clays can act like this, a similar process should be feasible for mesoporous silica. In the mechanism formation three processes are identified: multidentate binding of silicate oligomers to the cationic surfactant, preferential silicate polymerisation in the interface region, and charge density matching between the surfactant and the silicate. So, when polymerisation is started a decrease in the charge density of silicates is provoked and the lamellar arrangement starts to curve around the surfactant generating a hexagonal arrangement of the new material (Figure 7.6).

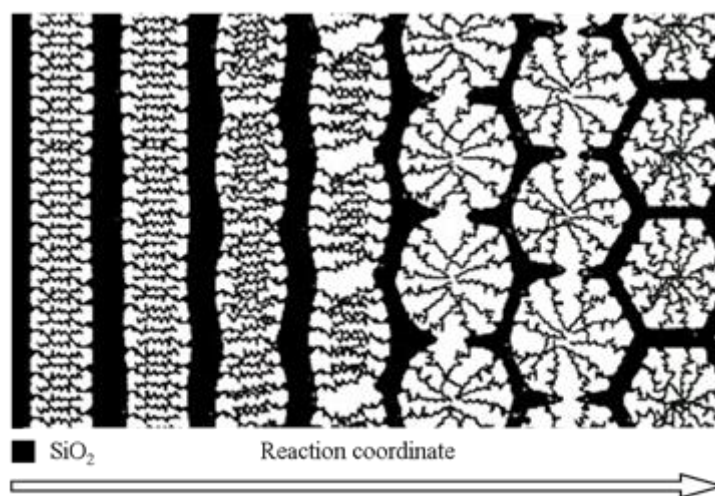


Figure 7.6. Formation mechanism proposed by Monnier *et al.*⁹.

It was not until 1995 when Firouzi *et al.* demonstrated by ²D NMR, ²⁹Si NMR and neutron scattering that a long chain surfactant as cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), upon the addition of silica precursor acquires a hexagonal liquid-crystal phase¹¹.

Some years later and based on the work done by Monnier *et al.*, Zana *et al.*¹² using fluorescence measurements observed that the neutralisation of part of the excess alkalinity of the system using HCl results in a significant increase of micelle growth. This increase is associated to the progressive substitution of the hydroxyl ions by chloride ions, at constant ionic strength. A further decrease of pH may result in further silica growth. They proposed that the key step in the process is the formation of pre-polymers of silica in regions of the system where, upon addition of HCl, there is a local large excess of HCl that induces the polymerisation of the silicate anions, leading to colloidal silica particles. The interaction between these pre-polymers and the surfactant micelles may be responsible for the micelles growth and subsequent reorganization of the silica/micelle complexes. The coupling of these processes to further silica polymerisation in the

complexes may ultimately lead to the mesoporous silica. However, they admit that interactions between free surfactant cations and silicate anions cannot be excluded, the micelles acting as reservoirs of surfactant ions.

2) Silica interfaces

So far we have seen that to synthesise these porous materials different surfactants (S), inorganic framework (I) and counter-ions (X) can be considered. Variations of the reactants can trigger in very different interfaces that provide different characteristics to the material. Huo *et al.* defined different types of solid-surfactant interfaces¹ that are shown in Figure 7-7. The cooperative organization of the ion pairs formed between inorganic molecular species in solution and surfactant molecules is determined at low temperature by both electrostatic interactions (Figure 7-7, a-d) and hydrophobic van der Waals forces (Figure 7-7, e and f).

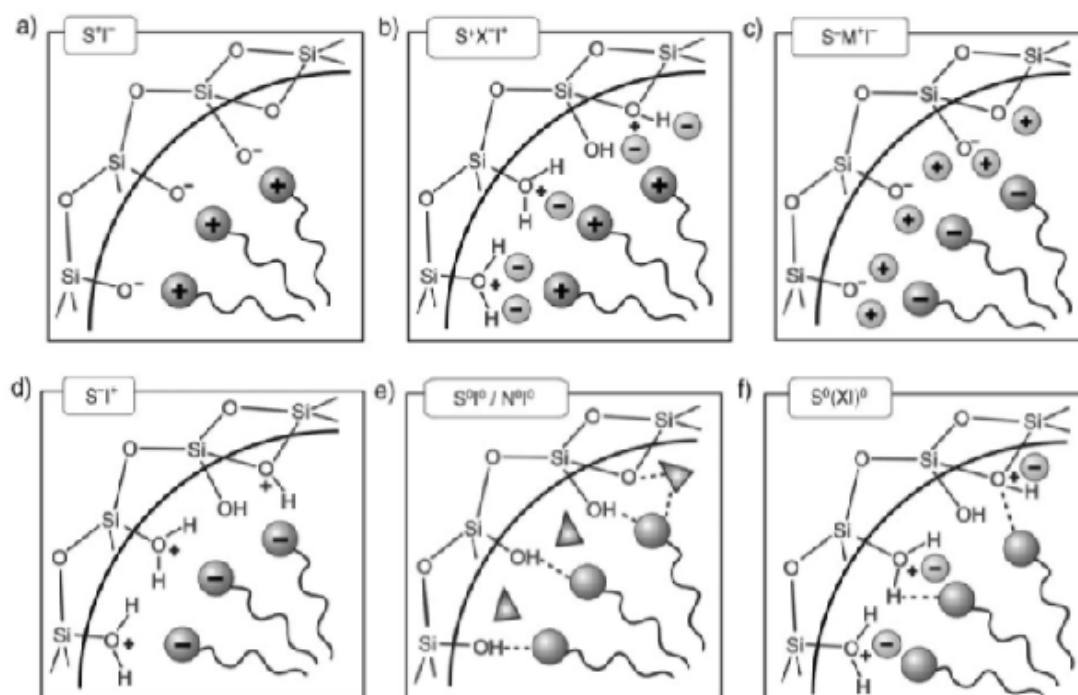


Figure 7-7. Different interfaces depending on the surfactant type (S), inorganic framework (I) and counter-ion (X) ⁵.

If the reaction takes place under basic conditions (silica species are present as anions; I⁻) and cationic quaternary ammonium surfactants (S⁺) are used as template, the synthesis pathway is termed S⁺I⁻ (Figure 7-7a). This is the case of MCM-41. The preparation can also be performed under acidic conditions (pH ~ 2). In this case silica species are

positively charged (I^+) and a counter-anion (X^-) is required to afford an interaction with the surfactant molecules (S^+) (Figure 7.7b). On the contrary, when negatively charged surfactants (S^-) are used it is possible to work in either basic or acidic conditions. In the first case a mediator ion M^+ must be added to ensure interaction between the silica and the surfactant ($S^-M^+I^-$, Figure 7.7c). In the second case this mediator is not required (Figure 7.7d). However, when nonionic surfactants are used, such as a long chain amine (S^0) or a polyethylene oxide (N^0), uncharged silica species (S^0I^0 ; Figure 7e) or ion pairs ($S^0(XI)^0$, Figure 7.7f) can be formed.

In this work we will focus on the synthesis of 2D hexagonal MCM-41 silica with an S^-I^+ interface, since this type of solid is prepared in basic conditions using CTAB or CTATos as template to generate the mesoporosity.

3) Functionalisation of the silica support

One of the main differences between zeolites and mesoporous structures is that the second ones cannot be used as catalyst because their larger pore size is not as efficient as the microporous solids when the molecules are small and a confinement effect is needed.

However, mesoporous structures can be used as a heterogeneous catalyst for transformation of large molecules that cannot be made with zeolites, as the zeolite pores are too small. Also, mesoporous structures present a great advantage over zeolites; they can be functionalised. With the introduction of a well-chosen functional group, mono-functional or multi-functional materials can be achieved with the desired morphology. The combination of the properties an organic functional group and an inorganic building block within a single material are particularly attractive. Indeed, the possibility to gather the enormous functional variety of the organic and bioinorganic chemistry and the advantages of material sciences to design a stable and robust support can promote the development of innovative materials. In addition, the symbiosis of these two components may lead to hybrid materials whose properties differ considerably from those of their individual isolated compounds. Functionalisation of the hybrid material can be done both on the external surface and in the inner pore wall, depending on the desired application. Because of this, hybrid materials can extend applications of molecular sieves and be used in sensing, drug delivery, nanomedicine, depollution, etc.

The interaction between the support and the functional group can be either weak, if the function is just adsorbed, or strong if exist a covalent support-function bond. In order to functionalise mesoporous materials with covalent bond, three different strategies must be considered (Figure 7-8).

- 1) The direct condensation (also called one-pot synthesis or co-condensation) is based on co-condensation of a monosilylated (one leg) organosilane and an organic/inorganic precursor in a surfactant containing solution. This method leads to a material with organic moieties covalently anchored on the pore wall.
The direct condensation of a polysilylated organosilane and the silica precursor leads to a hybrid material where the organic units are incorporated in the framework of the silica matrix distributed totally homogeneously in the pore wall. These materials are characterised by a periodic organized pore system and a very narrow pore distribution, large inner surface areas as well as high thermal stability. For that, they are also called periodic mesoporous organosilicas (POMS).
- 2) The grafting, or post-grafting, method it is based on the modification of the inner pore wall by removing the surfactant from the pores and covalently grafting the function upon reaction of an organosilane with the free silanol groups of the pore surface.

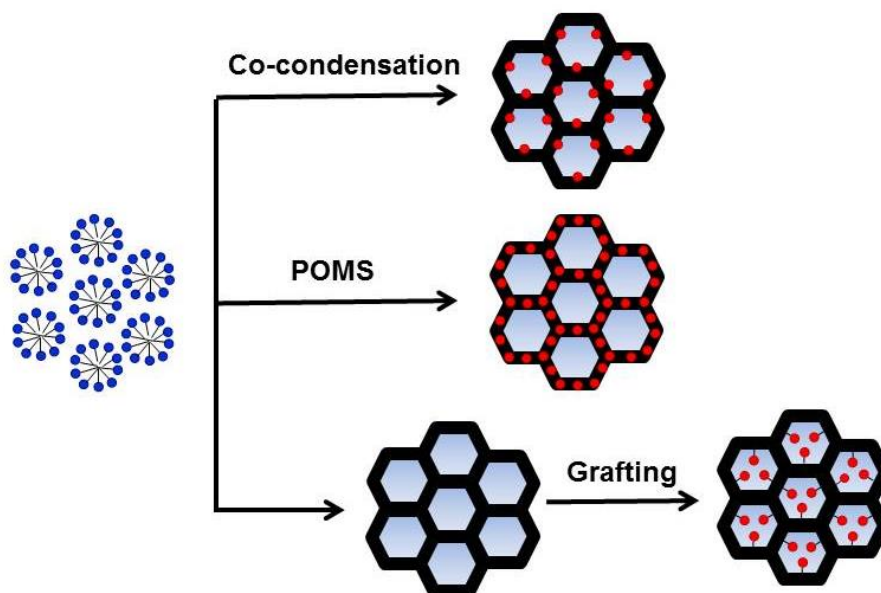


Figure 7-8. Synthetic pathways of hybrid materials.

This study is focused on hybrid materials with a post-grafting functionalisation. These functionalised solids offer the possibility to immobilise efficient catalysts in the pore and at the same time these functions can assist the reaction that will take place.

4) Strategy to synthesise the desired hybrid-material support

The strategy used to synthesise the new hybrid material is a multi-step process (Figure 7.9). The reference material is a MCM-41 type mesoporous silica that presents a 2D hexagonal arrangement. This type of support was chosen because it presents a better thermal stability than MCM-50 and the channels are more accessible than the analogous MCM-48. Furthermore, the synthesis of MCM-41 type of silica is easy and reproducible. Actually, an analogue of this silica type developed in the Laval University (Canada) named LUS will be used in this study¹³. The main difference between LUS and MCM-41 is that the former is prepared by using cetyltrimethylammonium tosylate (CTATos) instead of the corresponding bromide or chloride salts as surfactant used in the synthesis of MCM-41. In addition, a lower surfactant/Si molar ratio in the starting gel is required. That reduces the formation of foam, facilitating and reducing the washing and filtration steps of the resulting solid. In addition, as CTATos is the most expensive reactant in the synthesis of the mesoporous silica, the synthesis cost is therefore reduced.

LUS silica is a mesoporous thermally stable and robust support with accessible channels independent one from the other. Furthermore, it presents a high surface area and porous volume ($1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) with a highly ordered porous system and a narrow distribution of the pore diameter ($\sim 4 \text{ nm}$). All those features will provide a better homogeneity during the functionalisation of the support, the insertion of the Mn(III) dinuclear compound and the diffusion of the substrate (H_2O_2) during the catalytic process.

In Figure 7.9 is shown the scheme of the strategy used to synthesise the new hybrid functionalised material.

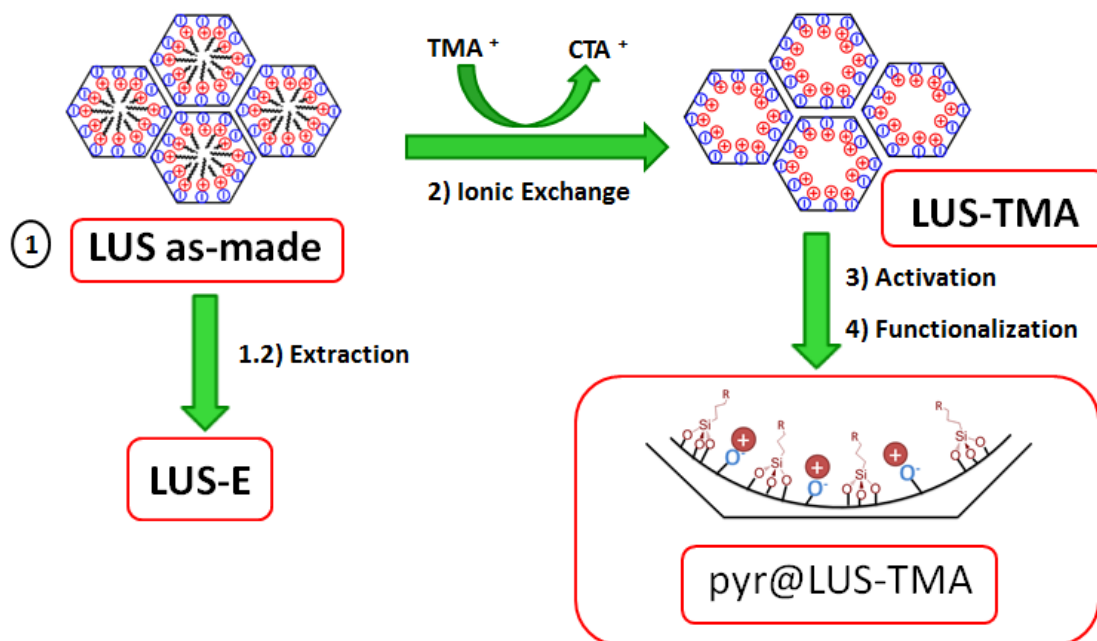


Figure 7-9. Strategy used to synthesise the new functionalised pyr@LUS-TMA silica support.

The LUS silica used in this study was prepared using a sol-gel process followed by a microwave thermal treatment at 180 °C for 10 minutes¹⁴. The solid obtained, which contains the surfactant inside the pores, is called in the following **as-made LUS**. Different techniques such as thermogravimetric analysis (TGA), powder X-ray diffraction (XRD) and nitrogen sorption isotherms were used to characterise the support to determine the morphology, porosity and amount of template molecules. Taking into account that nitrogen sorption technique consists in filling the pores with N_2 to determine, among others, the pore size, as-made LUS has to be emptied from the surfactant that would prevent any sorption. In order to obtain the desired information the surfactant is extracted using a HCl solution in technical EtOH. HCl protonates the silanolate functions and therefore, the electrostatic interaction between the solid and the cationic surfactant is destroyed. Ethanol handles to dissolve the free surfactant to prevent the precipitation. After the extraction process, the empty-pore support is called **LUS-E**. All the characterisations of the support will be exposed in the next sections.

All the following steps of the synthesis are aimed to create the desired functionalised silica support to introduce the Mn(III) dinuclear compounds. As the Mn complexes are positively charged, they can be introduced inside the silica by ion exchange: the surfactant CTA^+ molecules present in the as-made silica may be replaced by the Mn complexes. In order to have enough space inside the pore to favour the incorporation of the metal complexes

the surfactant (CTA⁺) will be exchanged by a smaller cation, *i. e.*, tetramethylammonium (TMA⁺) that will be after exchanged by the metal complex. The obtained material after the ionic exchange CTA⁺ by TMA⁺ will be called **LUS-TMA**.

The repulsion between the charged TMA⁺ cations promotes a mobile and homogeneous distribution of these molecules on the pore surface. In our case, TMA⁺ will work as a *Molecular Stencil Patterning* (MSP). This technique was developed in the Laboratoire de Chimie of the Ecole Normale Supérieure de Lyon (ENS) by L. Bonneviot *et al.*¹⁵⁻¹⁸. This technique is developed specifically for silica templated with ionic surfactants, or in this case TMA⁺. The cations are used as a masking agent to sequentially immobilise via covalent bonding (grafting) different functions. Indeed, when multi-functionalisation is at stake, one has to deal not only with each function distribution but also with the vicinity of each function one to another. This technique allows us to control the environment of a function grafted on mesoporous silica both at short and at long distance¹⁶. Due to the repulsion between the charged TMA⁺ ions, not all the pore surface is covered by these cations and another function can be grafted (covalent bonded) on the free space of the pore wall.

To explain in more detail, an activation treatment is needed that consists in removing all the water and solvent molecules captured inside the pore to ensure that these do not interfere in the functionalisation process. This activation is carried out through a vacuum and argon treatment at 130 °C (see experimental part for more information). Once the support is activated the post-grafted process can be done. As a grafted function an organosilane, 2-(4-pyridylethyl)triethoxysilane (pyr), will be used. It will be covalently bonded to the silanol groups of the pore surface using the spaces between the TMA⁺ molecules. A homogenous distribution of this new function (pyr) is expected with a minimal displacement of the TMA⁺ cations. This final step will lead to the desired functionalised support that will be called **pyr@LUS-TMA**, where the Mn complexes will be further introduced by ion exchange.

The choice of the organosilane is not trivial. The pyridyl group has an adequate size to permit the insertion of the Mn(III) dinuclear compound and due to its non-bonding electrons, it can act as a Lewis acid. These facts offer two key roles to pyr functions:

- 1) Anchor of the host either via electrophilic attack or by electronic interaction. This will diminish leaching of the catalyst during the reaction.
- 2) Proton relay during the catalysis: pyridyl groups provide a moderate basic pH that can assist the deprotonation of the H₂O₂ substrate. This may increase the reaction rate and improve the efficiency of the catalyst.

5) Insertion of the Mn(III) dinuclear compound

The last step of the process is the incorporation of Mn(III) dinuclear compound into the functionalised support **pyr@LUS-TMA**. This insertion is possible due to an ionic exchange between the TMA^+ molecules and the Mn(III) dinuclear compound, which is a $[\text{Mn}_2]^{2+}$ cation. As it has been explained above, TMA^+ cations are only held into the silica by electrostatic interactions and can be easily displaced when other positively charged species with more affinity for silica support are present.

The first challenge was to know the amount of compound that will be able to be introduced in the mesostructured support and the appropriate time to ensure the maximal amount of complex to be inside. In a previous work with an analogous silica support (LUS-TMA) and a similar Mn(III) dinuclear compound, the $[\text{Mn}_2]^{2+}/\text{TMA}^+$ molar ratio used was 0.5¹⁹. Therefore, two strategies were used:

Strategy I: 0.5 moles of compound **1** (2Br-phen- ClO_4) per 1 mol of TMA^+ , stirring 1 h.

Strategy II: 0.5 moles of compound **1** (2Br-phen- ClO_4) per 1 mol of TMA^+ , stirring 24 h.

In both cases, after the stirring time, the solutions maintained the typical brown colour of the initial Mn(III) dinuclear compound solution; a little less intense in strategy II. This means that the total amount of Mn(III) dinuclear compound is not inside the support and some of it remains in solution. Moreover, in both cases the colour of resulting powder, after filtration and washing, changed from white (**pyr@LUS-TMA**) to light brown. This fact indicates that part of the compound is inside and continues there after the cleaning treatment. The compounds obtained were called **1(1h:0.5)pyr@LUS-TMA** and **1(24h:0.5)pyr@LUS-TMA**, respectively for strategies I and II.

Therefore, a third strategy using a lower amount of Mn(III) compound was tested for the same sample.

Strategy III: 0.1 moles of compound **1** (2Br-phen- ClO_4) per 1 mol of TMA^+ , stirring 24h.

Following the strategy III, after 24h stirring, the solution was completely colourless while the powder was light brown even after the cleaning treatment. This new sample was called **1(24h:0.1)pyr@LUS-TMA**.



Figure 7-10: Silica samples before and after the insertion of compound **1**. From left to right pyr@LUS-TMA, 1(1h;0.5)pyr@LUS-TMA, 1(24h;0.5)pyr@LUS-TMA, 1(24h;0.1)pyr@LUS-TMA.

After the characterisation of the three products (see characterisation section for more information) the strategy III was chosen as the best, not only because all Mn(III) compound can be incorporated inside the pore but also because, as it will be seen from the TGA (thermogravimetric analysis), most of the TMA⁺ molecules remain inside. This strategy III was then applied to a series of five complexes: **1** (2Br-phen-ClO₄), **3** (4Br-phen-ClO₄), **5** (2Br-bpy-ClO₄), **12** (4Me-phen-ClO₄) and **17** (2Me-bpy-NO₃). These compounds were chosen to study the effect of different ligands (labile position (L) and n-RC₆H₄COO⁻) in the insertion of the Mn(III) complex and if exists any difference in the catalase activity of the hybrid material as it happened for the molecular Mn(III) compounds (Figure 7-11). It is necessary to remark that the counter-anion of the Mn(III) compound remains in solution and only the cationic complex is introduced in the support, as demonstrated in a previous work¹⁹. This fact was also observed during the characterisation of the hybrid material (see Section 9). In the following, all the hybrids materials prepared using the strategy III will be called with its compound number followed by @SiO₂, e.g. 12@SiO₂.

In the Figure 7-11 are shown the chosen Mn(III) dinuclear compounds and its ligands effects.

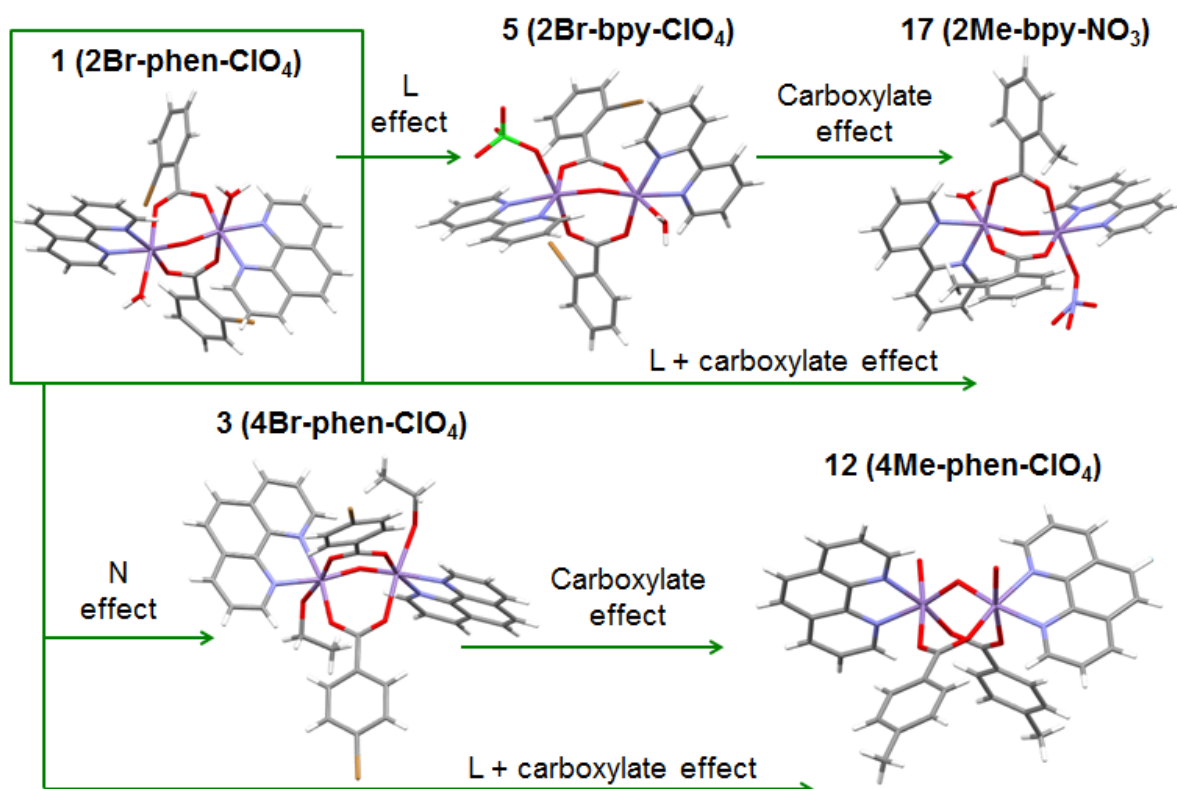


Figure 7-11: Mn(III) dinuclear compounds inserted in mesoporous silica and the ligand effects.

Bibliography

- (1) Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Demuth, D. G.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B. F.; Schuth, F.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **1994**, 6 (8), 1176–1191.
- (2) Myers, D. *Surfactant Science and technology*; VCH: New York, 1992.
- (3) Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992**, 356, 710–712.
- (4) Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T.-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenkert, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, No. 114, 10834–10843.
- (5) Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, 45 (20), 3216–3251.
- (6) Stucky, G. D.; Monnier, A.; Schüth, F.; Huo, Q.; Margolese, D.; Kumar, D.;

- Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M.; Chmelka, B. F. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *240*, 187–200.
- (7) Fan, J.; Boettcher, S. W.; Tsung, C. K.; Shi, Q.; Schierhorn, M.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (3), 909–921.
- (8) Chen, C.-Y.; Burkett, S. L.; Li, H.-X.; Davis, M. E. *Microporous Mater.* **1993**, *2* (1), 27–34.
- (9) Monnier, A.; Schüth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, R.; Maxwell, R. S.; Stucky, G. D.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M.; Chmelka, B. F. *Science*. **1993**, *261* (5126), 1299–1303.
- (10) Yanagisawa, T.; Shimizu, T.; Kuroda, K.; Kato, C. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1990, pp 988–992.
- (11) Firouzi, A.; Kumar, D.; Bull, L.; Besier, T.; Sieger, P.; Huo, Q.; Walker, S.; Zasadzinski, J.; Glinka, C.; Nicol, J. al. et. *Science*. **1995**, *267* (5201), 1138–1143.
- (12) Zana, R.; Frasc, J.; Souldard, M.; Lebeau, B.; Patarin, J. *Langmuir* **1999**, *15* (8), 2603–2606.
- (13) Benneviot, L.; Morin, M.; Badiei, A., Patent. WO 01/55031 A1, 2001.
- (14) Chaignon, J.; Bouizi, Y.; Davin, L.; Calin, N.; Albela, B.; Bonneviot, L. *Green Chem.* **2015**, *17* (5), 3130–3140.
- (15) Abry, S.; Thibon, A.; Albela, B.; Delichère, P.; Banse, F.; Bonneviot, L. *New J. Chem.* **2009**, *33* (3), 484–496.
- (16) Abry, S.; Lux, F.; Albela, B.; Artigas-Miquel, a.; Nicolas, S.; Jarry, B.; Perriat, P.; Lemerrier, G.; Bonneviot, L. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (12), 2349–2359.
- (17) Abry, S.; Zhang, P.; Albela, B.; Bonneviot, L. *RSC Adv.* **2014**, *4* (108), 62903–62911.
- (18) Schoonheydt, R. a; Weckhuysen, B. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11* (16), 2794–2798.
- (19) Escriche-Tur, L.; Corbella, M.; Font-Bardia, M.; Castro, I.; Bonneviot, L.; Albela, B. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10111–10125.

CHAPTER 8- Support characterisation

The materials prepared in this work were characterised at each step of the synthesis until achievement of the functionalised support. The main characterisation techniques used were: powder X-Ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), transmission infrared spectroscopy (IR) and nitrogen sorption isotherms. The bases of these techniques are detailed in the appendix.

1) As-made-LUS

As it was previously explained, as-made LUS is the initial material obtained after the synthesis process where the surfactant is still decorating the pore space. To characterise this first material infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis were used.

As is seen in Figure 8-1, the IR spectrum shows very intense absorption bands at 1223, 1040 and 441 cm^{-1} that belong to the SiO_2 framework. Besides, less intense absorption bands centred at 2900 – 2800 cm^{-1} are observed, which correspond to the C_{sp^2} and C_{sp^3} stretching modes of the long hydrocarbon chain of the CTA^+ surfactant.

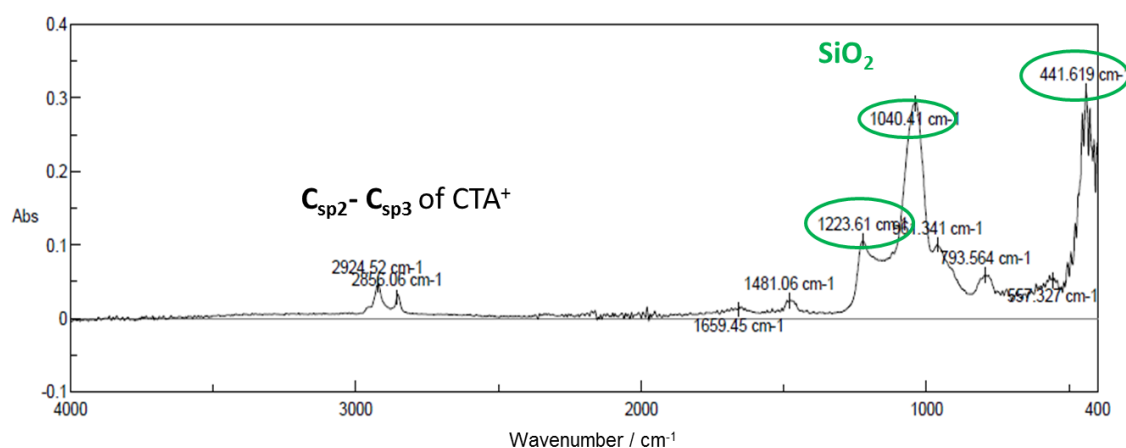


Figure 8-1. Infrared spectrum of as-made LUS.

On the other hand, the mass loss when the material is heated from room temperature to 1100 $^{\circ}\text{C}$ under air flux can be measured in the thermogravimetric analysis (TGA). The heating process removes any adsorbed solvent and organic functions. The final residual mass at 1100 $^{\circ}\text{C}$ corresponds to the inorganic part, in this case SiO_2 . This is a useful tool not only because it can give information about the components of the silica material but also the relative proportion of them. In the initial TGA profile it is complicated to accurately determinate the mass loss. In order to have an improved vision of the curve changes, the derivative curve (dTG) is also plotted. The TGA plot of the as-made LUS is shown in the Figure 8-2.

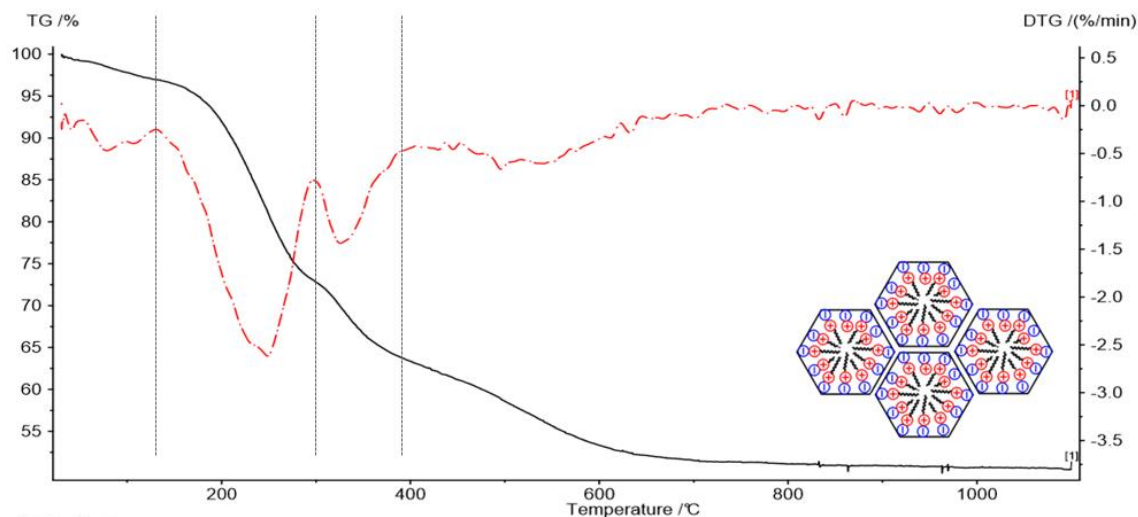


Figure 8-2: Thermogravimetric analysis of as-made LUS (plain line) and its derivative curve (dashed red line). Scheme of the LUS as-made material (insert).

Four different ranges of temperature can be observed corresponding to different weight loss in the derivative plot (dashed red line, Figure 8-2).

From **25 – 150 °C**: evaporation of the solvent. For all the materials presented in this work this broad dTG band will be attributed to the water weight loss. The amount of water present in these kinds of materials is around 2 % but it can change depending if the sample was recently dried in the oven or not. However, these materials tend to absorb water with time. In this case the percentage of water in the as-made LUS was around 3 % (Figure 8-2).

From **150 – 300 °C**: in as-made LUS, this range corresponds to the degradation of the CTA^+ surfactant. As CTA^+ is the main host in the porous support this mass loss is more intense than the others. The percentage of CTA^+ mass loss is here 23.7 %, in agreement with the classical LUS that is around 23 %¹⁻³.

From **300 – 400 °C**: this weight loss is attributed to the remaining CTATos; the molecules of CTA^+ surfactant in electrostatic interaction with Tos^- anions. This mass loss is around 11 %.

From **400 – 1100 °C**: in this last temperature rang two different processes are present. Around 500 °C there is a gradual mass loss that corresponds to a second degradation of CTATos. On the other hand, the condensation of silanol groups is also observed in this temperature range. The mass loss for both processes is about 12 %.

The residual mass (SiO_2) obtained was 50.5 % at 1100 °C. Therefore, the $\text{CTA}^+/\text{SiO}_2$ molar ratio is around 0.11, indicating that not all the pore surface is occupied by the CTA^+ molecules. Indeed, the repulsion between positively charged heads of the surfactants does not allow having full coverage of the internal surface of the pores by using only CTA^+ molecules. Therefore, some of the inner pore surface is available for the incorporation of another function that can be covalently bonded to its surface. Previous studies with a non-charged group, trimethylsilyl (TMS), grafted to the inner pore surface demonstrated that the full coverage of the pore surface in this kind of materials is obtained with a TMS/SiO_2 molar ratio of 0.23^{3,4}. Therefore, a $\text{CTA}^+/\text{SiO}_2$ molar ratio around 0.11 observed for the as-made LUS corresponds to about 50 % CTA^+ surface coverage, considering that TMS and the trimethylammonium head of the CTA^+ surfactant present a similar volume⁴.

2) LUS-E

The surfactant extraction is required in order to check the mesostructure of the support by XRD (x-Ray diffraction) and N_2 sorption isotherm techniques.

The comparison of thermogravimetric analysis between as-made LUS and the corresponding extracted mesoporous silica LUS-E demonstrate the absence of the surfactant in the latter solid (Figures 8·2 and 8·3).

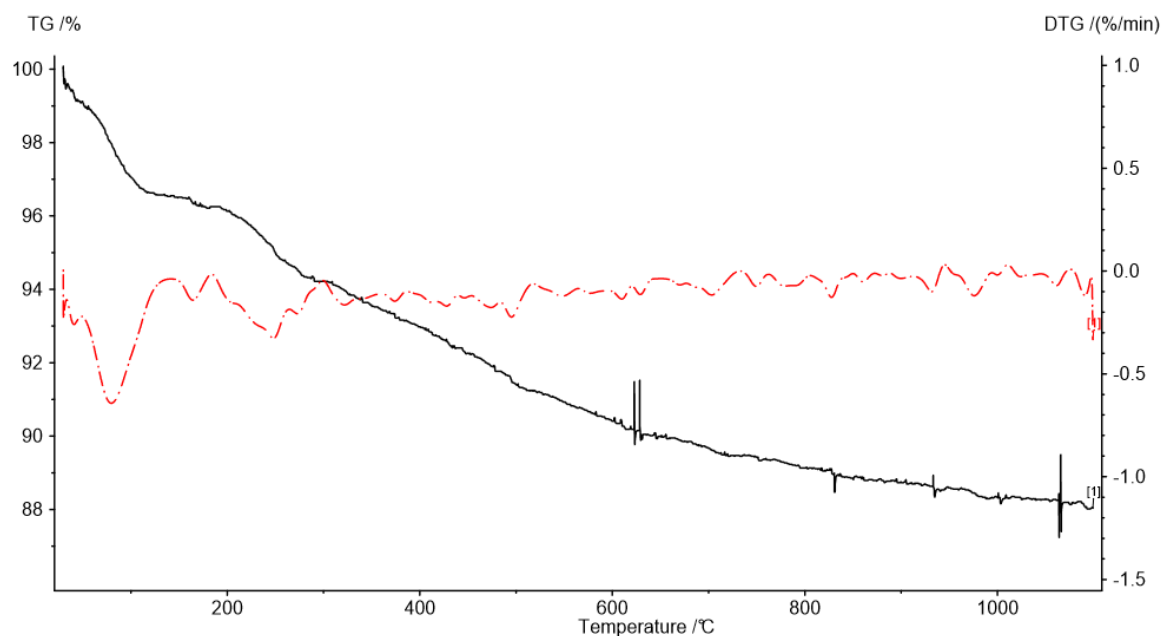


Figure 8·3. Thermogravimetric analysis of the extracted mesoporous silica LUS-E (plain line) and its derivative curve (dashed red line).

Although silica polymerises in an amorphous way around the surfactant, the template itself acquires a long-range order promoted by the 2D hexagonal arrangement that gives

rise to a diffraction pattern (Figure 8-4). This allows us to use XRD to verify that the desired structure has been obtained. The X-ray diffractogram is measured from 0.5° to 70° of 2θ angles. Despite all the range was analysed, the characteristic peaks of 2D hexagonal arrangement of mesoporous silica are found for 2θ values below 10° . In the range between 0.5 and 10° , four main characteristic peaks are observed around $2\theta = 2.1^\circ$, 3.7° , 4.3° and 5.6° as is seen in the Figure 8-4. Each of these angles corresponds to different diffraction planes: (100), (110), (200) and (201) respectively. Another characterisation parameter that must be calculated is the lattice parameter (a_0). This parameter measures the distance between two adjacent pores and in the classical LUS it is between 4.7 and 4.9 nm. LUS-E presents an a_0 value of 4.7 ± 0.1 nm, being inside of the normal range¹.

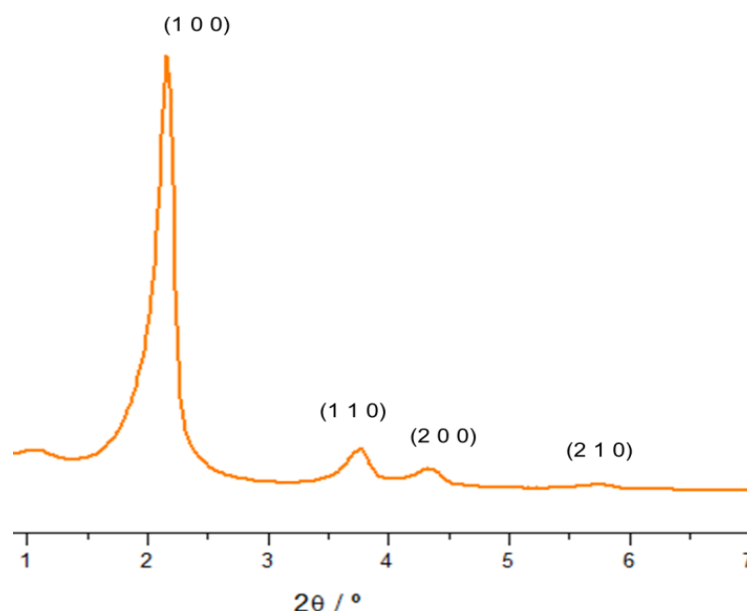


Figure 8-4. X-ray powder diffraction pattern of the extracted mesoporous silica LUS-E.

Moreover, an N_2 sorption isotherm at 77 K was performed with the aim to obtain information concerning the porosity: total porous volume, micro and mesoporous volume, total BET surface area (S_{BET}), internal and external specific surface area, the affinity of the support for the N_2 (C_{BET}), and the distribution of pore diameters. Despite the support is a mesostructured material, microporosity arises from the effect of the surfactant template in the inner pore wall as is depicted in the Figure 8-5. Indeed, the head of the template generates a roughness on the internal surface of the pore.

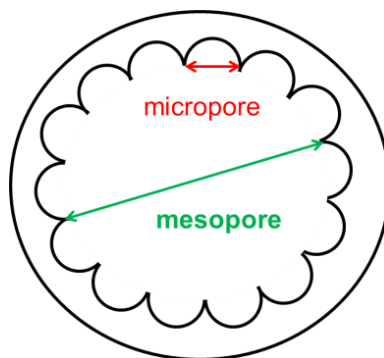


Figure 8-5. Schematic representation of the micro- and mesoporous in the silica support.

N_2 sorption isotherm of LUS-E is of type IV (Figure 8-6), according to the IUPAC nomenclature, and is typical of mesostructured porous silica of the MCM-41 type⁵⁻⁷, (for more information see appendix). The structural parameters deduced from the isotherm are gathered in Table 8-1. The obtained values are in agreement with the expected ones for a mesoporous material with 2D hexagonal arrangement: the surface area is around $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ($1080 \pm 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), a total porous volume of $\sim 1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ($1.15 \pm 0.02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), a mesoporous volume of $0.87 \pm 0.02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, and the pore diameter $\sim 4 \text{ nm}$ ($3.9 \pm 0.1 \text{ nm}$) using the Broekhoff and de Boer (BdB) model. The microporous volume was negligible ($\sim 0.02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) and it will not be discussed for the following samples. The presence of a hysteresis loop at pressures above the $0.5 p/p_0$ indicates some defects in the silica porous structure (Figure 8-6).

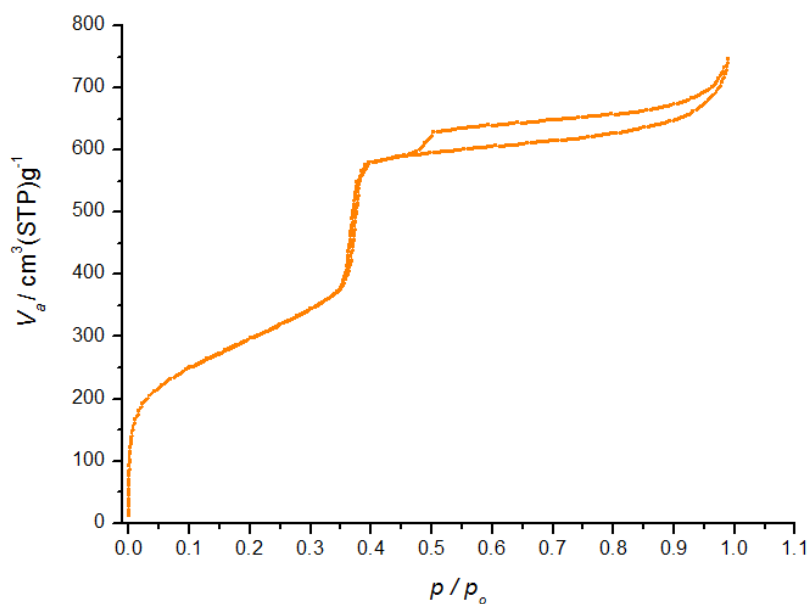


Figure 8-6. N_2 sorption isotherm at 77 K of extracted mesoporous silica LUS-E.

3) LUS-TMA

The IR spectrum of LUS-TMA clearly shows the presence of the TMA^+ groups instead of the long chain CTA^+ surfactant, indicating that the ionic exchange was successful. Figure 8.7 shows the IR spectrum of the exchanged LUS-TMA support. Indeed, the characteristic TMA^+ bands are located at 1486 and 951 cm^{-1} and are assigned to CH_3 scissoring and C-N stretching modes, respectively. In addition, very intense absorption bands at 1230, 1040 and 442 cm^{-1} belonging to the SiO_2 structure are observed.

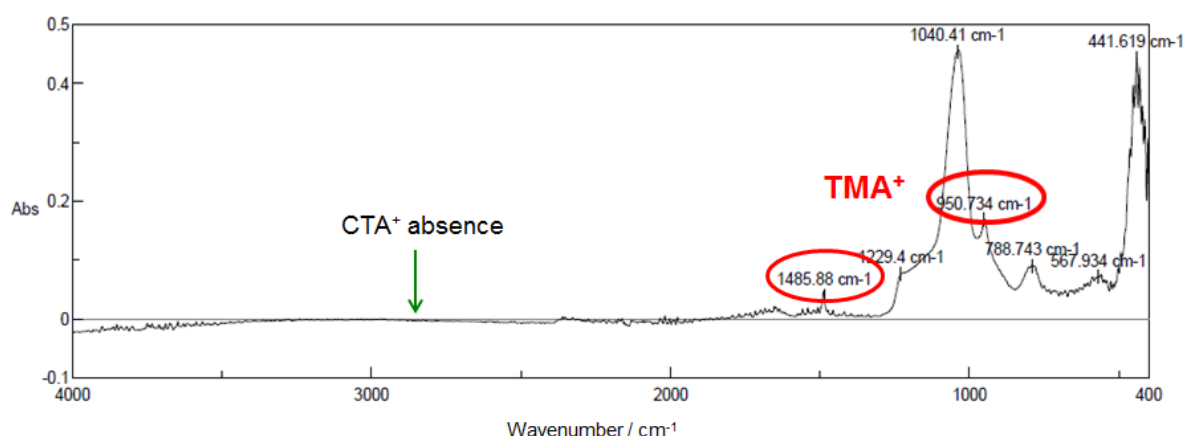


Figure 8-7. Infrared spectrum of the exchanged support LUS-TMA.

On the other side, all the mass losses in the TGA profile were well-defined and also confirmed the present of TMA^+ groups (Figure 8-8). In the first range of temperature (0 – 150 °C) water molecules were lost giving a mass loss of 6 %. The second mass loss (150 – 300 °C) appears as a consequence of the degradation of TMA^+ molecules in electrostatic interaction with the surface silanolate groups. This represents the main weight loss and is around 13 %. The narrow band between 300 and 350 °C not always is present and indicates the existence of TMABr in excess ($\text{CTA}^+/\text{TMA}^+$ exchange is performed using TMABr as reactant). The final mass loss corresponds to the condensation of surface silanol groups (4 %). The residual mass obtained at 1100 °C was 75.34 % indicating an increase of the inorganic matrix in the hybrid material compared to the as-made LUS. Therefore, the $\text{TMA}^+/\text{SiO}_2$ molar ratio was around 0.14, close to the $\text{CTA}^+/\text{SiO}_2$ molar ratio (0.11) and far from the TMS/SiO_2 molar ratio (0.23). This fact indicates that the inner pore surface is again only partially covered (~ 60 %).

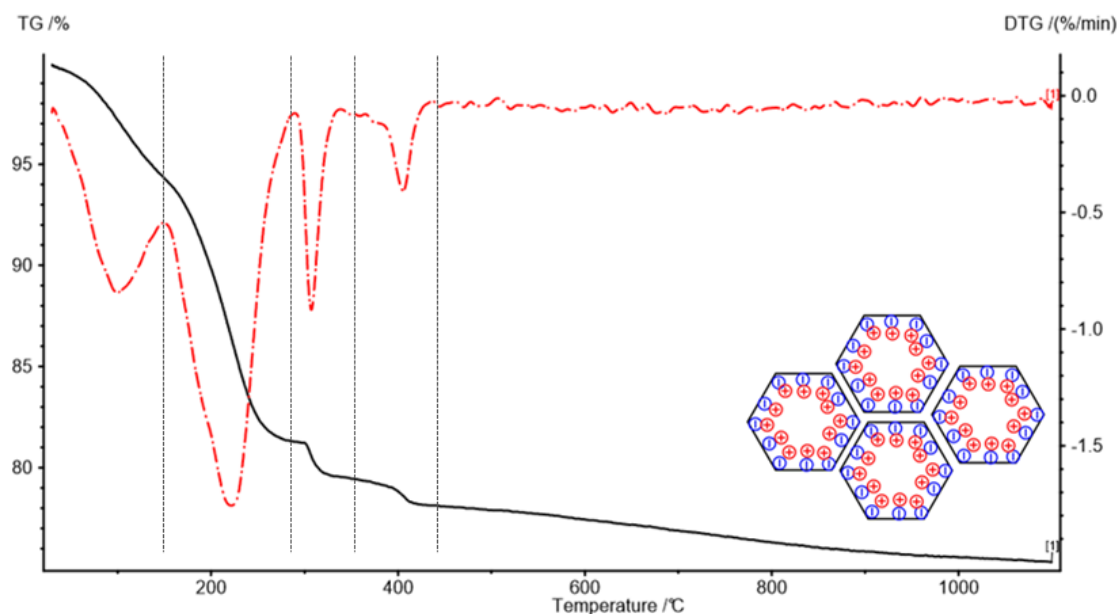


Figure 8-8. Thermogravimetric analysis of the exchanged support LUS-TMA (plain line) and its derivative curve (dashed red line). Scheme of the LUS-TMA material (insert).

4) pyr@LUS-TMA

The X-ray diffraction pattern of the final support **pyr@LUS-TMA** (Figure 8-9) shows that the mesostructure of the solid is maintained after the whole functionalisation process.

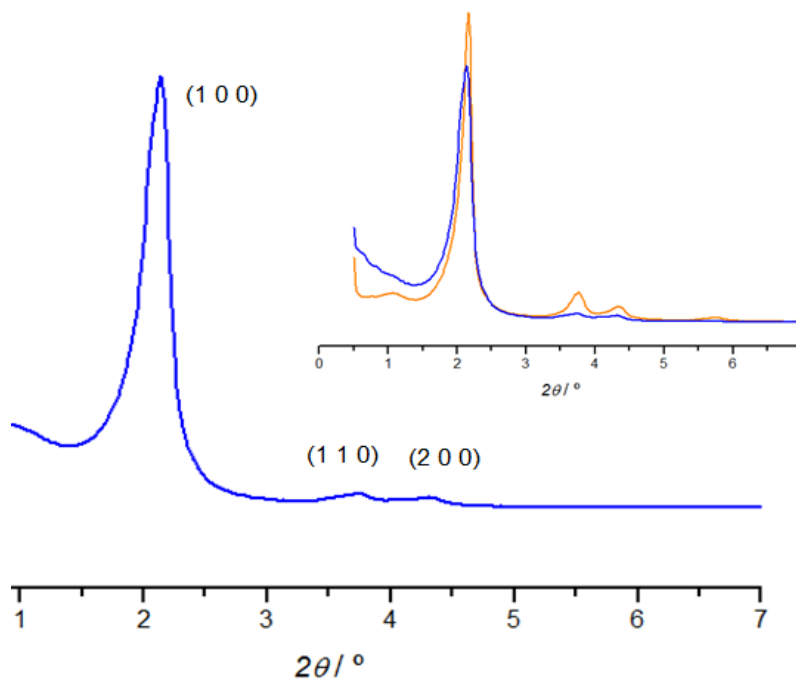


Figure 8-9. X-ray powder diffraction pattern of the functionalised material pyr@LUS-TMA. Comparison between **LUS-E** and **pyr@LUS-TMA** (insert).

The three main peaks are observed at 2.1° , 3.7° , 4.3° corresponding respectively to the (100), (110), (200) diffraction planes. Furthermore, the lattice parameter (a_0) remains unchanged (4.7 ± 0.1 nm). Finally, the intensity of the XRD peaks for the functionalised material decreased compared to the LUS-E sample. This fact confirms the presence of this new function inside the pores, since a lower contrast is expected for the functionalised sample¹.

The IR spectrum of **pyr@LUS-TMA** shows the presence of both pyridyl (pyr) and TMA⁺ functions (Figure 8-10). Pyridyl function presents three characteristic bands at 1607, 1560 and 1420 cm^{-1} . At 1486 cm^{-1} the C-N stretching band of the TMA⁺ molecules is observed. Finally, the most intense bands between 1400 and 450 cm^{-1} are due to the SiO₂ framework.

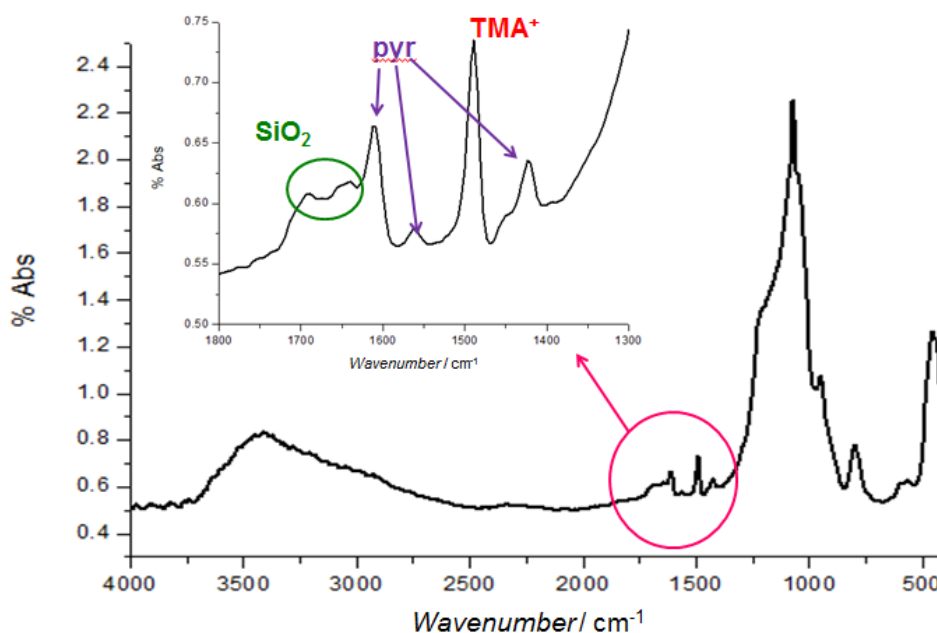


Figure 8-10. Infrared spectrum of the functionalised support pyr@LUS-TMA.

The TG analysis of **pyr@LUS-TMA** (Figure 8-11) presents four well-defined ranges. In the first temperature range (0 – 160 °C) water molecules were lost giving a mass loss of 2 %. The second mass loss (160 – 300 °C) corresponds to the degradation of TMA⁺ molecules in electrostatic interaction with the surface silanolate moieties and TMA⁺ weight loss is about 10 %. Then, in the next temperature range (300 – 620 °C), a mass loss attributed to the pyridyl groups is detected. This mass loss corresponds to 12 %. The residual mass value found was 73.97 % that is practically equal to the one obtained for LUS-TMA (75.34 %). From these results, the calculated TMA⁺/SiO₂ molar ratio remains at 0.14,

indicating no important TMA^+ loss during the functionalisation process. The pyr/SiO₂ molar ratio is nearby 0.11, thus indicating that the amount of pyr and TMA^+ is quite similar ($\text{pyr}/\text{TMA}^+ = 0.8$). On the other hand, the sum of both functions ($\text{pyr} + \text{TMA}^+$) is equal to 0.25. This value is quite close to $\text{TMS}^+/\text{SiO}_2$ molar ratio (0.23) indicating that the inner pore surface is likely completely covered.

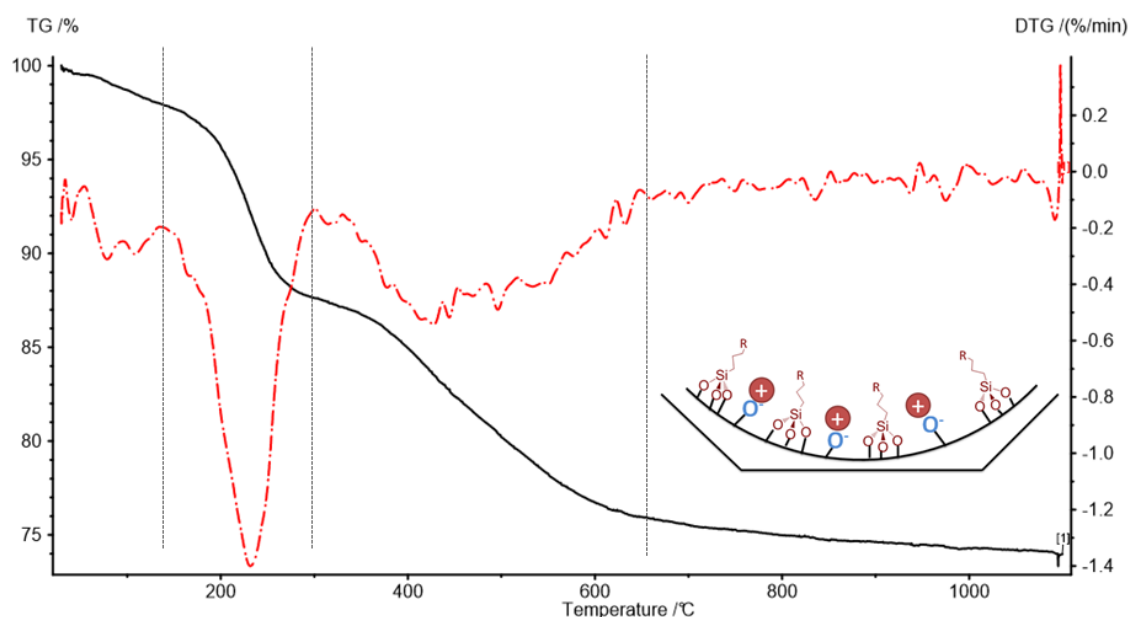


Figure 8-11. Thermogravimetric analysis of the functionalised support pyr@LUS-TMA (plain line) and its derivative curve (dashed red line). Scheme of the pyr@LUS-TMA material (insert).

N₂ sorption isotherm of **pyr@LUS-TMA** is compared with **LUS-E** in the Figure 8-12 and the structural parameters are gathered in the Table 8-1. As it was expected the functionalised material preserves the mesoporous structure. In comparison with **LUS-E**, **pyr@LUS-TMA** presents a lower surface area ($670 \pm 40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), a lower mesoporous porous volume ($0.43 \pm 0.02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) and a lower pore diameter of $3.0 \pm 0.1 \text{ nm}$ according with the insertion of the new function inside the pore. In addition, the BET constant (C_{BET}) decreases from 102 in **LUS-E** down to 49 in **pyr@LUS-TMA**, indicating a loss of surface polarity upon higher coverage of organic functions (pyr and TMA^+) in the latter material compared to the non-functionalised silica **LUS-E**.

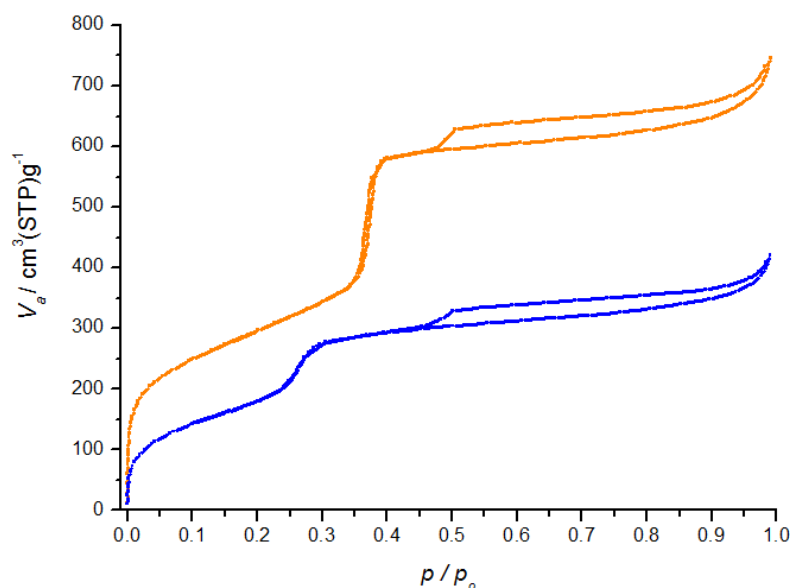


Figure 8-12. N_2 sorption isotherm at 77K of **pyr@LUS-TMA** compared with **LUS-E** support.

Table 8-1. Structural parameters obtained from the N_2 sorption isotherm of pyr@LUS-TMA and LUS-E.

Sample	V_{meso} (cm^3/g)	a_{int} (cm^2/g)	a_{ext} (m^2/g)	$V_{\text{T,pore}}$ (cm^3/g)	C_{BET}	S_{BET} (m^2/g)	d_{pore} (nm)
LUS-E	0.87	991	102	1.15	92	1077	3.9
pyr@LUS-TMA	0.43	766	90	0.65	49	670	3,0

V_{meso} = mesoporous volume, a_{int} = internal area, a_{ext} = external area, $V_{\text{T,pore}}$ = total pore volume, C_{BET} = BET constant, S_{BET} = mesoporous surface, d_{pore} = pore diameter.

Note, that the BdB method leads to a pore size values close within 0.1 nm to those obtained from DFT and both techniques are more reliable methods than commonly used BJH, which provides values 0.7 nm smaller, i. e., 3.0 – 3.2 nm, often reported for MCM-41 templated by cetyltrimethylbromide, CTAB. For smaller values the difference increases, for instance 2.2 nm (BJH) for 3.0 nm(BdB)^{8,9}.

Bibliography

- 1) Calmettes, S.; Albela, B.; Hamelin, O.; Ménage, S.; Miomandre, F.; Bonneviot, L. *New J. Chem.* **2008**, 32 (4), 727-737.
- (2) Abry, S.; Lux, F.; Albela, B.; Artigas-Miquel, a.; Nicolas, S.; Jarry, B.; Perriat, P.; Lemerrier, G.; Bonneviot, L. *Chem. Mater.* **2009**, 21 (12), 2349–2359.
- (3) Schoonheydt, R. a; Weckhuysen, B. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11 (16), 2794–2798.
- (4) Abry, S.; Albela, B.; Bonneviot, L. *Comptes Rendus Chim.* **2005**, 8, 741–752.
- (5) Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T.-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenkert, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, No. 114, 10834–10843.
- (6) Kresge, C. T. *Science and Technology in Catalysis*. 11-19
- (7) Kresge, C. T. *Mesoporous Crystals and Related Nano-Structured Materials*. 53-72
- (8) Abry, S.; Zhang, P.; Albela, B.; Bonneviot, L. *RSC Adv.* **2014**, 4 (108), 62903–62911.
- (9) Abry, S.; Thibon, A.; Albela, B.; Delichère, P.; Banse, F.; Bonneviot, L. *New J. Chem.* **2009**, 33 (3), 484.

CHAPTER 9- Hybrid material characterisation

The characterisation of the inserted Mn(III) dinuclear compounds in the functionalised support using the three different strategies detailed in Chapter 7 will be shown in this section.

Powder X-Ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), transmission infrared spectrum (IR) and nitrogen sorption isotherm will be the techniques chosen to characterise the materials, as for the support. In addition, due to the dinuclear nature of the Mn(III) compounds, magnetic analysis will also be used to determine if the Mn(III) compound preserve the initial dinuclear structure or, if by contrast, it was broken during the insertion step. The fundamentals of the instrumental methods of analysis are given in the appendix.

1) Analysis of the different insertion strategies

The three strategies studied will be presented for compound **1** (2Br-phen-ClO₄). The main differences between them were the amount of Mn compound inserted and the time used.

Strategy I: 0.5 moles of compound **1** (2Br-phen-ClO₄) per 1 mole of TMA⁺; 1h stirring. The obtained material was called **1(1h;0.5)pyr**

Strategy II: 0.5 moles of compound **1** (2Br-phen-ClO₄) per 1 mole of TMA⁺; 24h stirring. The obtained material was called **1(24h;0.5)pyr**

Strategy III: 0.1 moles of compound **1** (2Br-phen-ClO₄) per 1 mole of TMA⁺; 24h stirring. The obtained material was called **1(24h;0.1)pyr**

In the three cases, the 2D hexagonal arrangement is maintained after the insertion of the Mn(III) dinuclear complex, as shown in the XRD patterns (Figure 9-1). There are three well-resolved diffractions at 2θ 2.1°, 3.7° and 4.3° corresponding respectively to the reflections of (100), (110) and (200) planes, as for the **pyr@LUS-TMA** support. The lattice parameter (a_0) remains unchanged (4.7 ± 0.1 nm). In addition, the intensity of the (100) reflection peak is consistent with the evolution of the material: it decreases upon insertion of the metal complex compared with the **pyr@LUS-TMA** support. This fact tends to confirm the presence of compound **1** inside the pore (it is worth mentioning that only the cationic complex is inside the pore). However, in some way, the intensity can also be affected by the pressure applied during the samples preparation. Maybe this is the reason why the first peak of **1(1;0.5)pyr** is slightly more intense than for the others inserted materials, even though a shorter reaction time was used.

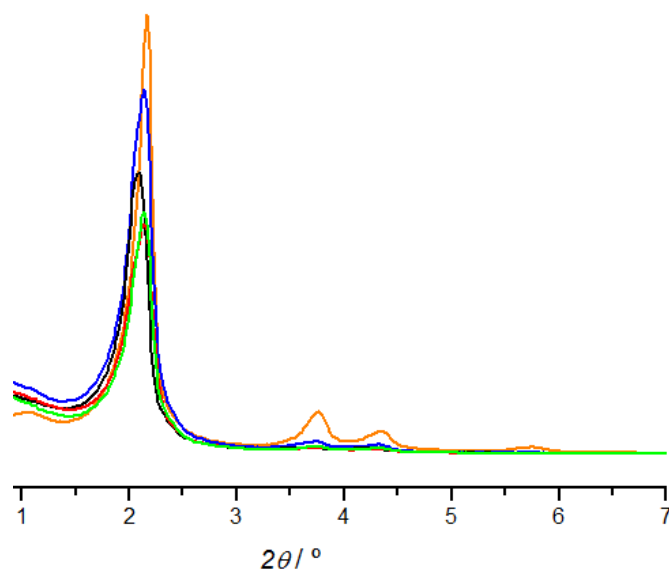


Figure 9-1. X-ray powder diffraction pattern of *LUS-E*, *pyr@LUS-TMA*, *1(1;0.5)pyr*, *1(24;0.5)pyr* and *1(24;0.1)pyr*.

In Figure 9-2 are compared the infrared (IR) spectra of the three inserted materials with *pyr@LUS-TMA* support.

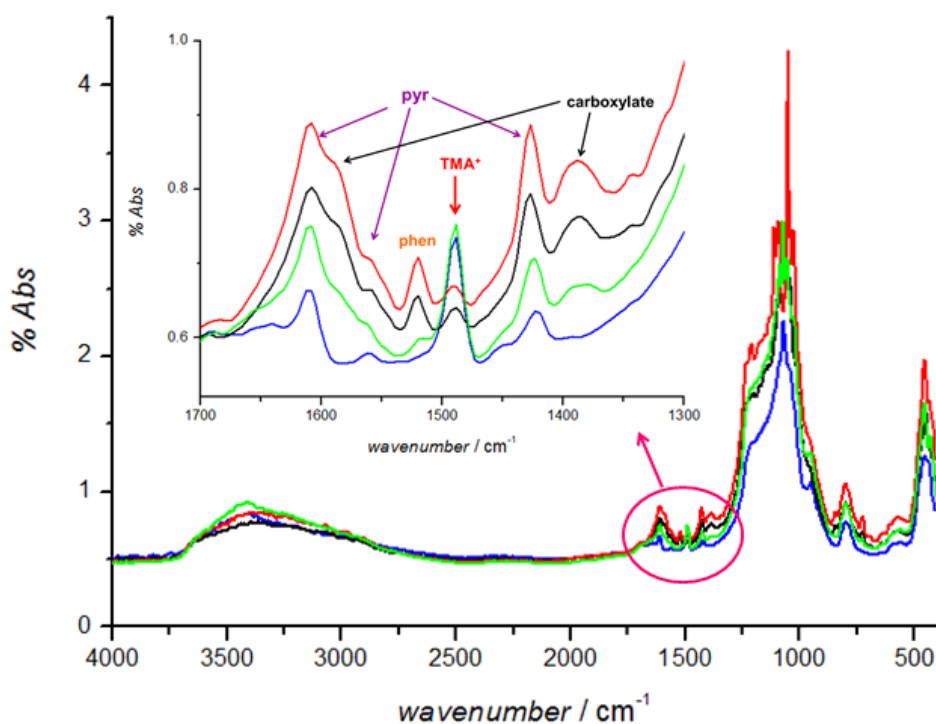


Figure 9-2. Infrared spectra of the hybrid materials *1(1h;0.5)pyr*, *1(24h;0.5)pyr*, *1(24h;0.1)pyr* and the functionalised support *pyr@LUS-TMA*.

Indeed, IR spectra allowed us to confirm the presence in the hybrid material of all the functions from both the support and the Mn(III) complex. Two bands corresponding to the

asymmetric and symmetric OCO stretching modes of the carboxylate ($\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$) are observed at 1596 and 1386 cm^{-1} . An asymmetric C-N stretching of phen is present at 1519 cm^{-1} ; unfortunately the symmetric stretching band is masked by the pyr band at 1420 cm^{-1} . On the other hand, a different amount of TMA^+ (at 1486 cm^{-1}) seems to remain in the material depending on the strategy used: **1(24h;0.1)pyr** presents a more intense TMA^+ band than the other materials, suggesting a higher TMA^+ amount retained in the final solid for **1(24h;0.1)pyr**.

The amount of TMA^+ present in the samples was calculated through TG analysis. With the aim of assigning the TG profile of compound **1** (2Br-phen-ClO_4) a previous analysis was required. Thus, a small amount of compound **1** was diluted with **LUS-E** to avoid a possible explosion caused by the presence of ClO_4^- ions at high temperature in order to perform the TG analysis of this sample. TG and dTG profiles are plotted in Figure 9.3 to better show the mass losses attributed to the decomposition of compound **1**.

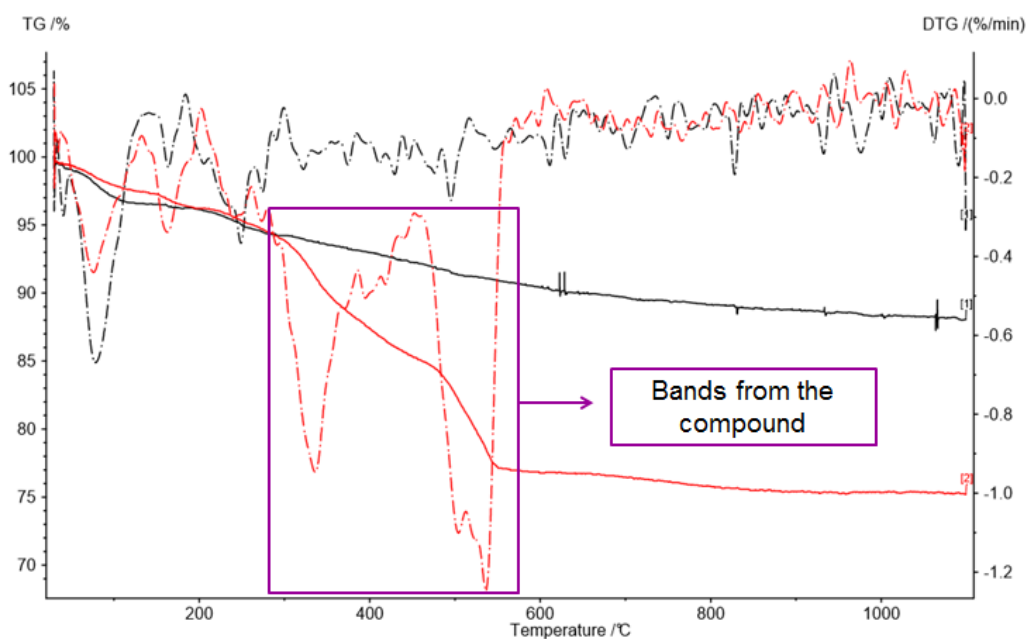


Figure 9.3. Thermogravimetric analysis of **LUS-E** (TG, plain lines) and compound **1** (2Br-phen-ClO_4) (plain line) and the corresponding derivative curves (dTG, dashed lines).

Then, the TG analyses of the hybrid materials using the different strategies were performed and compared to the **pyr@LUS-TMA** support (Figure 9.4). From the TG profile five different temperature ranges can be observed. The first one is associated with the mass loss of water. All samples present a H_2O mass loss around $1.5 - 2.5\%$. The second temperature range corresponds to the decomposition of TMA^+ moieties. Sample **1(24h;0.1)pyr** shows a greater amount of TMA^+ (8.12%) than **1(1h;0.5)pyr** and

1(24h;0.5)pyr samples (4.02 and 3.56 %, respectively), in agreement with the results from IR spectroscopy (*vide supra*). The third and fourth temperature ranges can be mainly attributed to the degradation of the Mn(III) dinuclear complex. However, between 300 to 620 °C a broad dTG band corresponding to the mass loss of the pyridyl groups was also detected for the **pyr@LUS-TMA** support. Therefore, in these two temperature ranges the mass loss corresponding to both pyridyl groups and Mn(III) dinuclear complex may be observed. Then, the mass loss obtained for **1(1h;0.5)pyr**, **1(24h;0.5)pyr** and **1(24h;0.1)pyr** samples are 23.58, 23.46, 15.78 %, respectively. Assuming that the pyr amount is the same in all samples, a lower concentration of Mn(III) complex was detected in the last sample. Finally the residual mass obtained for **1(1h;0.5)pyr**, **1(24h;0.5)pyr** and **1(24h;0.1)pyr** samples are 68.73, 70.27 and 71.29 %, respectively. Consequently, the TMA⁺/SiO₂ molar ratio is around 0.05 for samples **1(1h;0.5)pyr** and **1(24h;0.5)pyr** while for **1(24h;0.1)pyr** sample is 0.11, compared to **pyr@LUS-TMA** support (TMA⁺/SiO₂ = 0.14). This result shows again that only a low amount of TMA⁺ was exchanged with the Mn complex for the latter sample, while in the two former materials a higher amount of complex was incorporated leading to a lower amount of TMA⁺ cations in the final material.

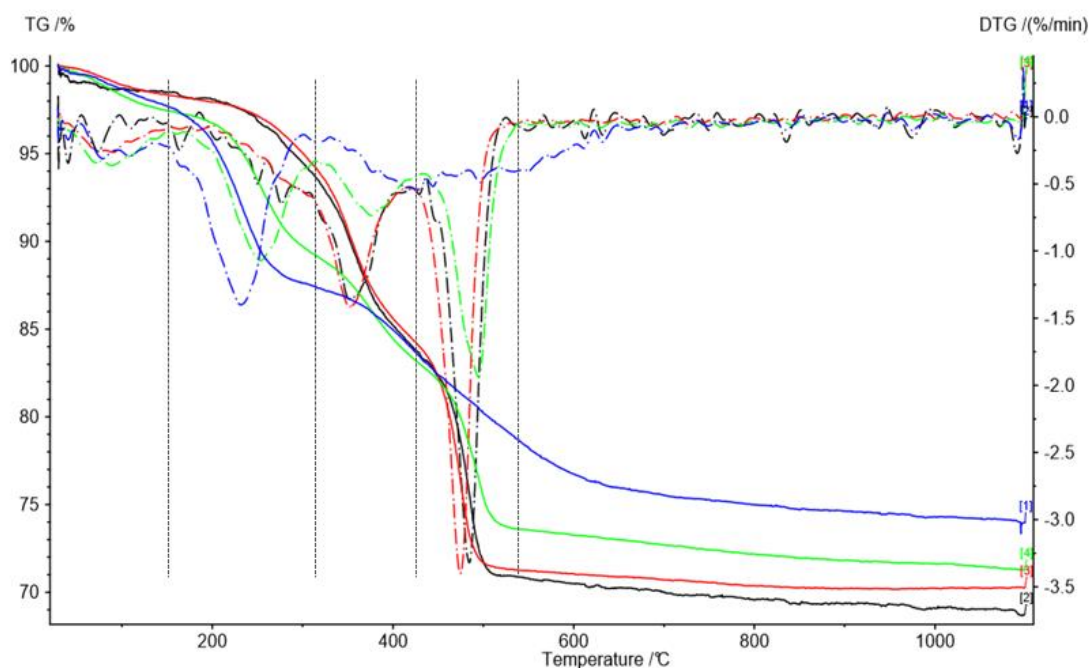


Figure 9-4. Thermogravimetric analysis of **pyr@LUS-TMA** functionalised support (TG, blue plain line), **1(1h;0.5)pyr**, **1(24h;0.5)pyr**, **1(24h;0.1)pyr** and the corresponding derivative curves (dTG, dashed lines).

N_2 sorption isotherms of the hybrid materials and the **pyr@LUS-TMA** support are represented in the Figure 9.5. As it was expected from XRD analysis the hybrid material preserves the mesoporous structure and its main characteristics (Table 9.1). The inserted materials using strategies I and II (**1(1h;0.5)pyr**, **1(24h;0.5)pyr**) present a practically superimposable isotherm indicating a similar pore occupation, specific surface and pore size: $V_{\text{meso}} = 0.32 \pm 0.02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, $S_{\text{BET}} \sim 630 \pm 40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $d_{\text{pore}} = 3.0 \pm 0.1 \text{ nm}$. On the other side, strategy III afforded a material (**1(24h;0.5)pyr**) presenting a lower pore occupation (higher $V_{\text{meso}} = 0.36 \pm 0.02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) and a greater mesoporous surface ($S_{\text{BET}} = 650 \pm 40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) as it was predictable by using less amount of Mn(III) dinuclear compound (Table 9.1). Finally, the BET constant C slightly increases from 49 for the **pyr@LUS-TMA** support up to 63 and 66 for **1(1h;0.5)pyr** and **1(24h;0.5)pyr**, respectively, and 58 for **1(24h;0.5)pyr**. The presence of the complex increases the polarity of the interface, and this is more pronounced when a higher amount of complex is incorporated as for **1(1h;0.5)pyr** and **1(24h;0.5)pyr** materials¹.

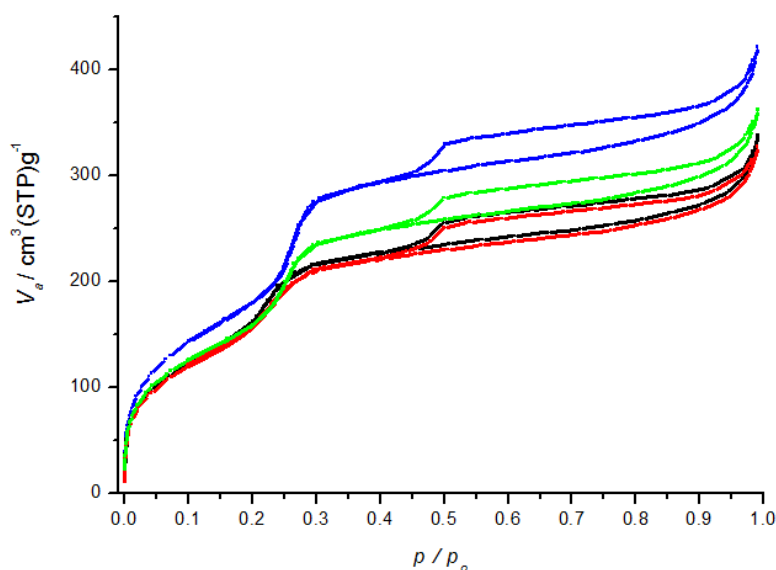


Figure 9.5. N_2 sorption isotherms at 77 K of **pyr@LUS-TMA** support and **1(1h;0.5)pyr**, **1(24h;0.5)pyr** and **1(24h;0.5)pyr** hybrid materials.

Table 1: Structural parameters obtained from de N₂ sorption isotherm of **1(1h;0.5)pyr**, **1(24h;0.5)pyr** and **1(24h;0.1)pyr** hybrid materials compared to **pyr@LUS-TMA** support.

Sample	V_{meso} (cm ³ /g)	a_{int} (m ² /g)	a_{ext} (m ² /g)	$V_{T,\text{pore}}$ (cm ³ /g)	C_{BET}	S_{BET} (m ² /g)	d_{pore} (nm)
pyr@LUS-TMA	0.43	766	90	0.65	49	670	3.0
1(1h;0.5)pyr	0.32	636	76	0.52	63	558	3.0
1(24h;0.5)pyr	0.32	616	74	0.51	66	539	3.1
1(24h;0.1)pyr	0.36	653	83	0.56	58	574	3.0

V_{meso} = mesoporous volume, a_{int} = internal area, a_{ext} = external area, $V_{T,\text{pore}}$ = total pore volume, C_{BET} = BET constant, S_{BET} = mesoporous surface, d_{pore} = pore diameter.

Note, that the BdB method leads to a pore size values close within 0.1 nm to those obtained from DFT and both techniques are more reliable methods than commonly used BJH, which provides values 0.7 nm smaller, i. e., 3.0 – 3.2 nm, often reported for MCM-41 templated by cetyltrimethylbromide, CTAB. For smaller values the difference increases, for instance 2.2 nm (BJH) for 3.0 nm(BdB)^{1,2}.

Transmission electron microscopy (TEM) imaging was performed for these samples in order to check the mesostructure of the samples. The solid is mainly presented as fibres and showing a hexagonal 2D arrangement of the pores (Figure 9-6).

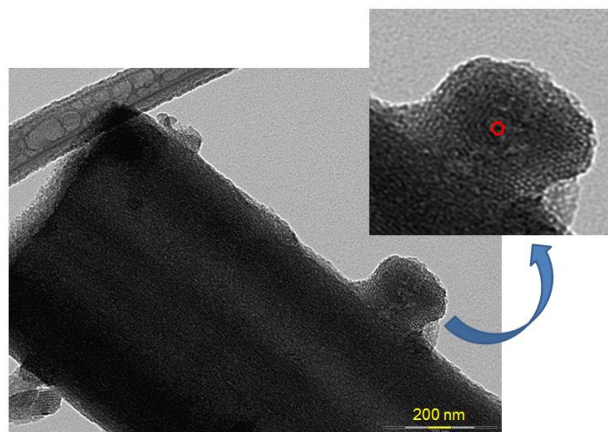


Figure 9-6. TEM images of **1(24h;0.1)pyr** sample. In the increased image it is possible to see the 2D hexagonal arrangement of the support.

Some defects were observed, as shown in Figure 9-7 where the parallel arrangement of the porous channels in the solid is presented. This is in agreement with the hysteresis loop observed in the in N₂ sorption isotherm (Figure 9-5) for $p/p_o > 0.45$. Indeed, the presence of higher cavities and connections between channels can affect the desorption mechanism and generate a hysteresis loop in the isotherm³.

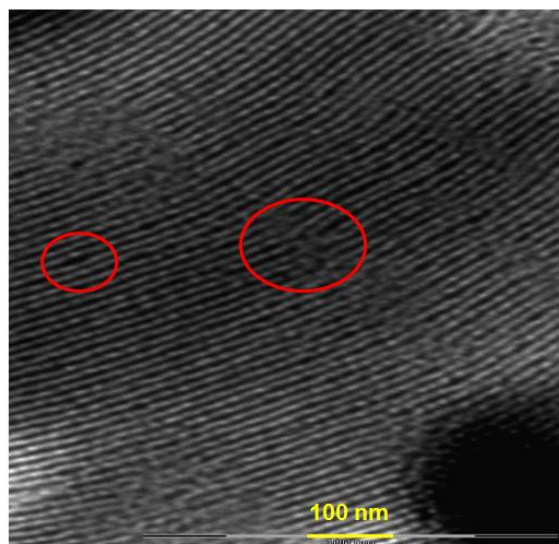


Figure 9-7. TEM image of the external support surface of **1(24h;0.1)pyr** sample where some defects are observed.

2) Characterisation of $\text{Mn}_2\text{O}@\text{SiO}_2$ hybrid materials

The characterisation of the hybrid materials using strategy III to incorporate a series of Mn complexes inside the mesoporous support is presented in the following. As it was explained in the synthesis section, strategy III was chosen to be applied to a series of Mn complexes because it requires less amount of Mn(III) dinuclear compound and because its grater amount of TMA^+ could influence the pH during the catalysis process. From this moment, in order to simplify the nomenclature, all the materials with Mn(III) compounds inserted in a **pyr@LUS-TMA** support following strategy III (0.1 moles of Mn(III) dinuclear compound for 1 mole of TMA^+ ; 24h stirring) will be called as $\text{Mn}_2\text{O}@\text{SiO}_2$; e.g. **1@SiO₂**. All the five $\text{Mn}_2\text{O}@\text{SiO}_2$ hybrid materials, with the starting Mn(III) dinuclear compounds **1**, **3**, **5**, **12** and **17** (Figures 7-11) incorporated inside, will be discussed at the same time.

The mesostructure is maintained after the insertion process for all the $\text{Mn}_2\text{O}@\text{SiO}_2$ hybrid materials as shown in the XRD patterns (Figure 9-8). The three main peaks are observed at 2.1° , 3.7° and 4.3° that correspond to the reflections of (100), (110) and (200) planes, respectively. Furthermore, the lattice parameter (a_0) remains unchanged (4.7 ± 0.1 nm). In addition, the intensity of XRD diffraction peaks in the hybrid materials are similar for all the samples and less intense compared to **pyr@LUS-TMA** support. That confirms the presence of Mn(III) dinuclear complex inside the pore.

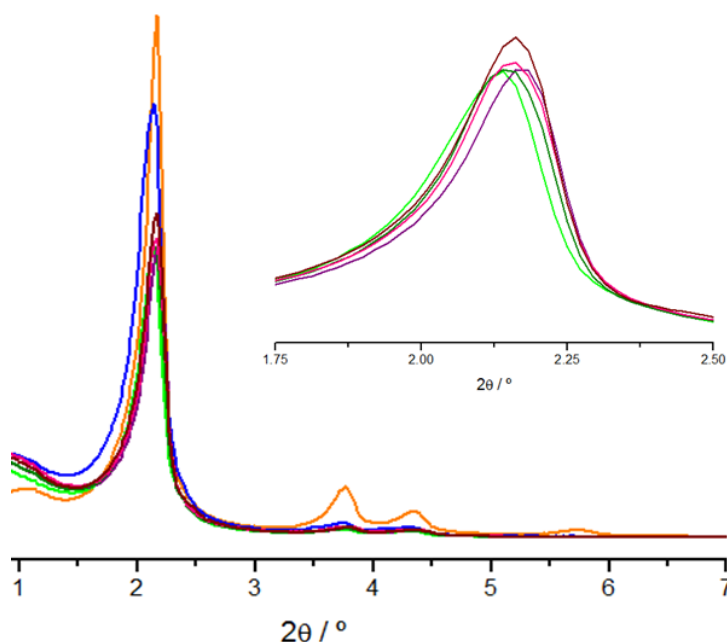


Figure 9-8. X-ray powder diffraction pattern of **LUS-E**, **pyr@LUS-TMA**, **1@SiO₂**, **3@SiO₂**, **5@SiO₂**, **12@SiO₂** and **17@SiO₂**. Zoom of the hybrid materials diffraction peak (insert).

On the other side, in the IR spectrum all the vibrational fingerprints of the ligands present in the Mn(III) compounds and the TMA⁺ and pyr functions of the support are observed in the 1800 – 1300 cm⁻¹ range (Figure 9-9). The two vibrational bands corresponding to the C-N stretching modes of the phen ligand (complexes **1**, **3** and **12**) are observed as a broad band centred at 1519 cm⁻¹ while three bands from the bpy ligand are present in the range of 1470 – 1450 cm⁻¹ (complexes **5** and **17**). Carboxylate groups (BrC₆H₄COO⁻ and MeC₆H₄COO⁻) are also observed as an asymmetric and symmetric C=O stretching bands around 1596 and 1386 cm⁻¹, respectively. These last bands seem to be a little bit shifted and more separated, as for the original Mn(III) dinuclear compounds. This fact could suggest a small change in the structural parameters of the carboxylate bridges, probably due to the coordination/interaction of the Mn(III) complex with the support functions.

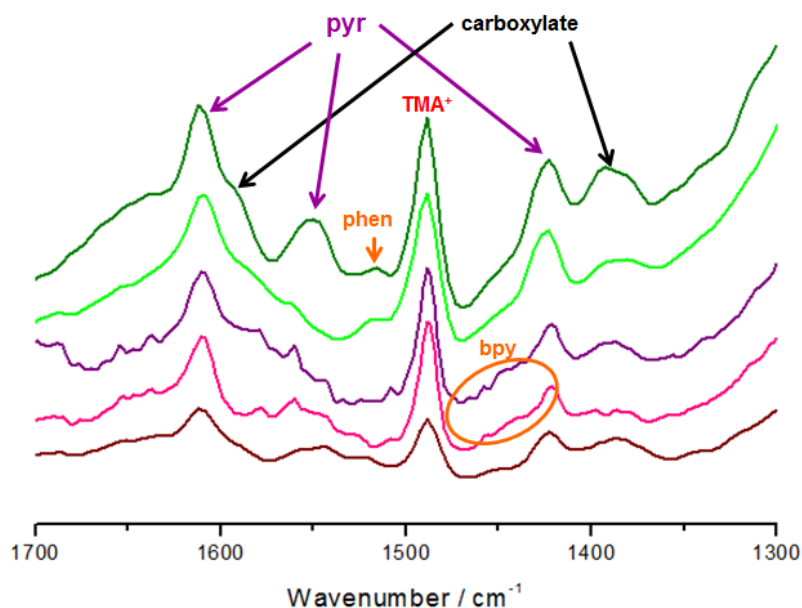


Figure 9-9. Infrared spectra of the inserted materials **1@SiO₂**, **3@SiO₂**, **5@SiO₂**, **12@SiO₂** and **17@SiO₂**.

The analysis of the TG profiles indicates that all the **Mn₂O@SiO₂** materials present similar values for the mass loss of both H₂O (25 – 160 °C; 2.0 – 2.5 %) and TMA⁺ moieties (160 – 300 °C; 8.2 – 9.0 %), suggesting that during the insertion process, a similar amount of TMA⁺ was retained and therefore a similar amount of Mn complex was incorporated in the solid (Figure 9-10). In addition, it is possible to observe some differences between **Mn₂O@SiO₂** materials in the 300 – 600 °C temperature range. Indeed, pyridil groups and Mn(III) complexes are decomposed together in this temperature region. Therefore, it was difficult to perform a detailed study of the mass loss of the hybrid material.

In the TGA profile some differences depending on the carboxylate group (BrC₆H₄COO[−] or MeC₆H₄COO[−]) are observed. Compounds with BrC₆H₄COO[−] carboxylate group (**1@SiO₂**, **3@SiO₂** and **5@SiO₂**) present two different mass losses between 300 – 600 °C corresponding to the decomposition of the Mn(III) complex. On the contrary, compounds with MeC₆H₄COO[−] carboxylate group (**12@SiO₂** and **17@SiO₂**) only show one mass loss in the same temperature range. This fact, leads us to think that the first mass loss is probably due to the bromide group.

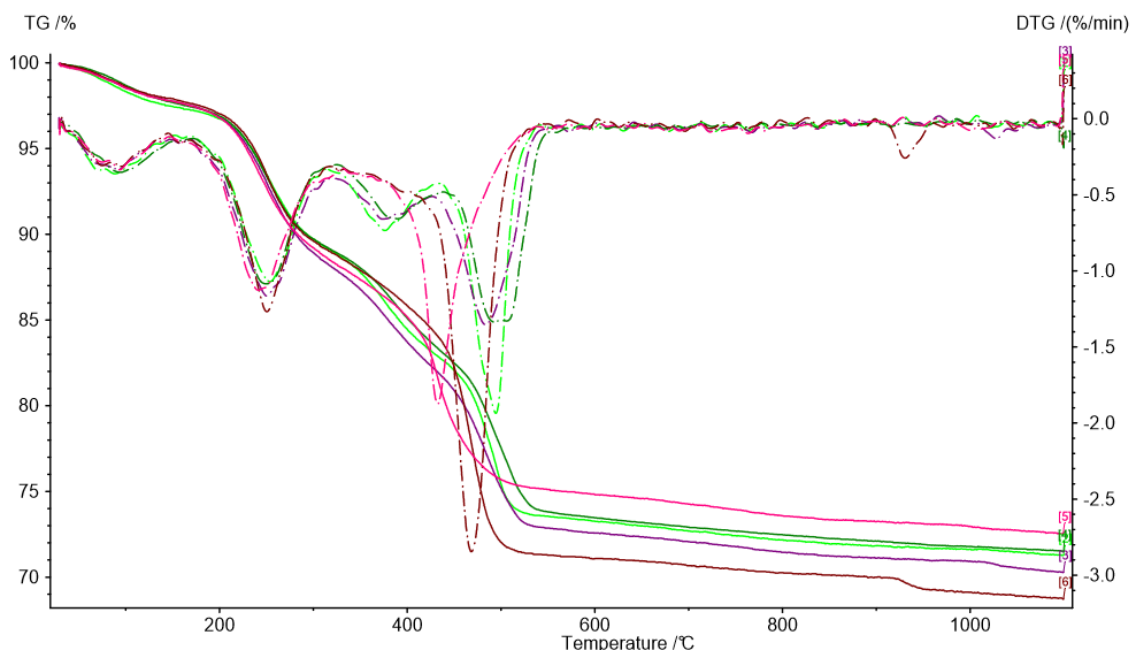


Figure 9-10. Thermogravimetric analysis of **1@SiO₂**, **3@SiO₂**, **5@SiO₂**, **12@SiO₂** and **17@SiO₂** hybrid materials (TG, plain lines) and the corresponding derivative curves (dTG, dashed lines).

Despite the former materials (**1@SiO₂**, **3@SiO₂** and **5@SiO₂**) have a similar dTG profile between 300 – 600 °C with a mass loss of 16 %, material **1@SiO₂** presents a narrower and more intense dTG band at 500 °C (Figure 9-10). The TG profile of materials with MeC₆H₄COO[−] carboxylate groups (**12@SiO₂** and **17@SiO₂**) is slightly different, with a mass loss shifted to lower temperatures compared to the former series of materials. The mass loss in the 300 – 600 °C temperature range is 18 % for **12@SiO₂** and 14 % for **17@SiO₂**. Supposing that the pyridyl amount is the same for all the hybrid materials, the difference could be caused by the quantity of Mn(III) compound inserted in the silica support. The 4-MeC₆H₄COO[−] carboxylates of the **12@SiO₂** material may present less steric hindrance than the n-BrC₆H₄COO[−] groups (n = 2, 4) and these less than 2-MeC₆H₄COO[−] moieties (**17@SiO₂**) and therefore a higher amount of Mn(III) complex may be inserted in **12@SiO₂**.

Consequently, the residual mass at 1100 °C obtained for the materials **1@SiO₂**, **3@SiO₂**, **5@SiO₂**, **12@SiO₂** and **17@SiO₂** are 70.3, 71.5, 70.3, 68.7 and 72.5 %, respectively. These values confirm that less amount of the Mn(III) dinuclear complex is present in the **17@SiO₂** material. Finally, the TMA⁺/SiO₂ molar ratio observed for the Mn₂O@SiO₂ series of materials was around 0.11 – 0.12, indicating that only a low amount of TMA⁺ cations were displaced during the insertion of the metal complex compared to **pyr@LUS-TMA** support (0.14). In conclusion it can be said that:

- A major difference in the TG profile before and after the insertion of the Mn(III) compounds can be observed.
- Changing carboxylate group affects the TG profiles obtained.
- Hybrid materials with $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ ligands, despite presenting different NN ligands (phen or bpy) and different n-Br position in the carboxylate, similar TG profile and mass losses are obtained.
- Hybrid materials with $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ ligands present a slightly different TG profile and mass losses than the series with $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ ligands.

These differences in the amount of Mn(III) dinuclear complex inserted in the mesoporous support are also detected in the N_2 sorption isotherm (Figure 9.11 and Table 9.2). Despite all $\text{Mn}_2\text{O}@\text{SiO}_2$ materials present the same behaviour some slightly differences can be observed. The hybrid material **12**@ SiO_2 is the one that presents the lowest pore diameter (2.8 ± 0.1 nm), lower BET specific surface ($S_{\text{BET}} = 614 \pm 30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and the lower mesoporous volume pore ($V_{\text{meso}} = 0.33 \pm 0.02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), as expected since a higher amount of Mn(III) dinuclear compound is present (see above). For all the other materials, the average pore diameter is $\sim 3.0 \pm 0.1$ nm, the BET surface is $640 - 660 \pm 30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, the mesoporous volume $0.35 - 0.38 \pm 0.02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ and the BET constant (C) between 50 and 58 (Table 9.2).

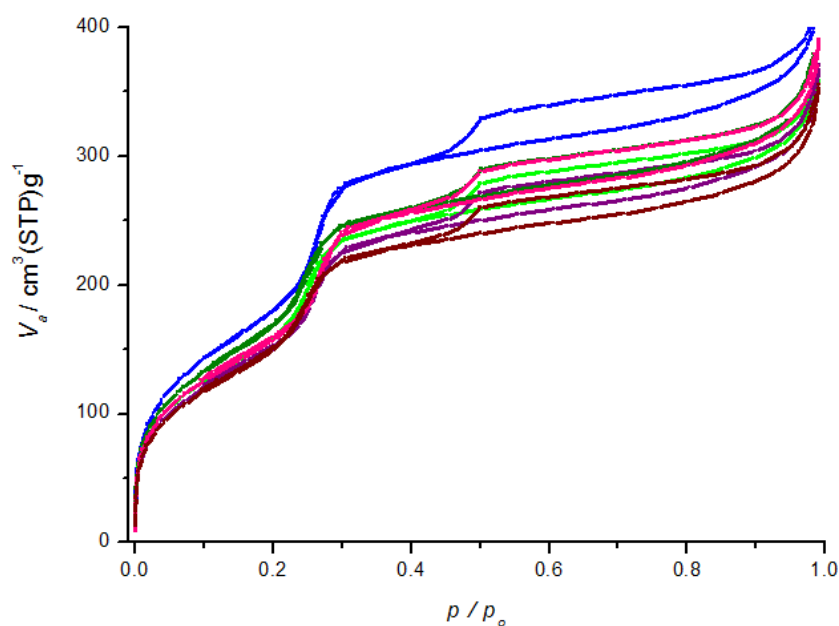


Figure 9.11. N_2 sorption isotherm of **1**@ SiO_2 , **3**@ SiO_2 , **5**@ SiO_2 , **12**@ SiO_2 and **17**@ SiO_2 hybrid materials compared with **pyr**@**LUS-TMA** support.

Table 9-2. Structural parameters obtained from de N_2 sorption isotherm of **1@SiO₂**, **3@SiO₂**, **5@SiO₂**, **12@SiO₂** and **17@SiO₂** hybrid materials compared to **pyr@LUS-TMA** support.

Sample	V_{meso} (cm ³ /g)	a_{int} (m ² /g)	a_{ext} (m ² /g)	$V_{T,\text{pore}}$ (cm ³ /g)	C_{BET}	S_{BET} (m ² /g)	d_{pore} (nm)
pyr@LUS-TMA	0.43	766	90	0.65	49	670	3.0
1@SiO₂	0.36	653	83	0.56	58	574	3.0
3@SiO₂	0.38	688	83	0.60	51	612	3.0
5@SiO₂	0.35	643	80	0.56	52	554	3.0
12@SiO₂	0.33	614	83	0.50	68	519	2.8
17@SiO₂	0.36	658	93	0.60	58	573	3.2

V_{meso} = mesoporous volume, a_{int} = internal area, a_{ext} = external area, $V_{T,\text{pore}}$ = total pore volume, C_{BET} = BET constant, S_{BET} = mesoporous surface, d_{pore} = pore diameter.

Note, that the BdB method leads to a pore size values close within 0.1 nm to those obtained from DFT and both techniques are more reliable methods than commonly used BJH, which provides values 0.7 nm smaller, i. e., 3.0 – 3.2 nm, often reported for MCM-41 templated by cetyltrimethylbromide, CTAB. For smaller values the difference increases, for instance 2.2 nm (BJH) for 3.0 nm(BdB)^{1,2}.

With the aim of determining if the Mn(III) dinuclear entity is preserved in the hybrid material, magnetic studies were performed. For all the composites here studied a very weak (**5@SiO₂**, **12@SiO₂** and **17@SiO₂**) or almost negligible (**1@SiO₂** and **3@SiO₂**) magnetic interaction was observed.

In a previous work with an hybrid material obtained using an analogous Mn(III) dinuclear complex with 2-MeOC₆H₄COO[−] carboxylate ligand⁴ it was confirmed that the Mn(III) dinuclear entity was preserved in the hybrid material. So, in spite of the weak interaction observed, we have tried to fit the experimental $\chi_M T$ vs T data using the PHI program⁵. The fit was performed considering two Mn(III) ions. The value of the magnetic interaction (J) and the axial zero fields splitting of the Mn(III) ions (D_{Mn}) were determined (considering $g = 2.00$), for all compounds (Table 9-3).

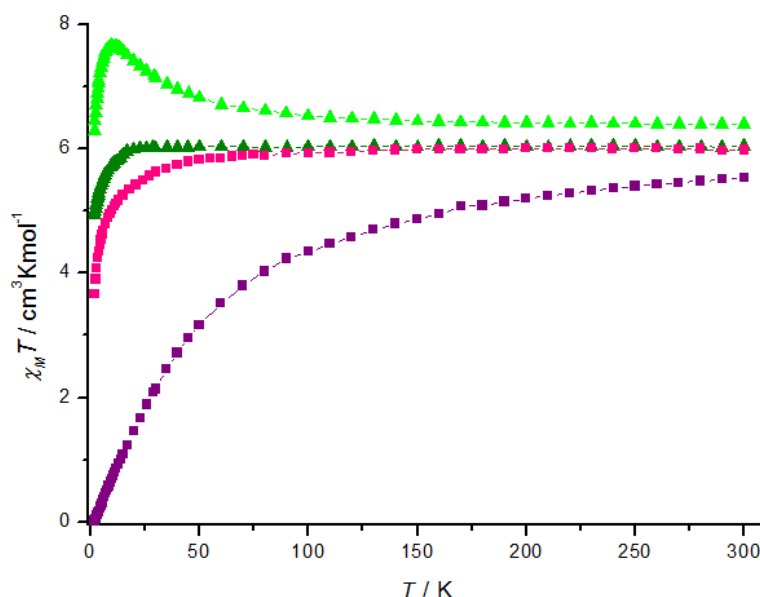
In the case of materials with almost negligible magnetic coupling constant ($J \sim 0 \text{ cm}^{-1}$) a mononuclear Mn(III) compound with Jahn-Teller effect ($D_{Mn} \neq 0$) was used as model. However, the fittings were unsuccessful. The results show that the composites present a weaker magnetic interaction between the metallic ions than the corresponding molecular dinuclear compounds. However, it seems that the dinuclear entity is preserved in the material.

Table 9-3. Fitting values of the $\chi_M T$ vs T for composites **1@SiO₂**, **3@SiO₂**, **5@SiO₂**, **12@SiO₂** and **17@SiO₂**.

	J^* / cm^{-1}	D_{Mn} / cm^{-1}	R
1@SiO₂	-0.04	-2.8	$1.69 \cdot 10^{-4}$
3@SiO₂	-0.04	-2.8	$1.02 \cdot 10^{-4}$
3@SiO₂	-0.46	-3.5	$1.34 \cdot 10^{-4}$
12@SiO₂	-0.24	-3.5	$2.56 \cdot 10^{-4}$
17@SiO₂	-0.22	-3.3	$4.99 \cdot 10^{-5}$

* J value referred to $H = -J S_1 \cdot S_2$.

As an example, in Figure 9.12 is represented $\chi_M T$ vs T for composites **1@SiO₂** and **5@SiO₂** and the corresponding molecular compounds **1** and **5**.

**Figure 12.** Representation of $\chi_M T$ versus T for Mn(III) compounds **1** (2Br-phen-ClO₄) and **5** (2Br-bpy-ClO₄) and for the composites **1@SiO₂** and **5@SiO₂**.

The more spectacular change in the magnetic interaction is observed for the composite **1@SiO₂** where a ferromagnetic coupling is observed for the coordination compound ($J = 1.70 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.04$ and $D_{Mn} = -3.85 \text{ cm}^{-1}$) while for the composite a practically negligible antiferromagnetic coupling is observed between the Mn(III) ions ($J = -0.04 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.00$ and $D_{Mn} = -3.50 \text{ cm}^{-1}$). For composite **1(24h;0.5)@pyr** similar values are obtained indicating that the fit is reliable. In the case of the coordination compound **5** an antiferromagnetic coupling between the Mn(III) ions is observed ($J = -9.06 \text{ cm}^{-1}$, $g = 1.99$

and $D_{Mn} = -3.97 \text{ cm}^{-1}$). This spin interaction becomes weaker after the insertion inside the silica support, i.e. **5@SiO₂** ($J = -0.46 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.00$ and $D = -3.50 \text{ cm}^{-1}$).

Magnetic studies were also performed to the composites after catalysis in CH₃CN. There are not significant differences between before and after catalysis. This leads us to think that some weak magnetic interaction remains after catalysis.

Finally, a study using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was performed for this series of materials. With this technique it is possible to obtain the oxidation state of the metallic ion and give information about its coordination sphere⁴. Unfortunately, the amount of Mn(III) compound in the composite was too low to allow a good analysis of the data.

Bibliography

- 1(1) Abry, S.; Zhang, P.; Albela, B.; Bonneviot, L. *RSC Adv.* **2014**, 4 (108), 62903–62911.
- (2) Abry, S.; Thibon, A.; Albela, B.; Delichère, P.; Banse, F.; Bonneviot, L. *New J. Chem.* **2009**, 33 (3), 484.
- (3) Grosman, A.; Ortega, C. *Langmuir* **2008**, 24 (8), 3977–3986.
- (4) Escriche-Tur, L.; Corbella, M.; Font-Bardia, M.; Castro, I.; Bonneviot, L.; Albela, B. *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 10111–10125.
- (5) Chilton, N. F.; Anderson, R. P.; Turner, L. D.; Soncini, A.; Murray, K. S. *J. Comput. Chem.* **2013**, 34 (13), 1164–1175.

CHAPTER 10- Catalase activity

In order to test the efficiency of the hybrid materials as catalysts, reaction with H_2O_2 was performed under the same conditions as for the Mn(III) dinuclears compounds (Chapter 4).

For the catalase activity test a suspension of 80 or 40 mg of the hybrid material (depending on the compound concentration 0.5 moles or 0.1 moles, respectively) in 5 mL of solution ($[\text{Mn}_2\text{O}] \sim 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) was used. Then, 0.6 mL of H_2O_2 30% in water ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1.05 \text{ M}$) was added and immediately a significant evolution of O_2 was observed. At the end of the reaction the initial light brown powder becomes lighter-coloured and the solution is colourless. These observations suggest the presence of Mn(II) species inside the support or a mixture of systems with Mn(II) and Mn(III) oxidation states. Moreover, the EPR spectroscopy analysis of the solution, after filtration, confirms that if there are some amount of Mn(II) species, it is less than 5 % of the Mn amount of the hybrid material.

It is worth nothing that the **pyr@LUS-TMA** support, for itself, presents an almost negligible activity in the same reaction conditions as the composites ($\sim 7 \%$ of H_2O_2 decomposition after 1 h of reaction).

1) Catalase activity in CH_3CN

1.1) Catalase activity of the hybrid materials for the different insertion strategies

We will first study the three materials **1(1h;0.5)pyr**, **1(24h;0.5)pyr** and **1(24h;0.1)pyr** where compound **1** (2Br-phen- ClO_4) was inserted using the three strategies detailed in Chapter 7. Our propose is to see how the amount of Mn(III) dinuclear compound and the loading of TMA^+ can affect the catalase activity. Note that the higher the amount of TMA^+ in the solid, the higher the the amount of silanolate groups present in the pore.

Figure 10.1 and Table 10.1 summarise the results of the catalase activity for each hybrid material and they are compared with the precursor compound **1** (2Br-phen- ClO_4). Both the percentage of H_2O_2 decomposed and the turnover number (TON) are shown.

All the composites exhibit a much better catalase activity than compound **1** but there are some differences between them. The initial H_2O_2 decomposition rate is higher for the composites with the highest concentration of Mn(III) dinuclear compound (**1(24h;0.5)pyr** and **1(1h;0.5)pyr**), presenting a linear behaviour during the first minutes of the reaction. On the other side, the decomposed H_2O_2 vs time plot for composite **1(24h;0.1)pyr** shows

a sigmoid shape during the first minutes of the reaction. This is probably due to some structural changes in the beginning of the catalytic reaction.

As it was seen in the characterisation of the hybrid materials, composites **1(24h;0.5)pyr** and **1(1h;0.5)pyr** present similar concentrations of TMA⁺ and Mn(III) complex. However, the former is a slightly better catalyst during all the time range. Despite the fact that composite **1(24h;0.1)pyr** is the slowest during the first minutes of reaction, its activity rapidly increases and after 10 min it becomes the more active achieving 89 % of H₂O₂ decomposition and 654 catalytic cycles in 30 min of reaction. Thus, a higher loading of Mn(III) compound is not a guarantee for better catalytic results. Maybe a higher concentration of TMA⁺ ions (due to the minor concentration of Mn(III) complex), and therefore of the silanolate groups, can offer a more basic media to assist the catalyst during the reaction.

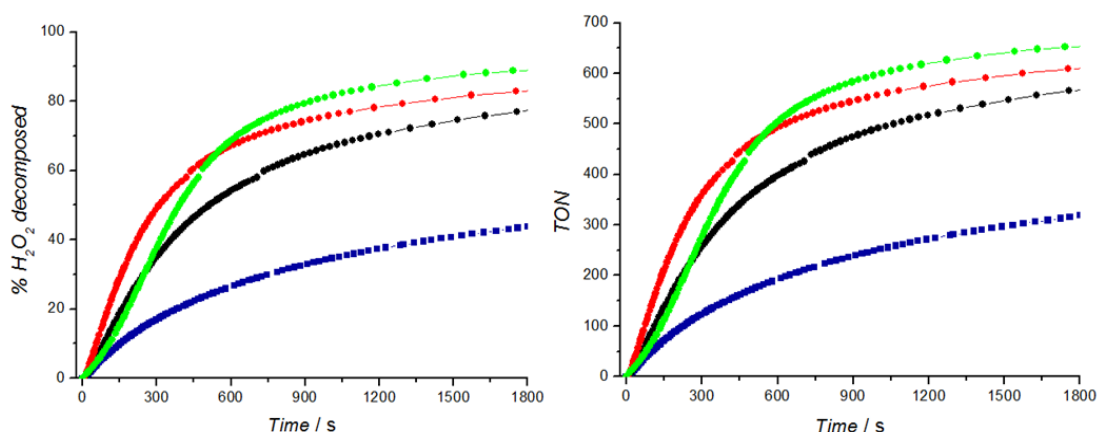


Figure 10-1. Representation of the % H₂O₂ decomposed (left) and TON versus time (right) for materials **1(1h;0.5)pyr**, **1(24h;0.5)pyr** and **1(24h;0.1)pyr** compared with the molecular analogue compound **1 (2Br-phen-ClO₄)**.

Table 10-1: Percentage of H₂O₂ decomposed and turnover number (TON) for composites **1(1h;0.5)pyr**, **1(24h;0.5)pyr** and **1(24h;0.1)pyr** compared with compound **1 (2Br-phen-ClO₄)** at different reaction times.

Samples	% H ₂ O ₂			TON*		
	1 min	5 min	30 min	1 min	5 min	30 min
1 (2Br-phen-ClO₄)	4	17	44	29	191	317
1(1h;0.5)pyr	6	35	77	46	397	567
1(24h;0.5)pyr	11	49	83	79	493	611
1(24h;0.1)pyr	5	38	89	36	505	654

*TON = Turnover number = cycles made by the catalyst defined as released O₂ moles per mole of Mn(III) dinuclear compound.

Whit the aim of studying the robustness and stability of the hybrid materials successive additions of H_2O_2 were done. The procedure used was adding the same initial volume of H_2O_2 , in the reaction mixture, once the reaction was over and follow again the progress of the released O_2 .

The turnover number (TON) versus time for two successive H_2O_2 additions are shown in Figure 10.2 for composites **1(1h;0.5)pyr**, **1(24h;0.5)pyr** and **1(24h;0.1)pyr**. In all the cases, a reactivation of the catalyst after the second addition of H_2O_2 is observed. However, while composites **1(1h;0.5)pyr** and **1(24h;0.5)pyr** present a reduction of the catalase activity after the second addition, composite **1(24h;0.1)pyr** shows superimposed curves indicating that not only is a robust catalyst but also it can be recycled. So, composite **1(24h;0.1)pyr** was chosen as the best system to perform the systematic study using the other Mn complexes to develop new biomimetic mesostructured $\text{Mn}_2\text{O}@\text{SiO}_2$ composites.

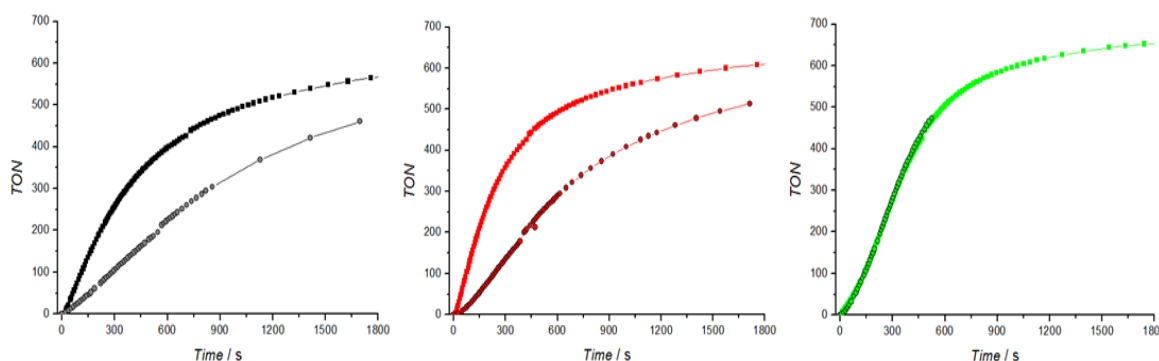


Figure 10.2. Representation of the TON versus time for two successive H_2O_2 additions for composites **1(1h;0.5)pyr**, **1(24h;0.5)pyr** and **1(24h;0.1)pyr**. First addition is represented by ■ and second by ●.

1.2) Catalase activity of $\text{Mn}_2\text{O}@\text{SiO}_2$

The catalase activity for all the $\text{Mn}_2\text{O}@\text{SiO}_2$ composites was tested using the same conditions as for **1@SiO₂** (see above) (Figure 10.3 and Table 10.2). In all cases, composites present an improved catalase activity (89 – 92 %; 30 min of reaction) compared with the Mn(III) dinuclear compounds (35 – 92 %; 30 min reaction). With the exception of composite **1@SiO₂**, the other hybrid materials reach 90 % of H_2O_2 decomposition after 6 – 10 min of reaction. The former composite is the only one who presents a different curve shape in the first minutes of reaction, suggesting some

rearrangement of the compound inside the pore. On the other hand, only compound **17** (2Me-bpy-ClO₄), that has stood out as one of the best catalysts, presents a similar behaviour than the corresponding composite (**17@SiO₂**) decomposing the same amount of H₂O₂ after 30 min of reaction. A curious fact is that while Mn(III) compounds show different curve shape and a large range of values of decomposed H₂O₂ at the end of the reaction (35 – 92 %), composites reach the same value of H₂O₂ decomposition (~ 90 %) with the same curve shape (except composite **1@SiO₂** that presents a slightly curved shape in the first minutes of reaction).

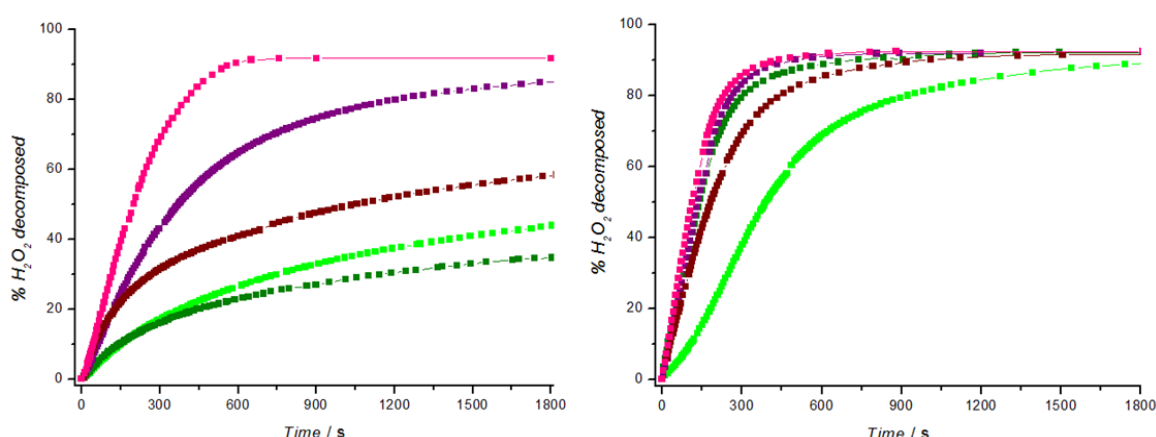


Figure 10.3. Percentage of decomposed H₂O₂ versus time for Mn(III) compounds **1**, **3**, **5**, **12** and **17** (left) and composites **1@SiO₂**, **3@SiO₂**, **5@SiO₂**, **12@SiO₂** and **17@SiO₂** (right).

Table 10.2: Percentage of decomposed H₂O₂ and turnover number (TON) for composites **1@SiO₂**, **3@SiO₂**, **5@SiO₂**, **12@SiO₂** and **17@SiO₂** compared with Mn(III) dinuclear compounds **1**, **3**, **5**, **12** and **17** at different reaction times.

Samples	% H ₂ O ₂			TON		
	1 min	5 min	30 min	1 min	5 min	30 min
1 (2Br-phen-ClO ₄)	4	17	44	29	191	317
1@SiO₂	5	38	89	36	505	654
3 (4Br-phen-ClO ₄)	3	43	85	68	316	623
3@SiO₂	21	83	92	157	612	675
5 (2Br-phen-ClO ₄)	5	16	35	31	116	254
5@SiO₂	23	80	92	165	585	676
12 (4Me-phen-ClO ₄)	11	31	58	83	230	427
12@SiO₂	18	69	91	135	507	671
17 (2Me-bpy-NO ₃)	14	68	92	105	503	674
17@SiO₂	28	86	92	203	628	678

It is worth mentioning that composites **1@SiO₂** and **5@SiO₂** are the ones presenting the highest increase in the catalase activity (89 and 92 %, respectively after 30 min of reaction) compared to the corresponding molecular analogues **1** and **5** (44 and 35 %, respectively). Especially composite **5@SiO₂**, which not only increases its catalytic activity but also achieve the second better position as catalyst. Nevertheless, composites with bpy as a NN ligand (**5@SiO₂** and **17@SiO₂**) present a better catalase activity than composites with phen (**1@SiO₂**, **3@SiO₂** and **12@SiO₂**) as it was also observed for Mn(III) compounds (see Chapter 4). However, is difficult to establish more correlations because, despite the fact that composites with Me-carboxylate seem to be more active than those with Br-carboxylates and the *ortho*- position of R groups is better than *para*-position, composite **3@SiO₂** appears as an exception.

The effect of successive H₂O₂ additions was also studied (Figure 10-4). All the composites are robust, stable and can be recycled. However, two different profiles were obtained. Composites **1@SiO₂**, **5@SiO₂** and **12@SiO₂** show superimposable graphs after the addition of three volumes of H₂O₂ while for composites **3@SiO₂** and **17@SiO₂** the graphs are not superimposable. However, the difference in the catalase activity after the successive additions of H₂O₂ is less than 5%.

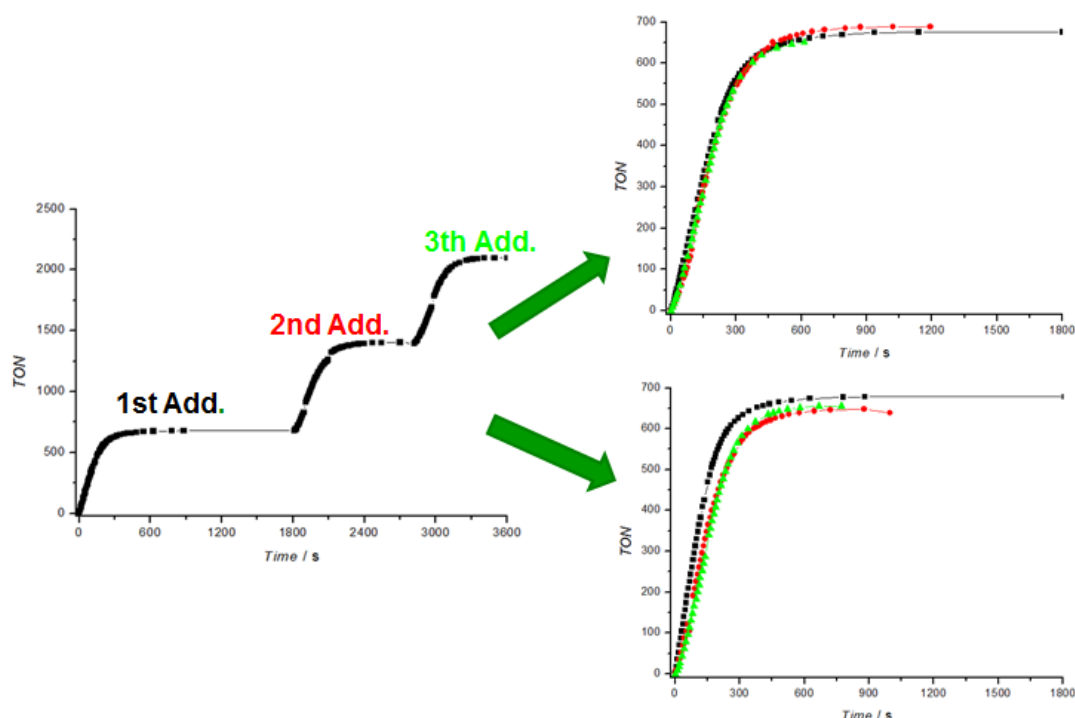


Figure 10.4. Representation of the turnover number (TON) versus time for the successive additions of H₂O₂ using composite **17@SiO₂** as catalyst (left). Overlapping of the three additions of H₂O₂; two different profiles can be obtained: completely superimposable profile (**5@SiO₂**, up right) and almost superimposable (**17@SiO₂**; down right).

1·3) Characterisation of the $\text{Mn}_2\text{O}@\text{SiO}_2$ composites after catalysis in CH_3CN

In order to characterise the samples, once the reaction was over, the solid was filtered and placed in the oven overnight at 70 °C. For a better understanding, the samples after the successive additions of H_2O_2 will be called as $\text{Mn}_2\text{O}@\text{SiO}_2\text{-AC}\cdot n$ where AC means after catalysis and n is the number of H_2O_2 additions before filtration of the solid.

TG analysis was performed for all the samples after the catalytic process in order to see if some of the metal complex or the ligands were leached during the catalytic test. As an example, the results of the TG analysis for the composite $3@\text{SiO}_2$ before and after each H_2O_2 addition ($3@\text{SiO}_2\text{-AC}\cdot n$, $n = 1 - 3$) are plotted in Figure 10·5. Table 10·3 summarises the percentages of mass loss for this series of samples.

It is worth mentioning that all the samples behave in the same way and with similar mass losses. The shape of the TG profile is different before and after the catalysis ($\text{Mn}_2\text{O}@\text{SiO}_2$ vs $\text{Mn}_2\text{O}@\text{SiO}_2\text{-AC}\cdot n$), indicating that some structural changes of the active sites occurred during the reaction or in the sample treatment process (washing and drying)¹. However, after the second and the third H_2O_2 additions the profile is not further modified and only the values of mass loss present small differences.

Two main differences are observed for the composites before and after catalysis: the amount of TMA^+ decreases from 8.55 % in $3@\text{SiO}_2$ to 5 – 6 % in $3@\text{SiO}_2\text{-AC}\cdot n$ and the third mass loss in the TG profile is shifted to higher temperatures and reduced in value. This suggests a partial leaching of both, TMA^+ and Mn complex or pyr functions, after the catalytic reaction or in the drying process. Concomitantly, the residual mass at 1100 °C increases upon each addition of H_2O_2 , again in accordance with an organic mass loss inside the pore. However, it is a small leaching and electron paramagnetic resonance (EPR) studies of the solution after the reaction allowed us to determine that the amount of Mn(II) present in the final solution after three H_2O_2 additions is less than 5 %. Finally, metal analysis indicates that the ratio Mn/Si is the same before and after the reaction with the H_2O_2 (Mn/Si = 0.021). Thus, composite can be recycled.

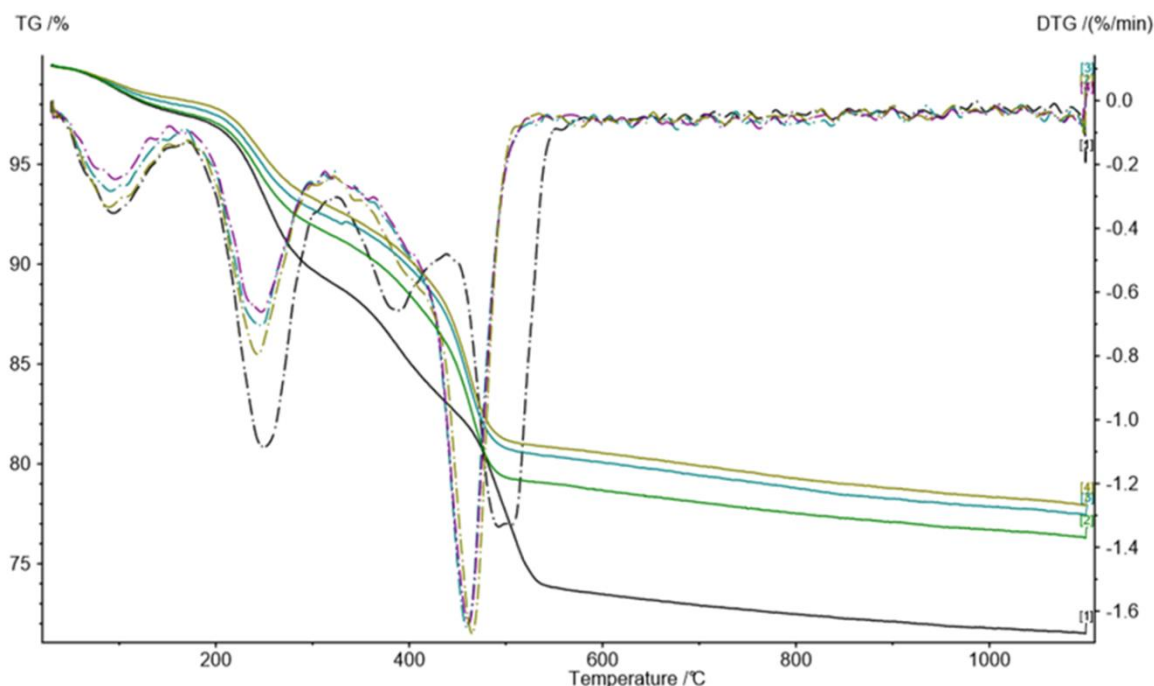


Figure 10.5. Thermogravimetric analysis of composite $3@SiO_2$ compared with the composite after the reaction with 1, 2 and 3 volumes of H_2O_2 , $3@SiO_2_AC-1$, $3@SiO_2_AC-2$ and $3@SiO_2_AC-3$, (TG, plain line) and its derivative curves (dTG, dashed lines).

Table 10.3: Mass losses (in %) obtained from thermogravimetric analysis.

Sample	25 – 150 °C (H_2O)	150 – 3350 °C (TMA ⁺)	350 – 400 °C ($Mn_2O + pyr$)	400 – 600 °C ($Mn_2O + pyr$)	R_M *
$3@SiO_2$	2.49	8.55	5.96	9.21	71.51
$3@SiO_2_AC-1$	2.32	5.89	3.78	8.86	76.30
$3@SiO_2_AC-2$	1.98	5.83	3.30	8.85	77.44
$3@SiO_2_AC-3$	1.65	4.89	3.30	9.17	77.93

* R_M = residual mass at 1100°C

The lost of TMA⁺ could be associated to a decreases in the negative charges in the pore, that could be due to the protonation of some groups (silanolate, pyridine or ligands from the manganese complex). Remember that in the disproportionations reaction a protonic exchange is present. This protonation could be the responsible of some lost of py and/or ligands.

2) Catalase activity in H_2O

Three of the five composites were used for the catalytic study in water. In order to make it more challenging we chose the faster catalyst ($17@SiO_2$), the slowest one ($1@SiO_2$) and

composite **3@SiO₂** because it presents the better improvement compared with the molecular analogue (**3**). Thus, the study of the catalase activity in water for the Mn(III) dinuclear compounds was also carried out with the aim of being compared with the hybrid materials.

A preliminary catalytic study of the support (**pyr@LUS-TMA**) was performed and a negligible reaction with H₂O₂ was observed (decomposed H₂O₂ = 1.5 %; after 30 min of reaction).

Mn(III) compounds are only partially soluble in aqueous media and a suspension is formed. By adding H₂O₂ the brown initial suspension rapidly changes to colourless and transparent solution indicating that the entire product is solved after few seconds of reaction and reduced to Mn(II). In all cases, during the reaction with the coordination compound (**1**, **3** and **17**) a small amount of big bubbles are observed. By contrast, composites suspensions generate a more vigorous reaction with smaller and faster bubbles released. Once the reaction is finished, in both cases, colourless solutions are obtained. As it happens with the Mn(III) compounds in CH₃CN solution (Chapter 4) and in the hybrid materials in CH₃CN, this fact suggests that the reaction rate is limited by a slow oxidation step (Mn(II) → Mn(III)).

The percentage of decomposed H₂O₂ *versus* time for the Mn(III) compounds and the corresponding composite materials are depicted in Figure 10-6 and the results from the catalytic tests are summarised in Table 10-4.

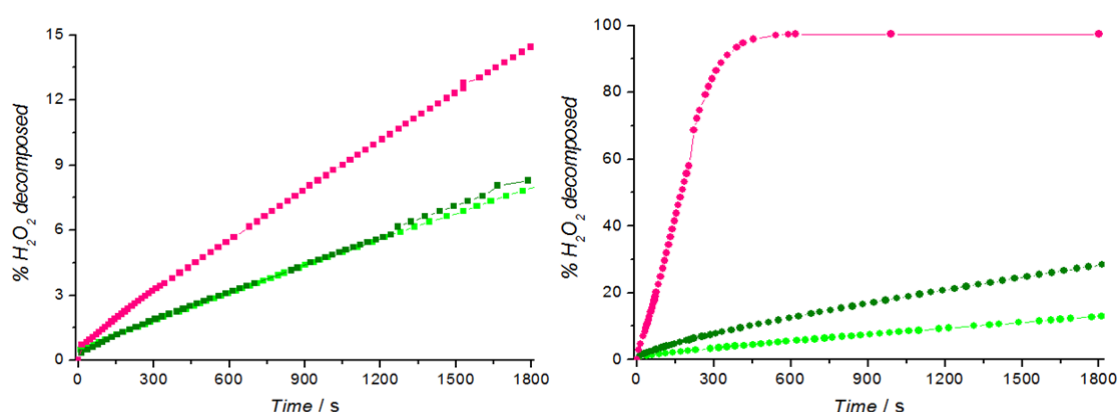


Figure 10-6. Percentage of decomposed H₂O₂ versus time for Mn(III) compounds **1**, **3** and **17** (left) and composites **1@SiO₂**, **3@SiO₂** and **17@SiO₂** (right).

Table 10-4. Percentage of decomposed H_2O_2 and turnover number (TON) for composites **1@SiO₂**, **3@SiO₂** and **17@SiO₂** compared with compounds **1**, **3** and **17** at different reaction times.

Samples	% H_2O_2			TON		
	1 min	5 min	30 min	1 min	5 min	30 min
1 (2Br-phen-ClO₄)	0.7	1.8	7.9	5.1	13.5	57.5
1@SiO₂	1.1	3.4	13.0	10.4	25.0	95.6
3 (4Br-phen-ClO₄)	0.6	1.9	8.3	14.4	13.7	59.1
3@SiO₂	2.6	7.7	28.3	19.4	56.4	208.7
17 (2Me-bpy-NO₃)	1.1	3.4	14.4	11.4	33.3	147
17@SiO₂	15.8	84.8	97.4	114.8	622.0	715.6

These results indicate that the Mn(III) compounds in aqueous media are also catalysts but present much lower catalase activity (8 – 14 % of decomposed H_2O_2 after 30 min of reaction) than in CH_3CN solution (31 – 79 %). By using the composites, the catalytic activity in water increases (Figure 10-6), as happens in CH_3CN media. However, this improvement is only satisfactory for composite **17@SiO₂**. The percentage of decomposed H_2O_2 , after 30 min of reaction, is around 97 % compared to 13 % and 28 % for composites **1@SiO₂** and **3@SiO₂**, respectively. It is worth noticing that composite **17@SiO₂** reaches 90 % of H_2O_2 decomposition after only 6 min of reaction.

With the aim of testing the robustness and the stability of the composite in aqueous media, three successive volumes of H_2O_2 were added once each reaction was over. Different behaviours were observed depending on the composite used (Figure 10-7).

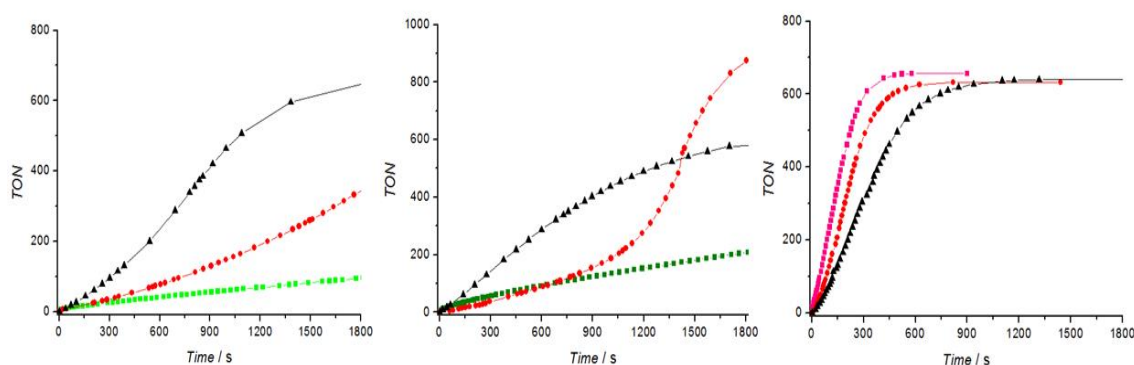


Figure 10.7. Representation of the turnover number (TON) versus time for the successive additions of H_2O_2 using composites **1@SiO₂**, **3@SiO₂** and **17@SiO₂**, respectively. The second addition is represented in red and the third one in black.

Composites **1@SiO₂** and **3@SiO₂** present a different curve shape upon addition of each volume of H₂O₂: the activity is improved as we add more substrate, especially during the first 20 min (Figure 10-7). Therefore, these results indicate that even though the catalytic activity increases, these catalysts are not stable. However, it worth noticing that after the first addition of H₂O₂ composites **1@SiO₂** and **3@SiO₂** only decomposes the 13 and 28 % (respectively) (Table 10-4) of the H₂O₂ introduced. Thus, upon addition of the second volume of H₂O₂, this concentration is higher than in the case of composite **17@SiO₂** that decomposes the 97 % of the H₂O₂. On the other side, composite **17@SiO₂**, despite the fact that in the first minutes losses some activity by adding H₂O₂, after 10 min of reaction for all H₂O₂ additions the same number of cycles (*TON* ~ 650) is reached. Therefore, this composite is stable and robust and it can be recycled even in water solution.

In the following, we will focus on the composite **17@SiO₂**. Several complementary studies were carried out in order to obtain more information about its stability and robustness.

A) Evaluation of the composite 17@SiO₂ after 1 h and 24 h of the reaction with H₂O₂ in aqueous solution

On the one side, we find interesting to investigate what happens with the composite if after the reaction in the presence of H₂O₂ (only one addition) the solid is filtered and separated from the mother solution and after reused.

In order to check if the solid catalyst maintains its activity after filtration or whether, on the contrary, the solution is needed for optimal activity, two tests were made after 1 h (first test) or 24 h (second test) of being separated from the mother solution. The suspension was filtered and the powder was cleaned with water and after it was placed in the oven for 1 h (first test) or overnight (second test) at 70 °C. For a better understanding this samples will be called as **17@SiO₂-AC-w_1h** (first test) or **17@SiO₂-AC-w_24h** (second test). These two solids were further reused as catalysts for a second and third reaction with H₂O₂ (**17@SiO₂-AC-w_xh·n**, being x = 1 or 24 h and n = 2 or 3 additions of H₂O₂).

First, the filtered solution was tested. After a new addition of H₂O₂, no evolution of O₂ was observed. This fact suggests that the presence of manganese species in the solution is negligible.

Then, the solids **17@SiO₂-AC-w_1h** and **17@SiO₂-AC-w_24h** were studied.

The catalase activity of composite **17@SiO₂-AC-w_1h** could be compared to the second addition of H₂O₂ when the suspension is not separated (Figure 10-8). As could be seen

Composite **17@SiO₂-AC-w_1h** is still active but it shows a different curve shape and is less active compared with the second addition of H₂O₂ when the suspension is not separated. However, after 20 min of reaction the same percentage of decomposed H₂O₂ (~ 90 %) is reached as all the previous samples. When the reaction is finished, a second addition of H₂O₂ to the suspension, leads to the same curve shape as for the first addition with a slightly better activity (Figure 10-8).

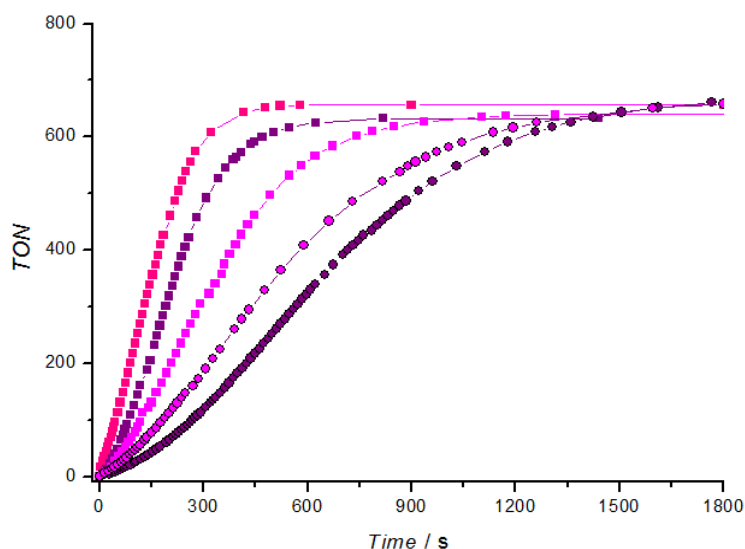


Figure 10-8: Representation of the turnover number (TON) versus time for composite **17@SiO₂** after the successive additions of H₂O₂ using the same solution (1st ■, 2nd ■ and 3th ■), and compared with **17@SiO₂-AC-w_1h** (2nd ● and 3th ●).

For composite **17@SiO₂-AC-w_24h** (reaction with H₂O₂ after 24 h of being filtrated of the mother solution) the new addition of H₂O₂ shows a different curve shape and a lower reactivity than the initial **17@SiO₂** composite. However, with every new addition of H₂O₂, once the reaction is over, the composite is reactivated and its catalase activity increases achieving TON values close to the initial composite and the TON vs *t* curve almost recovers the initial shape (Figure 10.9).

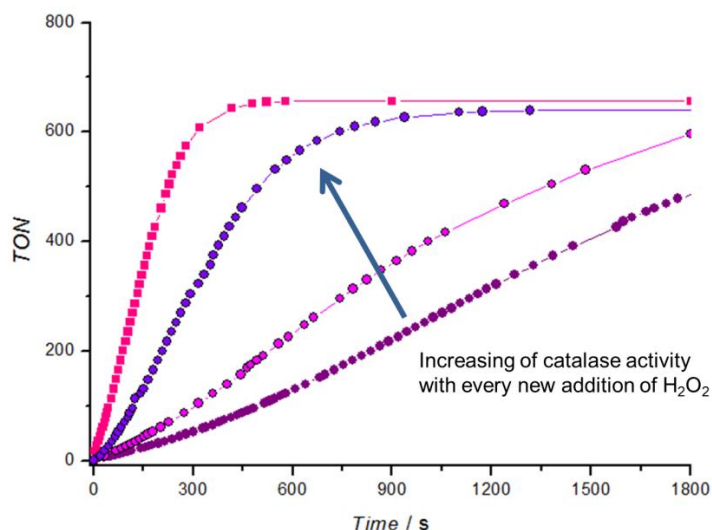


Figure 10.9: Representation of the turnover number (TON) versus time for the successive additions of H_2O_2 using **17@SiO₂-AC-w_24h** (2nd ●, 3th ▲ and 4th ◆ for 3 successive H_2O_2 additions) compared with the reactivity of the composite **17@SiO₂** (only one addition).

As a conclusion we can say that when the solid is separated from the mother solution it is less active. It is possible that despite the solution is not active; it cooperates somehow in the reaction e.g. regulating the *pH*. Another possibility is that the manganese complex can suffer some structural changes during the catalysis or during the drying process. It is worth noticing that after 1 h in the oven, sample **17@SiO₂-AC-w_1h** was slightly wet while sample **17@SiO₂-AC-w_24h** was completely dried.

B) Confinement test in aqueous solution

On the other hand, we also wanted to check if the insertion of the Mn(III) compound in the functionalised support is required (confinement effect) or whether similar results could be obtained without inserting the compound and just mixing the support (**pyr@LUS-TMA**) and the Mn(III) compound in water.

Therefore, a suspension of compound **17** (2Me-bpy-NO₃) in water was mixed together with the functionalised support and then H_2O_2 was added. During the catalytic reaction, foam and bubbles were formed. At the end of the reaction (30 min), the suspension was filtered and the resulting powder was light brown indicating that some manganese species were inside the support. Concomitantly, the solution was colourless.

The results from this confinement test are plotted in Figure 10-10 and compared with the composite **17@SiO₂**. In addition, the activity of the filtered solution is compared with the Mn(III) dinuclear compound **17** in aqueous solution. It is easy to observe that hybrid

material (**17@SiO₂**) and the confinement test sample (**17@SiO₂_CT**) give similar results, suggesting again that a considerable amount of the manganese compound goes inside the porous support during the reaction. Concomitantly, the filtered solution after the confinement test (**post-catalysis solution**), decompose a little bit more H₂O₂ (~ 8% of H₂O₂ after 30 min reaction) than the corresponding solution after using the composite **17@SiO₂** (1.5 % after 30 min of reaction), indicating the presence of a small amount of Mn(III) compound in the solution for the confinement test.

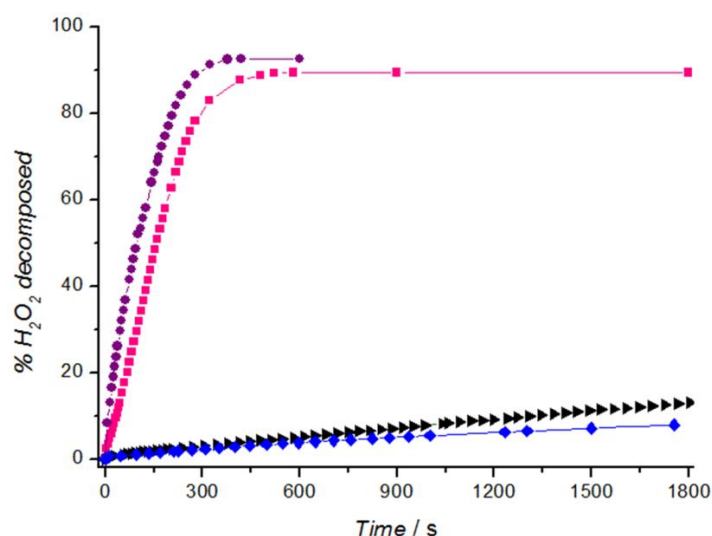


Figure 10.10. Percentage of decomposed H₂O₂ versus time for the **17@SiO₂_CT** (●) compared with composite **17@SiO₂** (■) and **post-catalysis solution** (◆) compared with the Mn(III) compound (**17**) in aqueous solution (►).

Then, as a conclusion we can say that Mn(III) dinuclear compounds show a great affinity for the functionalised support and the reaction seems to happen preferentially inside the pores. So, the composite seems to be obtained *in situ* (confinement test).

2.1) Characterisation of the pyr@LUS-TMA in H₂O-H₂O₂ media

First of all, before characterising the hybrid material it is necessary to confirm the stability of the support **pyr@LUS-TMA** in water in presence of H₂O₂. In order to check that the support does not suffer any change in the mesoporous structure during the catalysis in aqueous media a characterisation of this solid was performed after 2 and 24 h in

suspension in $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2$ media (**pyr@LUS-TMA-w_2h** and **pyr@LUS-TMA-w_24h**, respectively).

No changes are observed in the N_2 sorption isotherm profile of the support after 2 and 24 h in the $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2$ media (Figure 10-11). Then, the support structure does not suffer any damage being long time in $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2$ media. However, the isotherms of both samples are not superimposable. After 24 h of reaction the total volume is slightly higher ($V_{\text{T,pore}} = 0.63 \pm 0.2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) compared to that at 2h of reaction ($V_{\text{T,pore}} = 0.60 \pm 0.2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). The BET specific surfaces are 622 and $600 \pm 30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for the solids after 24 and 2 h in suspension, respectively. These results may suggest a small loss of either TMA^+ cations or some pyridine functions.

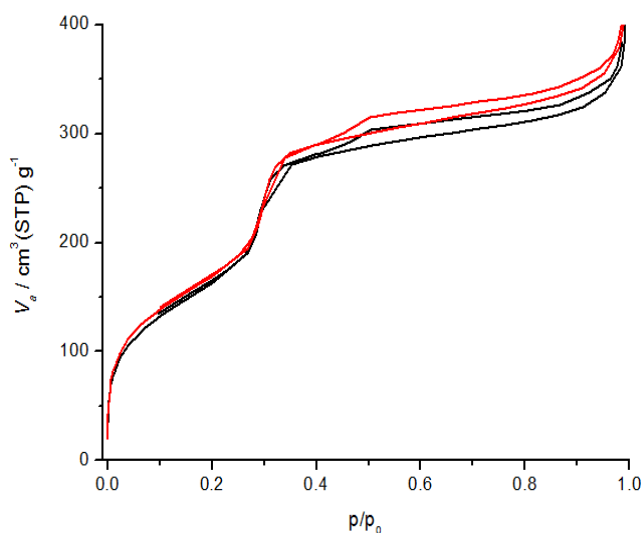


Figure 10-11: N_2 sorption isotherm of pyr@LUS-TMA support after 2 and 24 h in a $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2$ media.

TG analysis was therefore performed on both samples to check the last hypothesis (Figure 10-12).

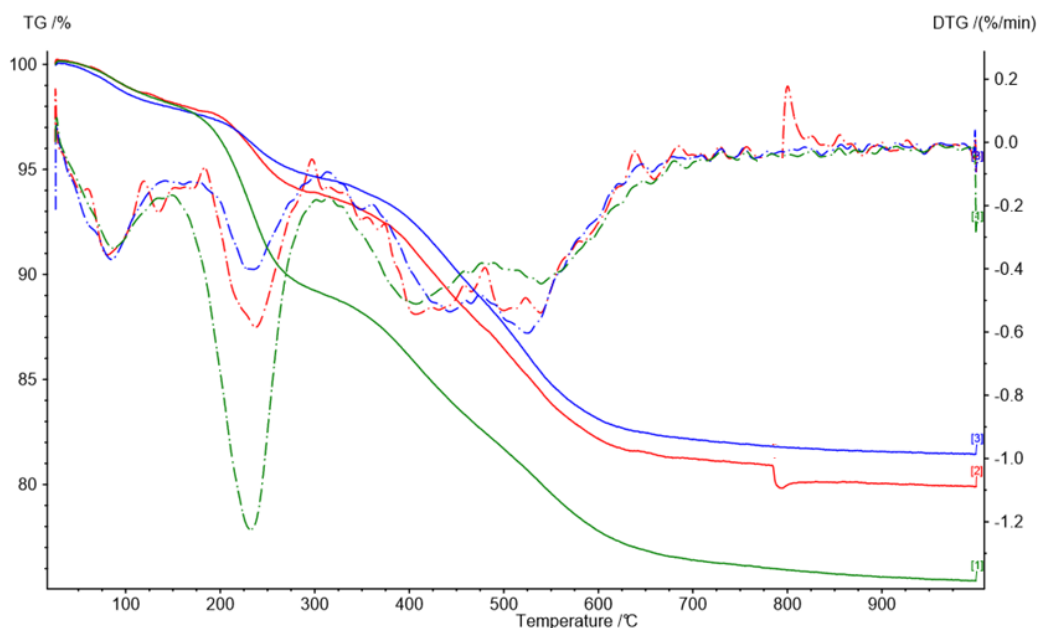


Figure 10-12. Thermogravimetric analysis of **pyr@LUS-TMA** functionalised support before and after **2** and **24 h** in H_2O - H_2O_2 media (TG, plain lines) and the corresponding derivative curves (dTG, dashed lines).

The main difference between the samples is the mass loss attributed to the TMA^+ decomposition that for the **pyr@LUS-TMA** support is 7.24 % while for **pyr@LUS-TMA-w_2h** and **pyr@LUS-TMA-w_24h** is 4.27 and 3.32 %, respectively. Therefore, the leached of TMA^+ could be due to the protonation of some silanolate groups promoted by the presence of the H_2O_2 . Finally, the shape of the dTG profile in the temperature range from 350 – 650 °C corresponding to pyridyl group is slightly different. Although the mass loss in this range is the same for all the samples (~ 12.5 %) note that with increasing reaction time the two mass losses are shifted to closer temperatures. This fact suggests some structural changes in the vicinity of the pyridyl group during the reaction. However, the residual mass obtained for both samples is around 80 % (79.90 (2 h) and 81.45 % (24 h)).

2.2) Characterisation of the $Mn_2O@SiO_2$ composites after catalysis in aqueous media

TG analysis was performed for all the samples after the catalytic process in aqueous media with the aim of seeing if there is any modification in the mass loss between the samples that could evidence a different behaviour during the catalysis.

The recovered solids after the three additions of H_2O_2 , **1@SiO₂_AC_w·3** and **3@SiO₂_AC_w·3**, present similar TG profiles and similar percentages of mass losses (Figure 10.12 and Table 10.5). In the case of the composite **17@SiO₂**, the solid after the reaction **17@SiO₂_AC_w·3** presents a higher amount of water, not only compared with the others composites but also with the initial **17@SiO₂**.

However, the mass loss corresponding to the TMA^+ degradation is decreased (3 – 4 %) compared to that of the composite before the reaction (8 - 9 %), suggesting a partial leaching of these cations during the catalytic test or in the posterior treatment of the sample, probably due to some protonation of silanolate groups or pyr. This fact is in agreement with the behaviour observed above for the support (**pyr@LUS-TMA**).

The TG profiles for the composites after each H_2O_2 addition (**1@SiO₂_AC_w·3**, **3@SiO₂_AC_w·3**, and **17@SiO₂_AC_w·3**) (Figure 10.12, Table 10.5), do not present significant changes suggesting that the catalysts are relatively stables during the successive additions of H_2O_2 in aqueous media. The different reactivity behaviour observed (*vide supra*) does not seem to be due to significant changes in the composition of the material.

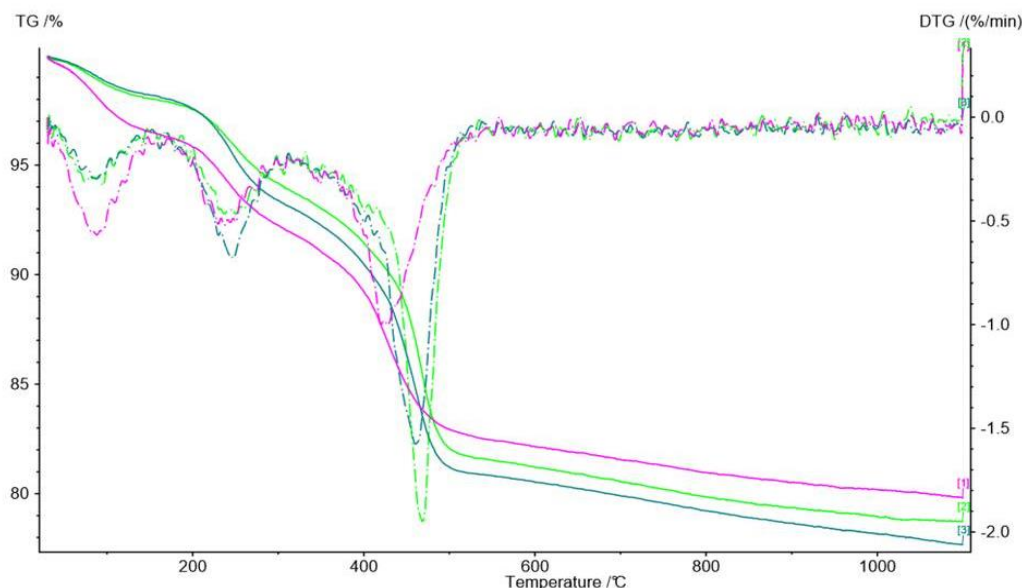


Figure 10.12. Thermogravimetric analysis of composites **1@SiO₂_AC_w·3**, **3@SiO₂_AC_w·3**, and **17@SiO₂_AC_w·3** after three additions of H_2O_2 (TG, plain line) and its derivative curves (dTG, dashed lines).

Table 10·5. Results of mass loss obtained with thermogravimetric analysis for composites **1@SiO₂_AC_w·3**, **3@SiO₂_AC_w·3**, and **17@SiO₂_AC_w·3**.

Sample	25 – 150 °C (H ₂ O)	150 – 350 °C (TMA ⁺)	350 – 400 °C (Mn ₂ O + pyr)	400 – 600 °C (Mn ₂ O + pyr)	R _M [*]
1@SiO₂_AC_w·3	1.98	3.48	3.25	9.32	78.74
3@SiO₂_AC_w·3	1.82	4.80	3.00	9.44	77.68
17@SiO₂_AC_w·3	3.48	4.23	1.76	7.95	79.82

*R_M = residual mass at 1100°C

N₂ sorption isotherms of the composites after three additions of H₂O₂ are depicted in Figure 10·13 and in Table 10·6 are compiled the most relevant structural parameters. The mesoporous volume is higher ($V_{\text{meso}} = 0.47 - 0.51 \pm 0.02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) than the corresponding composites before the catalysis ($V_{\text{meso}} = 0.36 - 0.38 \pm 0.02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), and even higher than that of the **pyr@LUS-TMA** support ($V_{\text{meso}} = 0.43 \pm 0.02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), thus indicating again a partial leaching of some organic functions. This increase of porous volume is accompanied by an increase of the BET specific surface from 570 – 610 m² g⁻¹ in the initial composite catalyst up to 690 - 710 m² g⁻¹ in the solids after the catalytic reaction in aqueous solution.

In conclusion, the mesoporous solid is not damaged after the catalytic reaction in water solution. However, some leaching of organic functions seems to occur. Compared to the results in acetonitrile, this leaching seems to correspond mainly to TMA⁺ cations. This is also suggested from the TGA analysis of the samples after the catalysis. Finally, the ICP analysis of the composite **17@SiO₂** before and after the reaction with H₂O₂ reveals that a slight leaching of manganese dinuclear compound is likely to happen Mn/Si = 0.022 for composite **17@SiO₂**, Mn/Si = 0.018 for composite **17@SiO₂_AC_w** (See experimental part (Chapter 11)).

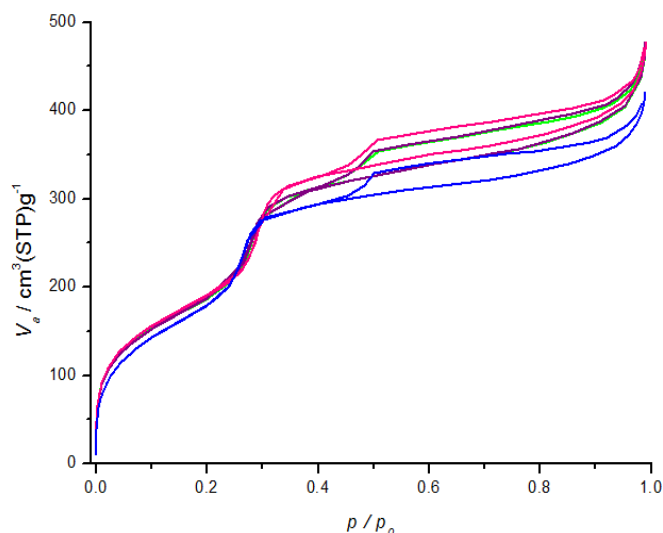


Figure 10-13. N_2 sorption isotherm at 77 K of composites **1@SiO₂_AC_w·3**, **3@SiO₂_AC_w·3**, and **17@SiO₂_AC_w·3** after catalysis with H_2O_2 in aqueous media compared with **pyr@LUS-TMA** support.

Table 10-6. Structural parameters obtained from de N_2 sorption isotherms for composites **1@SiO₂_AC_w**, **3@SiO₂_AC_w**, and **17@SiO₂_AC_w** compared with **pyr@LUS-TMA** support and the corresponding solids before catalysis **1@SiO₂**, **3@SiO₂**, and **17@SiO₂**.

Sample	V_{meso} (cm ³ /g)	a_{int} (m ² /g)	a_{ext} (m ² /g)	$V_{T,\text{pore}}$ (cm ³ /g)	C_{BET}	S_{BET} (m ² /g)	d_{pore} (nm)
pyr@LUS-TMA	0.43	766	90	0.65	49	670	3.0
1@SiO₂_AC_w·3	0.47	751	94	0.72	59	697	3.3
1@SiO₂	0.36	653	83	0.56	58	574	3.0
3@SiO₂_AC_w·3	0.49	763	81	0.72	60	693	3.3
3@SiO₂	0.38	688	83	0.60	51	612	3.0
17@SiO₂_AC_w·3	0.51	763	77	0.73	58	711	3.4
17@SiO₂	0.36	658	93	0.60	58	573	3.2

V_{meso} = mesoporous volume, a_{int} = internal area, a_{ext} = external area, $V_{T,\text{pore}}$ = total pore volume, C_{BET} = BET constant, S_{BET} = mesoporous surface, d_{pore} = pore diameter.

Note, that the BdB method leads to a pore size values close within 0.1 nm to those obtained from DFT and both techniques are more reliable methods than commonly used BJH, which provides values 0.7 nm smaller, i. e., 3.0 – 3.2 nm, often reported for MCM-41 templated by cetyltrimethylbromide, CTAB. For smaller values the difference increases, for instance 2.2 nm (BJH) for 3.0 nm(BdB)^{2,3}.

Conclusions

The insertion of the coordination compound in a mesoporous support, provide a way to use this compounds as antioxidant agents in aqueous media. The hybrid material seems to be robust and stable in the conditions of the reaction. However, new studies are necessary to complete the characterisation of the material after catalysis, in order to obtain more information about what happen inside the pore during the reaction.

Bibliography

- (1) Escriche-Tur, L.; Corbella, M.; Font-Bardia, M.; Castro, I.; Bonneviot, L.; Albela, B. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10111–10125.
- (2) Abry, S.; Zhang, P.; Albela, B.; Bonneviot, L. *RSC Adv.* **2014**, *4* (108), 62903–62911.
- (3) Abry, S.; Thibon, A.; Albela, B.; Delichère, P.; Banse, F.; Bonneviot, L. *New J. Chem.* **2009**, *33* (3), 484-496.

CHAPTER 11- Experimental part

In the experimental part general processes to synthesise the support, the activation and functionalisation of the mesoporous silica and the insertion of the Mn(III) dinuclear compounds are described.

Starting reagent: Na₂SiO₃

Ludox HS-40 (155 g, 2.6 moles), was added to sodium hydroxide (20 g, 0.5 moles) in 500 mL of distilled water, then stirred at 40 °C overnight until obtaining a clear solution.

Synthesis of LUS as-made

A suspension of 7.84 g (0.02 moles) of cetyltrimethylammonium tosylate (CTATos) in 284 mL of water was stirred at 60 °C. Once the surfactant was completely dissolved, 210.44 g (2.27 moles) of Na₂SiO₃ solution at the same temperature were added, slowly and with stirring. The mixture was introduced in several autoclaves and heated in a Berghof speed wave oven. It provides a microwave irradiation at 2450 MHz with a power of 1450 W. The experimental conditions used were: T =180 °C, ramp = 1 min, plateau = 9 min (total heating time = 10 min). The autoclaves were allowed to cool at room temperature. Then, a white solid was filtered, washed with distilled water (around 850 mL) and dried at 80 °C during 24 h obtain 11.68 g of as made LUS.

Residual mass at 1100 °C (%): 50.46

Elemental analysis (exp): %C = 33.41, %H = 6.81, %N = 1.82, %S = 0.12

Extraction of the surfactant (LUS-E)

HCl solution (2 mL, 1 M) was added to a suspension of 400 mg as-made LUS in 100 mL of technical ethanol (96 %) and the mixture was stirred for 1 h at room temperature. That process was repeated twice after filtering. The solid was finally filtered and washed twice with 100 mL of technical ethanol. Upon drying at 80 °C overnight, 0.14 g of LUS-E were obtained.

Residual mass at 1100 °C (%): 88.03.

Ion exchange (LUS-TMA)

Tetramethylammonium bromide (TMABr, 6.6 g, 0.04 moles) were solved in 580 mL of EtOH 70 % and stirred for 10 min at 40 °C. As made LUS were added (11.6 g) and the mixture was stirred for 45 min at the same temperature. The procedure was repeated three times to ensure a total ion exchange. Finally, the solid was filtered and washed twice

with 50 mL of acetone and dried in the oven at 80 °C overnight to afford 7.01 g of LUS-TMA.

Residual mass at 1100 °C (%): 75.04.

Elemental analysis (exp): %C = 8.00, %H = 2.84, %N = 2.16

Pyridine functionalisation (pyr@LUS-TMA)

LUS-TMA (6.8 g) was stirred in bath oil at 130 °C under argon for 2 h and then under vacuum 2 h more, at the same temperature. The solid was cooled at room temperature under strong flow of argon (**activation process**). Then 2.3 mL (8.5 mmol) of 2-(4-pyridylethyl)triethoxysilane 96 % (pyr) in 92 mL of dry cyclohexane were added. The suspension was stirred at room temperature for 1 h. Then an excess of solvent (3 V₀) was added and the suspension was stirred under argon at 80 °C for 18 h. The product was filtered and washed twice with 20 mL of cyclohexane, 20 mL of technical ethanol and 20 mL of acetone. The solid pyr@LUS-TMA (7.2 g) was dried at 80 °C overnight.

Residual mass at 1100 °C (%): 73.41.

Elemental analysis (exp): %C = 13.63, %H = 2.89, %N = 2.68

Empirical formula: (SiO₂)₁(N(CH₃)₄)_{0.055}(C₅H₅NCH₂CH₂Si)_{0.11}(H₂O)_{0.445}

Mw = 87.06 g mole⁻¹

Insertion of the dinuclear manganese complex (Mn₂O-pyr@LUS-TMA = Mn₂O@SiO₂)

The support (pyr@LUS-TMA) (0.5 g) was heated at 80 °C for 1 h and then cooled down to room temperature. Then 0.06 g of the manganese(III) dinuclear compound in 75 mL of CH₃CN (brown solution) were added to the silica and stirred for 24 h in a closed erlenmeyer at room temperature. Then the suspension was filtered, obtaining a colourless solution and the light-brown solid was washed with CH₃CN and dried at 80 °C overnight, obtaining about 0.48 g of brown solid.

1@SiO₂

Residual mass at 1100 °C (%): 71.3

Elemental analysis (exp): %C = 16.04, %H = 2.39, %N = 2.56

ICP: %Si = 30.93, %Mn = 1.32, Mn/Si = 0.022, Si/Mn = 45.8

3@SiO₂

Residual mass at 1100 °C (%): 71.5

Elemental analysis (exp): %C = 15.86, %H = 2.55, %N = 2.85

ICP: %Si = 31.57, %Mn = 1.18, Mn/Si = 0.019, Si/Mn = 52.4

5@SiO₂

Residual mass at 1100 °C (%): 70.3

Elemental analysis (exp): %C = 15.36, %H = 2.55, %N = 2.51

12@@SiO₂

Residual mass at 1100 °C (%): 72.5

Elemental analysis (exp): %C = 17.36, %H = 2.60, %N = 2.75

17@SiO₂

Residual mass at 1100 °C (%): 68.7

EA: %C = 15.31, %H = 2.59, %N = 2.58

ICP: %Si = 31.89, %Mn = 1.34, Mn/Si = 0.022, Si/Mn = 46.4

 $(\text{SiO}_2)_1((\text{CH}_3)_4\text{N})_{0,003}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Si})_{0,11}(\text{Mn}_2\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_5\text{Br}_2)_{0,012}(\text{H}_2\text{O})_{0,47}$ Mw = 95.42 g mole⁻¹**Catalysis experimental part**

The study of catalase activity (H₂O₂ decomposition into H₂O and O₂) was carried out at room temperature (~ 25 °C) using a volumetric method that determinate the amount of oxygen evolved along the process. The methodology used was the same as the used in the Universitat de Barcelona but in this case, gas burette was refilled with H₂O instead of hexane. H₂O presents similar affinity as hexane for the evolved O₂. However a calibration of the system was needed to find the new correction factor. After calibration, we have checked that the solvent present in the burette did not affect the measurement of the catalytic activity in the conditions used in this study.

A solution (CH₃CN or H₂O) of a dinuclear Mn(III) complex or suspension of Mn₂O@SiO₂ material (5 mL, 0.8 mM refered to Mn₂ unit) is placed in an erlenmeyer flask connected to a gas-volumetric burette (precision of 0.1 mL). Then, a 30 % H₂O₂ aqueous solution (0.6 mL, 1.05 M) is added into the flask and the O₂ evolved it is measured. It is worth emphasising that the catalase activity was studied in a CH₃CN-H₂O 9-1 (v/v) media (5 mL of CH₃CN with the compound or the composite and 0.6 mL of H₂O₂ aqueous solution).

The catalytic activity of the support (pyr@LUS-TMA) towards H₂O₂ disproportion was also tested under the same conditions as the products above (40 mg pyr@LUS-TMA in 5 mL of solution).

The activity of the support in water is almost negligible while in CH₃CN solution presents some activity. Even though in comparison with the composite the activity of the support is negligible too.

17@SiO₂_AC·acetonitrile

Residual mass at 1100 °C (%): 78.89

ICP: %Si = 31.72, %Mn = 1.33, Mn/Si = 0.0215, Si/Mn = 46.5

17@SiO₂_AC·w

Residual mass at 1100 °C (%): 78.56

ICP: %Si = 33.36, %Mn = 1.18, Mn/Si = 0.018, Si/Mn = 55.2

$(\text{SiO}_2)_1((\text{CH}_3)_4\text{N})_{0,003}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{Si})_{0,11}(\text{Mn}_2\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_5\text{Br}_2)_{0,012}(\text{H}_2\text{O})_{0,47}$

Mw = 95.42 g mole⁻¹

Conclusions

Compostos de Coordinació

- 1) Els compostos dinuclears de Mn(III) amb lligand carboxilat pont $n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ i contra-anió nitrat ($X = \text{NO}_3^-$) són difícils d'obtenir i solen donar compostos dinuclears de valència mixta Mn(II)-Mn(III) del tipus $[\{\text{Mn}(\text{NN})_2\}_2(\mu\text{-O})_2](\text{NO}_3)_3$ on el carboxilat pont no hi és present. La síntesi amb microones ha estat una bona solució per obtenir els compostos dinuclears de Mn(III) amb aquests lligands.
- 2) La síntesi dels compostos dinuclears de Mn(III) amb $n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ ($n = 3$ o 4) amb $\text{NN} = \text{phen}$ i $X = \text{ClO}_4^-$ ha estat força complicada ja que en les primeres fraccions s'obtenen compostos tetranuclears, fàcilment reconeixibles pel color vermell i per presentar bandes ben diferenciades a l'espectre de IR. Aquest fet és especialment important pels compostos amb lligand $3\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ mentre que pels compostos amb lligand carboxilat $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$, un excés de NaClO_4 , ajuda a l'obtenció de compost dinuclear de Mn(III).
- 3) Les posicions làbils dels compostos dinuclears de Mn(III) poden estar ocupada per diferents molècules, ja siguin de dissolvent (H_2O o EtOH) o pel contra-anió (NO_3^- , ClO_4^-) i aquestes afecten a la distorsió de l'octàedre de coordinació de l'ió metàl·lic.
- 4) Els carboxilats de manganès(II) ($\text{Mn}(n\text{-RC}_6\text{H}_4\text{COO})_2$) donen sistemes estesos amb diferent nuclearitat i amb diversos modes de coordinació del lligand carboxilat. Tot i així, tots ells presenten acoblaments febles que tant poden ser ferro com antiferromagnètics. En el cas del carboxilat **C-3Me** s'ha obtingut un sistema amb ordre magnètic (*canting*) a baixa temperatura.
- 5) Els carboxilats de Mn(II) s'oxiden fàcilment a l'aire en solució d'acetonitril, sobretot amb el lligand $n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ que als pocs segons, la solució passa d'incolora a vermell clar. Aquesta oxidació porta a la formació de compostos moleculars hexanuclears de valència mixta (II-III).
- 6) Tots els compostos hexanuclears tenen estructures similars i donen acoblaments magnètics del tipus antiferromagnètic fort. D'altra banda, s'ha observat que els diferents lligands carboxilat pont i les espècies que ocupen la posició làbil sobre els ions Mn(II) no tenen influència en la constant d'acoblament magnètic.
- 7) L'acoblament magnètic en els compostos dinuclears de Mn(III) tan pot ser de tipus ferro com antiferromagnètic depenent del lligand carboxilat pont i dels paràmetres estructurals.
- 8) Mitjançant càlculs teòrics s'ha pogut determinar que quan l'octàedre de coordinació del manganès és allargat, el paràmetre d'anisotropia axial (D_{Mn}) és negatiu mentre que el paràmetre d'anisotropia equatorial (E_{Mn}) és positiu. En canvi, quan l'octàedre és comprimit llavors $D_{Mn} > 0$ i $E_{Mn} > 0$.

- 9) La distorsió de l'octàedre de coordinació del manganès(III) ha resultat ser un factor important a l'hora de determinar el comportament magnètic dels compostos dinuclears de Mn(III). S'ha pogut observar que quan la distorsió (Δ) és menor al 8 % la posició làbil (L) està ocupada per espècies π -acceptores (N_3^- , NO_3^-) i que l'acoblament magnètic és del tipus ferromagnètic. En canvi, si la distorsió de l'octàedre està entre el 8 – 12 % la posició làbil (L) tan pot estar ocupada per dissolvent o NO_3^- i mostra una distorsió ròmbica. Aquests compostos tan poden presentar un acoblament del tipus ferro com antiferromagnètic. Finalment, els compostos amb $\Delta > 12$ % presenten l'anió ClO_4^- (σ -donadors) ocupant una de les posicions làbils (L) i l'octaedre de coordinació és allargat. Aquest tipus de distorsió proporciona sistemes amb una interacció magnètica del tipus antiferromagnètica.
- 10) També s'ha pogut observar que la disposició relativa dels octàedres de coordinació (τ) té una certa influència en l'acoblament magnètic. Els compostos amb $\tau > 100^\circ$, principalment donen interaccions magnètiques del tipus ferromagnètiques mentre que per $\tau < 100^\circ$ poden presentar els dos tipus d'acoblament magnètic (F o AF).
- 11) La rotació (ω) entre l'anell aromàtic i el grup COO^- del lligand carboxilat pont és especialment influent pels compostos *orto*-substituïts. Per angles petits ($\omega < 10^\circ$) l'acoblament magnètic és principalment ferromagnètic mentre que per angles grans és antiferromagnètic. Tot i així aquest paràmetre és poc influent i està condicionat pels altres factors estructurals, sobretot per la distorsió.
- 12) Tots els compostos dinuclears de Mn(III) mostren activitat catalasa sent l'etapa lenta de la reacció el pas de Mn(II) a Mn(III).
- 13) S'ha pogut observar que malgrat que en estat sòlid els compostos presenten diferents espècies coordinades en la posició làbil (L) sobre l'ió manganès, un cop en solució, quan s'afegeix el H_2O_2 , els anions nitrat i perclorat es descoordinen donat electròlits 2:1.
- 14) En l'estudi de com afecten els diferents lligands en la activitat catalasa s'han pogut observar diferents tendències en funció de quin sigui el lligand carboxilat pont. Pels compostos amb lligand carboxilat $n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ el factor més influent és el lligand bidentat (NN) on els compostos amb bpy són més actius que els compostos amb phen. D'altra banda els compostos amb lligand carboxilat $n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ semblen estar més influïts per la posició del substituent R sent els compostos *orto*-substituïts els més actius. .
- 15) Els compostos dinuclears de Mn(III) amb lligand carboxilat pont $n\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ són més actius que els que tenen $n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ segurament degut al caràcter σ -donador del grup Me.

- 16) Tot i que els compostos que s'han estudiat presenten activitat catalítica, no són uns catalitzadors robustos ni estables. Entre tots ells, el que presenta una major estabilitat és el que té $R = \text{Me}$ i $X = \text{NO}_3^-$ el que fa pensar que el rol de l'anió nitrat podria no ser innocent.

Materials mesoestructurat

- 17) S'han pogut sintetitzar, funcionalitzar i inserir els compostos dinuclears de Mn(III) correctament sense que l'estructura del suport pateixi cap canvi.
- 18) El suport per sí sol (**pyr@LUS-TMA**) és estable tant en acetonitril com en aigua i en els dos casos la seva activitat catalítica és pot considerar negligible.
- 19) L'activitat catalítica dels materials híbrids ($\text{Mn}_2\text{O}@\text{SiO}_2$), tant en acetonitril com en aigua, és superior a la dels compostos dinuclears de Mn(III) de partida. Tot i així, en la majoria dels casos la catàlisi en acetonitril dóna millors resultats que en aigua (a excepció del compost **17** (2Me-bpy-NO_3) que dóna resultats anàlegs en ambdós medis).
- 20) Els materials híbrids han resultat ser catalitzadors robustos, estables i reciclables tant en acetonitril com en aigua.
- 21) La preparació del material híbrid in situ (confinament test) en medi aquós, dóna resultats d'activitat catalítica del mateix ordre que quan prèviament s'havia preparat el catalitzador (material híbrid). Això indica que el compost de manganès té una gran afinitat pel suport i que durant el "confinament test" la reacció és dóna dins del porus del suport.
- 22) La caracterització del material híbrid ($\text{Mn}_2\text{O}@\text{SiO}_2$) després de la reaccionar amb el H_2O_2 en acetonitril dóna una relació Mn/Si igual que la del material híbrid abans de la catàlisi. En canvi, quan la reacció es fa en medi aquós, la relació Mn/Si després de la catàlisi és menor que la del material híbrid inicial indicant una lleugera pèrdua de compost dinuclear de manganès.

Annex I- Dades cristal·logràfiques

Taula I-1. Dades cristal·logràfiques dels carboxilats de Mn(II).

	C-2Br	C-2Me	C-3Me	C-4Me
Formula	C ₄₂ H ₃₂ Br ₆ Mn ₃ O ₁₆	C ₃₂ H ₃₀ Mn ₂ O ₉	C ₁₆ H ₁₈ MnO ₆	C ₁₆ H ₂₂ MnO ₈
Fw (g/mol)	1436.95	668.44	361.24	397.28
T (K)	100(2)	100(2)	100(2)	100(2)
λ (Mo-Kα) / Å	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal size (mm)	0.3 x 0.5 x 0.6	0.1 x 0.1 x 0.8	0.1 x 0.1 x 0.2	0.2 x 0.1 x 0.1
Crystal system	triclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P -1	C 1 2/c 1	P 1 21/c 1	C2/c
a / Å	9.5301(19)	30.508(4)	16.057(2)	40.225(8)
b / Å	11.426(3)	10.8112(15)	6.8909(9)	10.5524(19)
c / Å	11.916(2)	9.0640(12)	7.2259(10)	8.8242(13)
α / °	82.945(8)	90	90	90
β / °	67.296(18)	100.968(5)	94.608(5)	92.081(6)
γ / °	88.026(9)	90	90	8.8242(13)
V / Å³	1187.8(5)	2935.0(7)	796.94(19)	3743.2(11)
Z	1	4	2	8
ρ_{calcd} / g cm⁻³	2.009	1.513	1.505	1.410
μ / mm⁻¹	5.900	0.916	0.856	0.743
F(000)	697	1376	374	1656
θ range / °	2.32 to 30.61	2.00 to 30.35	2.55 to 24.70	2.46 to 23.17
Index ranges	-13<= <i>h</i> <=13	-43<= <i>h</i> <=43	-18<= <i>h</i> <=18	-20<= <i>h</i> <=20
	-16<= <i>k</i> <=16	-15<= <i>k</i> <=15	-8<= <i>k</i> <=8	-24<= <i>k</i> <=25
	-17<= <i>l</i> <=17	-12<= <i>l</i> <=11	-7<= <i>l</i> <=8	-33<= <i>l</i> <=28
Reflections collected	40614	47928	7101	61096
Data/restraints/ parameters	7293 / 0 / 304	4402 / 103 / 201	1360 / 31 / 113	2658 / 77 / 265
GooF on F²	1.098	1.182	1.045	1.055
R₁^a, ωR₂^b [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0285, 0.0696	0.0418, 0.1015	0.0475, 0.1171	0.0264, 0.0636
R₁^a, ωR₂^b (all data)	0.0307, 0.0706	0.0419, 0.1015	0.0640, 0.1301	0.0345, 0.0676

^a $R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$. ^b $\omega R_2 = \{\sum [\omega(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [\omega(F_o^2)^2]\}^{1/2}$, $\omega = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$, where $P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2] / 3$.

Taula I-2. Dades cristal·logràfiques dels compostos hexanuclears de valència mixta Mn(II)-Mn(III).

	H-2Br	H-2Me
Formula	C ₈₄ H ₆₁ Br ₁₀ Mn ₆ N ₇ O ₂₂	C ₈₆ H ₈₁ Mn ₆ N ₃ O ₂₃
Fw (g/mol)	2649.14	1936.28
T (K)	293(2)	100
λ (Mo-Kα) / Å	0.71073	0.71073
Crystal size (mm)	0.2 x 0.1 x 0.1	0.1 x 0.3 x 0.4
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P21/c	P21/c
a / Å	16.9463(15)	15.0325(19)
b / Å	20.4408(16)	32.018(3)
c / Å	27.5210(19)	20.202(2)
α / °	90	90
β / °	97.653(2)	107.966
γ / °	90	90
V / Å³	9448.2(13)	9249.3(17)
Z	4	4
ρ_{calcd} / g cm⁻³	1.862	1.390
μ / mm⁻¹	5.079	0.867
F(000)	5160	3984
θ range / °	1.24 to 26.02	1.4 to 26.4
Index ranges	-20<= <i>h</i> <=20	-18<= <i>h</i> <=18
	0<= <i>k</i> <=25	-40<= <i>h</i> <=40
	0<= <i>l</i> <=33	-25<= <i>h</i> <=25
Reflections collected	18601	142841
Data/restraints/parameters	18601 / 520 / 1106	18922 / 511 / 1143
Goof on F²	1.210	1.043
R₁^a, ωR₂^b [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0534, 0.1015	0.0597, 0.1596
R₁^a, ωR₂^b (all data)	0.0649, 0.1109	0.0851, 0.1779

^a $R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$. ^b $\omega R_2 = \{\sum [\omega(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [\omega(F_o^2)^2]\}^{1/2}$, $\omega = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$, where $P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2] / 3$.

Taula I-3. Dades cristal·logràfiques dels compostos dinuclears de Mn(III).

	1	2	3
Formula	$C_{38}H_{28}Br_2Cl_2Mn_2N_4O_{15}$	$C_{38.50}H_{26.75}Br_2Cl_2Mn_2N_{4.25}O_{15.25}$	$C_{48}H_{47}Br_2Cl_2Mn_2N_5O_{17}$
Fw (g/mol)	1121.24	1133.49	1306.50
T (K)	293(2)	293(2)	293(2)
λ (Mo-Kα) / Å	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal size (mm)	0.2 x 0.1 x 0.1	0.2 x 0.1 x 0.1	0.2 x 0.1 x 0.1
Crystal system	Orthorhombic	Triclinic	Triclinic
Space group	Pbca	P -1	P -1
a / Å	17.916(8)	9.5150(9)	12.545(5)
b / Å	21.033(3)	15.0656(14)	19.386(6)
c / Å	22.995(9)	17.5097(16)	24.000(8)
α / °	90	108.451(4)	93.31(2)
β / °	90	103.230(4)	105.29(2)
γ / °	90	98.643(4)	101.41(2)
V / Å³	8665(5)	2249.4(4)	5481(3)
Z	8	2	4
ρ_{calcd} / g cm⁻³	1.719	1.674	1.583
μ / mm⁻¹	2.624	2.528	2.089
F(000)	4464	1127	2640
θ range / °	1.74 to 32.48	2.251 to 25.065	1.314 to 32.384
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 26	-11 ≤ h ≤ 11	-18 ≤ h ≤ 17
	-30 ≤ k ≤ 32	-17 ≤ k ≤ 17	-27 ≤ k ≤ 27
	-28 ≤ l ≤ 31	-20 ≤ l ≤ 20	-33 ≤ l ≤ 36
Reflections collected	69921	26608	45529
Data/restraints/parameters	13274/16/653	7913/218/571	25216/24/1410
GooF on F²	1.085	1.103	1.085
R₁^a, ωR₂^b [I > 2σ(I)]	0.0635, 0.1766	0.0690, 0.1692	0.0618, 0.1757
R₁^a, ωR₂^b (all data)	0.1029, 0.2012	0.0861, 0.1801	0.0854, 0.1912

^a $R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$. ^b $\omega R_2 = \{\sum [\omega(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [\omega(F_o^2)^2]\}^{1/2}$, $\omega = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$, where $P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2] / 3$.

Taula I-4. Dades cristal·logràfiques dels compostos dinuclears de Mn(III).

	4	5	6
Formula	$C_{38}H_{26}Br_2Mn_2N$ $6O_{12}$	$C_{72}H_{60}Br_4Cl_4Mn_4N_{10}O$ 29	$C_{74}H_{60}Br_2Cl_5Mn_4N_{12}O$ 30
Fw (g/mol)	1028.35	2210.50	2154.17
T (K)	104(2)	100(2)	293(2)
λ (Mo-Kα) / Å	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal size (mm)	0.74 x 0.17 x 0.13	0.26 x 0.16 x 0.09	0.11 x 0.07 x 0.05
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic	Triclinic
Space group	P n a 21	P 21/c	P -1
a / Å	18.0696(5)	9.8730(5)	16.1926(15)
b / Å	20.3810(5)	57.415(3)	16.2052(14)
c / Å	10.5036(3)	16.2127(7)	16.6243(13)
α / °	90	90	93.269(2)
β / °	90	117.162(3)	93.991(2)
γ / °	90	90	100.555(3)
V / Å³	3868.23(18)	8176.8(7)	4267.2(6)
Z	4	4	2
ρ_{calcd} / g cm⁻³	1.766	1.796	1.677
μ / mm⁻¹	2.792	2.778	1.761
F(000)	2048	4408	2166
θ range / °	2.181 to 30.044	2.002 to 25.064	2.223 to 25.297
Completeness (to θ / °)	99.7 %	88.9 %	73.6 %
Index ranges	-25<= h <=25 -28<= k <=28 -14<= l <=12	-11<= h <=11 -66<= k <=67 -18<= l <=18	-19<= h <=19 -19<= k <=17 -19<= l <=19
Reflections collected	84643	45264	33579
Data/restraints/parameters	10651 / 5 / 517	12839 / 8 / 870	11372 / 40 / 1225
GooF on F^2	1.028	0.973	0.899
R_1^a, ωR_2^b [$I > 2\sigma(I)$]	0.0477, 0.1136	0.0338, 0.0737	0.0501, 0.1151
R_1^a, ωR_2^b (all data)	0.0613, 0.1217	0.0508, 0.0781	0.1155, 0.1333

^a $R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$. ^b $\omega R_2 = \{ \sum [\omega(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [\omega(F_o^2)^2] \}^{1/2}$, $\omega = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$, where $P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2] / 3$.

Taula I-5. Dades cristal·logràfiques dels compostos dinuclears de Mn(III).

	12	16	18
Formula	C ₄₆ H ₄₅ Cl ₂ Mn ₂ N ₇ O ₁₆	C ₃₈ H ₃₆ Cl ₆ Mn ₂ N ₄ O ₁₄	C ₃₆ H ₃₄ Mn ₂ N ₆ O ₁₃
Fw (g/mol)	1132.67	1095.29	868.57
T (K)	100(2)	173(2)	100(2)
λ (Mo-Kα) / Å	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal size (mm)	0.1 x 0.09 x 0.08	0.24 x 0.16 x 0.14	0.91 x 0.31 x 0.24
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	P -1	P-1	C 2/c
a / Å	11.734(5)	9.917(6)	16.5965(12)
b / Å	12.925(4)	15.693(9)	24.8054(17)
c / Å	18.325(6)	16.322	9.7680(6)
α / °	91.91(2)	114.176(11)	90
β / °	108.60(2)	91.051(10)	99.282(2)
γ / °	103.83(2)	94.928(12)	90
V / Å³	2539.5(16)	2305(2)	3968.7(5)
Z	2	2	4
ρ_{calcd} / g cm⁻³	1.481	1.578	1.454
μ / mm⁻¹	0.678	0.963	0.707
F(000)	1164	1112	1784
θ range / °	1.634 to 32.288	2.06 to 26.37	2.416 to 39.100
Index ranges	-14<= h <=16	-12<= h <=11	-29<= h <=29
	-18<= k <=15	-12<= k <=19	-43<= k <=44
	-26<= l <=26	-20<= l <=20	-16<= l <=17
Reflections collected	22266	12857	94561
Data/restraints/ parameters	12500 / 9 / 771	9189 / 0 / 699	11625 / 9 / 290
GooF on F²	1.087	0.979	1.042
R₁^a, ωR₂^b [$I > 2\sigma(I)$]	0.0626, 0.1729	0.0644, 0.1427	0.0397, 0.1174
R₁^a, ωR₂^b (all data)	0.0786, 0.1837	0.1432, 0.1720	0.0559, 0.1284

^a $R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$. ^b $\omega R_2 = \{\sum [\omega(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [\omega(F_o^2)^2]\}^{1/2}$, $\omega = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$, where $P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2] / 3$.

Annex II- Tècniques instrumentals

Anàlisi elemental

Les anàlisis elementals de C, H, N i Br s'han realitzat al Servei de Microanàlisis del Consell Superior de Investigacions Científiques (CSIC) o en els Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona (CCiTUB).

ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*)

S'han realitzat mesures de ICP-OES per determinar els percentatges de Mn i Si presents en els suports. Les mostres necessiten un pretractament previ on ~ 20 mg material es mesclen amb 200 µL de HF i 1 mL de HNO₃ en una autoclau i es posen a l'estufa a 90 °C durant 18 h. Les mesures s'han realitzat als Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona (CCiTUB).

Espectroscòpia Infraroja (IR)

Els espectres d'infraroig s'han dut a terme mitjançant un espectròmetre de transformada de Fourier *Termo Nicolet Avatar 330 FT-IR* o *Nicolet Impact 400* en un interval de longitud d'ona de 4000 a 400 cm⁻¹. Les mostres s'han preparat amb pastilles de KBr sota pressió.

Conductivitat Molar i pH

Les mesures de conductivitat iònica i pH s'han pres amb un conductímetre/pHímetre *HACH HQ40d* a temperatura ambient.

Mesures Magnètiques

Les mesures magnètiques s'han realitzat a la Unitat de Mesures Magnètiques de la Universitat de Barcelona per la Dra. Núria Clos mitjançant un magnetòmetre *Quantum Design MPMS XL5 SQUID* (*Superconducting Quantum Interference Devise*).

Difracció de Raig X sobre monocristall

Les mesures dels monocristalls han estat realitzades per la Dra. Mercè Font-Bardia del Departament de Cristal·lografia, Minerologia i Dipòsits Minerals del Centres Científics i Tecnològics de la Universitat de Barcelona (CCiTUB).mitjançant un difractòmetre:

- *MAR345* amb un detector *image plate* i equipat amb un monocromador amb radiació de molibdè Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Compostos **1**, **3**, **16**, **12**.
- Bruker Apex-II equipat amb un monocromador amb radiació de molibdè Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Compostos **C-2Br**, **C-2Me**, **C-3Me**, **C-4Me**, **H-2Br**, **H-2Me**, **2**, **4**, **5**, **6**, **8** i **18**.

Els paràmetres de la cel·la unitat s'han refinat amb el mètode dels mínims quadrats (*least-squares*). Les dades s'han recollit utilitzant el mètode ϕ - i ω -scan (Bruker Apex-II) o amb ϕ -scan (MAR345) i s'han corregit els efectes d'absorció utilitzant mètodes *multi-scan* o empírics (SADABS)¹. Les estructures s'han refinat per mínims quadrats utilitzant el programa SHELXL 97². Tots els àtoms, excepte els hidrògens, s'han refinat anisotròpicament mentre que els hidrògens han s'han computat i refinat amb agitacions tèrmiques isotròpiques depenent dels seus respectius àtoms de O o C.

TGA

Les mesures d'anàlisi termogravimètric s'ha realitzat en cubetes de Al₂O₃ (on es diposita la mostra a analitzar). L'aparell utilitzat ha estat un *DTA-TG Netzsch STA 409 PC Luxx* sota un corrent d'aire (30 mL min⁻¹) des de 25 °C fins a 1100 °C (10 °C min⁻¹). Les mesures s'han realitzat al Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure de Lyon (ENS).

Isoterma de Sorció de N₂

Abans de fer les mesures, les mostres es deixen al buit a una temperatura de 130 °C (suport sense funcions orgàniques) o a 80 °C (materials amb funcions orgàniques) durant tota la nit. Les mesures s'han realitzat al Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure de Lyon (ENS) a 77 K mitjançant un *Belsorp Marx*.

Difracció Raig X en pols (XRD)

Les mesures de XRD de les sílices mesoporoses s'han realitzat amb un difractòmetre *Bruker (Siemens) D5005* amb una radiació monocromàtica de coure K α al Centre de Diffraction Henri Longchambon, Plateforme Technique de l'Université Claude Bernard Lyon 1.

TEM

La microscòpia d'anàlisi de transmissió s'ha realitzat amb un *TOPCON Em-002b* a 120 kV, dispersant el material híbrid en EtOH i dipositant-l'ho en un *Holey carbon 300 mesh copper grid*. Les imatges de microscòpia s'han realitzar a l'Ecole Normale Supérieure de Lyon (ENS) per Félix Vadcard.

EPR

Els espectres de ressonància paramagnètica electrònica s'han enregistrat a una freqüència de 9,4 GHz (banda X) utilitzant un espectròmetre *Bruker ELEXSYS E500*. Les dades van ser enregistrades a temperatura de nitrogen líquid.

Càlculs teòrics

Pel càlcul de la constant d'acoblament magnètic dels sistemes dinuclears de Mn(III) s'ha utilitzat una metodologia prèviament desenvolupada en el grup d'Estructura Electrònica de la Universitat de Barcelona³⁻⁵. Els càlculs s'han realitzat utilitzant la teoria del funcional de la densitat (DFT) amb el programa Gaussian09⁶, el funcional B3LYP⁷ i la base gaussiana triple- ζ proposada per Schaefer *et. al.*⁸. Com a funció d'ona inicial s'ha utilitzat una funció generada prèviament amb el programa Jaguar⁹, que ens ha permès determinar les càrregues i multiplicitats locals de cada àtom incloent-hi els efectes del camp dels lligands¹⁰.

Al ser un compost dinuclear, s'han calculat dos distribucions de *spin*: la distribució de *spin* alt, amb els *spins* del Mn^{III} orientats de manera paral·lela ($S_T = 4$) i la distribució de *spin* baix en la que s'ha invertit el *spin* del compost dinuclear ($S_T = 0$). A partir de les energies de distribució de *spin* calculades s'ha obtingut la constant de acoblament magnètic (J) fent servir l'equació:

$$E_{\text{spin baix}} - E_{\text{spin alt}} = (2 S_1 S_2 + S_2^2) J \Rightarrow E_{\text{SB}} - E_{\text{SA}} = 10 J$$

Pel càlcul de l'anisotropia magnètica s'ha calculat cada ió manganès de manera independent. Amb aquesta finalitat s'ha calculat la geometria completa de la molècula substituint un dels manganesos per gal·li. D'aquesta manera s'han calculat ambdós manganesos dels compostos dinuclears. El procediment utilitzat ha estat descrit per Maurice *et al.*¹¹, és a dir, primerament es fa un càlcul multireferencial CASSCF amb el programa MOLCAS¹² i les energies dels estats obtinguts es barregen utilitzant l'aproximació RASSI per la incorporació de l'acoblament spin-orbita i el posterior anàlisi mitjançant un Hamiltonià efectiu que permet extreure D_{Mn} i E_{Mn} amb el programa Single-Aniso¹³.

L'estudi computacional de l'estructura electrònica i propietats magnètiques del compost $[\text{Mn}(\text{3-MeC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**C-3Me**) s'ha realitzat utilitzant càlculs DFT (Density Functional Theory) basat en mètodes per sistemes periòdics utilitzant el programa CRYSTAL09¹⁴. Una descripció detallada de la formulació matemàtica i els algorismes del programa CRYSTAL ja s'havia publicat prèviament.¹⁵⁻¹⁹ S'han utilitzat dos conjunts de

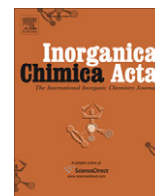
bases diferents per representar les distribucions electròniques en el sistema. Es van emprar les bases TZVP²⁰ per tots els àtoms per estimar el valor de J_1 i la naturalesa de l'estructura electrònica del material utilitzant la cel·la cristal·logràfica convencional. Per estimar els valors de J_2 i J_3 s'ha utilitzat una supercel·la que ha requerit simplificar l'aproximació computacional utilitzant conjunts de bases més petits²¹ (311(d31)G pel Mn²²), 3-1G pel H, 6-31G pel C i 6-31d1G pel O²³). Per calcular l'estructura de bandes i les propietats del sistema s'han emprat funcionals híbrids, en particular B3LYP^{7,24} i PBE0²⁵ (conegut també com PBE1PBE²⁶).

Bibliografia

- (1) SADABS, Version 2008/1; Sheldrick, Bruker AXS Inc., 2008.
- (2) Sheldrick, G. . *A short Hist. SHELX* **2008**, 64, 112–122.
- (3) Ruiz, E.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Cano, J. *J. Am. Chem. Soc* **1997**, 7863 (li), 1297–1303.
- (4) Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S. *Chemistry* **2005**, 11 (16), 4767–4771.
- (5) Ruiz, E. *Struct. Bond.* **2004**, 113 (71-102).
- (6) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Had, and D. J. F. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- (7) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98 (7), 5648–5652.
- (8) Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100 (8), 5829.
- (9) Schrödinger, I. Jaguar 6.0 ed, 2007.
- (10) Vacek, G.; Perry, J. K.; Langlois, J.-M. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 310 (1-2), 189–194.
- (11) Maurice, R.; Guihéry, N.; Bastardis, R.; De Graaf, C. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, 6 (1), 55–65.
- (12) Francesco Aquilante, Luca De Vico, Nicolas Ferré, Giovanni Ghigo, Per-åke Malmqvist, Pavel Neogrády, Thomas Bondo Pedersen, Michal Pitoňák, Markus Reiher, Björn O. Roos, Luis Serrano-Andrés, Miroslav Urban, V. V. and R. L. J. *Comput. Chem.* **2010**, 31 (1), 224–247.

- (13) Chibotaru, L. F.; Ungur, L. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*.
- (14) Dovesi, R., Saunders, V. R., Roetti, C., Orlando, R., Zicovich-Wilson, C. M., Pascale, F., Civalieri, B., Doll, K., Harrison, N. M., Bush, I., D'Arco, Ph., Llunell, M. user's manual, University of Torino. *CRYSTAL2009*, 2010.
- (15) Pisani, C., Dovesi, R., Roetti, C. *Hartree-Fock ab initio treatment of crystalline systems*; Springer Verlag; Heidelberg, 1988; Vol. 48.
- (16) Pisani, C. (Ed). *Lect. Notes Chem.* **1996**, 67.
- (17) Dovesi, R.; Orlando, R.; Roetti, C.; Pisani, C.; Saunders, V. R. *Phys. Status Solidi* **2000**, *217* (1), 63–88.
- (18) Towler, M. D., Zupan, A., Causa, M. *Comp. Phys. Comm.* **1996**, *98*, 181–205.
- (19) Dovesi, R.; Roetti, C.; Freyria-Fava, C.; Prencipe, M.; Saunders, V. R. On the elastic properties of lithium, sodium and potassium oxide. An ab initio study. *Chemical Physics*, 1991, *156*, 11–19.
- (20) Peintinger, M. F.; Oliveira, D. V.; Bredow, T. *J. Comput. Chem.* **2013**, *34* (6), 451–459.
- (21) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82* (1).
- (22) Evarestov, R. A.; Kotomin, E. A.; Heifets, E.; Maier, J.; Borstel, G. Ab initio Hartree-Fock calculations of LaMnO₃ (110) surfaces. *Solid State Communications*, 2003, *127*, 367–371.
- (23) Gatti, C.; Saunders, V. R.; Roetti, C. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101* (12), 10686–10696.
- (24) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37* (2), 785–789.
- (25) Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (13), 6158–6170.
- (26) Ernzerhof, M.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (11), 5029–5036.

Publicació



Synthesis, crystal structure and magnetic properties of new dinuclear Mn(III) compounds with 4-ClC₆H₄COO and 4-BrC₆H₄COO bridges

Montserrat Corbella^{a,*}, Veronica Gómez^a, Beltzane Garcia^a, Elisenda Rodriguez^a, Belen Albela^a, Miguel A. Maestro^b

^a Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1-11, 08028 Barcelona, Spain

^b Departamento de Química Fundamental, Universidade da Coruña, 15071-A Coruña, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 February 2011

Received in revised form 27 June 2011

Accepted 11 July 2011

Available online 21 July 2011

Keywords:

Manganese(III)

Dinuclear complex

Chlorobenzoato bridge

Bromobenzoato bridge

X-ray crystal structure

ABSTRACT

Four new dinuclear Mn(III) compounds have been synthesised: $[\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-4-ClC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})](\text{ClO}_4)_2$ (**1**), $[\{\text{Mn}(\text{EtOH})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-4-ClC}_6\text{H}_4\text{COO})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**2**), $[\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{EtOH})\}_2(\mu\text{-4-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})](\text{ClO}_4)_2$ (**3**) and $[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-4-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})](\text{ClO}_4)_2$ (**4**). The crystal structures of **2** and **3** are evidence for the tendency of the ethanol and the perchlorate to act as ligands. Due to the coordination of these groups, the environment of the manganese ions is elongated in the monodentate ligand direction, and this distortion is more important when this ligand is the perchlorate. The magnetic properties of the four compounds have been analysed: compounds **1**, **3** and **4** show antiferromagnetic behaviour, with $J = -6.33 \text{ cm}^{-1}$ for **1**, $J = -6.76 \text{ cm}^{-1}$ for **3** and $J = -3.08 \text{ cm}^{-1}$ for **4** ($H = -JS_1 \cdot S_2$), while compound **2** shows a very weak ferromagnetic coupling. For this compound, at low temperature the most important effect on the $\chi_M T$ data is the zero-field splitting of the ion, and the best fit was obtained with $|D_{\text{Mn}}| = 2.38 \text{ cm}^{-1}$ and $|E_{\text{Mn}}| = 0.22 \text{ cm}^{-1}$.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Interest in dinuclear Mn(III) complexes with carboxylate ligands is due to their presence in some metalloenzymes, such as Mn-catalase, an antioxidant enzyme that catalyse the disproportionation of the H_2O_2 [1]. With the aim of obtaining good model compounds of this enzyme, several dinuclear Mn(III) complexes with a $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-RCOO})_2]^{2+}$ core have been reported in the literature [2–14], and in some cases, they are magnetically and structurally characterized [3–14]. Despite the magnetic interaction for this kind of compound is weak, the interest lies in the versatility of its magnetic behaviour and its relationship with the distortion of the coordination polyhedra.

Due to the Jahn–Teller effect, the Mn(III) environment is always distorted, but the kind and degree of distortion depends on the external ligands that complete the hexacoordination. Tridentate ligands usually induce a compressed distortion in the oxo-bridge direction [3], while if the blocking ligand is bidentate, the presence of a monodentate ligand to complete the coordination of the Mn(III) ion is necessary. This means that the environment is more flexible and the coordination polyhedra could be elongated, rhombic or an intermediate situation.

Some magneto-structural studies were reported in the literature for this kind of compound [4,6,8] and show that, in general, compounds with an octahedron compressed in the direction of the oxo-bridge show ferromagnetic coupling, while complexes with an elongated octahedron (z axis) show antiferromagnetic coupling (Scheme 1). When the distortion is rhombic, the magnetic interaction can be either ferro- or antiferromagnetic. In agreement with these studies, the magnetic interaction of the compounds with formula $[\{\text{Mn}(\text{NN})(\text{L})\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-RCOO})_2]\text{X}_2$ could be ferro- or antiferromagnetic [5–14].

As continuation of the magneto-structural studies of this kind of dinuclear complexes, we report four new compounds with 4-halobenzoate bridges and 2,2'-bipyridine (bpy) or 1,10-phenanthroline (phen) as blocking ligands: $[\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-4-ClC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})](\text{ClO}_4)_2$ (**1**), $[\{\text{Mn}(\text{EtOH})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-4-ClC}_6\text{H}_4\text{COO})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3 \text{ EtOH}$ (**2**), $[\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{EtOH})\}_2(\mu\text{-4-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.33 \text{ MeCN}$ (**3**) and $[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-4-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})](\text{ClO}_4)_2$ (**4**). Compounds **2** and **3** have been characterized by X-ray diffraction, and the magnetic study of the four compounds has been carried out.

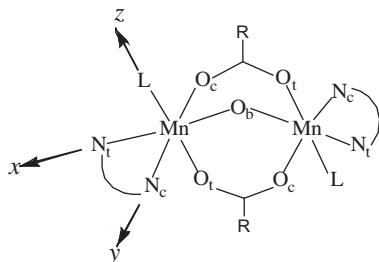
2. Experimental

2.1. Synthesis

All manipulations were performed in aerobic conditions. Organic reagents were used as received. NBu_4MnO_4 was prepared as de-

* Corresponding author.

E-mail addresses: montse.corbella@qi.ub.es, montse.corbella@ub.edu (M. Corbella).



Scheme 1. Schematic structure of the dinuclear Mn(III) complexes, with the distortion axes of the octahedron.

scribed in the literature [15]. Yield was calculated from total available Mn. **Caution!** Perchlorate salts of compounds containing organic ligands are potentially explosive. Only small quantities of these compounds should be prepared and handled behind suitable protective shields.

2.1.1. $[\{ \text{Mn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O}) \}_2(\mu\text{-}4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})] (\text{ClO}_4)_2$ (**1**)

1.6 mmol (0.25 g) of 4-ClC₆H₄COOH was added to a solution containing 1.28 mmol (0.46 g) of Mn(ClO₄)₂·6H₂O in 25 mL of EtOH. Then, 0.32 mmol of NBu₄MnO₄ (0.11 g) dissolved in 20 mL of EtOH was added to the solution, which immediately turned dark brown. Finally, 1.6 mmol (0.25 g) of 2,2'-bipyridine was added. The resulting dark red-brown solution was stirred for 30 min and filtered to remove a beige precipitate. Layering the filtrate with hexanes (50 mL) and storage at ca. 10 °C for several days gave rise to dark red-purple microcrystals. These were collected by filtration, washed in ether and dried in air. The yield was 25% (0.26 g). *Anal.* Calc. for C₃₄H₂₈N₄O₁₅Cl₄Mn₂EtOH: C, 41.96; H, 3.33; N, 5.44; Cl, 13.76. Found: C, 42.8; H, 3.3; N, 5.5; Cl, 13.5%. FT-IR data (KBr, main bands, cm⁻¹): 1594 (s), 1556 (s), 1498 (m), 1470 (m), 1447 (s), 1402 (s), 1372 (vs), 1171 (m), 1114 (vs), 1089 (vs), 1057 (s), 1033 (s), 1013 (s), 772 (s), 730 (s), 664 (w), 653 (w), 625 (m), 544 (w), 413 (w). $\Lambda_M = 322 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

2.1.2. $[\{ \text{Mn}(\text{EtOH})(\text{phen}) \}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-}4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{COO})_2] (\text{ClO}_4)_2$ (**2**)

1.6 mmol (0.25 g) of 4-ClC₆H₄COOH was added to a solution containing 1.28 mmol (0.46 g) of Mn(ClO₄)₂·6H₂O in 20 mL of EtOH. Then, 0.32 mmol (0.11 g) of NBu₄MnO₄ dissolved in 15 mL of EtOH was added to the solution, which immediately turned dark brown. Finally, a solution of 1.6 mmol (0.32 g) of 1,10-phenanthroline (in 5 mL of EtOH) was added. The resulting solution was stirred for 15 min and the brown precipitate formed was removed by filtration. The solution was left undisturbed at 10 °C and suitable crystals for X-ray diffraction were obtained by slow evaporation. The yield of the desired crystalline product was 14% (0.12 g). *Anal.* Calc. for C₄₂H₃₆Cl₄Mn₂N₄O₁₅: C, 46.35; H, 3.33; N, 5.15; Cl, 13.03. Found: C, 45.9; H, 3.3; N, 5.2; Cl, 13.1%. FT-IR data (KBr, main bands, cm⁻¹): 1593 (s), 1556 (m), 1518 (m), 1426 (m), 1401 (s), 1381 (s), 1120 (vs), 1108 (vs), 1089 (vs), 875 (w), 849 (m), 772 (m), 721 (s), 625 (s). $\Lambda_M = 359 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

2.1.3. $[\{ \text{Mn}(\text{bpy})(\text{EtOH}) \}_2(\mu\text{-}4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})] \{ \text{Mn}(\text{bpy})(\text{ClO}_4) \} (\text{ClO}_4)$ (**3**)

A solution of 1.6 mmol (0.32 g) of 4-BrC₆H₄COOH in 20 mL of EtOH was added to a solution containing 1.28 mmol (0.46 g) of Mn(ClO₄)₂·6H₂O in 5 mL of MeCN. Then, 0.32 mmol (0.11 g) of NBu₄MnO₄ dissolved in 10 mL of MeCN was added to the solution, which immediately turned dark brown. Finally, a solution of 1.6 mmol (0.25 g) of 2,2'-bipyridine in 5 mL of MeCN was added. The resulting dark brown solution was stirred for 10 min, filtered to remove some precipitate and 15 mL of hexanes were added.

The mixture was kept undisturbed at −5 °C; after a week dark crystals of the product were obtained, some of them suitable for X-ray diffraction. The yield was 50% (0.55 g). *Anal.* Calc. for C₃₆H₃₀N₄O₁₄Br₂Cl₂Mn₂·0.5MeCN: C, 40.26; H, 2.88; N, 5.71. Found: C, 40.1; H, 3.0; N, 5.5%. FT-IR data (KBr, main bands, cm⁻¹): 1597 (s), 1558 (s), 1493 (m), 1478 (m), 1449 (s), 1400 (s), 1381 (vs), 1104 (vs), 933 (w), 841(w), 768 (vs), 729 (s), 630 (s), 511 (m). $\Lambda_M = 275 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

2.1.4. $[\{ \text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen}) \}_2(\mu\text{-}4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})] (\text{ClO}_4)_2$ (**4**)

A solution of 1.6 mmol (0.32 g) of 4-BrC₆H₄COOH in 20 mL of EtOH was added to a solution containing 1.28 mmol (0.46 g) of Mn(ClO₄)₂·6H₂O in 5 mL of MeCN. Then, 0.32 mmol (0.11 g) of NBu₄MnO₄ dissolved in 10 mL of MeCN was added to the solution, which immediately turned dark brown. Then, a solution of 1.6 mmol (0.32 g) of 1,10-phenanthroline in 5 mL of MeCN was added and finally 1.6 mmol (0.56 g) of NaClO₄·H₂O in 5 mL of MeCN. The resulting dark brown solution was stirred for 10 min, filtered to remove some precipitate and kept undisturbed at −5 °C. After a week dark crystals of the product were obtained. X-ray diffraction has confirmed the presence of the dinuclear complex, but the quality of the crystals was not good and it was not possible to resolve the crystalline structure. The yield was 21% (0.38 g). *Anal.* Calc. for C₃₈H₂₈N₄O₁₅Br₂Cl₂Mn₂: C, 40.71; H, 2.52; N, 5.00. Found: C, 40.6; H, 2.5; N, 4.8%. FT-IR data (KBr, main bands, cm⁻¹): 1589 (vs), 1555 (m), 1519 (m), 1427 (m), 1400 (vs), 1384 (vs), 1342 (m), 1110 (vs), 1010 (m), 875 (w), 849 (m), 767 (m), 720 (s), 623 (m), 5061 (w), 431 (w). $\Lambda_M = 211 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

2.2. Physical measurements

Analyses of C, H, N and Cl were carried out by the “Servei de Microanàlisi” of the “Consell Superior d’Investigacions Científiques (CSIC)”. Infrared spectra were recorded on KBr pellets, in the range 4000–400 cm⁻¹, with a Termo Nicolet Avatar 330 FT-IR spectrometer. Conductivity measurements of 10⁻³ M acetonitrile solutions were carried out with a HACH HQ40d sensor at room temperature. Magnetic susceptibility measurements between 4–300 K, for compounds **1** and **3**, were carried out with a MANICS-DSM8 susceptibility meter equipped with an Oxford Instrument liquid helium cryostat, at the “Unitat de Mesures Magnètiques (Universitat de Barcelona)”. For compounds **2** and **4**, the magnetic susceptibility measurements between 2–300 K and magnetization measurements (for compound **2**), at 2 K, between 0–5 T and in the 1.8–6.8 K and 0.5–5 T range, were carried out in a Quantum Design MPMP SQUID Magnetometer at the “Unitat de Mesures Magnètiques (Universitat de Barcelona)”. Pascal’s constants were used to estimate the diamagnetic corrections for the compounds. The fit was performed by minimising the function $R = \sum [(\chi_M T)_{\text{exp}} - (\chi_M T)_{\text{calc}}]^2 / \sum (\chi_M T)_{\text{exp}}^2$.

2.3. Crystallographic measurements

X-ray diffraction measurements and resolution of compound **2** were carried out at the “Unidade de Raios X (Universidade de Santiago de Compostela)” while compound **3** was elucidated at the “Servicios Xerais de Apoio a Investigación (Universidade da Coruña)”. Crystals of **2** and **3**, obtained as described in the experimental section, were mounted onto a sealed tube and X-ray crystallographic data were collected at 100 and 298 K, respectively. The measurements of **2** were made on a Bruker Kappa APEXII CCD diffractometer and the measurements of **3** on a Bruker SMART-CCD area diffractometer, with graphite monochromated Mo K α radiation ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$). The structures were solved using the SIR97 program [16] (compound **2**) or the SHELXS program [17] (compound **3**) and refined by full-matrix least-squares method using the SHELXL97

program [18]. Crystal data collection and refinement parameters for **2** and **3** are given in Table 1.

3. Results and discussion

3.1. Syntheses

The synthetic method used to obtain the dinuclear Mn(III) compounds is a comproportionation reaction between $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ and NBu_4MnO_4 in presence of the benzoic derivative acid (4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ or 4- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COOH}$) and the bidentate ligand (2,2'-bipyridine or 1,10-phenanthroline). Analogous compounds with different benzoate derivative bridges were prepared in MeCN solvent [11,13,14]. However, due to the low solubility of the 4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ and 4- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ acids in this solvent, the use of ethanol has been necessary. Nevertheless, for compounds **3** and **4**, with 4-bromobenzoate derivative, the use of an EtOH–MeCN mixture was necessary to avoid the formation of polynuclear species. Moreover in the synthesis of compound **4** is necessary to add an excess of counteranion, as NaClO_4 , to favour the formation of the desired dinuclear complex.

The crystalline product was obtained after a week from the mixture of the mother solution with hexanes for compounds **1** and **3** and by slow evaporation of the mother liquor for **2** and **4**. The yield of the reaction for **1** and **2** is not very high due to the formation of a first non-crystalline precipitate. With the aim of minimizing the formation of this precipitate a major volume of solvent was used, but then, the crystallization of the desired compound takes a lot of time and the Mn(III) compound can oxidize the ethanol with the subsequent formation of Mn(II) sub-products. The yield of the reaction for **4** is also low, but in this case is due to the competition with the formation of polynuclear species, and only the first fraction of the compound corresponds to the dinuclear complex.

The manganese coordination polyhedron in this kind of compounds shows a monodentate ligand (L) that can be water, the counter anion (perchlorate, in this case) or the solvent. The crystal structure of compound **2** shows that this L ligand is ethanol in both manganese ions while the crystal structure of **3** shows that the L

ligand is different for each manganese (ethanol and perchlorate). Although compound **1** is formulated as $[\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-4-ClC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})](\text{ClO}_4)_2$ without the crystal structure is not possible to be sure of the nature of the monodentate ligand.

The molar conductivity of MeCN solutions of these compounds are **2** ($359 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$) > **1** ($322 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$) > **3** ($275 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$) > **4** ($211 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$). The molar conductivity values found for **1** and **2** are a bit higher than the expected for compounds with a 1:2 ionic ratio [19], however they are of the same order that the values found for analogous compounds with 2- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COO}$ bridges [14]. So, it can be expected that, in solution, the perchlorate ion is not coordinated to the manganese ions. Compound **3** shows a lower Λ_M value in agreement with the coordination of one of the perchlorate ions, as its crystalline structure show. Nevertheless, this value is a bit higher than the expected for a 1:1 compound [19]; this fact could be due to a partial decoordination of this anion in solution. The lowest molar conductivity value was found for compound **4**, probably due to hydrogen bonds between the coordinated aqua ligand and the perchlorate anions. However, without the crystal structure is not possible to be sure if the anion and/or the solvent are coordinated to the manganese ion, like in compounds **2** and **3**.

3.2. Description of the structures

3.2.1. $[\{\text{Mn}(\text{EtOH})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-4-ClC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{EtOH}$ (**2**)

The crystal structure of compound **2** shows two dinuclear cationic complexes $[\{\text{Mn}(\text{EtOH})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-4-ClC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})]^{2+}$ (Fig. 1), four perchlorate anions and six ethanol molecules. Selected bond lengths and angles are listed in Table 2.

The Mn(III) ions are bridged through two 4-chlorobenzoate and one oxo ligands. The octahedral coordination of each manganese ion is completed by a phen ligand and one ethanol molecule. The structural parameters of both dinuclear entities are similar and agree with those reported for analogous compounds with the same $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-RCOO})_2]^{2+}$ core. The Mn···Mn distances are $\sim 3.12 \text{ \AA}$ and the Mn–O–Mn angles are $\sim 122^\circ$. The Mn–O_{bridge} bond lengths are $\sim 1.78 \text{ \AA}$, the Mn–N bond lengths are $\sim 2.07 \text{ \AA}$ and the Mn–O_{EtOH} bond lengths are $\sim 2.22 \text{ \AA}$. The carboxylate bridging ligands are

Table 1
X-ray crystallographic data for compounds **2** and **3**.

	2	3
Chemical formula	$\text{C}_{96}\text{H}_{108}\text{Cl}_8\text{Mn}_4\text{N}_8\text{O}_{36}$	$\text{C}_{36.67}\text{H}_{31}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{Mn}_2\text{N}_{4.33}\text{O}_{14}$
Formula weight (g mol^{-1})	2453.26	1096.92
T (K)	100(2)	298(2)
λ (Mo K α) (Å)	0.71073	0.71073
Crystal system	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>R</i> $\bar{3}$
Space group	triclinic	trigonal
Crystal size (mm)	$0.37 \times 0.21 \times 0.1$	$0.45 \times 0.40 \times 0.15$
<i>a</i> (Å)	12.5248(6)	25.4824(6)
<i>b</i> (Å)	19.3128(9)	25.4824(6)
<i>c</i> (Å)	23.8828(12)	35.0425(11)
α (°)	81.046(2)	90
β (°)	75.573(2)	90
γ (°)	78.114(2)	120
<i>V</i> (Å ³)	5441.6(5)	19706.3(9)
<i>Z</i>	2	18
ρ_{calcd} (g cm^{-3})	1.497	1.664
μ (mm^{-1})	0.74	0.199
<i>F</i> (0 0 0)	2528	9852
Θ range (°)	2.2–28.3	1.08–28.29
Index ranges	$h = -16 \rightarrow 16, k = -25 \rightarrow 25, l = 0 \rightarrow 31$	$h = -31 \rightarrow 33, k = -32 \rightarrow 33, l = -46 \rightarrow 46$
Data/restraints/parameters	40 578/189/1401	5692/0/579
Goodness-of-fit (GOF) on F^2	1.038	1.018
Final <i>R</i> indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1^a = 0.0827, wR_2^b = 0.2075$	$R_1^a = 0.0677, wR_2^b = 0.1421$
<i>R</i> indices (all data)	$R_1^a = 0.1502, wR_2^b = 0.241$	$R_1^a = 0.1455, wR_2^b = 0.1807$

^a $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$.

^b $wR_2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$.

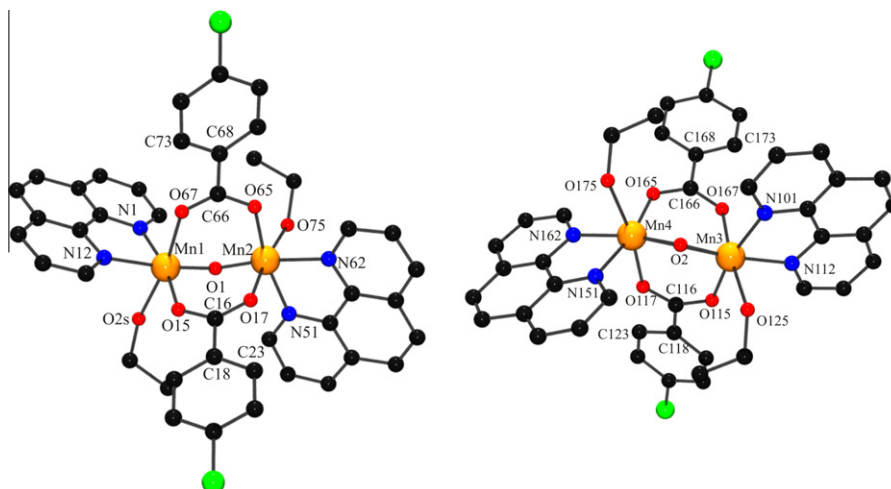


Fig. 1. Crystal structure of the cationic complex $[\{\text{Mn}(\text{EtOH})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-4-ClC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})]^{2+}$ for compound **2**, showing the atom labelling scheme. Hydrogen atoms have been omitted for clarity.

Table 2

Selected interatomic distances [Å] and angles (°) for compound $[\{\text{Mn}(\text{EtOH})(\text{phen})\}_2(\mu\text{-4-ClC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})][\text{ClO}_4]_2 \cdot 3\text{EtOH}$ (**2**·3EtOH) with estimated standard deviations (Esd's) in parentheses.

Mn1–O1	1.786(4)	Mn3–O2	1.785(4)
Mn1–N12	2.071(4)	Mn3–N112	2.076(5)
Mn1–N1	2.071(4)	Mn3–N101	2.072(4)
Mn1–O15	1.939(3)	Mn3–O115	1.957(4)
Mn1–O67	2.151(3)	Mn3–O167	2.141(4)
Mn1–O25	2.209(4)	Mn3–O125	2.242(4)
Mn2–O1	1.779(4)	Mn4–O2	1.785(4)
Mn2–N62	2.073(4)	Mn4–N162	2.079(4)
Mn2–N51	2.065(4)	Mn4–N151	2.069(4)
Mn2–O65	1.957(3)	Mn4–O165	1.944(3)
Mn2–O17	2.173(3)	Mn4–O117	2.144(3)
Mn2–O75	2.229(4)	Mn4–O175	2.220(4)
Mn1...Mn2	3.1167(9)	Mn3...Mn4	3.1248(9)
Mn1–O1–Mn2	121.94(17)	Mn3–O2–Mn4	122.17(17)
O1–Mn1–N12	170.69(16)	O2–Mn3–N1	169.97(18)
O15–Mn1–N1	168.20(16)	O115–Mn3–N101	167.39(18)
O25–Mn1–O67	170.46(14)	O125–Mn3–O167	173.89(15)
O1–Mn2–N62	170.26(17)	O2–Mn4–N162	170.09(16)
O65–Mn2–N51	168.18(16)	O165–Mn4–N151	168.18(16)
O17–Mn2–O75	173.03(13)	O117–Mn4–O175	169.93(14)
O17–C16–C18–C23	0.7(7)	O117–C116–C118–C123	10.6(7)
O67–C66–C68–C73	9.9(6)	O167–C166–C168–C173	5.7(7)
O25–Mn1–Mn2–O75	85.41(16)	O125–Mn3–Mn4–O175	92.45(16)

coordinated in a *syn-syn* mode, with one of the oxygen atoms placed *trans* to the ethanol molecule, with a Mn–O distance of ~ 2.15 Å, and the other oxygen atom *trans* to a nitrogen atom of the phen, with a shorter Mn–O distance (~ 1.95 Å).

Considering the *x* axis in the oxo-bridge direction and the *z* axis in the monodentate ligand direction (O_{EtOH}) (Scheme 1), approximate values of the octahedron axis lengths can be found by addition of Mn–ligand distances: $d(\text{Mn}-\text{O}_b) + d(\text{Mn}-\text{N}_t) = x$ (*x* axis), $d(\text{Mn}-\text{O}_c) + d(\text{Mn}-\text{N}_c) = y$ (*y* axis) and $d(\text{Mn}-\text{O}_t) + d(\text{Mn}-\text{L}) = z$ (*z* axis).

The distortion parameter, λ , calculated as $(z - y)/(y - x)$ [13,14], is indicative of the kind of distortion of the octahedron: high values correspond to an elongation in the direction of the monodentate ligand, while low values correspond to a rhombic distortion of the octahedron. For compound **2**, the distortion parameters for each manganese ion in the Mn1–Mn2 dinuclear complex are similar (2.29 and 2.24), while for the Mn3–Mn4 complex the distortion around the two manganese ions is a bit different (2.13 and 2.34).

Both dinuclear entities show the *z* axis as the Jahn–Teller distortion direction and the average distortion parameter value is 2.25.

The relative disposition of the manganese coordination octahedra is almost perpendicular in both dinuclear complexes, with $\text{O}_{\text{EtOH}}\text{--Mn--Mn--O}_{\text{EtOH}}$ torsion angles of $\sim 89^\circ$. The carboxylate group and the aromatic ring of the benzoate derivative bridge are quite co-planar, with small twist angles ($\sim 6.7^\circ$).

There are several hydrogen bonds between the coordinated and non-coordinated ethanol molecules and between the ethanol and the perchlorate anions. The Mn1–Mn2 dinuclear entities are connected through these hydrogen bond interactions (Supplementary material S1), while there is π -stacking between the phenanthroline rings of two neighbouring Mn3–Mn4 entities (Supplementary material S2).

3.2.2. $[\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{EtOH})\}(\mu\text{-4-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{ClO}_4)\}(\text{ClO}_4) \cdot 0.33\text{MeCN}$ (**3**)

The crystal structure of compound **3** shows a dinuclear cationic complex $[\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{EtOH})\}(\mu\text{-4-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{ClO}_4)\}(\text{ClO}_4)]^+$ (Fig. 2), one perchlorate anion and 0.33 MeCN of crystallization.

Selected bond lengths and angles are listed in Table 3. The Mn(III) ions are bridged through two 4-bromobenzoate and one oxo ligands. The octahedral coordination of each manganese ion is completed by a bpy ligand and one monodentate ligand: perchlorate and ethanol in Mn1 and Mn2, respectively. The structural parameters agree with those reported for analogous compounds with the same $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-RCOO})_2]^{2+}$ core. The Mn...Mn distance is 3.138 Å and the Mn–O–Mn angle is 122.84° . The Mn–O_{bridge} bond lengths are ~ 1.79 Å, the Mn–N bond lengths are ~ 2.06 Å and the Mn–L bond lengths are 2.44 and 2.297 Å for the perchlorate and the ethanol, respectively. The carboxylate bridging ligands are coordinated in a *syn-syn* mode, with one of the oxygen atoms placed *trans* to the monodentate ligand, with a Mn–O distance of ~ 2.14 Å, and the other oxygen atom *trans* to a nitrogen atom of the bpy, with a shorter Mn–O distance (~ 1.95 Å).

The distortion parameters of the coordination octahedron (λ) are 3.99 for Mn1 and 2.51 for Mn2. Both polyhedra are elongated in the monodentate ligand direction, however, when the perchlorate anion is coordinated to the manganese ion (Mn1), the octahedra is considerably more elongated. The distortion around Mn2, with an ethanol molecule coordinated is quite similar to that found in compound **2**.

The relative disposition of the manganese coordination octahedra is almost perpendicular, with a $\text{O}_{\text{EtOH}}\text{--Mn--Mn--O}_{\text{ClO}_4}$ torsion

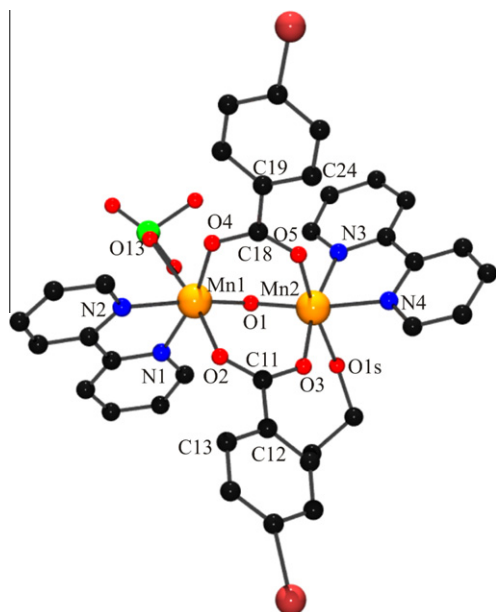


Fig. 2. Crystal structure of the cationic complex $[(\text{Mn}(\text{bpy})(\text{EtOH}))(\mu\text{-4-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{ClO}_4)\}]^+$ for compound **3**, showing the atom labelling scheme. Hydrogen atoms have been omitted for clarity.

Table 3

Selected interatomic distances [Å] and angles (°) for compound $[(\text{Mn}(\text{bpy})(\text{EtOH}))(\mu\text{-4-BrC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})\{\text{Mn}(\text{bpy})(\text{ClO}_4)\}(\text{ClO}_4)]$ (**3**) with estimated standard deviations (Esd's) in parentheses.

Mn1–O1	1.786(3)	Mn2–O1	1.788(3)
Mn1–O4	1.952(3)	Mn2–O3	1.955(3)
Mn1–N1	2.047(4)	Mn2–N3	2.065(4)
Mn1–N2	2.067(4)	Mn2–N4	2.069(4)
Mn1–O2	2.141(4)	Mn2–O5	2.132(4)
Mn1–O13	2.440(4)	Mn2–O1S	2.297(4)
Mn1...Mn2	3.138	Mn1–O1–Mn2	122.84
O4–Mn1–N1	167.30(16)	O3–Mn2–N3	168.09(16)
O1–Mn1–N2	169.01(16)	O1–Mn2–N4	169.88(16)
O2–Mn1–O13	166.88(15)	O5–Mn2–O1S	172.86(14)
O2–C11–C12–C13	–11.55	O13–Mn1–Mn2–O1S	94.08
O5–C18–C19–C24	–9.80		

angle of 94.08°. The carboxylate group and the aromatic ring of the benzoate derivative bridge are quite co-planar, with small twist angles ($\sim 10.7^\circ$).

One of the bromo substituents and two oxygen atoms of the perchlorate ligand are disordered, with occupation factors of 0.369 and 0.631. There are hydrogen bonds between the coordinated ethanol and the perchlorate anion and also π -stacking between the bpy rings of neighbour dinuclear complexes (Supplementary material S3).

3.3. Magnetic properties

Magnetic susceptibility data were recorded for all compounds from room temperature to 4 K (or 2 K for **2**) (Fig. 3). The $\chi_M T$ product is ~ 5.6 – $5.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ at room temperature, which is close to the expected value for two uncoupled Mn(III) ions ($6.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$). For compounds **1**, **3** and **4**, the $\chi_M T$ values decrease with the temperature reaching a value of $\sim 0.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ at 4 K. This behaviour is typical of an antiferromagnetic coupling between two Mn(III) ions. The spin Hamiltonian $H = -J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ was used to fit the experimental data assuming that the two Mn(III) ions present the same g value. The best fit corresponds to $J = -6.33 \text{ cm}^{-1}$ and $g = 2.00$, with $R = 1.98 \times 10^{-4}$ for compound **1**,

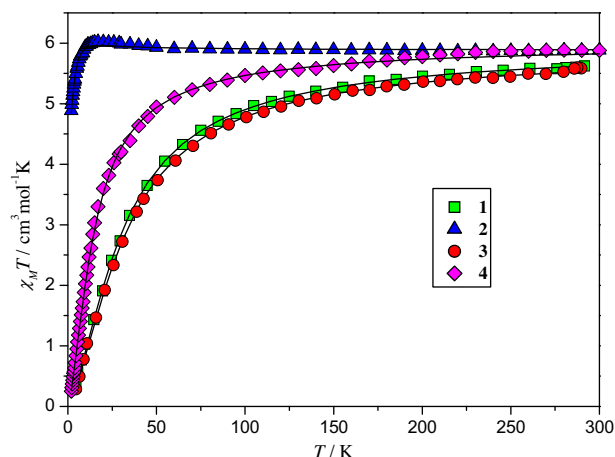


Fig. 3. $\chi_M T$ vs. T plots for compounds **1** (■), **2** (▲), **3** (●) and **4** (◆). The solid line is the best fit to the experimental data.

$J = -6.76 \text{ cm}^{-1}$ and $g = 1.99$, with $R = 2.0 \times 10^{-4}$ for compound **3** and $J = -3.08 \text{ cm}^{-1}$ and $g = 2.00$, with $R = 2.9 \times 10^{-4}$ for compound **4**.

In contrast, for compound **2**, the $\chi_M T$ values remain almost constant, increasing slightly from 5.9 to $6.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ between 300 and 20 K; below this temperature the $\chi_M T$ values decrease until a value of $4.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ at 2 K. This behaviour is characteristic of systems with a very small ferromagnetic coupling; at low temperatures, the $\chi_M T$ values decrease due to the zero-field splitting, which is important for Mn(III) ions. The crystal structure of this compound shows two dinuclear complexes, however, the experimental magnetic data corresponds to the average of the two entities and the data were treated as one dinuclear complex. The $\chi_M T$ experimental data was analysed with the magpack-fit program [20], taking into consideration the magnetic coupling constant (J), the same isotropic g for the two manganese ions and the zero-field splitting (ZFS) parameters of the manganese ion (D_{Mn} and E_{Mn}). The best reproduction of the graph shape, in the region of 20 K, was obtained when $J \sim 0$; so, the experimental data was fitted considering only the ZFS parameters. The best fit corresponds to $|D_{\text{Mn}}| = 2.38 \text{ cm}^{-1}$, $|E_{\text{Mn}}| = 0.22 \text{ cm}^{-1}$ and $g = 2.00$, with $R = 3.2 \times 10^{-5}$. The $|D_{\text{Mn}}|$ value for the Mn(III) ion in this compound is of the same order as the values collected by *R. Boca* for high-spin Mn(III) mononuclear complexes [21] and for analogous dinuclear complexes [14].

With the aim of confirming the presence of a small ferromagnetic interaction, magnetization versus temperature measurements were carried out at six different fields (0.5–5 T) in the 1.8–6.8 K range. $M/N\mu_B$ versus H/T plots are shown in Fig. 4. If the Mn(III) ions were magnetically isolated, the experimental data should match well with the expected for two $S = 2$ spin states, with zero-field splitting (D_{Mn} and E_{Mn}). However, attempts to fit it were unsuccessful. This result confirms the presence of a very weak ferromagnetic interaction between the manganese ions. Due to the small value of the magnetic coupling constant, at 2 K the ground state $S = 4$ is not well isolated and other spin states could be populated.

Compound **3** shows an antiferromagnetic coupling while compound **2** shows a very weak ferromagnetic coupling. For dinuclear Mn(III) compounds with four electrons in each manganese ion (i and j), the magnetic coupling constant is $J = 1/16\Sigma J_{ij}$ [22]. Due to the presence of one empty orbital in each manganese ion, there are eight crossing interactions between each single occupied orbital and the empty orbital ($x^2 - y^2$); this kind of interaction is postulated as ferromagnetic [22]. The most important antiferromagnetic contribution to the magnetic behaviour is due to the

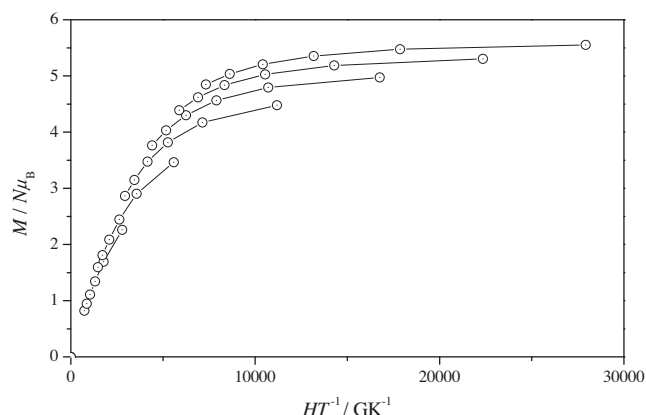


Fig. 4. $M/N\mu_B$ vs. H/T plots at different magnetic fields: 0.5, 1, 2, 3, 4 and 5 T (the solid line is a guideline) for compound **2**.

$xz(1)/xy(2)$ interaction. The other π^* interaction through the oxo-bridging ligand, the $xy(1)/xz(2)$ interaction, could be sensitive to the Mn–O_b–Mn angle. Consequently, there is an important number of interactions of both signs, ferro- and antiferromagnetic, and the resultant magnetic behaviour of a compound is due to the balance of these contributions.

For dinuclear Mn(III) compounds with bidentate and monodentate terminal ligands, $[\{Mn(NN)L\}(\mu\text{-RC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})]X_2$, the reported J values are between +17.2 and –12.5 cm^{–1} (Table 4). All compounds show similar bidentate ligands but different monodentate ligands, which can be the counter-anion (N₃, NO₃, ClO₄), water or derivatives (OH) or the solvent. Compounds **2** and **3** are the first ones reported of this kind, where this position is occupied by ethanol. For compound **2** there are two ethanol molecules coordinated, one in each manganese ion, while in compound **3** there are one ethanol in one site and one perchlorate anion in the other one.

The effect of the monodentate ligand on the magnetic properties could be due to different facts: (a) the distortion of the coordination polyhedra (λ) and (b) the σ - or π -acid character of the L ligand. As was mentioned, compounds with compressed octahedra show ferromagnetic behaviour, as the case of the compound with L = N₃, while compounds with a significant elongation in the z direction can display a ferro- or antiferromagnetic interaction depending on the λ value. Moreover, when the ligand shows a π -acid character (N₃ and NO₃) the ferromagnetic contributions to the J value could be enhanced [6,7,13]. Compounds with L = NO₃ shows ferromagnetic or weak antiferromagnetic coupling and moderate λ values, while compounds with L = ClO₄ show significant antiferromagnetic coupling and in general large λ values (Table 4). However, there are also other factors that modulate the magnetic properties of this kind of compounds, which are re-

lated to the benzoate derivative bridge: (a) the electronic and steric effects of the R group [13] and (b) the twist between the aromatic ring and the carboxylate group [14].

Compounds **2** and **3** are similar; the monodentate ligand in both cases has a σ -character and the substituent of the benzoate derivative bridge is in *para*-position. Thus, the most important factor to explain the different magnetic behaviour is the distortion of the coordination polyhedron. Compound **3**, with L = ClO₄ shows a major λ value than **2** and displays antiferromagnetic behaviour, while compound **2**, with ethanol coordinated in both manganese ions shows a smaller λ value and, in this case the J_F and J_{AF} contributions are similar resulting in a negligible J value.

Compounds **1** and **3** show a similar magnetic behaviour. In spite of the different substituent on the benzoate derivative bridge (Cl or Br), a similar distortion around the Mn(III) ions could be expected. Therefore the structure of **1** could show a perchlorate ion coordinated to one Mn(III) and it is possible that the ethanol molecule found by elemental analysis is coordinated to one manganese ion. Thus, this compound could be reformulated as $[\{Mn(bpy)(EtOH)\}(\mu\text{-4-ClC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})\{Mn(bpy)(ClO_4)(ClO_4)\cdot 2H_2O}$.

4. Conclusions

Four new dinuclear Mn(III) compounds with general formula $[\{Mn(NN)L\}_2(\mu\text{-RC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})](ClO_4)_2$ have been synthesised with different monodentate ligand L. The crystal structures of **2** and **3** show the affinity of the ethanol to be coordinated to the Mn(III) ions. These compounds are the first of this kind where this solvent acts as a ligand. The distortion of the coordination polyhedron is very sensitive to the monodentate ligand, the distortion parameter λ being NO₃ < H₂O ~ EtOH < < ClO₄. The pronounced elongation provided by perchlorate anions justifies the antiferromagnetic behaviour observed for compound **3**.

Acknowledgements

This work was supported by the Ministerio de Educación y Ciencia (CTQ2009-07264/BQU) and the Comissió Interdepartamental de Recerca i Innovació Tecnològica de la Generalitat de Catalunya (CIRIT) (2009-SGR1454).

Appendix A. Supplementary material

CCDC 813965 and 813966 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Diagram of hydrogen bonds present in the crystal of **2** (Figs. S1 and S2). Diagram of the interactions present in the crystal of compound **3** (Fig. S3). Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.ica.2011.07.016.

References

- (a) V.V. Barynin, P.D. Hempstead, A.A. Vagin, S.V. Antonyuk, W.R. Melik-Adamyany, V.S. Lamzin, P.M. Harrison, P.J. Artymuk, J. Inorg. Biochem. 67 (1997) 196;
(b) S.V. Antonyuk, W.R. Melik-Adamyany, A.N. Popov, V.S. Lamzin, P.D. Hempstead, P.M. Harrison, P.J. Artymuk, V.V. Barynin, Crystallogr. Rep. 45 (2000) 105;
(c) V.V. Barynin, M.M. Whittaker, S.V. Antonyuk, V.S. Lamzin, P.M. Harrison, P.J. Artymuk, J.W. Whittaker, Structure 9 (2001) 725;
(d) M.M. Whittaker, V.V. Barynin, S.V. Antonyuk, J.W. Whittaker, Biochemistry 38 (1999) 9126.
- (a) B.C. Dave, R.S. Czernuszewicz, Inorg. Chim. Acta 281 (1998) 25;
(b) R. Ruiz, C. Sangregorio, A. Caneschi, P. Rossi, A.B. Gaspar, J.A. Real, M.C. Muñoz, Inorg. Chem. Commun. 3 (2000) 361;
(c) K.R. Reddy, M.V. Rajasekharan, S. Sukumar, Polyhedron 15 (1996) 4161;

Table 4
Magnetic coupling constants^a and selected structural parameters for $[\{Mn(NN)L\}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-RC}_6\text{H}_4\text{COO})_2]X_m$ compounds.

Ref.	NN	R	L	X	J (cm ^{–1})	λ
2	phen	4-Cl	EtOH/EtOH	ClO ₄	~0	2.25
3	bpy	4-Br	EtOH/ClO ₄	ClO ₄	–6.76	3.25
[14]	phen	2-Cl	H ₂ O/H ₂ O	ClO ₄	–12.5	2.04
[14]	phen	2-Cl	H ₂ O/H ₂ O	ClO ₄	1.2	1.53
[13]	bpy	2-Me	H ₂ O/ClO ₄	ClO ₄	–5.6	3.38
[13]	bpy	2-F	H ₂ O/ClO ₄	ClO ₄	–3.5	2.20
[13]	bpy	2-Me	H ₂ O/NO ₃	NO ₃	–0.5	2.05
[13]	bpy	2-F	H ₂ O/NO ₃	NO ₃	1.4	1.87
[8]	bpy	H	OH/NO ₃	NO ₃	2.0	1.6
[9]	bpy	2-COO	H ₂ O/NO ₃	NO ₃	4.7	~2.2
[6,7]	bpy	H	N ₃		17.2	0.2

^a Values using the $H = -J S_1 S_2$ convention.

- (d) B. Albela, M. Corbella, J. Ribas, *Polyhedron* 15 (1996) 91;
(e) T. Tanase, S.J. Lippard, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 4682;
(f) U. Bossek, K. Wieghardt, K. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chim. Acta* 165 (1989) 123;
(g) S.K. Mandal, W.H. Armstrong, *Inorg. Chim. Acta* 229 (1995) 261;
(h) A.G. Blackman, J.C. Huffman, E.B. Lobkovsky, G. Christou, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1991) 989;
(i) H.J. Mok, J.A. Davis, S. Pal, S.K. Mandal, W.H. Armstrong, *Inorg. Chim. Acta* 263 (1997) 385;
(j) J.W. de Boer, P.L. Alsters, A. Meetsma, R. Hage, W.R. Browne, B.I. Feringa, *Dalton Trans.* (2008) 6283.
- [3] (a) S. Mahapatra, T.K. Lal, R. Mukherjee, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 1579;
(b) T.K. Lal, R. Mukherjee, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 2373;
(c) K. Wieghardt, U. Bossek, D. Ventur, J. Weiss, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1985) 347;
(d) K. Wieghardt, U. Bossek, B. Nuber, J. Weiss, J. Bonvoisin, M. Corbella, S.E. Vitols, J.J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7398;
(e) C. Bolm, N. Meyer, G. Raabe, T. Weyhermüller, E. Bothe, *Chem. Commun.* (2000) 2435;
(f) J.E. Sheats, R.S. Czernuszewicz, G.C. Dismukes, A.L. Rheingold, V. Petrouleas, J.A. Stubbe, W.H. Armstrong, R.H. Beer, S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1435;
(g) F.J. Wu, D.D. Kurtz Jr., K.S. Hagen, P.D. Nyman, P.G. Debrunner, V.A. Vankai, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 5174.
- [4] R. Hotzelmann, K. Wieghardt, U. Flörke, H.J. Haupt, D.C. Weatherburn, J. Bonvoisin, G. Blondin, J.J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 1681.
- [5] S. Ménage, J.J. Girerd, A. Gleizes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1988) 431.
- [6] J.B. Vincent, K. Folting, C.J. Huffman, G. Christou, *Biochem. Soc. Trans.* (1988) 822.
- [7] J.B. Vincent, H.L. Tsai, A.G. Blackman, S. Wang, P.D. Boyd, K. Folting, J.C. Huffman, E.B. Lobkovsky, D.N. Hendrickson, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 12353.
- [8] M. Corbella, R. Costa, J. Ribas, P.H. Fries, J.M. Latour, L. Ohrstrom, X. Solans, V. Rodríguez, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1857.
- [9] C. Chen, H. Zhu, D. Huang, T. Wen, Q. Liu, D. Liao, J. Cui, *Inorg. Chim. Acta* 320 (2001) 159.
- [10] C. Cañada-Vilalta, W.E. Streib, J.C. Huffman, T.A. O'Brien, E.R. Davidson, G. Christou, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 101.
- [11] G. Fernández, M. Corbella, M. Alfonso, H. Stoeckli-Evans, I. Castro, I. *Inorg. Chem.* 43 (2004) 6684.
- [12] K. Mitra, D. Mishra, S. Biswas, C.R. Lucas, B. Adhikary, *Polyhedron* 25 (2006) 1681.
- [13] G. Fernández, M. Corbella, G. Aullón, M.A. Maestro, J. Mahía, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 1285.
- [14] V. Gómez, M. Corbella, G. Aullón, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 1471.
- [15] T. Sala, M.V. Sargent, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1978) 253.
- [16] A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, G.L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 115.
- [17] G.M. Sheldrick, *SHELXL97: A Program for Crystal Structure Refinement*, University of Goettingen, Germany, 2001.
- [18] G.M. Sheldrick, *SHELXS: A Program for Automatic Solution of Crystal Structure*, University of Goettingen, Germany, 2001.
- [19] W.J. Geary, *Coord. Chem. Rev.* 7 (1971) 81.
- [20] Magpack program: J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente-Juan, E. Coronado, B. Tsukerblat, *J. Comput. Chem.* 9 (2003) 985. Fit: *DSTEPIT* program. Program 66, Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, Bloomington, IN.
- [21] R. Boca, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 757.
- [22] O. Khan, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, 1993.

Agraïments

Semblava impossible però ja estic aquí, escrivint els agraïments.

Primer de tot donar les gràcies a las “Jefas” ja que sense vosaltres tot això no hauria estat possible. A la Montse Corbella, per la seva paciència, els ànims i per tot el que m’ha ensenyat, a part de la química. A la Belén Albela per el seu positivisme i per acollir-nos, com ho ha fet, quan ens trobàvem lluny de casa. C’est Super!

A la meva família per estar sempre al meu costat, donant suport, “mimitos” o qualsevol cosa que em faci falta. Àvia, ara ja et pots comprar el barret!

A la meva altra gran família.

Al Lluiset, a la meva Rosinha, a la Medusilla (Marta), al Raulillo, a l’Alberto, al Pauet. Gràcies per aquests últims mesos. Sense vosaltres animant el “cotarro” no hauria estat possible!!!!

A la Saskia, el David, el Jordi, el Gavin, la MJ, la Leo, la Ivana, el Jorge. Gràcies per totes les nits de festa i sortides de sol!

A les del lab, la Berta i la Júlia i a tots els que han passat pel ell: el Josep Maria, la Núria, la Silvia, la Maria. Ha estat un plaer!

A la gent del Departament de Química inorgànica. Sou tants que és impossible nombrar-vos a tots sense deixar-me’n algun. Així que gràcies, de tots me n’enduc un bocinet.

Un especial agraïment a l’Arnald. Senzillament, gràcies per ser com ets. I al César per la seva alegria contagiosa.

For all the people that came from around the world and make me a little bit richer. Nassim, Tommy, Im, Annie, Mr. Cotichelli, Romana. It was a pleasure share that time with all of you. To my petaluda Melita. You made me grow. Miss you, dear.

I can’t forget the people from the ENS. Thanks to Isra, Mateusz, Felix, Irina, Juango, Anthony. You make me feel like home. Jérémy, puedo decir con certeza que sin ti, mi estancia en Lyon no hubiera sido lo mismo. Gracias por todos los

lunes en la Passagere, por las noches descubriendo la ciudad, por la música y las tardes de cine.

Gracies a les meves ninetes, la Inés i la Judith, a tota la penya de Saldes i a l'Uri Fuertes per ser-hi sempre.

I per tu deixo el final. Gràcies al Charli per fer-me sempre la vida tan fàcil i acompanyar-me en l'aventura!

Per tots els que em falteu i m'agradaria que estiguéssiu aquí.