

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA



**COMPLEJOS DE METALES DE LA PRIMERA SERIE DE
TRANSICIÓN CONTENIENDO LOS LIGANDOS
OXIDIACETATO Y TIODIACETATO**

DOCTORANDO

ABDESSAMAD GRIRRANE

Sevilla, 2005

Complejos de Metales de la Primera Serie de Transición

Conteniendo los Ligandos Oxidiacetato y Tiodiacetato

por

Abdessamad Grirrane

Trabajo presentado para aspirar al Título de Doctor por la Universidad de Sevilla

FDO: ABDESSAMAD GRIRRANE

Los directores:

FDO.: Agustín Galindo del Pozo
Catedrático de Universidad

FDO.: Antonio Pastor Navarro
Profesor Titular de Universidad

Quisiera agradecer en estas líneas a todos aquellos que me han ayudado a elaborar este trabajo:

Al Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla, por las facilidades ofrecidas durante la realización de este trabajo.

A los profesores D. Agustín Galindo del Pozo y D. Antonio Pastor Navarro, sin cuya comprensión, ayuda, apoyo, enseñanzas e inestimable colaboración hubiera sido imposible la realización de la presente Memoria.

Al grupo de investigación que dirige el profesor Carlo Mealli en el *Istituto di Chimica dei Composti OrganoMetallici* (ICCOM) del CNR en Florencia (Italia) y al profesor Eleuterio Álvarez del *Instituto de Investigaciones Químicas* (CSIC), por los estudios de difracción de rayos X que aparecen en este trabajo.

Al grupo de investigación que dirige el profesor Andrea Caneschi del *Dipartimento de Chimica* de la Universidad de Florencia (Italia), por las medidas del momento magnético en estado sólido y a temperatura variable de algunos de los compuestos polinucleares de esta Tesis.

A mi compañero de laboratorio, el doctor Francisco J. Montilla Ramos, y en general a todos los miembros del grupo, responsables de que las horas de trabajo se hicieran más agradables.

Por último, aunque no por ello menos importante, a mis padres: Mehdi y Fatima, a mis hermanas: Jalila y Fatiha, a mis hermanos: Abdelhay y Hicham, a mi cuñada: Afaf, a mi abuelo: Bousalham, a mis tíos: Yazid, Zahra, Aïcha, Mohamed, Hassan, Moulay Ahmed, Rabia, Abdelkrim, Abdelilah, Abdelouahed, Latifa, Khadija, Nadia y Omar, a mis primos: Khalil, Tarik, Sami, Mustafa, Bouchra y Safaa. A mis amigos: Jaouad, Fouad, Ben Salem, Hafid, Khalid, Toufik, Abdessalam, Younes, Said y Morad. A mis amigas: Sabah, Soulma, Yolanda, Lola y Lorena.

A mi esposa
Naima Taoudi

ÍNDICE

ÍNDICE	1
1. OBJETIVOS.....	7
2. SUMARIO	11
3. INTRODUCCIÓN	17
3.1. Métodos de síntesis de compuestos con los grupos oxi- y tiodiacetato.	25
3.2. Diversidad estructural de los compuestos que contienen a los ligandos oda y tda coordinados.	31
4. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES	43
4.1. Generalidades.....	45
4.2. Preparación de Na₂(oda)·H₂O y de MnCl₂(terpy).....	47
4.3. Compuestos que contienen el ligando oxidiacetato.....	49
4.3.1. Preparación de acuocomplejos con el ligando oda.....	49
4.3.2. Reactividad de los acuocomplejos frente a ligandos nitrogenados neutros.....	53
4.4. Compuestos que contienen el ligando tiodiacetato.....	65
4.4.1. Preparación de acuocomplejos con el ligando tda.	65
4.4.2. Reactividad de los acuocomplejos frente a ligandos nitrogenados neutros.....	70
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	79
5.1. Compuestos con el ligando oxidiacetato.....	83
5.1.1. Síntesis y caracterización de acuocomplejos.	84
5.1.1.1. Acuocomplejo de manganeso.....	84
5.1.1.2. Acuocomplejos de hierro.....	87
5.1.1.3. Acuocomplejos de cobalto y níquel.	91
5.1.1.4. Discusión de los espectros de IR de los acuocomplejos que contienen el ligando oxidiacetato.....	95

5.1.2. Reactividad frente a ligandos nitrogenados neutros.....	98
5.1.2.1. Compuestos de manganeso.	98
5.1.2.2. Compuestos de cobalto.....	108
5.1.2.3. Compuestos de níquel.....	115
5.2. Compuestos con el ligando tiodiacetato.	119
5.2.1. Síntesis y caracterización de acuocomplejos con el ligando tda.....	119
5.2.2. Reactividad frente a ligandos nitrogenados neutros.....	130
5.2.2.1. Compuestos de manganeso.	130
5.2.2.2. Compuestos de cobalto.....	147
5.2.2.3. Compuestos de níquel.....	151
5.2.2.3. Compuestos de zinc.	153
5.3. Análisis estructural de los compuestos que contienen a los ligandos oda y tda coordinados.	155
6. CONCLUSIONES.....	161
7. BIBLIOGRAFÍA.....	165

Lista de abreviaturas utilizadas.

H ₂ oda	O(CH ₂ COOH) ₂ , Ácido oxidiacético
H ₂ tda	S(CH ₂ COOH) ₂ , Ácido todiacético
oda	Ligando oxidiacetato
tda	Ligando todiacetato
dipic	Piridin-2,6-dicarboxilato
bipy	2,2'-Bipiridilo
phen	<i>o</i> -Fenantrolina
dpp	2,3-Bis(2-piridil)pirazina
4,4'-bipy	4,4'-Bipiridilo
dpe	<i>trans</i> -1,2-Di(4-piridil)eteno
dpc	Bis(2-piridil)cetona
tmeda	N,N,N',N'-Tetrametiletilendiamina
terpy	2,2':6',2''-Terpiridina
pyterpy	4'-(4'''-Piridil)-2,2':6',2''-terpiridina
tpt	2,4,6-Tris(2-piridil)-1,3,5-triazina

Abreviaturas usadas en los espectros de IR y UV-VIS

a	ancha
d	débil
f	fuerte
m	media
mf	muy fuerte
am	ancha media
ad	ancha débil
h	hombro

Abreviaturas empleadas en los espectros de RMN

d	doblete
dd	doblete de doblete
s	singlete

1. OBJETIVOS

La presente memoria responde a un objetivo inicial general que pretende efectuar una contribución en el área de la Química de la Coordinación. Este objetivo general se concreta en una serie de objetivos particulares que se centran en la utilización de ligandos derivados de los ácidos dicarboxílicos oxidiacético, $O(CH_2COOH)_2$, y tiodiacético, $S(CH_2COOH)_2$. Un resumen de estos objetivos particulares sería el siguiente:

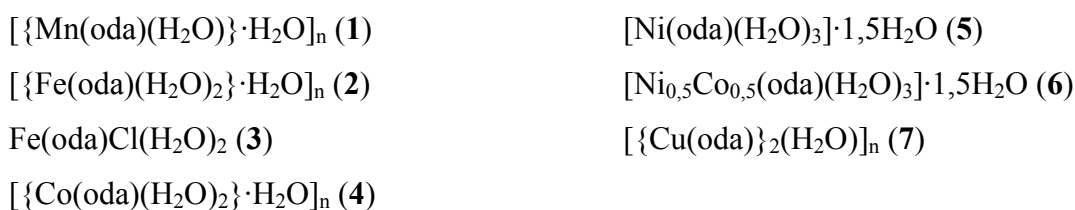
- Poner a punto un procedimiento de síntesis sencillo y eficaz que facilite la incorporación de los ligandos oxidiacetato (oda, $O(CH_2COO)_2^{2-}$) y tiodiacetato (tda, $S(CH_2COO)_2^{2-}$) a la esfera de coordinación del metal y que posibilite el acceso a nuevos compuestos de partida (acuocomplejos) de diferentes metales de la primera serie de transición, entre ellos, especialmente, manganeso(II), hierro(II), cobalto(II), níquel(II), cobre(II) y zinc(II).[†]
- Ampliar el conocimiento de las propiedades químicas de los complejos que contienen a los ligandos oxidiacetato y tiodiacetato preparados. En particular, en lo que se refiere a su reactividad frente a una amplia variedad de ligandos nitrogenados neutros.
- Explorar las características estructurales que potencialmente presentan estos ligandos, que muestran una gran diversidad en cuanto a los modos de coordinación posibles, a partir de la determinación estructural de los nuevos compuestos sintetizados.

[†] El título de la Tesis hace referencia a los metales de la primera serie de transición y en la misma se han incluido en el apartado de resultados algunos compuestos de Zn(II), a pesar de que su adscripción a esta serie de elementos es discutible. Ver por ejemplo: W. B. Jensen, *J. Chem. Educ.* 80 (2003) 952.

2. SUMARIO

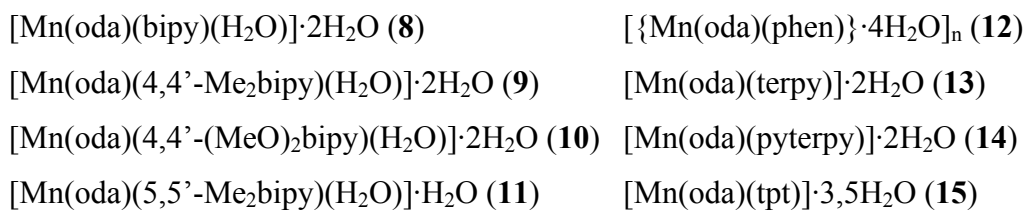
A continuación se presenta la relación completa de los compuestos preparados en la presente Memoria:

1. Acuocomplejos con el ligando oxidiacetato:

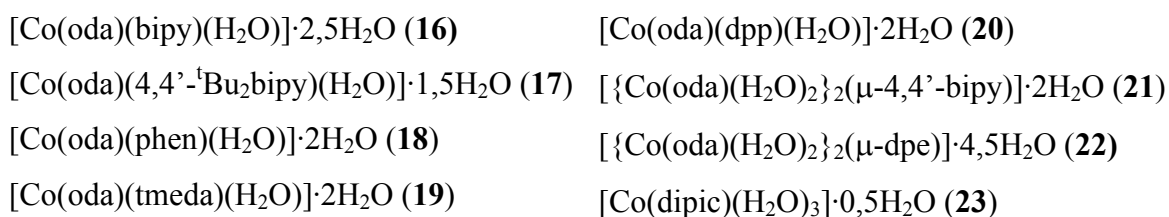


2. Compuestos sintetizados a partir de los acuocomplejos de oxidiacetato:

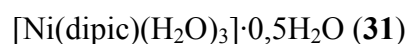
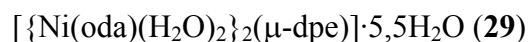
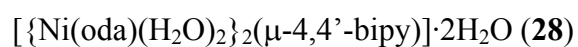
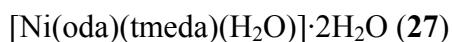
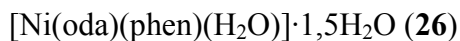
Manganeso



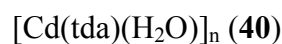
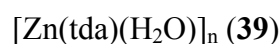
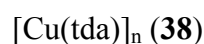
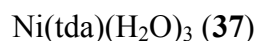
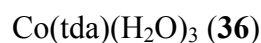
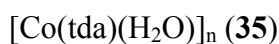
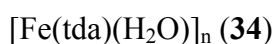
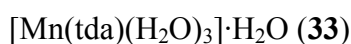
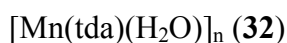
Cobalto



Níquel

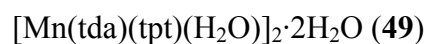
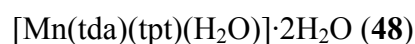
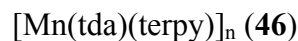
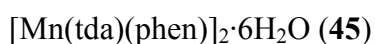
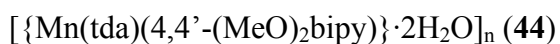
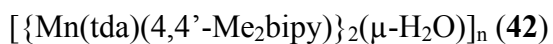
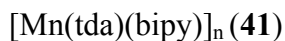


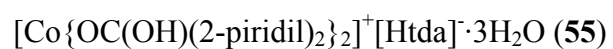
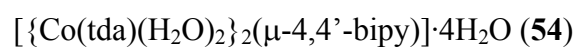
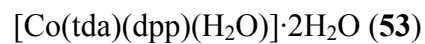
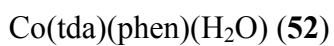
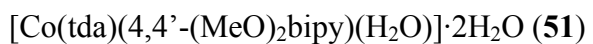
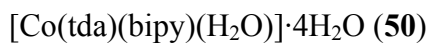
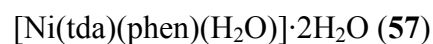
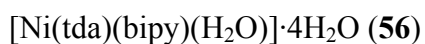
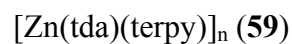
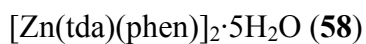
3. Acuocomplejos con el ligando tiodiacetato:



4. Compuestos sintetizados a partir de los acuocomplejos de tiodiacetato:

Manganeso



Cobalto**Níquel****Zinc**

Durante la realización de la Tesis se han publicado los siguientes artículos:

- Synthesis and molecular structure of oxydiacetate complexes of nickel(II) and cobalt(II). Theoretical analysis of the planar and non planar conformations of oxydiacetate ligand and oxydiacetic acid.
J. Chem. Soc., Dalton Trans. (2002) 3771.
- First example of a tetra-carboxylate bridged dimanganese species.
Chem. Commun. (2003) 512.
- Manganese oxydiacetate complexes: Synthesis, structure and magnetic properties.
Eur. J. Inorg. Chem. (2004) 707.
- Synthesis, Structure, Magnetic and Electrochemical Properties of an Oxydiacetate Iron(II) Complex.
Inorg. Chim. Acta 357 (2004) 4215.
- Magnesium Dicarboxylates: First Structurally Characterized Oxydiacetate and Thiodiacetate Magnesium Complexes.
Inorg. Chem. Commun. 8 (2005) 453.
- Thiodiacetate cobalt(II) complexes: synthesis, structure and properties.
Inorg. Chem. Commun. 8 (2005) 463.
- Supramolecular interactions as determining factors of the primary geometry of metallic building blocks: the curious case of tetracarboxylate dimanganese species.
Angew. Chemie. Int. Ed. 44 (2005) en prensa.

3. INTRODUCCIÓN

El estudio de las propiedades químicas de los metales de transición que contienen ligandos coordinados de tipo carboxilato es un tema de investigación clásico en el área de la química de la coordinación.¹ La función de aquellos sustratos que contienen dos o más grupos carboxilato es, en la mayoría de los casos, actuar como ligandos puente en la formación de estructuras tridimensionales. En particular, el empleo de ácidos policarboxílicos como ligandos quelatantes es una de las aproximaciones sintéticas usadas en las últimas décadas en el diseño de los polímeros supramoleculares y en la ingeniería de arquitecturas cristalinas (“*crystal engineering*”) de sistemas inorgánicos.² Generalmente, en estos casos es necesario que el ligando que resulta del ácido policarboxílico presente una cadena hidrocarbonada rígida que imponga una determinada direccionalidad preferencial en la formación de la arquitectura supramolecular. Algunos ejemplos de ligandos derivados de este tipo de ácidos se representan en la Figura 1, donde aparecen distintos sustratos que pueden actuar como conectores lineales, angulares, trigonales o tetragonales entre varios centros metálicos, a través de los distintos grupos carboxilatos, que son los generadores de las diferentes direcciones de crecimiento del polímero de coordinación.

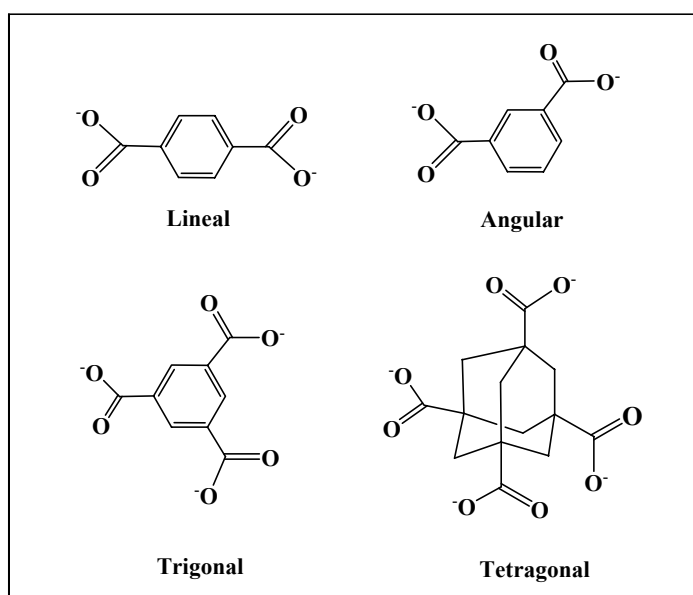


Figura 1.

En estos polímeros los nodos de la red están centrados en los metales que si presentan más de un carboxilato coordinado pueden actuar como unidades secundarias de crecimiento del polímero (“*secondary building units*”). En la Figura 2 se representa un ejemplo de estas unidades que actúan como nodos. se trata de una estructura de un tetracarboxilato que se ha seleccionado por su relación con algunos de los resultados que se presentarán más adelante en esta memoria.

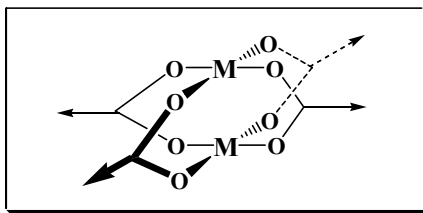


Figura 2.

En la presente Tesis Doctoral se han utilizado como ligandos, que se coordinan a los metales de la primera serie de transición, a los dianiones de dos ácidos dicarboxílicos: el ácido oxidiacético (H_2oda) y el ácido todiacético (H_2tda) (Figura 3). Estos dos ácidos son también llamados frecuentemente ácido diglicólico y ácido tiodiglicólico, respectivamente.

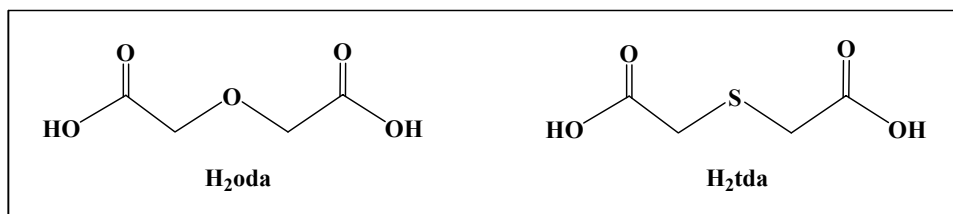


Figura 3.

A diferencia de los ejemplos descritos en la Figura 1, los dianiones oxidiacetato (oda) y todiacetato (tda) no presentan una cadena rígida que una los dos grupos carboxilato, por lo que, en principio, su uso no es especialmente adecuado en el área del diseño supramolecular, pero pueden actuar como conectores entre varios centros metálicos tal como se describirá en el apartado 5.2.2. Por otro lado, la presencia de un heteroátomo (O, S) con capacidad donadora en la cadena que conecta a los dos grupos carboxilato, introduce la posibilidad de una coordinación adicional lo que convierte a estos ligandos en un ejemplo especial dentro de los ligandos de tipo dicarboxilato. En la

práctica, el oda y el tda exhiben cinco átomos con capacidad coordinante (Figura 4) lo que implica que pueden adoptar una gran diversidad de modos de coordinación, tal y como se discutirá en el apartado 3.2.

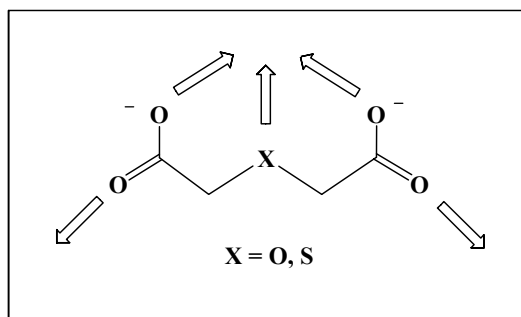


Figura 4.

Cuando el heteroátomo central de tipo éter o tioéter de los ligandos oda o tda, respectivamente, se coordina a un centro metálico, los grupos carboxilato pueden simultáneamente enlazarse al mismo metal a través de sólo uno de los átomos de oxígeno de cada grupo (Figura 4). De esta forma, en el ligando quedan dos átomos de oxígeno que forman parte del grupo “ceto”, que se hallan orientados de forma “exo” y que pueden participar en enlaces adicionales. Éstos pueden ser de dos tipos: coordinación a un segundo metal, actuando el ligando como puente y generando especies bi- o polinucleares, o formación de enlaces por puentes de hidrógeno. Todas estas combinaciones posibles dan lugar a una rica diversidad estructural en estos sistemas (ver apartado 3.2.).

La formación de puentes de hidrógeno es una característica habitual en los compuestos de oxi- y tiodiacetato, que generalmente se obtienen en disolución acuosa. La autoorganización generada por unidades enlazadas por enlaces de hidrógeno es otro factor de especial interés en el diseño de polímeros de coordinación y estructuras supramoleculares.³ En particular, en lo que se refiere a los ácidos libres oxi- y tiodiacético, se ha investigado la formación de enlaces por puentes de hidrógeno de dichos ácidos frente a distintos sustratos. Por ejemplo, se ha analizado la formación de estructuras supramoleculares generadas por estos enlaces en la sal que forma el H₂oda con el 1,5-diamino-3-oxapentano,⁴ y el enlace selectivo que forma el mismo ácido con hexaazamacrociclos en estudios de reconocimiento molecular.⁵ Igualmente, los enlaces de hidrógeno son los responsables de la formación de estructuras supramoleculares en la

formación de aductos del ácido tiodiacético con 1,7-fenantrolina,⁶ iso-nicotinamida,⁷ 4,4'-bipiridina⁸ y 5-ferrocenilpirimidina.⁹

La utilización de los dianiones oda y tda como ligandos en los compuestos de coordinación se inicia a finales de los años 50.¹⁰ En los primeros artículos, las investigaciones estaban centradas en el estudio del comportamiento de los distintos sistemas de los oxi- y tiodiacetato metálicos en disolución acuosa. Así por ejemplo, podemos citar los trabajos de Napoli y colaboradores, que a lo largo de los años de la década de los 70 publican distintos trabajos sobre la formación de complejos en disolución acuosa con los ácidos oxidiacético y tiodiacético y metales de transición (V, Fe)¹¹ o metales del bloque p (Al, Bi, Pb).¹² Estas investigaciones estaban dirigidas, fundamentalmente, a la determinación de constantes de formación y estabilidad de dichos complejos en disolución. Con la misma temática podemos citar el trabajo de Podlaha y Podlahová de 1970 donde se analizan distintos aspectos de varios complejos metálicos de tiodiacetato en disolución.¹³ Otros grupos italianos durante el mismo periodo publican trabajos sobre el mismo tema con algunos metales de la primera serie de transición (Ni, Cu, Zn),¹⁴ mientras que, en fechas más recientes, el grupo del profesor Pellerito ha centrado su atención en los compuestos de oda y tda con estaño.¹⁵ Cabe señalar que, ya en la década de los 70, algunas contribuciones analizaban las propiedades espectroscópicas de los complejos de oxidiacetato con los iones alcalinos,¹⁶ el ion calcio¹⁷ y el dioxouranio(VI).¹⁸

Con respecto a las primeras caracterizaciones estructurales mediante difracción de rayos X, hay que citar en primer lugar los trabajos de Albertsson, que a partir de 1965 comienza a publicar una serie de estructuras cristalinas de oxidiacetatos de los elementos lantánidos.¹⁹ Del mismo autor son las determinaciones de las estructuras cristalinas de sales de Na⁺, K⁺ y Rb⁺ de hidrogenooxidiacetato mediante difracción de rayos X y difracción de neutrones.²⁰ Con posterioridad, el número de compuestos caracterizados mediante técnicas de difracción ha aumentado considerablemente. En los apartados 3.2. y 5.3. se analizarán las características estructurales más importantes de estos derivados.

Aunque nuestro estudio se restringe a los metales de la primera serie de transición, es importante señalar que una de las áreas donde la investigación de compuestos con el ligando oxidiacetato ha sido más fructífera ha sido la de los elementos lantánidos. Diversos grupos de investigación han estudiado la amplia gama

de compuestos de oda de estos elementos. En particular, podemos citar los trabajos del grupo del profesor Richardson que desde los años 80 hasta nuestros días investiga de manera sistemática, entre otros aspectos, las propiedades espectroscópicas y ópticas de complejos homolépticos de formulación $\text{Ln}(\text{oda})_3^{3-}$ ($\text{Ln} = \text{lantánido}$).²¹

El número de artículos dedicados a los compuestos de oda y tda con elementos actínidos es mucho menor que el de derivados de lantánidos. El interés por el sistema uranio(VI)-oda, que comenzó a estudiarse hace ya varias décadas,¹⁸ ha renacido en los últimos años, durante los cuales han aparecido distintos trabajos donde se investiga el comportamiento químico de dicho sistema mediante la utilización conjunta de varias técnicas.²²

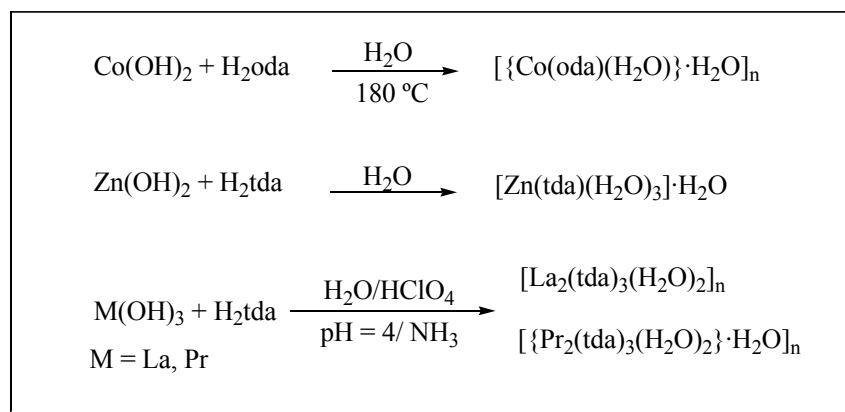
En la actualidad, entre los diversos grupos de trabajo que continúan investigando en el campo de los oxi- y tiodiacetato metálicos, queremos señalar dos de ellos que son el de la profesora Pereg y el del profesor Niclós. El primero, desde mediados de los 90, ha desarrollado fructíferamente esta parcela de la química de coordinación, tanto desde el punto de vista sintético como estructural, efectuando un buen número de contribuciones en las que se describen compuestos de metales del bloque s,²³ de metales de transición y de lantánidos.²⁴ Por otro lado, hemos señalado el grupo del profesor Niclós por ser el único que conocemos en nuestro país que ha publicado en fechas recientes trabajos donde se preparan complejos de Ni^{25} y Cu .²⁶

3.1. Métodos de síntesis de compuestos con los grupos oxi- y tiodiacetato.

En este apartado se ha intentado recopilar la diversidad de métodos experimentales de obtención de los compuestos de oxi- y tiodiacetato. La mayoría de estos derivados se preparan por reacciones de sustitución a partir de compuestos disponibles comercialmente o de otros complejos fácilmente accesibles sintéticamente. Con objeto de reducir el número de ejemplos, hemos descartado las simples reacciones de sustitución de ligandos que acompañan a los compuestos de oxi- y tiodiacetato y hemos seleccionado, primordialmente, aquellas reacciones que conducen a la incorporación de los ligandos oda o tda a la esfera de coordinación del metal. Generalmente, estas reacciones dan lugar a compuestos de coordinación que son acuocomplejos o compuestos homolépticos, si bien incluiremos los escasos ejemplos de compuestos organometálicos que contienen dichos ligandos.

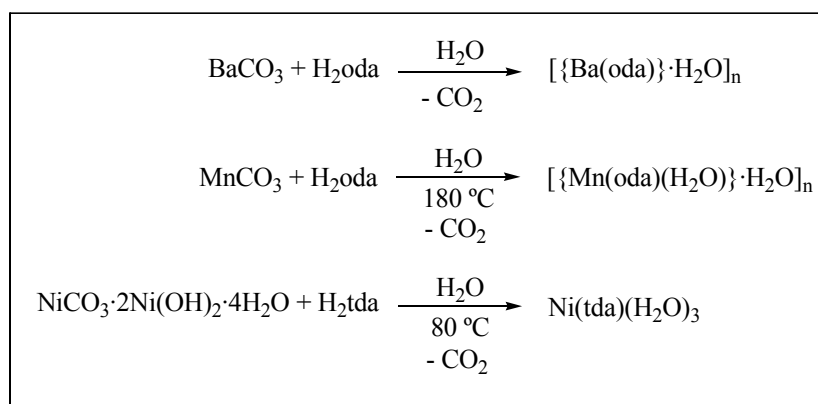
A la hora de establecer una clasificación de los métodos de síntesis, se planteó la duda de cuál sería el mejor procedimiento de sistematización. En lugar de establecer una separación por metales de la tabla periódica, se ha optado por ordenar los métodos preparativos en dos grandes grupos, según que se emplee el propio ácido libre como reactivo o se utilice una de sus sales (o bien la adecuada mezcla ácido más base). Describiremos para cada uno de estos grupos algunas reacciones seleccionadas como ejemplos representativos de las diferentes rutas de síntesis.

Cuando en el procedimiento experimental de preparación se utiliza directamente el ácido libre, H_2oda o H_2tda , es imprescindible que el compuesto que contiene el metal presente un buen grupo saliente. Así, si directamente se emplea un hidróxido metálico la neutralización con el correspondiente ácido formaría el compuesto deseado. De esta forma se han preparado, por ejemplo, los compuestos $[Co(oda)(H_2O)] \cdot H_2O$,²⁷ $[Zn(tda)(H_2O)_3] \cdot H_2O$,²⁸ $[La_2(tda)_3(H_2O)_2]_n$ y $[Pr_2(tda)_3(H_2O)_2] \cdot H_2O$ ²⁹ (Esquema 1).



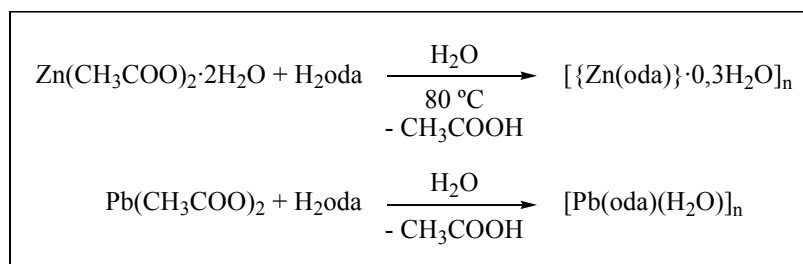
Esquema 1.

De la misma manera, la utilización de un carbonato metálico con el ácido oxidiacético genera el correspondiente complejo con la eliminación de dióxido de carbono. Algunos ejemplos de esta reacción aparecen en el Esquema 2 donde se han incluido la preparación de los derivados de bario $[\{\text{Ba(oda)}\} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ ²³ y manganeso $[\{\text{Mn(oda)(H}_2\text{O)}\} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ ²⁷ y donde se recoge igualmente la reacción de un hidroxicarbonato de níquel.³⁰



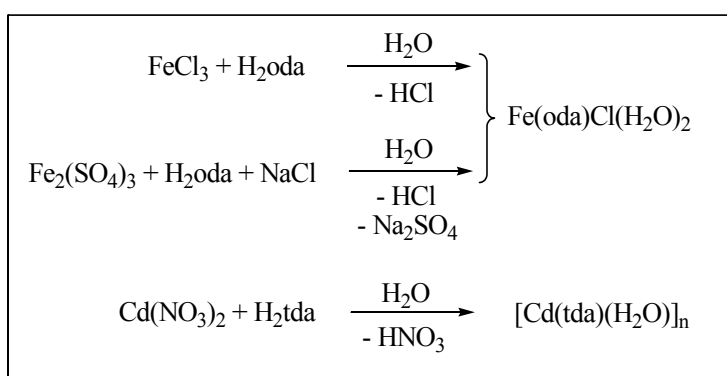
Esquema 2.

Partiendo de un acetato del metal, y aprovechando que el ácido acético es un buen grupo saliente, se obtienen, por ejemplo, los complejos $[\{\text{Zn(oda)}\} \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}]_n$ ³¹ y $[\text{Pb(oda)(H}_2\text{O)}]_n$ ³² a través de las correspondientes reacciones de desplazamiento que aparecen en el Esquema 3.



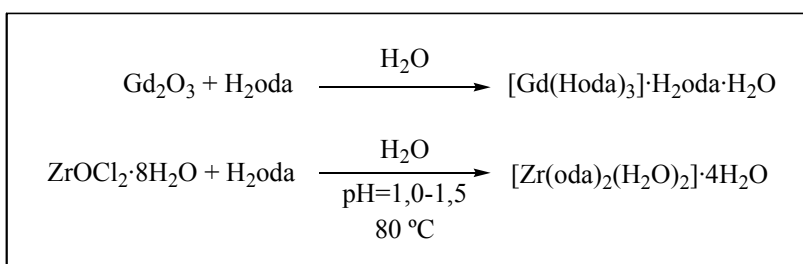
Esquema 3.

Igualmente, se han usado como materiales de partida distintos cloruros, sulfatos o nitratos de los correspondientes metales. En el Esquema 4 se muestran, a modo de ejemplo, las reacciones que permiten la síntesis de los complejos $[\text{Fe(oda)Cl(H}_2\text{O)}_2]^{33}$ y $[\text{Cd(tda)(H}_2\text{O)}]_n^{34}$



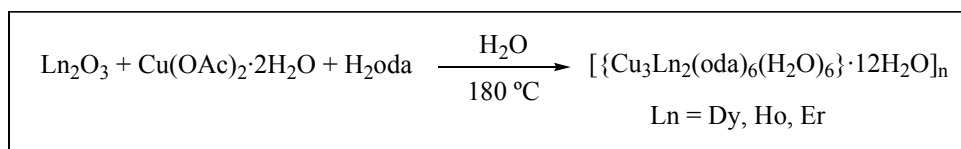
Esquema 4.

Una alternativa a la utilización de las sales metálicas es el uso de los óxidos metálicos. El ácido oxidiacético es lo suficientemente ácido para disolver determinados óxidos metálicos a la temperatura ambiente. Por ejemplo, a partir del óxido de gadolinio es posible preparar el compuesto $[\text{Gd(Hoda)}_3] \cdot \text{H}_2\text{oda} \cdot \text{H}_2\text{O}$,³⁵ mientras que partiendo del oxidicloruro de zirconio (IV) se forma el compuesto $[\text{Zr(oda)}_2(\text{H}_2\text{O)}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,³⁶ en las condiciones experimentales adecuadas (Esquema 5).



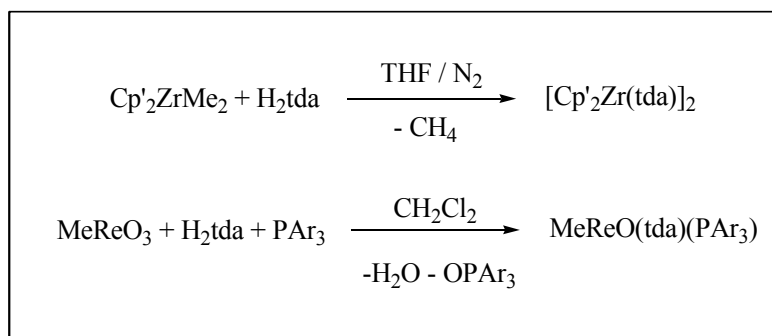
Esquema 5.

Del mismo modo, varios óxidos de distintos elementos lantánidos son el material de partida en la síntesis de complejos mixtos de cobre(II)-lantánido(III) a través de reacciones hidrotermales. En el Esquema 6 se recoge la reacción que conduce a varios de estos derivados.³⁷



Esquema 6.

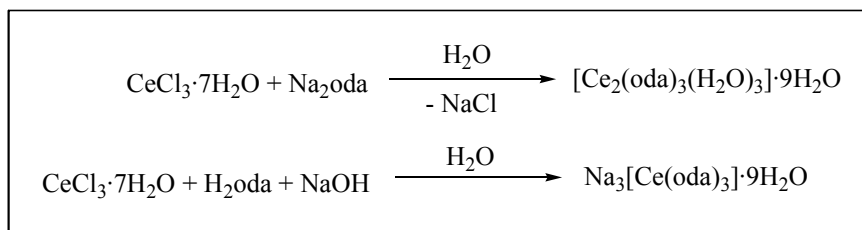
Entre los compuestos organometálicos también podemos citar algunas reacciones en las que se hace uso directo del ácido todiacético. Así, la interacción de dicho ácido con el compuesto $\text{Cp}'_2\text{ZrMe}_2$ ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{EtMe}_4$), en THF y bajo atmósfera de nitrógeno, posibilita la síntesis del complejo $[\text{Cp}'_2\text{Zr}(\text{tda})_2]$,³⁸ en una reacción en la que se produce la eliminación de los dos grupos metilo como metano (Esquema 7). En el mismo esquema, se muestra la reducción del compuesto metiltrioxorrenio(VII) con triarilfosfina, y en presencia del ácido todiacético en diclorometano, que da lugar al complejo de renio(V), $\text{MeReO}(\text{tda})(\text{PAr}_3)$.³⁹



Esquema 7.

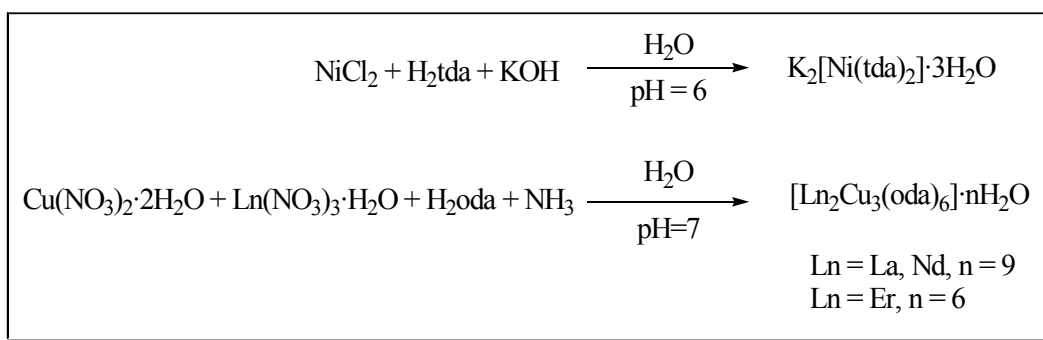
En una segunda categoría hemos agrupado aquellas reacciones en las que se emplea como reactivo para introducir los ligandos oda y tda a las sales, generalmente de sodio o potasio, de los ácidos oxidiacético y todiacético. En estas reacciones, o bien se emplea directamente la sal del ácido, o bien ésta se genera en el medio mediante la reacción del ácido con una base apropiada. En principio, cualquiera de las dos alternativas es válida desde el punto de vista sintético, aunque en algunas ocasiones se

ha descrito la obtención de distintos complejos en función de si se utiliza la sal $\text{Na}_2(\text{oda})$ o bien una mezcla en determinadas proporciones de ácido H_2oda y NaOH (Esquema 8).⁴⁰



Esquema 8.

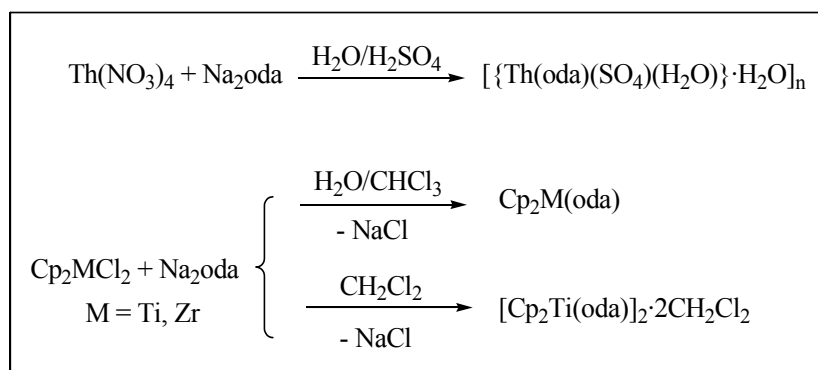
En el Esquema 9 se han incluido varias reacciones que hacen uso de la mezcla del ácido y la base como medio para introducir los ligandos oda y tda. Por ejemplo, para la síntesis del compuesto de níquel $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{tda})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ⁴¹ se ha usado hidróxido de potasio para neutralizar la disolución acuosa del ácido tiodiacético. También aparece en el esquema otro procedimiento para la obtención de compuestos mixtos de cobre(II)-lantánido(III) de fórmula $[\text{Ln}_2\text{Cu}_3(\text{oda})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, n = 9$; $\text{Ln} = \text{Er}, n = 6$),⁴² en el que se emplea amoníaco como base.



Esquema 9.

Finalmente, algunos ejemplos de la utilización de la sal $\text{Na}_2(\text{oda})$ se encuentran recogidos en el Esquema 10, donde aparecen resumidas las reacciones que conducen a la obtención del complejo de torio(IV) $[\{\text{Th}(\text{oda})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})\} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ ⁴³ y la síntesis de los compuestos organometálicos $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{oda})$ y $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{oda})]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, que se obtienen por reacción de Cp_2TiCl_2 con la sal sódica del ácido oxidiacético. Si esta reacción se realiza en un medio bifásico $\text{H}_2\text{O}/\text{CHCl}_3$ se obtiene $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{oda})$, pero si se realiza en CH_2Cl_2 se forma el complejo binuclear $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{oda})]_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (Esquema 10). Las

reacciones análogas usando el derivado de zirconio dan lugar exclusivamente al complejo $\text{Cp}_2\text{Zr(oda)}$.⁴⁴



Esquema 10.

3.2. Diversidad estructural de los compuestos que contienen a los ligandos oda y tda coordinados.

En este apartado se pretende realizar una revisión de tipo estructural de los compuestos que contienen a los grupos oxidiacetato y tiodiacetato coordinados. En primer lugar, analizaremos la frecuencia con la que se han realizado determinaciones estructurales para este tipo de derivados a lo largo de la tabla periódica. A continuación, dedicaremos nuestra atención al análisis de los distintos tipos de coordinación de estos ligandos en compuestos de los metales de transición y en particular en aquellos con metales de la primera serie de transición. Para realizar esta tarea haremos uso de la base de datos cristalográfica *Cambridge Structural Database (CSD)*⁴⁵ del *Cambridge Crystallographic Data Centre* (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>). Concretamente, los datos que aquí se presentan se corresponden con el uso de la versión 5.26 (actualizada en febrero de 2005).

En la Figura 5 se representan señalados, en el marco de la tabla periódica, los elementos que contienen a los grupos oda y tda y para los cuales se recogen datos estructurales en la base de datos CSD. Se han incluido de forma adicional algunos elementos para los que se ha descrito recientemente su caracterización estructural, pero para los que aún no se han incorporado los resultados a dicha base. Por ejemplo, el estaño, para el que se conocen los derivados $[R_2Sn(oda)(H_2O)]_2$ y $[(R_2SnCl)_2(oda)(H_2O)]_n$ caracterizados por el grupo del profesor Pettinari,⁴⁶ y el magnesio, para el cual se han descrito los compuestos $[Mg(oda)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ y $[Mg(tda)(H_2O)_3] \cdot H_2O$ preparados en un trabajo paralelo a esta memoria realizado en el seno de nuestro grupo de investigación.⁴⁷ Por el contrario, no se ha señalado el cobalto

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

Figura 5. Elementos de la tabla periódica para los que se conocen datos estructurales de los ligandos oxidiacetato (izquierda) y tiodiacetato (derecha).

en la segunda tabla ya que los primeros compuestos de este elemento con tda que se han caracterizado mediante difracción de rayos X se describen en esta memoria.

De los resultados de las búsquedas en la base de datos CSD, e incluso de la misma observación de la Figura 5, se deduce que el número de compuestos estructuralmente caracterizados es mucho mayor para aquellos que contienen el ligando oda que para los que presentan el tda coordinado. Otro detalle que se deriva de la inspección de las dos tablas de la Figura 5 es que el número de oxidiacetatos de las series de transición segunda y tercera es reducido, en contraste con la existencia de determinados ejemplos de tiodiacetatos de metales de transición de estas series. Este último hecho se puede justificar cualitativamente sobre la base de las características de ambos dianiones en términos de los conceptos de ácidos y bases duros y blandos.⁴⁸ La sustitución formal del átomo de oxígeno central de naturaleza etérea en el ligando oda por un átomo de azufre para generar el tda conlleva una disminución de la dureza del correspondiente ligando. De este modo el tda sería más blando que el oda y este factor favorecería la coordinación del tda con metales más blandos como son los de las series de transición segunda y tercera.

Los dianiones oxidiacetato y tiodiacetato presentan cada uno cinco átomos potencialmente donadores por lo que sus capacidades como ligandos pueden ser bastante diversas (ver Figura 4). Como ya hemos comentado, el máximo número de átomos donadores que se pueden coordinar a un solo metal es tres, los dos átomos de oxígeno de cada uno de los dos grupos carboxilato y el átomo central neutro de tipo éter (oda) o tioéter (tda). Ello deja dos átomos de oxígeno adicionales de tipo “exo”, uno por cada grupo carboxilato, que pueden generar enlaces adicionales a otros metales, actuando el grupo como ligando puente. Por otra parte, los ligandos oda y tda son flexibles como lo demuestra, por ejemplo, las distintas conformaciones halladas en las determinaciones estructurales en las que aparecen como dianiones no coordinados, como monoaniones hidrogenooxidiacetato e hidrogenotiodiacetato y en los propios ácidos libres. Todas estas características explican la diversidad estructural que presentan estos ligandos, que se manifiesta en el elevado número de modos de coordinación distintos que se han identificado.

A continuación realizaremos una clasificación estructural de los compuestos de los metales de transición que contienen a los ligandos oda y tda sobre la base de dichos modos de coordinación. Para ello se hará uso de la base de datos CSD de Cambridge, sin incluir algunos modos de coordinación que se han evidenciado por vez primera en

algunos de los complejos que se describen en la presente tesis. Antes de pasar a presentar dicha clasificación, nos detendremos en discutir los modos de coordinación encontrados en complejos mononucleares, cuyos esquemas se recogen en la Figura 6.

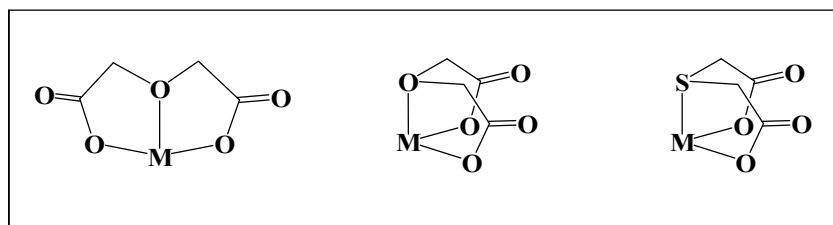


Figura 6.

En el caso del ligando oxidiacetato, en los complejos mononucleares el modo de coordinación más frecuente es plano tridentado, uniéndose al metal a través de tres átomos de oxígeno en una disposición aproximadamente plana. Se ha encontrado esta conformación en un gran número de complejos octaédricos de los metales de la primera serie de transición,^{49,50,51} en un complejo de Zn(II) pentacoordinado recién publicado,⁵² en algunos compuestos de metales de la segunda serie de transición,⁵³ en complejos de metales de los grupos principales, y en derivados de los lantánidos y de los actínidos. Sin embargo, el ligando oda puede adoptar un segundo tipo de conformación en ciertos casos. Por ejemplo, existen complejos de cobre (II),^{54,55,56} la especie $[\text{Ni}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ⁵⁷ y oxocompuestos de vanadio(IV) preparados en nuestro grupo de trabajo,⁵⁸ en los que se observa una conformación no plana de dicho ligando. Precisamente este modo de coordinación doblado es el único que se presenta en el caso del tiodiacetato coordinado a un solo metal. La no existencia de la conformación plana en el tiodiacetato tiene su explicación en el descenso que se produce en el ángulo de enlace CXC (X = O, S) al pasar del oda al tda. Ello unido a la mayor distancia de enlace M-S con respecto a la análoga M-O en el oda hace inviable la coordinación simultánea de los tres átomos del tiodiacetato en una conformación plana por motivos geométricos. Un simple modelo molecular confirma estos argumentos.

Dado que el número de coordinación seis es el más habitual en el conjunto de los derivados analizados, nos referiremos en alguna ocasiones a las conformaciones plana y doblada de los ligandos oda y tda a través de las correspondientes configuraciones meridional (*mer*) y facial (*fac*), respectivamente, que se representan en la Figura 7.

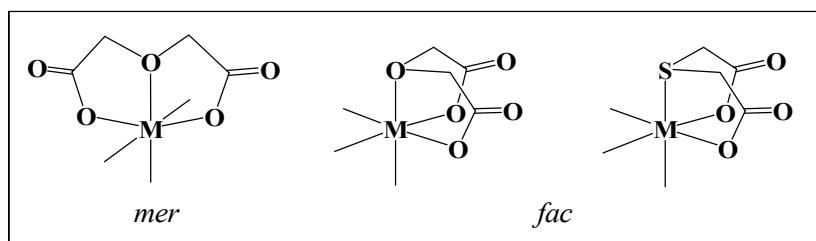
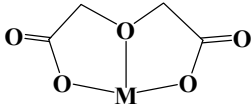
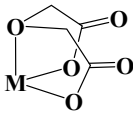
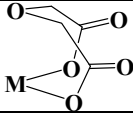
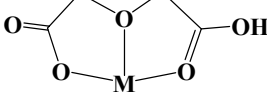
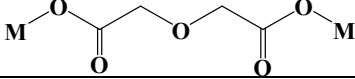
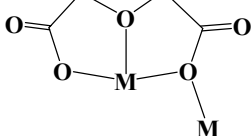
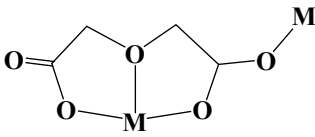
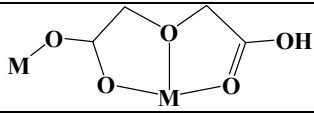


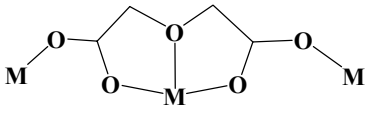
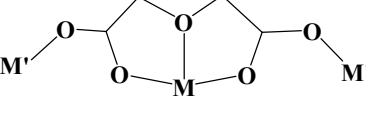
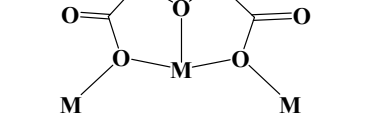
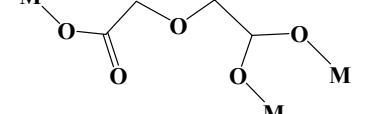
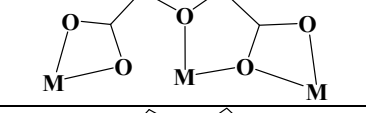
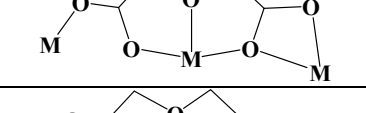
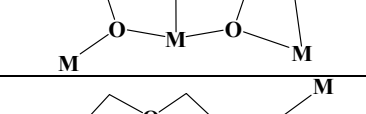
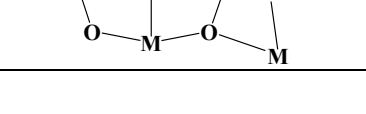
Figura 7.

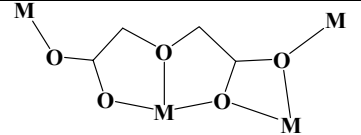
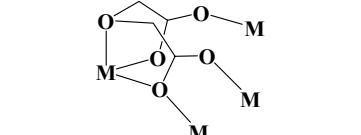
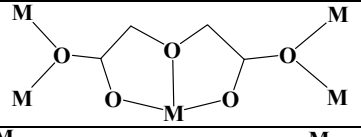
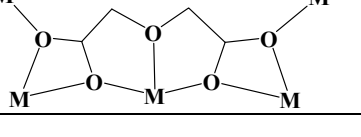
Los resultados obtenidos en la búsqueda cristalográfica para el ligando oxidiacetato realizada en la base de datos CSD se resumen en la Tabla 1, donde se ha representado esquemáticamente en la primera columna el modo de coordinación del conjunto M-oda. En la última columna aparece el código que la base de datos CSD utiliza y que se ha incluido para identificar de forma rápida en dicha base el correspondiente complejo. En la Tabla 1 aparecen todos los metales a excepción de los elementos alcalinos que se han eliminado deliberadamente, mientras que se ha considerado de interés el incluir en la misma algunos complejos con el ligando hidrogenooxidiacetato. Tampoco se han incluido en la tabla aquellas estructuras en las que el oxidiacetato actúa como simple anión, no coordinándose al centro metálico.⁵⁹ Cuando para un mismo compuesto existen varias determinaciones cristalográficas se ha indicado tan sólo la última publicada. Finalmente, señalar que cuando en un mismo complejo se dan simultáneamente varios modos de coordinación para el ligando oda, en la Tabla 1 se refleja tan sólo aquél para el que hay un menor número de ejemplos.

Tabla 1. Tipos estructurales encontrados en los compuestos que contienen el grupo oda.

Tipo de estructura	Formulación de los compuestos	Referencia	Código CSD
	[Cu(oda)(terpy)]·2H ₂ O	60	1 ^a ST CAJWEP
	[Co(oda)(phen)(H ₂ O)]·1,5H ₂ O	61	EKETAP
	VO(oda)(H ₂ O) ₂	58	LAWCAN01
	[Zn(oda)(dabt)(H ₂ O)]·2H ₂ O	62	OJETEC
	[Ni(oda)(phen)(H ₂ O)]·1,5H ₂ O	57	QAVBUK
	[Ni(oda)(terpy)]·2H ₂ O	57	QAVCAR
	Cp ₂ Ti(oda)	44	SEHMIB
	[Zn(oda)(bipy)(H ₂ O)]·2,5H ₂ O	31	TISBOM
	[Zn(oda)(phen)(H ₂ O)]·1,5H ₂ O	31	TISBUS
	FeCl(oda)(H ₂ O) ₂	33	VOPPAR
	FeBr(oda)(H ₂ O) ₂	33	VOPPEV
	[{Zn(oda)(H ₂ O) ₂] ₂ (μ-4,4'bipy)]·2H ₂ O	63	XURBER
	[Mn(oda)(dabt)(H ₂ O)]·3H ₂ O	50	ACAGUH
	Zn(oda)(benzimidazol) ₂	52	YAFWUY

	[Cd(oda)(dabt)(H ₂ O)]·3H ₂ O	53	2 ^a ST MAHPAN
	[{Cd ₂ (oda)(μ-oda)(H ₂ O) ₅ }·2H ₂ O] _n	64	CDOXYH10
	Na ₂ [Zr(oda) ₃]·5,5H ₂ O	65	QENWIP
	Cp ₂ Zr(oda)	44	SEHMOH
	[Cd ₂ (Him) ₄ (oda) ₂ (H ₂ O)] ₂ ·6H ₂ O	66	JUTHEL
	[Zr(oda) ₂ (H ₂ O) ₂]·4H ₂ O	36	YOMVOL
	Na ₃ [Eu(oda) ₃]·2NaBF ₄ ·6H ₂ O	67	Lantánidos BAPXAR
	Na ₃ [Eu(oda) ₃]·8H ₂ O	68	DOFXIF01
	Na ₃ [Nd(oda) ₃]·2NaBF ₄ ·6H ₂ O	69	FUHQII
	Na ₃ [Sm(oda) ₃]·2NaBF ₄ ·6H ₂ O	69	FUHQOO
	Na ₃ [Gd(oda) ₃]·2NaBF ₄ ·6H ₂ O	69	FUHQUU
	(NH ₄) ₃ [Ce(oda) ₃]·7H ₂ O	70	HURRAN
	[Na ₄ {Ce(oda) ₃ (NO ₃) ₂ }] _n	70	HURRER
	Na ₃ [Gd(oda) ₃]·2NaClO ₄ ·6H ₂ O	71	NAOAGD
	Na ₃ [Yb(oda) ₃]·2NaClO ₄ ·6H ₂ O	72	NAOAYH10
	Na ₃ [Nd(oda) ₃]·6H ₂ O	19	NNDIGL
	Na ₃ [Ce(oda) ₃]·9H ₂ O	70	ODACCE11
	Na ₃ [Nd(oda) ₃]·2NaClO ₄ ·6H ₂ O	72	ODACND
	Na ₃ [Ce(oda) ₃]·2NaClO ₄ ·6H ₂ O	73	OXDACE02
[Th(oda)(H ₂ O) ₄]·6H ₂ O	74	Actínidos COHSEX	
Na ₂ [Th(oda) ₃]·2NaNO ₃	74	COHSIB	
[EtNH ₂ (CH ₂) ₂ NH ₂ Et][UO ₂ (oda) ₂]	75	EFUQAX	
(C ₆ H ₁₃ N ₄) ₂ [(UO ₂) ₂ (oda) ₂ (μ-OH) ₂]·2H ₂ O	75	EFUQIF	
Na ₂ [UO ₂ (oda) ₂]·2H ₂ O	76	SUODAH	
	[Cu(oda)(bipy)(H ₂ O)]·4H ₂ O	54	BOPDCU
	VO(oda)(bipy)(H ₂ O)	58	EHILOW
	Na ₂ [VO(oda)] ₂ (μ-OCH ₃) ₂ ·2H ₂ O	58	EHILUC
	[Cu(oda)(dabt)]·H ₂ O	56	EJEKOT
	[Ni(oda)(H ₂ O) ₃]·1,5H ₂ O	57	QAVBOE
	(H ₂ tmeda)[UO ₂ (oda) ₂]	75	EFUQEB
	[Tb(Hoda) ₃]·H ₂ oda·H ₂ O	77	HUXWIG
	[Gd(Hoda) ₃]·H ₂ oda·H ₂ O	35	TUFLUB
	[Y(Hoda) ₃]·H ₂ oda·H ₂ O	24b	VARQOU
	[Zn(Him) ₂ (oda)] _n	66	JUTHOV
	[Cp ₂ Ti(oda) ₂] ₂ ·2CH ₂ Cl ₂	44	SEHMUN
	[Cd(oda)(H ₂ O) ₃] ₂	78	CDXACT10
	[{Nd ₂ (oda) ₃ (H ₂ O) ₆ }·H ₂ oda·2H ₂ O] _n	24d	CEVSIF
	[{Co(oda)(H ₂ O) ₂ }·H ₂ O] _n	79	FICSUF02
	[{Zn(oda)(H ₂ O) ₂ }·H ₂ O] _n	80	LUPVAT
	[{Er ₂ (oda) ₃ (H ₂ O) ₄ }·2H ₂ O] _n	81	OXDAER
	[{Y ₂ (oda) ₃ (H ₂ O) ₄ }·2H ₂ O] _n	24b	VARQUA
	[Nd(H ₂ O) ₃] ₂ (C ₂ O ₄)(oda) ₂] ₂	82	WANQAD
	[Eu(oda)(Hoda)(H ₂ O)]·2H ₂ O	24e	MAZJIG

	$[\{ \text{Th}(\text{oda})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2 \} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ $[\{ \text{Pr}_2(\text{oda})_3(\text{H}_2\text{O})_3 \} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]_n$ $[\text{Ce}_2(\text{oda})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $[\{ \text{Eu}_2(\text{oda})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]_n$ $[\{ \text{Gd}_2(\text{oda})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]_n$ $[\{ \text{Er}_2(\text{oda})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ $[\{ \text{Zn}(\text{oda}) \cdot 0,3\text{H}_2\text{O} \}]_n$ $[\{ \text{Eu}_2(\text{oda})_3(\text{H}_2\text{O})_3 \} \cdot 2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ $[\text{UO}_2(\text{oda})]_n$ $[\{ \text{Y}_2(\text{oda})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{oda})_2]_2$ $[\{ \text{La}_2(\text{oda})_3(\text{H}_2\text{O})_3 \} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]_n$ $[\{ \text{Co}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O}) \} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ $[\text{Cu}(\text{oda})(\text{benzimidazol})]_n$	43 24d 40 24e 24e 81 31 83 84 24b 82 24a 27 51	BOHPUJ CERMIV HURQUG MAZJAY MAZJEC OXDAER TISBIG TUMVIG URXDAC10 VARQUA WANQEH ZUVTEP ULUPUM01 IYUYEG
	$[\{ \text{Gd}_2\text{Zn}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6 \} \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_n$ $[\{ \text{Cu}_3\text{Tb}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6 \} \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_n$ $[\{ \text{Cu}_3\text{Dy}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6 \} \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_n$ $[\{ \text{Cu}_3\text{Ho}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6 \} \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_n$ $[\{ \text{Cu}_3\text{Nd}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6 \} \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_n$ $[\{ \text{Cu}_3\text{Er}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_3 \} \cdot 6\text{H}_2\text{O}]_n$ $[\{ \text{LaEu}(\text{oda})_3(\text{H}_2\text{O})_3 \} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]_n$ $[\{ \text{Cu}_3\text{La}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_4 \} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$ $[\{ \text{Cu}_3\text{Ce}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_4 \} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$ $[\{ \text{Cu}_3\text{Gd}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6 \} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$ $[\text{Cu}_3\text{Yb}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6]_n$ $[\{ \text{LaGd}(\text{oda})_3(\text{H}_2\text{O})_3 \} \cdot 6\text{H}_2\text{O}]_n$ $[\{ \text{LaY}(\text{oda})_3(\text{H}_2\text{O})_3 \} \cdot 6\text{H}_2\text{O}]_n$ $[\{ \text{Cu}_3\text{Y}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6 \} \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_n$ $[\{ \text{Cu}_3\text{Gd}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6 \} \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_n$ $[\{ \text{Cu}_3\text{Eu}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6 \} \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_n$ $[\{ \text{Cu}_3\text{Pr}_2(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6 \} \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_n$	85 77 37 37 24f 42 24c 86 86 87a 87b 24b 24b 24f 24f 24f 24f	GADMAA HUXWAY MURCIL MURCOR NIJZIP01 NIJZOV NOFQII OBUBIW OBUBOC RONCIG RULQIY VARREL VARRIP WEVQIX WEVQOD WEVQUJ WEVRUK
	$[\text{Mn}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{oda})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ $[\text{Cd}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})(\text{oda})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	88 88	VAJNOK VAJNUQ
	$[\{ \text{Ag}_2(\mu_4\text{-Hmeta})(\text{oda}) \} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$	89	BAHLUS
	$[\text{Cd}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$	90	ACDOXY10
	$[\{ \text{Cd}_2(\mu\text{-oda})(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_5 \} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$	64	CDOXYH10
	$[\text{Cd}_2(\text{oda})_2(\text{Him})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	66	JUTHEL
	$[\text{Eu}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ $[\text{Sr}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$	91 92	REJXEJ TIBYUY

	$[La_2(oda)_2(C_2O_4)(H_2O)_2]_n$	93	COYYOE
	$[Co(oda)]_n$	27	NAFQIV
	$[Pb(oda)(H_2O)]_n$	32	GODLAM
	$[Pb_4(oda)_3(NO_3)_2(H_2O)]_n$	94	LIVKEG

De la inspección de la Tabla 1 se puede deducir que la conformación plana es la más habitual para el ligando oxidiacetato, tanto en especies mononucleares como polinucleares, encontrándose tan sólo un número reducido de complejos donde el ligando presenta una conformación doblada. El modo de coordinación para el cual se hallan más ejemplos es el tridentado mononuclear, siguiéndole el modo de coordinación puente en el que el ligando se comporta como tridentado a un metal y se enlaza a otros dos metales a través de los dos átomos de oxígeno “exo” de los grupos carboxilato.

Como el trabajo de la presente Tesis se basa en los metales de la primera serie de transición, hemos considerado conveniente centrar la atención en los compuestos que contienen a estos elementos metálicos y analizar específicamente los modos de coordinación existentes en dichos complejos. En lo que se refiere al ligando oxidiacetato los tipos de coordinación que se encuentran son los que aparecen representados esquemáticamente en la Figura 8. Concretamente son siete modos de coordinación que abarcan especies mono-, bi-, tri-, y tetranucleares. En las especies polinucleares no se ha tenido en cuenta los diferentes tipos posibles de isomería *syn* y *anti* que se asocian al puente carboxilato que sirve de unión a los metales. Los ejemplos de metales cuyos complejos han sido caracterizados estructuralmente son: titanio(IV), vanadio(IV), manganeso(II), hierro(III), cobalto(II), níquel(II), cobre(II) y zinc(II). En la presente memoria se presentarán, en el apartado 5.1., nuevos resultados relativos al manganeso(II), hierro(II), cobalto(II) y níquel(II).

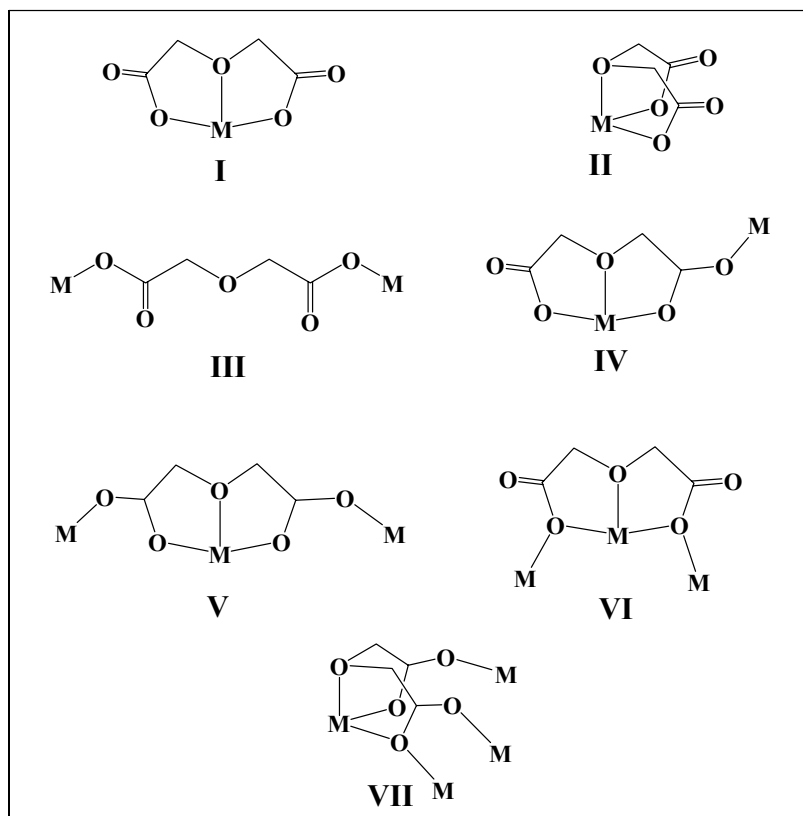
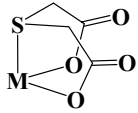
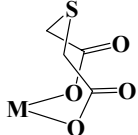
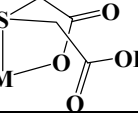
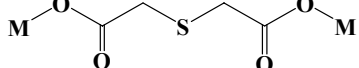
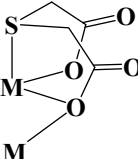
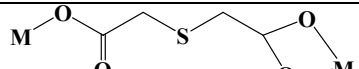
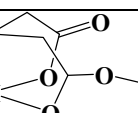
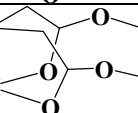
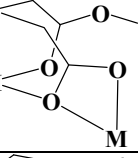
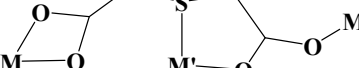
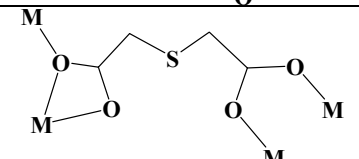
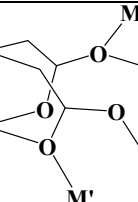


Figura 8.

En la Tabla 2 se recogen los resultados correspondientes de la búsqueda cristalográfica de los compuestos que continen el grupo tiodiacetato. En esta tabla son válidas las mismas consideraciones comentadas anteriormente en la Tabla 1, relativa al ligando oxidiacetato.

Tabla 2. Tipos estructurales encontrados en los compuestos que contienen el grupo tda.

Tipo de estructura	Formulación de los compuestos	Referencia	Código CSD
	[Ni(tda)(H ₂ O) ₃] \cdot H ₂ O [Cu(tda)(bipy)(H ₂ O)] \cdot 4H ₂ O [Ni(tda)(bipy)(H ₂ O)] \cdot 4H ₂ O [ReO(tda)(bipy)(PPh ₃)(CH ₃)] [Rh(tda)(NH ₃) ₃](NO ₃) [Zn(tda)(H ₂ O) ₃] \cdot H ₂ O K ₂ [Ni(tda) ₂] \cdot 3H ₂ O [Zn(tda)(bipy)(H ₂ O)] \cdot 4H ₂ O (Et ₄ N) ₂ [MoFe ₃ S ₄ Cl ₃ (tda)]	95 96 30 39 97 28 41 98 99	ATPONI BELFED DAGFAT HACQEI SOXYIN01 TAZTDG TDACNI TEKCOB ZALKOS
	[{Mn(tda)(phen) ₂ } {Mn(phen) ₂ (H ₂ O) ₂ }] (tda) \cdot 13H ₂ O	100	BAZZEI
	NH ₄ [Ru(Htda)Cl ₃ (NO)]	101	KUPJAG
	[Cu(tda)(terpy)] _n [Cu ₂ (tda)(pmdien) ₂ (H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂	96 102	BELFIH RUXHIB
	[Cu(tda)(phen)] ₂ \cdot H ₂ tda [Ni(tda)(en)] ₂ \cdot 4H ₂ O	103 30	BEBQII DAGFEX
	[Cp' ₂ Zr(tda)] ₂	38	CAKGIF
	[Cu(tda)(phen) ₃](NO ₃) ₂ \cdot 5H ₂ O	102	RUXHEX
	[{Nd(tda)(H ₂ O) ₄ } Cl] _n [Cd(tda)(H ₂ O)] _n	104 34	TACNDC TDACCD10
	[La ₂ (tda) ₃ (H ₂ O) ₂] _n [{Pr ₂ (tda) ₃ (H ₂ O)} \cdot H ₂ O] _n	29 29	IDOYEF IDOYIJ
	[Cp' ₂ Zr(tda)Mo(CO) ₄] ₂	38	CAKGUR
	[{Pr ₂ (tda) ₃ (H ₂ O)} \cdot H ₂ O] _n	29	IDOYIJ
	[Na {Nd(tda) ₂ }] _n	105	XAQPIO

De la tabla anterior se deduce que el modo de coordinación para el cual se hallan más ejemplos es el tridentado mononuclear en su configuración *fac*, siendo los demás modos de coordinación menos numerosos.

De la misma forma que se hizo en el caso del ligando oda, para el ligando tda se han seleccionado los modos de coordinación que se han caracterizado para los metales de la primera serie de transición. En la Figura 9 se representan esquemáticamente los cinco tipos de coordinación, sin tener en cuenta la isomería *syn* y *anti* asociada al puente carboxilato en las especies polimetálicas. Aquellos metales de la primera serie de transición para los que existen complejos caracterizados estructuralmente son: manganeso(II), níquel(II), cobre(II) y zinc(II).

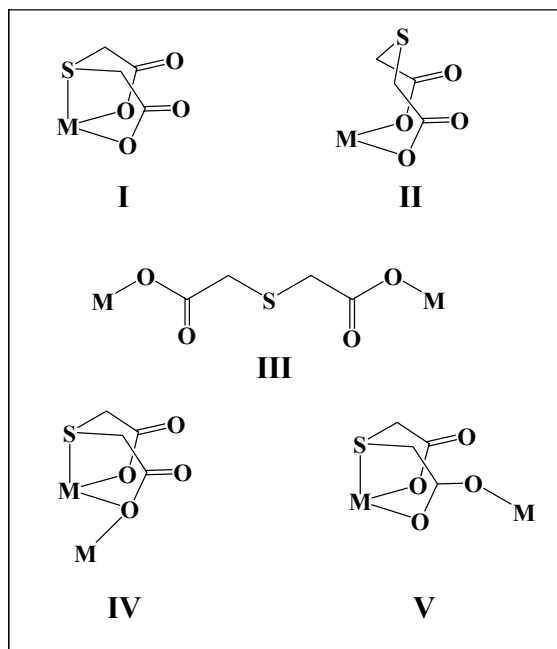


Figura 9.

Para finalizar este apartado, y a modo de resumen comparativo, se han incluido en la Figura 10 los modos de coordinación de los ligandos oxidiacetato y tiodiacetato en compuestos de metales de la primera serie de transición. A pesar de la gran similitud que existe entre ambos tipos de ligandos, de esta figura se concluye que el número de modos de coordinación comunes entre ellos es ciertamente reducido.

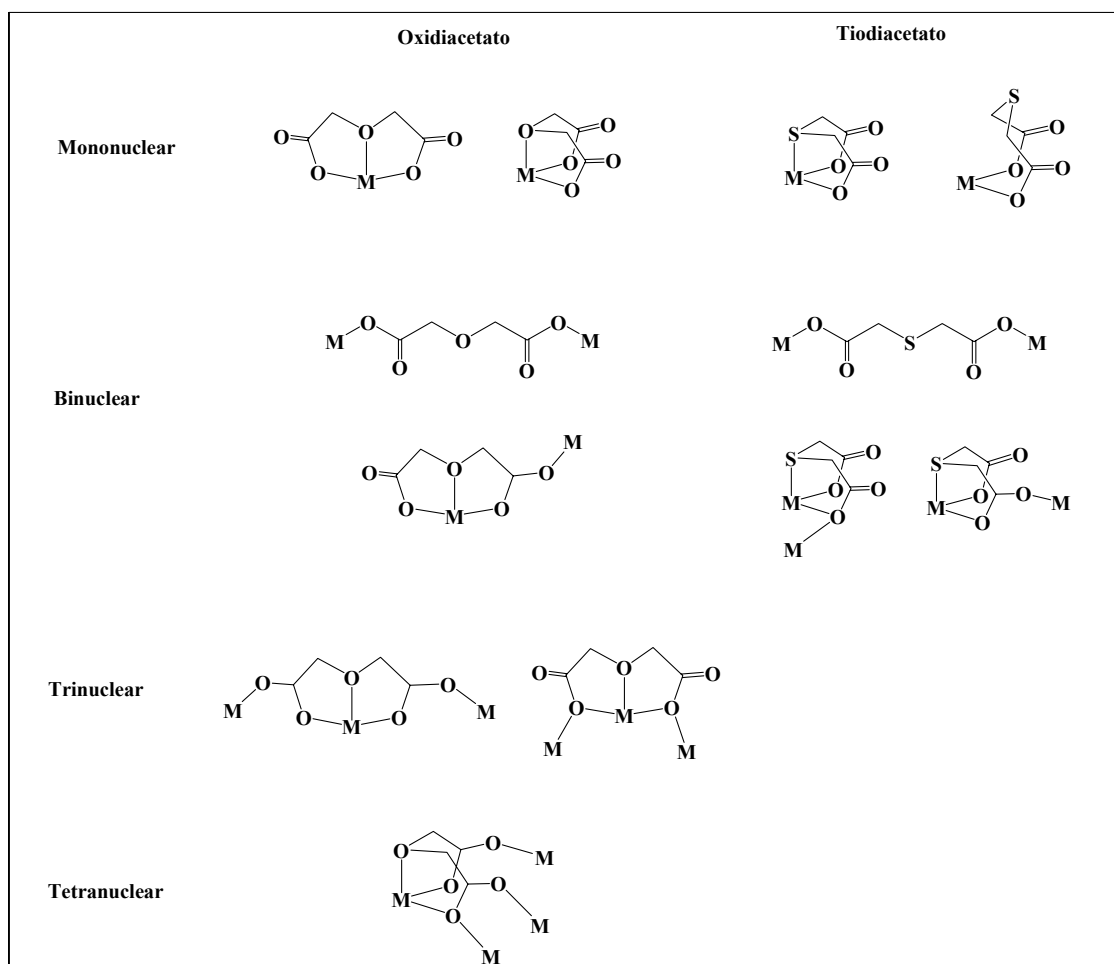


Figura 10.

4. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

4.1. Generalidades.

Todas las preparaciones de los compuestos que se describen en la presente Tesis, y los correspondientes estudios de reactividad, han sido realizados al aire excepto la preparación de los derivados de hierro(II), que se han llevado a cabo bajo atmósfera de nitrógeno. En este último caso, los disolventes empleados se han desoxigenado, siguiendo las técnicas convencionales para este tipo de trabajo.

Los microanálisis elementales (C, H, N, O, S) de los nuevos compuestos han sido realizados por los servicios de microanálisis del *Instituto de Investigaciones Químicas* (CSIC) y del *Centro de Investigación, Tecnología e Investigación de la Universidad de Sevilla* (CITIUS). Los espectros de IR se han registrado en espectrofotómetros Perkin-Elmer, modelos 883 y BXII (generalmente en emulsiones de nujol en pastillas de NaCl y ocasionalmente en pastillas de KBr). Los espectros de UV-VIS se han realizado en un espectrofotómetro Perkin-Elmer, modelo lambda 25, mientras que los espectros de RMN en un espectrómetro Bruker, modelo AMX-300. El desplazamiento químico en los espectros de RMN de ^1H está referenciado con respecto al tetrametilsilano, usando como referencia interna la señal de resonancia de ^1H del disolvente empleado. El momento magnético en estado sólido a la temperatura ambiente se ha determinado con una balanza magnética Sherwood (Cambridge Research Laboratory).

Los estudios de difracción de rayos X incluidos en este trabajo han sido llevados a cabo, de manera independiente al mismo, por el grupo de investigación que dirige el profesor Carlo Mealli en el *Istituto di Chimica dei Composti OrganoMetallici* (ICCOM) del CNR en Florencia (Italia), con la excepción del estudio de difracción de rayos X de los compuestos **1** y **33** que han sido realizados por el profesor Eleuterio Álvarez del *Instituto de Investigaciones Químicas* (CSIC).

Las medidas del momento magnético en estado sólido y a temperatura variable de los compuestos polinucleares incluidos en este trabajo han sido efectuadas, de manera independiente al mismo, por el grupo de investigación que dirige el profesor Andrea Caneschi del *Dipartimento de Chimica* de la Universidad de Florencia (Italia).

El ácido oxidiacético, el ácido todiacético y los compuestos nitrogenados que se han empleado como ligandos han sido obtenidos de fuentes comerciales y se han usado sin efectuar una purificación adicional. El ligando 4'-(4''-piridil)-2,2':6',2''-terpiridina (pyterpy) ha sido preparado siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía.¹⁰⁶

4.2. Preparación de $\text{Na}_2(\text{oda})\cdot\text{H}_2\text{O}$ y de $\text{MnCl}_2(\text{terpy})$.

$\text{Na}_2(\text{oda})\cdot\text{H}_2\text{O}$

Una disolución de 0,64 g de Na_2CO_3 (6 mmol) en 10 ml de agua se añade poco a poco sobre 10 ml de otra disolución acuosa conteniendo 0,80 g del ácido oxidiacético $\text{O}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ (6 mmol). Tras cesar la efervescencia de CO_2 , se deja agitar la mezcla durante media hora en un matraz de fondo redondo. El disolvente se evapora hasta sequedad y el sólido resultante se seca a vacío durante 6 horas. Se obtienen 0,9 g de un sólido blanco cuya composición se ajusta a la fórmula $\text{Na}_2(\text{oda})\cdot\text{H}_2\text{O}$. El rendimiento obtenido es del 76%.

IR (cm^{-1}): 3651-3087 a, 1606 mf, 1423 mf, 1303 f, 1140 f, 1091 f, 1082 f, 1061 m, 922 m, 726 m, 678 d, 605 m.

Análisis elemental: encontrado: C, 24,31; H, 3,57. Calculado para $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6\text{Na}_2$: C: 24,50; H, 3,08%.

$\text{MnCl}_2(\text{terpy})$

El compuesto $\text{MnCl}_2(\text{terpy})$ ha sido descrito con anterioridad,^{107,108,109} pero se ha considerado de interés el incluir el método de síntesis que aparece a continuación por ser ligeramente distinto del aparecido en la bibliografía.

Sobre 10 ml de una suspensión acuosa que contiene 0,24 g de terpiridina (1 mmol) se añaden 10 ml de una disolución acuosa de $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,20 g, 1 mmol). La mezcla resultante se agita hasta que todo el sólido en suspensión se disuelve. La disolución transparente de color amarillo se concentra parcialmente y luego se transfiere a un cristizador donde se deja evaporar lentamente a la temperatura ambiente. Se obtienen cristales de color amarillo del compuesto $\text{MnCl}_2(\text{terpy})$ que se recogen por filtración, se lavan con agua, acetona y éter etílico. Se obtienen 0,27 g con un rendimiento del 75%.

Análisis elemental: encontrado: C, 49,72; H, 3,03; N, 11,89. Calculado para $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{Cl}_2\text{Mn}$: C, 50,17; H, 3,09; N, 11,70%.

4.3. Compuestos que contienen el ligando oxidiacetato.

4.3.1. Preparación de acuocomplejos con el ligando oda.

A continuación se describen los métodos de síntesis de los acuocomplejos que se han utilizado como materiales de partida para la preparación del resto de compuestos que contienen al ligando oxidiacetato. Aunque el procedimiento de síntesis es general, consistente en la reacción del dicloruro metálico con una disolución acuosa de la sal sódica del ácido oxidiacético, se ha preferido concretar todos y cada uno de los métodos de preparación.

Durante la realización de la Tesis Doctoral se ha publicado la preparación del complejo de níquel $[\text{Ni}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (**5**),⁵⁷ no obstante se ha decidido mantener en esta sección su procedimiento de síntesis, ya que difiere del aparecido en la bibliografía. Asimismo, con objeto de verificar la generalidad de nuestra ruta sintética se ha incluido la preparación de los complejos de cobalto y cobre, que habían sido previamente descritos, pero obtenidos a través de otro procedimiento experimental.^{49,55,79}

$[\{\text{Mn}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})\} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ (**1**)

Una disolución de 1,27 g de Na_2CO_3 (12 mmol) en 15 ml de agua se añade poco a poco sobre 15 ml de otra disolución acuosa conteniendo 1,61 g del ácido $\text{O}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ (12 mmol). Tras cesar la efervescencia de CO_2 , la mezcla se añade sobre 20 ml de una disolución acuosa de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2,37 g; 12 mmol). La disolución resultante se agita durante 10-15 minutos. Se adicionan 30 ml de acetona, se tapa el vaso de precipitado y después de 12 horas a la temperatura ambiente se obtienen cristales incoloros del compuesto $[\{\text{Mn}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})\} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$, que se recogen por filtración y se lavan con acetona y éter etílico, dejándolos secar al aire. El rendimiento obtenido es del 62% (1,66 g).

IR (cm^{-1}): 3349 a, 1660 d, 1587 mf, 1472 f, 1431 f, 1367 m, 1330 mf, 1275 d, 1256 m, 1130 mf, 1050 f, 1036 m, 1013 m, 935 f, 885 d, 728 d, 678 f.

$\mu_{\text{eff}} = 5,8 \mu_{\text{B}}$ a 24 °C.

Análisis elemental: encontrado: C, 21,43; H, 3,62. Calculado para $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_7\text{Mn}$: C, 21,54; H, 3,62%.

[{Fe(oda)(H₂O)₂}·H₂O]_n (2)

Se trabaja bajo atmósfera de nitrógeno, desoxigenando todas las disoluciones por medio de una corriente de dicho gas. Sobre 20 ml de una disolución acuosa de $\text{O}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ (0,40 g; 3 mmol) se añaden 10 ml de una disolución acuosa de Na_2CO_3 (0,32 g; 3 mmol) y la mezcla se agita hasta que cesa el desprendimiento de CO_2 . Sobre la disolución anterior se añaden 20 ml de una disolución acuosa de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,6 g; 3 mmol) y la mezcla resultante se agita de 10 a 15 minutos. Se adicionan 20 ml de acetona y se deja el sistema en reposo bajo nitrógeno. Al cabo de varias horas se obtienen cristales incoloros del compuesto $[\text{Fe}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ con un rendimiento del 83% (0,6 g).

IR (cm^{-1}): 3460 h, 3425-3000 a, 1596 mf, 1509 d, 1472 f, 1435 mf, 1416 f, 1357 m, 1316 f, 1243 m, 1139 mf, 1050 f, 763 d, 940 f, 825 m, 742 f, 673 d.

$\mu_{\text{eff}} = 5,3 \mu_{\text{B}}$ a 26 °C.

Análisis elemental: encontrado: C, 19,88; H, 3,97. Calculado para $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_8\text{Fe}$: C, 19,86; H, 4,17%.

Fe(oda)Cl(H₂O)₂ (3)

Se trabaja bajo atmósfera de nitrógeno, desoxigenando todas las disoluciones por medio de una corriente de dicho gas. Una mezcla de $[\text{Fe}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ (0,12 g; 0.5 mmol) y NaCl (0,058 g; 1 mmol) se disuelve en 20 ml de agua y sobre la disolución resultante se añaden 5 ml de una disolución 0,1 M de HCl . La mezcla incolora se agita durante 30 minutos bajo nitrógeno y luego se vierte en un cristizador dejándose en reposo al aire y a la temperatura ambiente durante varios días. Se observa que la disolución va adquiriendo un color amarillo-verdoso y se van formando cristales de color verde del compuesto $\text{Fe}(\text{oda})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$. Estos cristales se recogen por filtración, se lavan con agua, acetona y se secan al aire. Se obtuvieron 0,08 g con un rendimiento del 62%.

El **IR** es análogo al descrito en la bibliografía.³³

[{Co(oda)(H₂O)₂}·H₂O]_n (4)

Una disolución de 1,27 g de Na₂CO₃ (12 mmol) en 15 ml de agua se añade poco a poco sobre 15 ml de otra disolución acuosa que contiene 1,61 g del ácido O(CH₂COOH)₂ (12 mmol). Tras cesar la efervescencia, la mezcla se añade sobre 20 ml de una disolución acuosa de 2,85 g de CoCl₂·6H₂O (12 mmol) y se agita durante 10-15 minutos. Se adicionan 30 ml de acetona y después de 12 horas a la temperatura ambiente se obtienen cristales de color violeta del compuesto [{Co(oda)(H₂O)₂}·H₂O]_n, que se recogen por filtración, se lavan con acetona y éter etílico y se dejan secar al aire. El rendimiento obtenido es del 80% (2,35 g).

IR (cm⁻¹): 3500-3000 a, 1670 h, 1628 mf, 1591 mf, 1472 m, 1449 m, 1431 f, 1408 m, 1385 d, 1358 m, 1316 f, 1234 d, 1138 mf, 1043 f, 940 f, 839 m, 742 f, 637 d.

UV-VIS: 527,7 nm. [C = 0,05 M (agua)].

$\mu_{\text{eff}} = 5,0 \mu_{\text{B}}$ a 24 °C

Análisis elemental: encontrado: C, 19,60; H, 4,04%. Calculado para C₄H₁₀O₈Co: C, 19,61; H, 4,11%.

[Ni(oda)(H₂O)₃]·1,5H₂O (5)

Se añaden 0,32 g de Na₂CO₃ (3 mmol) sobre 20 ml de una disolución acuosa que contiene 0,40 g de O(CH₂COOH)₂ (3 mmol). La mezcla se agita hasta que cesa el desprendimiento de CO₂. La disolución resultante se añade sobre 25 ml de una disolución acuosa conteniendo 0,71 g de NiCl₂·6H₂O (3 mmol). Tras varios minutos en agitación, el disolvente se evapora por calentamiento hasta reducir su volumen a la mitad. Se le añade acetona y se deja en reposo a la temperatura ambiente toda la noche. Al día siguiente se obtienen cristales verdes en forma de agujas del complejo [Ni(oda)(H₂O)₃]·1,5H₂O que se recogen por filtración y se lavan con acetona y éter etílico. Se obtienen 0,69 g (rendimiento del 85%).

Este compuesto apareció publicado durante la realización de este trabajo,⁵⁷ siendo el espectro de IR descrito análogo al que a continuación se indica.

IR (cm⁻¹): 3500-3000 a, 1595 mf, 1418 mf, 1347 m, 1323 f, 1279 m, 1249 f, 1090 f, 1080 f, 1048 m, 997 f, 958 m, 928 f, 720 f.

UV-VIS: 663,1; 398,6 nm. [C = 0,05 M (agua)].

$\mu_{\text{eff}} = 3,4 \mu_{\text{B}}$ a 20 °C.

Análisis elemental: encontrado: C, 18,02; H, 4,55%. Calculado para C₄H₁₃O_{9,5}Ni: C, 17,67; H, 4,82%.

[Ni_{0,5}Co_{0,5}(oda)(H₂O)₃]·1,5H₂O (6)****

Sobre 30 ml de una disolución acuosa de O(CH₂COOH)₂ (1,27 g; 12 mmol), se añaden poco a poco 30 ml de una disolución acuosa de Na₂CO₃ (1,27 g; 12 mmol). La disolución resultante se agita hasta que cesa el desprendimiento de CO₂. A su vez se preparan 40 ml de una disolución acuosa que contiene cantidades equimolares de NiCl₂·6H₂O (1,34 g; 6 mmol) y CoCl₂·6H₂O (1,34 g; 6 mmol). La adición de la segunda mezcla sobre la primera da como resultado una disolución de color violeta que se agita de 10 a 15 minutos y se concentra por evaporación hasta unos 75 ml. Se añaden 40 ml de acetona, se tapa y se deja en reposo a la temperatura ambiente toda la noche. Se obtienen cristales del complejo [Ni_{0,5}Co_{0,5}(oda)(H₂O)₃]**·1,5H₂O** en forma de agujas de color gris que se recogen por filtración, se lavan primero con acetona y después con éter etílico dejándolos secar al aire. Se obtienen 2,5 g (rendimiento del 76%).

IR (cm⁻¹): 3500-3000 a, 1605 f, 1467 f, 1431 h, 1353 d, 1330 m, 1288 d, 1261 m, 1146 d, 1091 f, 1082 f, 1054 d, 1004 m, 967 d, 935 m, 728 f, 673 d.

UV-VIS: 661,1; 526,9; 398,5 nm. [C = 0,05 M (agua)].

$\mu_{\text{eff}} = 4,3 \mu_{\text{B}}$ a 22 °C.

Análisis elemental: encontrado: C, 17,77; H, 4,82. Calculado para C₄H₁₃O_{9,5}Ni_{0,5}Co_{0,5}: C, 17,67; H, 4,82%.

[{Cu(oda)}₂(H₂O)]_n (7)

Una disolución de 0,64 g de Na₂CO₃ (6 mmol) en 10 ml de agua se añade poco a poco sobre 10 ml de otra disolución acuosa conteniendo 0,80 g del ácido O(CH₂COOH)₂ (6 mmol). Tras cesar la efervescencia de CO₂, la disolución se añade sobre 10 ml de una disolución acuosa de CuCl₂·2H₂O (1,02 g; 6 mmol) y la mezcla resultante se agita durante 15 minutos. Se adicionan 15 ml de acetona, se tapa el vaso de precipitado y después de 2 horas a la temperatura ambiente se obtiene un precipitado microcristalino de color azul del compuesto [{Cu(oda)}₂(H₂O)]_n, que se recoge por filtración y se lava con agua fría, acetona y un poco de éter etílico dejándolo secar al aire. El rendimiento obtenido es del 71% (0,87 g).

La estructura de **7** es conocida,⁵⁵ aunque no se había descrito su espectro de IR.

IR (cm⁻¹): 3599 m, 1678m, 1572 mf, 1466 f, 1426 m, 1376 d, 1348 d, 1331 d, 1251 m, 1112 f, 996 d, 939 d, 928 m, 722 m.

Análisis elemental: encontrado: C, 23,43; H, 2,72. Calculado para C₄H₅O_{5,5}Cu: C, 23,48; H, 2,46%.

4.3.2. Reactividad de los acuocomplejos frente a ligandos nitrogenados neutros.

Manganeso

[Mn(oda)(bipy)(H₂O)]·2H₂O (8)

Sobre 20 ml de una disolución acuosa conteniendo 0,48 g del compuesto [$\{\text{Mn}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})\} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (2 mmol) se añaden 20 ml de una disolución acuosa de 0,31 g de bipy (2 mmol). La mezcla de reacción, que adquiere rápidamente un color amarillo, se agita durante 30 minutos, se concentra por calentamiento, se vierte en un cristalizador y se deja en reposo. La evaporación lenta del agua origina la formación de cristales amarillos del compuesto $[\text{Mn}(\text{oda})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en forma de agujas, con un rendimiento del 76% (0,55 g).

IR (cm⁻¹): 3500-3000 a, 1601 mf, 1560 m, 1500 m, 1472 mf, 1440 mf, 1417 f, 1353 m, 1316 mf, 1252 m, 1183 d, 1170 m, 1130 mf, 1050 f, 1027 f, 986 d, 976 d, 926 m, 779 f, 742 m, 728 m, 673 d, 660 d, 632 d.

$\mu_{\text{eff}} = 5,7 \mu_{\text{B}}$ a 22 °C.

Análisis elemental: encontrado: C, 41,87; H, 4,61; N, 7,17. Calculado para C₁₄H₁₈N₂O₈Mn: C, 42,33; H, 4,57; N, 7,05%.

[Mn(oda)(4,4'-Me₂bipy)(H₂O)]·2H₂O (9)

Sobre 10 ml de una disolución acuosa de [$\{\text{Mn}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})\} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (0,110 g; 0,5 mmol) se añaden 10 ml de una disolución en etanol del ligando 4,4'-Me₂bipy (0,092 g; 0,5 mmol). Inmediatamente la disolución adquiere color amarillo y la mezcla se agita de 20 a 30 minutos. La disolución resultante se evapora parcialmente mediante calentamiento, se transfiere a un cristalizador y se deja evaporar lentamente a la temperatura ambiente. Se obtienen láminas de color amarillo del compuesto $[\text{Mn}(\text{oda})(4,4'\text{-Me}_2\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que se recogen por filtración, se lavan con agua y acetona y se secan al aire. Se obtuvieron 0,13 g de **9** con un rendimiento del 61%.

IR (cm⁻¹): 3636-3123 a, 3070 m, 1602 a mf, 1488 m, 1462 f, 1433 f, 1400 f, 1346 m, 1302 f, 1286 m, 1245 m, 1207 d, 1129 f, 1034 m, 1017 m, 920 m, 830 m, 670 m.

Análisis elemental: encontrado: C, 44,47; H, 5,16; N, 6,51. Calculado para $C_{16}H_{22}N_2O_8Mn$: C, 45,19; H, 5,21; N, 6,59%.

[Mn(oda)(4,4'-(MeO)₂bipy)(H₂O)]·2H₂O (10)

Siguiendo el mismo procedimiento experimental descrito para el complejo **9** (escala 0,5 mmol) y empleando el ligando 4,4'-(MeO)₂bipy, se obtienen cristales amarillos del compuesto [Mn(oda)(4,4'-(MeO)₂bipy)(H₂O)]·2H₂O (0,14 g, rendimiento del 61%). Los cristales al secarse se rompen dando lugar a un sólido pulverulento.

IR (cm⁻¹): 3644 m, 3599-3057 a, 1599 mf, 1554 f, 1494 f, 1460 mf, 1440 f, 1425 f, 1407 f, 1353 m, 1338 f, 1306 f, 1277 f, 1242 m, 1219 m, 1128 f, 1037 f, 999 m, 919 m, 878 d, 858 m, 834 f, 662 m.

Análisis elemental: encontrado: C, 42,03; H, 4,68; N, 6,11. Calculado para $C_{16}H_{22}N_2O_{10}Mn$: C, 42,02; H, 4,85; N, 6,13%.

[Mn(oda)(5,5'-Me₂bipy)(H₂O)]·H₂O (11)

Igualmente, el compuesto [Mn(oda)(5,5'-Me₂bipy)(H₂O)]·H₂O se obtiene en forma de cristales de color amarillo con un rendimiento del 78% (0,16 g, escala 0,5 mmol), a través del mismo procedimiento experimental descrito para el compuesto **9** y empleando el ligando 5,5'-Me₂bipy.

IR (cm⁻¹): 3689-3127 af, 3057 m, 3024 m 1627 mf, 1607 mf, 1494 m, 1476 f, 1460 f, 1402 f, 1376 mf, 1344 f, 1309 f, 1246 m, 1231 m, 1166 m, 1133 f, 1124 f, 1034 f, 1012 d, 992 d, 923 m, 838 f, 807 d, 731 f, 722 f, 682 m, 647 m, 607 f.

Análisis elemental: encontrado: C, 46,85; H, 4,67; N, 6,86. Calculado para $C_{16}H_{20}N_2O_7Mn$: C, 47,18; H, 4,95; N, 6,88%.

[{Mn(oda)(phen)}·4H₂O]_n (12)

Una disolución que contiene 0,10 g (0,5 mmol) de *o*-fenantrolina·H₂O en 10 ml de agua caliente se añade sobre 10 ml de una disolución acuosa de 0,12 g del complejo [{Mn(oda)(H₂O)}·H₂O]_n (0,5 mmol). Se agita la mezcla durante 20-30 minutos y se observa la formación de un sólido microcristalino de color amarillo. Éste se recoge por filtración, se lava con agua, acetona y éter etílico y se deja secar al aire. Se obtuvieron 0,15 g de [{Mn(oda)(phen)}·4H₂O]_n con un rendimiento del 70%. La recristalización en agua de este compuesto permite la obtención de cristales de forma cuadrada adecuados para su estudio estructural mediante difracción de rayos X.

IR (cm^{-1}): 3500-3000 a, 1647 f, 1601 mf, 1523 m, 1500 d, 1468 mf, 1431 f, 1353 d, 1316 f, 1252 d, 1229 d, 1129 f, 1054 m, 1036 m, 931 m, 870 m, 857 f, 733 f, 673 d, 646 d.

$\mu_{\text{eff}} = 5,8 \mu_{\text{B}}$ a 24 °C.

Análisis elemental: encontrado: C, 43,81; H, 4,60; N, 6,74. Calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_9\text{Mn}$: C, 43,75; H, 4,59; N, 6,38%.

[Mn(oda)(terpy)]·2H₂O (13)

Procedimiento 1:

Se añaden 20 ml de una disolución acuosa de $[\{\text{Mn}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})\} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ (0,12 g; 0,5 mmol) sobre 30 ml de una suspensión en agua de terpiridina (0,12 g; 0,5 mmol). Se agita la mezcla hasta que todo el sólido se disuelve. La disolución resultante se concentra, se transfiere a un cristizador y se deja evaporar el disolvente lentamente a la temperatura ambiente. Se obtienen cristales de color amarillo que se recogen por filtración y se lavan con agua, acetona y éter. Se obtuvieron 0,13 g del compuesto $[\text{Mn}(\text{oda})(\text{terpy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (rendimiento del 86%).

Procedimiento 2:

Se mezclan 5 ml de una disolución acuosa de la sal sódica del ácido diglicólico $\text{Na}_2(\text{oda}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,03 g, 0,15 mmol) con 10 ml de una suspensión acuosa de $\text{MnCl}_2(\text{terpy})$ (0,05 g, 0,15 mmol). Se agita la mezcla hasta que se disuelve todo el sólido en suspensión. La disolución resultante se concentra, se transfiere a un cristizador y se deja evaporar lentamente a la temperatura ambiente. Se obtienen cristales de color amarillo que se recogen por filtración, se lavan con agua, acetona y éter etílico. Por este procedimiento se obtienen 0,03 g del compuesto $[\text{Mn}(\text{oda})(\text{terpy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (rendimiento del 45%).

IR (cm^{-1}): 3500-3000 a, 1656 f, 1614 mf, 1605 mf, 1467 mf, 1426 f, 1362 f, 1321 f, 1252 d, 1201 d, 1174 d, 1124 f, 1050 d, 1036 m, 1027 m, 1018 m, 926 m, 811 d, 788 f, 747 d, 720 m, 661 m, 655 m, 646 m.

$\mu_{\text{eff}} = 5,9 \mu_{\text{B}}$ a 24 °C.

Análisis elemental: encontrado: C, 49,96; H, 4,27; N, 9,30. Calculado para $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_7\text{Mn}$: C, 50,01; H, 4,20; N, 9,21%.

[Mn(oda)(pyterpy)]·2H₂O (14)

Sobre una mezcla de [$\{\text{Mn(oda)(H}_2\text{O})\}\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$] (0,055 g; 0,25 mmol) y pyterpy (0,078 g; 0,25 mmol) se añaden 10 ml de agua y otros 10 ml de etanol. Se obtiene una suspensión que se agita y se calienta a 80 °C en un vaso de precipitado tapado con un vidrio de reloj durante 1 hora. Tras este tiempo, se forma un sólido microcristalino de color amarillo del compuesto [Mn(oda)(pyterpy)]·2H₂O que se recoge por filtración y se lava con acetona y éter etílico. Recogidos 0,10 g con un rendimiento del 75%.

IR (cm⁻¹): 3536-3390 a, 1597 mf, 1543 d, 1478 m, 1460 f, 1422 f, 1404 f, 1346 m, 1303 m, 1245 d, 1161 d, 1123 f, 1031 d, 1011 m, 991 d, 914 m, 834 d, 789 f, 654 m, 643 m, 620 m.

Análisis elemental: encontrado: C, 54,32; H, 4,13; N, 10,58. Calculado para C₂₄H₂₂N₄O₇Mn: C, 54,04; H, 4,16; N, 10,50%.

[Mn(oda)(tpt)]·3,5H₂O (15)

Sobre 15 ml de una disolución acuosa de [$\{\text{Mn(oda)(H}_2\text{O})\}\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$] (0,11 g; 0,5 mmol) se añaden 15 ml de una disolución en etanol de 2,4,6-tris(2-piridil)-1,3,5-triazina (tpt) (0,16 g; 0,5 mmol). De forma inmediata la disolución se torna amarilla y se agita durante 15 minutos. La disolución resultante se deja evaporar lentamente a la temperatura ambiente. Se obtienen cristales de color amarillo del compuesto [Mn(oda)(tpt)]·3,5H₂O, que se recogen por filtración, se lavan con agua, acetona y éter y se secan al aire. Se obtuvieron 0,22 g con un rendimiento del 78%. Los cristales al secarse se rompen dando lugar a un sólido pulverulento.

IR (cm⁻¹): 3661-3104 a, 1590 mf, 1546 mf, 1524 mf, 1462 mf, 1414 f, 1374 mf, 1312 m, 1252 m, 1155 d, 1098 f, 1044 d, 1007 m, 971 d, 918 d, 859 d, 770 f, 719 m, 675 f, 664 f, 626 f.

Análisis elemental: encontrado: C, 46,94; H, 4,16; N, 15,32. Calculado para C₂₂H₂₃N₆O_{8,5}Mn: C, 46,98; H, 4,12; N, 14,94%.

Cobalto

[Co(oda)(bipy)(H₂O)]·2,5H₂O (16)

Sobre 30 ml de una disolución acuosa conteniendo 0,47 g del compuesto [$\{\text{Co(oda)(H}_2\text{O})_2\}\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$] (1,93 mmol) se añaden 30 ml de una disolución acuosa de

0,30 g de bipy (1,93 mmol). La disolución, que se torna de color rosa, se agita unos minutos, se concentra por calentamiento, se vierte en un cristizador y se deja en reposo. La evaporación lenta del agua origina la formación de cristales de color rosa de **16** con un rendimiento del 76% (0,60 g).

IR (cm^{-1}): 3625 f, 3400-3000 a, 1660 h, 1605 mf, 1450 f, 1426 f, 1385 f, 1357 m, 1311 f, 1256 d, 1243 d, 1187 m, 1164 m, 1140 f, 1073 m, 1050 m, 1041 m, 1027 m, 1013 m, 981 d, 931 m, 907 d, 774 m, 742 m, 728 d, 660 d, 637 d.

$\mu_{\text{eff}} = 5,0 \mu_{\text{B}}$ a 22 °C.

Análisis elemental: encontrado: C, 40,93; H, 4,73; N, 7,09. Calculado para $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_{8,5}\text{Co}$: C, 40,99; H, 4,67; N, 6,83%.

[Co(oda)(4,4'-^tBu₂bipy)(H₂O)]·1,5H₂O (**17**)

Se añaden 10 ml de una disolución en etanol de 4,4'-^tBu₂bipy (0,147 g, 0,55 mmol) sobre 15 ml de una disolución acuosa de [$\{\text{Co}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (0,122 g, 0,55 mmol). La mezcla resultante de color rosa salmón se calienta a 90 °C con agitación durante una hora en un vaso de precipitado tapado con un vidrio de reloj. Posteriormente se concentra hasta un volumen de 15 ml y se deja evaporar lentamente a temperatura ambiente. El sólido obtenido se recoge por filtración, se lava con agua y éter etílico y se deja secar al aire. Se obtienen 0,20 g del compuesto [Co(oda)(4,4'-^tBu₂bipy)(H₂O)]·1,5H₂O en forma de láminas de color rosa. Rendimiento del 72%. La recristalización en agua-etanol (1:1) permite la obtención de monocristales.

IR (cm^{-1}): 3496-3037 a, 1613 mf, 1547 f, 1408 mf, 1348 m, 1305 f, 1265 d, 1250 m, 1200 m, 1131 f, 1111 f, 1038 d, 1015 f, 917 f, 897 m, 858 f, 668 d, 604 f.

UV-VIS: 511,2 nm. [C = 0,065 M (etanol)].

$\mu_{\text{eff}} = 4,5 \mu_{\text{B}}$ a 20 °C.

Análisis elemental: encontrado: C, 52,03; H, 6,47; N, 5,68. Calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_{7,5}\text{Co}$: C, 52,38; H, 6,59; N, 5,55%.

[Co(oda)(phen)(H₂O)]·2H₂O (**18**)

Una disolución acuosa (15 ml) de 0,31 g del complejo [$\{\text{Co}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (1,3 mmol) se hace reaccionar con una disolución que contiene 0,25 g (1,3 mmol) de *o*-fenantrolina·H₂O en 20 ml de agua caliente. La mezcla se agita de 20 a 30 minutos. Se deja evaporar el disolvente varios días a la temperatura ambiente y se obtienen cristales

de color rosa del compuesto $[\text{Co}(\text{oda})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que se recogen por filtración, se lavan primero con agua y después con acetona y se secan al aire. Se obtuvieron 0,42 g con un rendimiento del 78%.

IR (cm^{-1}): 3500-3000 a, 1610 h, 1523 m, 1500 d, 1467 f, 1431 f, 1357 m, 1316 m, 1234 d, 1220 d, 1122 mf, 1030 f, 981 d, 925 f, 875 m, 857 f, 792 m, 737 f, 673 d, 650 d.

$\mu_{\text{eff}} = 5,3 \mu_{\text{B}}$ a 25 °C.

Análisis elemental: encontrado: C, 44,86; H, 4,10; N, 6,88. Calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_8\text{Co}$: C, 45,19; H, 4,27; N, 6,59%.

$[\text{Co}(\text{oda})(\text{tmeda})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (19)

Sobre 20 ml de una disolución acuosa de $[\{\text{Co}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2\}\cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ (0,244 g; 1 mmol) se añaden 151 μl (1 mmol) de tmeda con una microjeringa. La mezcla se agita durante 20-30 minutos y se deja evaporar lentamente a la temperatura del laboratorio. Después de varios días se obtienen 0,29 g del compuesto $[\text{Co}(\text{oda})(\text{tmeda})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en forma de cristales de color rosa con un rendimiento del 80%.

IR (cm^{-1}): 3500-3000 a, 1671 f, 1611 mf, 1472 f, 1432 f, 1387 f, 1357 m, 1312 f, 1257 d, 1207 d, 1123 mf, 1053 f, 1033 f, 1018 m, 958 f, 928 f, 809 f, 774 d, 729 f, 619 m.

$\mu_{\text{eff}} = 4,9 \mu_{\text{B}}$ a 22,5 °C.

Análisis elemental: encontrado: C, 33,22; H, 7,07; N, 7,83. Calculado para $\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_8\text{Co}$: C, 33,25; H, 7,25; N, 7,75%.

$[\text{Co}(\text{oda})(\text{dpp})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (20)

Sobre 15 ml de una disolución acuosa de $[\{\text{Co}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2\}\cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ (0,122 g, 0,5 mmol) se añade el ligando 2,3-bis(2-piridil)pirazina (dpp) (0,117 g, 0,5 mmol). La mezcla resultante, que adquiere un color rojo burdeos rápidamente, se calienta a 90 °C con agitación en un vaso de precipitado tapado con un vidrio de reloj hasta que todo el sólido en suspensión se disuelve. La disolución resultante se vierte en un cristizador y se deja en reposo varios días a la temperatura ambiente. Se obtienen cristales de color rojo burdeos del compuesto $[\text{Co}(\text{oda})(\text{dpp})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,15 g, rendimiento del 63%), que se lavan con agua fría, acetona y éter etílico y se secan al aire.

IR (cm^{-1}): 3636-3298 a, 1605 mf, 1436 f, 1422 f, 1398 f, 1346 m, 1305 f, 1238 m, 1169 m, 1122 f, 1096 m, 1061 m, 1038 m, 1023 f, 993 m, 969 d, 919 m, 872 m, 824 d, 790 f, 770 m, 744 m, 725 m, 666 d, 639 m, 621 m.

Análisis elemental: encontrado: C, 45,10; H, 4,14; N, 11,90. Calculado para $C_{18}H_{20}N_4O_8Co$: C, 45,11; H, 4,21; N, 11,69%.

[{Co(oda)(H₂O)₂}₂(μ-4,4'-bipy)]·2H₂O (21)

Sobre 25 ml de una disolución acuosa de [$\{Co(oda)(H_2O)_2\} \cdot H_2O$]_n (0,244 g, 1 mmol) se añaden 25 ml de una disolución acuosa del ligando 4,4'-bipy (0,078 g, 0,5 mmol). La mezcla, que se vuelve de color rosa, se agita unos minutos, se concentra por calentamiento, se vierte en un cristizador y se deja en reposo. Al cabo de unos minutos empiezan a aparecer los primeros cristales del producto y la evaporación lenta del agua origina la formación de más cristales del compuesto [$\{Co(oda)(H_2O)_2\} \cdot H_2O$]_n(μ-4,4'-bipy)]·2H₂O, que se filtran y se lavan con agua fría, acetona y Et₂O. Se secan al aire. Se obtienen 0,27 g con un rendimiento del 84%. La recristalización en agua de este compuesto permite la obtención de monocristales aptos para un estudio por difracción de rayos X.

IR (cm⁻¹): 3520-3034 a, 1642 f, 1600 mf, 1534 d, 1492 m, 1442 m, 1407 f, 1346 d, 1303 m, 1226 d, 1132 f, 1075 m, 1028 m, 922 m, 814 m, 725 d, 638 m.

$\mu_{\text{eff}} = 4,4 \mu_B$ a 23 °C.

Análisis elemental: encontrado: C, 33,58; H, 4,31; N, 4,52. Calculado para $C_9H_{14}O_8NCo$: C, 33,45; H, 4,37; N, 4,33%.

[{Co(oda)(H₂O)₂}₂(μ-dpe)]·4,5H₂O (22)

El ligando *trans*-1,2-di(4-piridil)eteno (dpe) (0,091 g, 0,5 mmol) se añade sobre 25 ml de una disolución acuosa de [$\{Co(oda)(H_2O)_2\} \cdot H_2O$]_n (0,244 g, 1 mmol). La mezcla resultante, cuyo color rosa se hace más intenso rápidamente, se agita durante 30 minutos, se concentra por calentamiento, se vierte en un cristizador y se deja en reposo. Se obtiene el compuesto [$\{Co(oda)(H_2O)_2\} \cdot H_2O$]_n(μ-dpe)]·4,5H₂O en forma de un sólido de color rosa salmón, que se recoge por filtración y se lava con agua fría, acetona y Et₂O y se seca al aire. Se obtienen 0,27 g de **22** con un rendimiento del 75%.

IR (cm⁻¹): 3647-3032 a, 1611 mf, 1461 f, 1452 f, 1433 f, 1421 f, 1414 f, 1342 d, 1326 d, 1307 d, 1250 m, 1135 d, 1085 f, 1047 d, 1021 d, 995 d, 976 d, 957 d, 878 d, 831 m, 724 d, 664 d.

Análisis elemental: encontrado: C, 33,45; H, 4,94; N, 3,95. Calculado para $C_{10}H_{17,5}NO_{9,25}Co$: C, 33,49; H, 4,92; N, 3,91%.

[Co(dipic)(H₂O)₃]·0,5H₂O (23)

Sobre 15 ml de una disolución acuosa del ácido piridin-2,6-dicarboxílico (0,170 g; 1 mmol) se añaden 15 ml de una disolución acuosa de [$\{\text{Co}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}\]_n$ (0,245 g; 1 mmol). Tras agitar durante varios minutos, la mezcla se concentra por calentamiento y se vierte en un cristizador. Después de una evaporación lenta del disolvente a la temperatura ambiente se obtienen 0,19 g del complejo [Co(dipic)(H₂O)₃]·0,5H₂O en forma de un sólido cristalino de color violeta. Rendimiento del 66%.

IR (cm⁻¹): 3500-3000 a, 1619 mf, 1582 h, 1463 mf, 1385 f, 1293 f, 1210 d, 1197 m, 1160 d, 1082 f, 1041 m, 1013 d, 949 d, 931 m, 862 m, 820 d, 770 f, 728 f, 701 d, 683 d, 669 d.

Análisis elemental: encontrado: C, 29,33; H, 3,45; N, 5,05. Calculado para C₇H₁₀NO_{7,5}Co: C, 29,29; H, 3,51; N, 4,88%.

Níquel

[Ni(oda)(bipy)(H₂O)]·2,5H₂O (24)

A una disolución acuosa (40 ml) del compuesto [Ni(oda)(H₂O)₃]·1,5H₂O (0,142 g, 0,54 mmol) se añaden 40 ml de una disolución acuosa de bipy (0,085 g, 0,54 mmol). La mezcla, cuyo color cambia rápidamente desde el verde inicial hasta el azul, se agita de 20 a 30 minutos. Posteriormente, la disolución se concentra por calentamiento, se vierte en un cristizador y se deja en reposo. La evaporación lenta del agua origina la formación de cristales azules del compuesto [Ni(oda)(bipy)(H₂O)]·2,5 H₂O, que se filtran y se lavan con acetona y Et₂O. El rendimiento es del 90% (0,20 g).

IR (cm⁻¹): 3616 f, 3400-3000 a, 1605 mf, 1450 f, 1426 m, 1380 f, 1353 d, 1311 f, 1256 d, 1243 d, 1187 m, 1164 m, 1130 f, 1073 m, 1050 m, 1028 f, 981 de, 926 f, 884 d, 774 m, 743 m, 728 m, 660 d, 641 d.

$\mu_{\text{eff}} = 3,2 \mu_{\text{B}}$ a 23 °C.

Análisis elemental: encontrado: C, 40,94; H, 4,46; N, 7,00. Calculado para C₁₄H₁₉N₂O_{8,5}Ni: C, 41,01; H, 4,67; N, 6,83%.

[Ni(oda)(4,4'-^tBu₂bipy)(H₂O)]·3H₂O (25)

Sobre 15 ml de una disolución acuosa de [Ni(oda)(H₂O)₃]·1,5H₂O (0,13 g, 0,49 mmol) se añaden 10 ml de una disolución en etanol de 4,4'-^tBu₂bipy (0,13 g, 0,49 mmol). La mezcla adquiere color azul y se calienta a 90 °C con agitación en un vaso de precipitado tapado con un vidrio de reloj durante una hora. Posteriormente se concentra hasta un volumen de 15 ml y se deja evaporar lentamente a temperatura ambiente. Se obtiene el compuesto [Ni(oda)(4,4'-^tBu₂bipy)(H₂O)]·3H₂O, en forma de sólido cristalino de color azul que se recoge por filtración y se lava con agua y éter etílico. Se deja secar al aire. Se obtienen 0,18 g con un rendimiento del 69%.

IR (cm⁻¹): 3621-3041 a, 1611 mf, 1548 f, 1461 mf, 1410 f, 1364 f, 1349 m, 1303 f, 1264 d, 1246 m, 1201 m, 1120 f, 1096 f, 1037 d, 1011 f, 914 f, 897 m, 866 m, 855 f, 737 f, 722 f, 667 m, 604 f.

$\mu_{\text{eff}} = 3,1 \mu_{\text{B}}$ a 20 °C.

Análisis elemental: encontrado: C, 50,10; H, 6,57; N, 5,49. Calculado para C₂₂H₃₆N₂O₉Ni: C, 49,74; H, 6,83; N, 5,27%.

[Ni(oda)(phen)(H₂O)]·1,5H₂O (26)

El procedimiento de síntesis del complejo [Ni(oda)(phen)(H₂O)]·1,5H₂O es totalmente análogo al que apareció publicado en la bibliografía durante la realización de la presente Tesis.⁵⁷

El espectro de **IR** obtenido es idéntico al detallado en dicha publicación.⁵⁷

$\mu_{\text{eff}} = 3,2 \mu_{\text{B}}$ a 22 °C.

Análisis elemental: encontrado: C, 45,99; H, 4,05; N, 6,90. Calculado para C₁₆H₁₇N₂O_{7,5}Ni: C, 46,19; H, 4,12; N, 6,73%.

[Ni(oda)(tmeda)(H₂O)]·2H₂O (27)

El compuesto **27** se obtiene en forma de cristales de color azul turquesa con un rendimiento del 82% (0,30 g, escala 1 mmol) a través del procedimiento experimental ya descrito para el complejo análogo de cobalto **19**, empleando el ligando tmeda.

IR (cm⁻¹): 3500-3000 a, 1671 f, 1606 mf, 1467 mf, 1432 f, 1387 f, 1357 m, 1312 f, 1257 d, 1207 d, 1122 mf, 1053 f, 1033 f, 1013 m, 963 f, 928 f, 888 d, 814 f, 779 d, 734 f, 619 m.

$\mu_{\text{eff}} = 3,1 \mu_{\text{B}}$ a 22 °C.

Análisis elemental: encontrado: C, 33,30; H, 7,12; N, 7,96. Calculado para $C_{10}H_{26}N_2O_8Ni$: C, 33,27; H, 7,26; N, 7,76%.

[{Ni(oda)(H₂O)₂}₂(μ-4,4'-bipy)]·2H₂O (28)

El compuesto **28** se obtiene en forma de cristales de color azul con un rendimiento del 77% (0,25 g, escala 1 mmol) a través del procedimiento experimental ya descrito para el complejo análogo de cobalto **21**.

IR (cm⁻¹): 3537-3046 a, 1608 mf, 1537 m, 1493 m, 1411 mf, 1347 m, 1303 f, 1230 m, 1127 f, 1079 m, 1042 d, 1026 m, 925 m, 820 f, 724 m, 641 f.

Análisis elemental: encontrado: C, 33,49; H, 4,43; N, 4,40. Calculado para $C_9H_{14}NO_8Ni$: C, 33,48; H, 4,37; N, 4,34%.

[{Ni(oda)(H₂O)₂}₂(μ-dpe)]·5,5H₂O (29)

Una disolución de $[Ni(oda)(H_2O)_3]·1,5H_2O$ (0,271g, 1 mmol) en 25 ml de agua se hace reaccionar con el ligando *trans*-1,2-di-(4-piridil)eteno (dpe) (0,091g, 0,5 mmol). La mezcla se agita durante 20-30 minutos, se concentra por calentamiento, se vierte en un cristizador y se deja en reposo. Se obtienen 0,31 g del compuesto $[{Ni(oda)(H_2O)_2}_2(μ-dpe)]·5,5H_2O$ en forma de un sólido cristalino de color verde pálido, que se recoge por filtración y se lava con agua fría, acetona y Et₂O. Se seca al aire. Rendimiento del 84%.

IR (cm⁻¹): 3637-3028 a, 1681 f, 1615 mf, 1425 f, 1343 d, 1326 d, 1247 m, 1137 d, 1080 f, 1049 d, 1028 d, 997 d, 981 d, 922 m, 832 m, 736 f, 636 m.

Análisis elemental: encontrado: C, 32,74; H, 5,16; N, 4,06. Calculado para $C_{10}H_{18,5}NO_{9,75}Ni$: C, 32,69; H, 5,07; N, 3,81%.

[Ni(oda)(terpy)]·2H₂O (30)

La síntesis de este compuesto se lleva a cabo por medio de un procedimiento ligeramente distinto al descrito en la bibliografía⁵⁷, usando una disolución de $[Ni(oda)(H_2O)_3]·1,5H_2O$ (0,136 g, 0,5 mmol) en 25 ml de agua, que se hace reaccionar con el ligando terpiridina (0,116 g, 0,5 mmol). La mezcla se agita durante 20-30 minutos hasta que la disolución adquiere un color amarillo, ésta se concentra por calentamiento, se vierte en un cristizador y se deja en reposo. Se obtiene una mezcla de dos tipos de cristales, unos de color amarillo que no se han identificado y otros de

color azul del compuesto [Ni(oda)(terpy)]·2H₂O. Al lavar la mezcla con agua, se recogen los cristales azules, que son poco solubles, mientras que se disuelven los de color amarillo. De esta disolución se vuelven a obtener cristales amarillos y azules, repitiéndose el proceso hasta que sólo se obtienen cristales azules, que se lavan con acetona, luego con éter etílico y se dejan secar al aire. Se recogen 0,2 g con un rendimiento del 87%.

Este compuesto apareció publicado durante la realización de este trabajo,⁵⁷ siendo el espectro de IR descrito análogo al que a continuación se indica.

IR (cm⁻¹): 3506 m, 3380 m, 1682 m, 1656 f, 1594 mf, 1572 f, 1451 mf, 1411 f, 1347 m, 1313 m, 1306 m, 1244 d, 1184 d, 1121 m, 1039 m, 1030 m, 1014 m, 954 d, 907 m, 780 f, 735 m, 720 m, 663 m, 650 m.

$\mu_{\text{eff}} = 3,2 \mu_{\text{B}}$ a 26 °C.

Análisis elemental: encontrado: C, 49,63; H, 4,10; N, 9,49. Calculado para C₁₉H₁₉N₃O₇Ni: C, 49,60; H, 4,16; N, 9,13%.

[Ni(dipic)(H₂O)₃]·0,5H₂O (31)

El compuesto **31** se obtiene en forma de cristales de color verde con un rendimiento del 63% (0,18 g, escala 1 mmol) a través del procedimiento experimental ya descrito para el complejo análogo de cobalto **23**.

IR (cm⁻¹): 3500-3000 a, 1619 mf, 1582 f, 1458 f, 1435 f, 1399 f, 1384 f, 1293 f, 1197 m, 1160 d, 1086 f, 1050 m, 1013 d, 926 d, 861 d, 834 d, 820 d, 770 f, 742 f, 728 f, 701 m.

Análisis elemental: encontrado: C, 29,28; H, 3,45; N, 5,16. Calculado para C₇H₁₀NO_{7,5}Ni: C, 29,31; H, 3,51; N, 4,88%.

4.4. Compuestos que contienen el ligando tiodiacetato.

4.4.1. Preparación de acuocomplejos con el ligando tda.

A continuación se describen los métodos de síntesis de los acuocomplejos que se han utilizado como materiales de partida para la preparación del resto de compuestos que contienen el ligando tiodiacetato.

En el periodo en el cual se ha desarrollado el trabajo correspondiente a esta Tesis se han descrito las preparaciones de los compuestos $\text{Ni}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})_3$ (**37**) y $[\text{Cu}(\text{tda})]_n$ (**38**),^{25,26} mientras que con anterioridad a esta Tesis se publicó la síntesis del compuesto de cadmio $[\text{Cd}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**40**).³⁴

$[\text{Mn}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**32**)

Se añaden 0,21 g (2 mmol) de Na_2CO_3 sobre 20 ml de una disolución acuosa de $\text{S}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ (0,30 g, 2 mmol). La mezcla se agita hasta que cesa el desprendimiento de CO_2 . La disolución resultante se añade sobre 15 ml de una disolución acuosa de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,30 g; 2 mmol). Se agita durante 10 minutos, se le añaden 10 ml de acetona y se deja en reposo a la temperatura ambiente durante toda la noche. Se obtienen 0,30 g del compuesto $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})]_n$ en forma de cristales incoloros, que se recogen por filtración y se lavan con agua, acetona y Et_2O . Rendimiento del 68%.

IR (cm^{-1}): 3532-3037 a, 1637 mf, 1590 mf, 1253 m, 1235 f, 1179 m, 918 m, 871 d, 801 m, 772 f, 683 f.

$\mu_{\text{eff}} = 5,6 \mu_{\text{B}}$ a 23 °C.

Análisis elemental: encontrado: C, 21,70; H, 2,81; S, 14,56. Calculado para $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{SMn}$: C, 21,73; H, 2,74; S, 14,50%.

$[\text{Mn}(\text{tda})(\text{D}_2\text{O})]_n$ (**32***)

El compuesto deuterado $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{D}_2\text{O})]_n$ se prepara siguiendo el mismo proceso de síntesis de **32**, pero usando para la reacción agua deuterada y trabajando bajo

atmósfera de nitrógeno, desoxigenando todas las disoluciones por medio de una corriente de dicho gas. El compuesto **32*** se obtuvo como un sólido microcristalino incoloro con un rendimiento del 63% (0,28 g, escala 2 mmol).

IR (cm^{-1}): 2460 f, 2351 f, 1637 mf, 1590 mf, 1253 m, 1235 f, 1179 m, 918 m, 871 d, 801 m, 772 f, 683 f.

[Mn(tda)(H₂O)₃]·H₂O (33)

El compuesto [Mn(tda)(H₂O)₃]·H₂O se prepara siguiendo el mismo procedimiento de síntesis de **32**. La única diferencia estriba en que a la disolución resultante no se le añade acetona para inducir la cristalización sino que se vierte directamente en un cristizador y se deja en reposo. De esta forma, y para una escala de 2 mmol, se obtiene una mezcla de dos tipos de cristales incoloros. Unos de forma cuadrada del compuesto [Mn(tda)(H₂O)₃]·H₂O con un rendimiento de 46% (0,25 g) y otros muy pequeños en forma de agujas del compuesto [Mn(tda)(H₂O)]_n (**32**) con un rendimiento del 23% (0,10 g). Ambos se recogen por filtración, se lavan con agua y acetona, se secan al aire y se separan manualmente.

IR (cm^{-1}): 3499 m, 3430 f, 3400- 3030 a, 1642 f, 1566 mf, 1414 f, 1381 mf, 1261 m, 1247 f, 1178 m, 947 m, 927 m, 880 d, 794 f, 768 f, 721 f, 682 f.

Análisis elemental: encontrado: C, 17,56; H, 4,01; S, 11,76. Calculado para C₄H₁₂O₈SMn: C, 17,46; H, 4,40; S, 11,65%.

[Fe(tda)(H₂O)]_n (34)

Se trabaja bajo atmósfera de nitrógeno, desoxigenando todas las disoluciones por medio de una corriente de dicho gas. Sobre 15 ml de una disolución acuosa de S(CH₂COOH)₂ (0,45 g; 3 mmol) se añaden 10 ml de una disolución acuosa de Na₂CO₃ (0,32 g; 3 mmol) y se agita hasta que cesa el desprendimiento de CO₂. Sobre la mezcla anterior se añaden 15 ml de una disolución acuosa de FeCl₂·4H₂O (0,60 g; 3 mmol). Se adicionan 20 ml de acetona y la mezcla se deja en reposo bajo nitrógeno. Pocas horas después se obtienen cristales muy finos e incoloros del compuesto [Fe(tda)(H₂O)]_n con un rendimiento del 79% (0,53 g).

IR (cm^{-1}): 3592-3044 a, 1638 mf, 1588 mf, 1460 f, 1256 m, 1238 f, 1179 m, 919 f, 869 d, 802 f, 775 f, 690 f.

$\mu_{\text{eff}} = 5,1 \mu_{\text{B}}$ a 26 °C.

Análisis elemental: encontrado: C, 21,23; H, 2,80. Calculado para $C_4H_6O_5SFe$: C, 21,64; H, 2,72%.

[Co(tda)(H₂O)]_n (35)

Partiendo de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (1,42 g; 6 mmol), siguiendo el mismo procedimiento de síntesis del compuesto **32**, se obtienen 1,30 g de **35** en forma de agujas de color rosa con un rendimiento del 96%.

IR (cm^{-1}): 3548-3087 a, 1637 mf, 1589 mf, 1459 f, 1399 mf, 1376 mf, 1243 m, 1180 d, 917 m, 873 d, 806 m, 779 f, 698 f.

Análisis elemental: encontrado: C, 20,86; H, 3,01. Calculado para $C_4H_6O_5SCo$: C, 21,34; H, 2,69%.

Co(tda)(H₂O)₃ (36)

Durante las diversas preparaciones del complejo $[Co(tda)(H_2O)]_n$ (**35**) se ha observado que, en algunas ocasiones, se produce la formación de algunos cristales de tamaño superior a lo demás, en forma de agujas y de color rosa intenso, que se han identificado como el compuesto $Co(tda)(H_2O)_3$ (**36**).

IR (cm^{-1}): 3548 f, 3482-3018 a, 1635 mf, 1585 mf, 1406 f, 1376 mf, 1254 d, 1229 m, 1204 d, 1178 d, 939 m, 865 m, 790 f, 763 f, 705 f, 663 m.

Análisis elemental: encontrado: C, 18,73; H, 3,96. Calculado para $C_4H_{10}O_7SCo$: C, 18,40; H, 3,86%.

Ni(tda)(H₂O)₃ (37)

Se adicionan 0,63 g (6 mmol) de Na_2CO_3 sobre 20 ml de una disolución acuosa de $S(CH_2COOH)_2$ (0,90 g; 6 mmol). La mezcla se agita hasta que cesa el desprendimiento de CO_2 . La disolución resultante se añade sobre 15 ml de una disolución acuosa de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (1,43 g; 6 mmol). Se agita durante 10 minutos, se añaden 10-15 ml de acetona, se tapa y se deja en reposo a la temperatura ambiente toda la noche. Se obtienen cristales finos en forma de agujas de color verde pálido del compuesto $Ni(tda)(H_2O)_3$ (1,10 g, rendimiento del 70%), que se recogen por filtración y se lavan con acetona y Et_2O .

IR (cm^{-1}): 3542 f, 3478-3003 a, 2303 d, 1645 mf, 1589 mf, 1460 f, 1409 mf, 1371 mf, 1256 m, 1230 f, 1202 m, 1170 d, 940 f, 872 m, 792 f, 764 f, 713 f.

Análisis elemental: encontrado: C, 18,61; H, 3,81. Calculado para $C_4H_{10}O_7SNi$: C, 18,42; H, 3,86%.

[Cu(tda)]_n (38)

Se añaden 0,21 g (2 mmol) de Na_2CO_3 sobre 20 ml de una disolución acuosa de $S(CH_2COOH)_2$ (0,30 g; 2 mmol). La mezcla se agita hasta que cesa el desprendimiento de CO_2 . La disolución resultante se adiciona sobre 15 ml de una disolución acuosa de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0,34 g; 2 mmol). Se agita durante 10 minutos, se le añaden 10 ml de acetona, se tapa y se deja en reposo a la temperatura ambiente toda la noche. Se obtiene **38** como un sólido microcristalino de color celeste, que se recoge por filtración y se lava con agua, acetona y Et_2O . Rendimiento del 82% (0,35 g).

IR (cm^{-1}): 1644 mf, 1564 mf, 1521 m, 1501 m, 1454 f, 1423 mf, 1393 mf, 1382 f, 1263 m, 1250 f, 1228 mf, 1198 m, 1163 f, 933 f, 864 f, 803 f, 777 f, 719 f.

$\mu_{eff} = 1,9 \mu_B$ a 24 °C.

Análisis elemental: encontrado: C, 22,70; H, 2,02. Calculado para $C_4H_4O_4SCu$: C, 22,70; H, 1,90%.

[Zn(tda)(H₂O)]_n (39)

Partiendo de $ZnCl_2$ (0,817 g, 6 mmol), y siguiendo el procedimiento experimental descrito anteriormente para **32**, se obtienen 1,20 g de **39** en forma de cristales incoloros con un rendimiento del 86%.

IR (cm^{-1}): 3565-3079 a, 1639 mf, 1592 mf, 1259 m, 1240 f, 1182 m, 916 m, 871 d, 805 m, 777 f, 690 f.

¹H RMN (300 MHz, D_2O): δ 3,33, (s, CH_2), 4,70, (s, H_2O).

Análisis elemental: encontrado: C, 20,59; H, 2,34; S, 13,17. Calculado para $C_4H_6O_5SZn$: C, 20,75; H, 2,61; S, 13,85%.

La recristalización lenta del compuesto $[Zn(tda)(H_2O)]_n$ (**39**) en agua conduce a la formación de cristales incoloros, de tamaño grande y de forma cuadrada, del compuesto conocido $[Zn(tda)(H_2O)_3] \cdot H_2O$.²⁸

[Cd(tda)(H₂O)]_n (40)

Partiendo de $CdCl_2 \cdot 2,5H_2O$ (0,249 g, 1,1 mmol), y siguiendo el procedimiento experimental descrito anteriormente para **32**, se obtienen cristales incoloros del compuesto conocido $[Cd(tda)(H_2O)]_n$,³⁴ con un rendimiento del 62% (0,19 g).

IR (cm^{-1}): 3643-3037 a, 1637 mf, 1590 mf, 1253 m, 1235 f, 1179 m, 918 m, 868 d, 801 m, 770 f, 689 f.

4.4.2. Reactividad de los acuocomplejos frente a ligandos nitrogenados neutros.

Manganeso

[Mn(tda)(bipy)]_n (41)

Sobre 20 ml de una suspensión de [Mn(tda)(H₂O)]_n (0,11 g, 0,5 mmol) en agua se añade directamente 0,078 g (0,5 mmol) de bipy. Rápidamente se forma una disolución amarilla que se concentra por calentamiento hasta un volumen de 10 ml y luego se deja evaporar lentamente a temperatura ambiente. Se obtienen cristales amarillos de forma cuadrada del compuesto [Mn(tda)(bipy)]_n, que se recogen por filtración, se lavan con agua fría, acetona y éter etílico y se dejan secar al aire. Se obtuvieron 0,15 g con un rendimiento del 84%. La recrystalización del complejo en agua permite la obtención de cristales adecuados para su estudio mediante difracción de rayos X.

IR (cm⁻¹): 3098 m, 3062 m, 1644 mf, 1593 mf, 1573 f, 1563 f, 1488 m, 1437 mf, 1428 mf, 1407 mf, 1311 m, 1260 d, 1246 d, 1225 m, 1163 m, 1147 m, 1131 m, 1097 d, 1053 m, 1012 f, 970 d, 943 d, 910 d, 816 d, 793 m, 768 mf, 745 m, 703 f, 687 m, 644 m, 623 m, 607 f.

$\mu_{\text{eff}} = 5,5 \mu_{\text{B}}$ a 23 °C.

Análisis elemental: encontrado: C, 46,75; H, 3,34; N, 8,01. Calculado para C₁₄H₁₂N₂O₄SMn: C, 46,80; H, 3,37; N, 7,80%.

[{Mn(tda)(4,4'-Me₂bipy)}₂(μ-H₂O)]_n (42)

Sobre 20 ml de una disolución acuosa de [Mn(tda)(H₂O)]_n (0,11 g, 0,5 mmol) se añaden 20 ml de una disolución en etanol de 4,4'-Me₂bipy (0,092 g; 0,5 mmol). La mezcla de color amarillo se calienta a 90 °C con agitación en un vaso de precipitado tapado con un vidrio de reloj durante 2 horas. Posteriormente se concentra hasta un volumen de 15 ml, se filtra en caliente y se deja evaporar lentamente a temperatura ambiente. Se obtienen cristales amarillos con forma de agujas del compuesto [{Mn(tda)(4,4'-Me₂bipy)}₂(μ-H₂O)]_n, que se recogen por filtración, se lavan con agua,

acetona y éter etílico y se secan al aire. Se obtuvieron 0,12 g con un rendimiento del 60%.

IR (cm^{-1}): 3588-3249 ad, 1972 a, 1619 mf, 1553 f, 1528 f, 1486 m, 1454 mf, 1397 mf, 1306 m, 1289 d, 1236 m, 1209 f, 1166 d, 1130 d, 1096 d, 1037 d, 1012 f, 936 m, 919 m, 887 m, 843 d, 830 f, 792 m, 767 d, 718 d, 686 f, 675 f, 665 m.

Análisis elemental: encontrado: C, 47,91; H, 4,26; N, 6,80. Calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_{4,5}\text{SMn}$: C, 48,49; H, 4,32; N, 7,07%.

[{Mn(tda)(5,5'-Me₂bipy)}₂(μ -H₂O)]_n (43)

Siguiendo el mismo proceso de síntesis descrito para el compuesto anterior, pero usando 5,5'-Me₂bipy (0,092 g; 0,5 mmol), se obtuvieron 0,17 g de cristales amarillos del compuesto [{Mn(tda)(5,5'-Me₂bipy)}₂(μ -H₂O)]_n con un rendimiento del 82%.

IR (cm^{-1}): 3103 m, 3029 f, 1970 a, 1615 mf, 1569 f, 1526 f, 1499 f, 1484 f, 1446 f, 1387 mf, 1319 m, 1245 m, 1234 m, 1212 f, 1181 m, 1164 m, 1153 m, 1089 m, 1043 f, 990 d, 953 d, 938 m, 892 m, 843 m, 832 m, 810 d, 793 m, 771 m, 734 m, 670 f, 648 m.

$\mu_{\text{eff}} = 5,7 \mu_{\text{B}}$ a 23 °C.

Análisis elemental: encontrado: C, 48,38; H, 4,18; N, 7,15; S, 8,13. Calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_{4,5}\text{SMn}$: C, 48,49; H, 4,32; N, 7,07; S, 8,09%.

[{Mn(tda)(4,4'-(MeO)₂bipy)}₂·2H₂O]_n (44)

Siguiendo el mismo proceso de síntesis descrito para el compuesto **42**, empleando el ligando 4,4'-(MeO)₂bipy, se obtuvieron 0,18 g (escala 0,5 mmol) de cristales amarillos del compuesto [{Mn(tda)(4,4'-(MeO)₂bipy)}₂·2H₂O]_n con un rendimiento del 79%.

IR (cm^{-1}): 3653-3065 a, 1643 f, 1606 mf, 1567 mf, 1538 f, 1504 f, 1495 f, 1467 mf, 1453 mf, 1410 f, 1398 f, 1367 mf, 1339 f, 1280 f, 1243 f, 1225 f, 1164 d, 1088 d, 1033 mf, 1020 f, 1002 f, 970 d, 935 m, 924 m, 876 d, 862 m, 840 f, 824 f, 794 m, 766 m, 735 d, 682 f, 664 d.

Análisis elemental: encontrado: C, 42,25; H, 4,26; N, 6,08. Calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_8\text{SMn}$: C, 42,20; H, 4,43; N, 6,15%.

[Mn(tda)(phen)]₂·6H₂O (45)

Siguiendo el mismo proceso de síntesis descrito para el compuesto [Mn(tda)(bipy)]_n, pero usando [Mn(tda)(H₂O)]_n (0,11 g; 0,5 mmol) y *o*-phen·H₂O (0,10

g; 0,5 mmol), se obtuvieron 0,17 g de cristales amarillos del compuesto $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{phen})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con un rendimiento del 83%.

IR (cm^{-1}): 3664-3097 a, 3063 d, 1645 mf, 1588 mf, 1519 f, 1491 d, 1461 m, 1426 f, 1373 f, 1346 d, 1316 f, 1244 d, 1221 f, 1182 d, 1140 f, 1099 m, 937 m, 921 m, 865 f, 854 f, 780 d, 768 d, 727 f, 715 f, 683 d, 662 d, 642 d.

$\mu_{\text{eff}} = 5,2 \mu_{\text{B}}$ a 23,5 °C.

Análisis elemental: encontrado: C, 45,07; H, 3,97; N, 6,67. Calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_7\text{SMn}$: C, 43,94; H, 4,15; 6,41%.

Si el compuesto se calienta suavemente (45 °C) durante varias horas, se obtiene el derivado $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{phen})]_2$.

Análisis elemental: encontrado: C, 49,22; H, 3,17; N, 7,34; S, 8,34. Calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{SMn}$: C, 50,14; H, 3,16; N, 7,31; S, 8,37%.

$[\text{Mn}(\text{tda})(\text{terpy})]_n$ (46)

Se añaden 0,12 g (0,5 mmol) de terpiridina sobre 30 ml de una disolución acuosa de $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (0,11 g; 0,5 mmol). La reacción es muy rápida, formándose inmediatamente un sólido microcristalino de color amarillo, que se recoge por filtración y se lava con agua, acetona y Et_2O . Se obtuvieron 0,18 g del compuesto **46** con un rendimiento del 80%.

IR (cm^{-1}): 3097 d, 3067 d, 1594 mf, 1577 mf, 1448 mf, 1386 mf, 1310 m, 1297 d, 1253 m, 1233 d, 1188 f, 1148 m, 1053 d, 1013 d, 986 d, 920 f, 877 d, 824 d, 789 m, 769 mf, 740 d, 666 m, 651 m 636 d.

$\mu_{\text{eff}} = 5,9 \mu_{\text{B}}$ a 24 °C.

Análisis elemental: encontrado: C, 52,08; H, 3,61; N, 9,93. Calculado para $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_4\text{SMn}$: C, 52,30; H, 3,46; N, 9,63%.

$[\text{Mn}(\text{tda})(\text{pyterpy})]_n$ (47)

Sobre una mezcla de $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (0,113 g; 0,5 mmol) y pyterpy (0,155 g; 0,5 mmol) se añaden 10 ml de agua y otros 10 ml de etanol. Se agita y se calienta a 90 °C en un vaso de precipitado tapado con un vidrio de reloj durante 2 horas. Se obtiene una disolución de color amarillo que se deja agitar toda la noche. Se forma un precipitado amarillo que se recoge por filtración y se lava con agua, acetona y Et_2O . Recogidos 0,24 g con un rendimiento del 93%.

IR (cm^{-1}): 3095 d, 3065 d, 1611 d, 1595 mf, 1581 mf, 1564 f, 1556 mf, 1542 f, 1462 f, 1397 mf, 1341 d, 1300 m, 1268 d, 1245 f, 1202 f, 1157 m, 1088 m, 1055 m, 1012 f, 994 m, 967 m, 922 f, 904 f, 896 m, 826 f, 787 mf, 747 f, 728 f, 683 m, 669 d, 655 f, 634 f, 620 f.

Análisis elemental: encontrado: C, 56,36; H, 3,39; N, 10,93. Calculado para $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4\text{SMn}$: C, 56,14; H, 3,53; N, 10,91%.

[Mn(tda)(tpt)(H₂O)]·2H₂O (48) y [Mn(tda)(tpt)(H₂O)]₂·2H₂O (49)

Sobre 15 ml de una disolución acuosa de $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (0,11 g; 0,5 mmol) se añaden lenta y cuidadosamente 7 ml de etanol, con objeto de que no se mezcle con el agua, luego se añaden 15 ml de una disolución en etanol de 2,4,6-tris(2-piridil)-1,3,5-triazina (tpt) (0,157 g; 0,5 mmol). Se tapa el tubo de ensayo y se deja en reposo durante cuatro semanas permitiendo la difusión lenta del etanol en agua. Tras ese tiempo se formaron dos tipos de cristales, unos de color naranja y otros de color amarillo. Estos se recogen por filtración, se lavan primero con acetona y luego con éter etílico, se dejan secar al aire y se separan manualmente.

El producto minoritario, cristales de color amarillo, es el compuesto $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{tpt})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**48**), que se obtiene con un rendimiento del 14% (0,04 g).

IR (cm^{-1}): 3680-3001 am, 1651 f, 1583 mf, 1550 mf, 1526 mf, 1488 f, 1469 f, 1440 f, 1403 f, 1381 mf, 1300 m, 1256 f, 1243 f, 1199 d, 1183 d, 1164 m, 1115 d, 1093 m, 1080 d, 1056 m, 1047 m, 1039 m, 1006 f, 975 d, 938 f, 916 f, 885 d, 863 f, 859 f, 824 f, 802 f, 778 mf, 756 f, 738 m, 674 f, 666 f, 628 f.

$\mu_{\text{eff}} = 5,8 \mu_{\text{B}}$ a 29 °C.

Análisis elemental: encontrado: C, 46,44; H, 3,69; N, 15,19. Calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_7\text{SMn}$: C, 46,40; H, 3,89; N, 14,76%.

El producto mayoritario es el compuesto $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{tpt})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**49**), del que se obtienen 0,22 g como cristales de color naranja (rendimiento del 80%).

IR (cm^{-1}): 3634-3010 a, 1670 m, 1606 mf, 1571 mf, 1545 mf, 1530 mf, 1467 f, 1452 f, 1422 f, 1407 f, 1377 mf, 1297 m, 1290 m, 1262 f, 1252 f, 1234 f, 1157 f, 1145 f, 1135 f, 1103 d, 1077 d, 1046 m, 1040 m, 1008 f, 934 m, 926 m, 913 d, 902 d, 859 f, 850 m, 777 mf, 759 f, 722 f, 677 f, 667 f, 632 f, 626 f, 613 f.

Análisis elemental: encontrado: C, 47,88; H, 3,33; N, 14,93. Calculado para $C_{22}H_{20}N_6O_6SMn$: C, 47,92; H, 3,66; N, 15,24%.

Si la reacción se realiza por difusión rápida de 10 ml de una disolución en etanol de tpt (0,157 g; 0,5 mmol) sobre 10 ml de una disolución acuosa de $[Mn(tda)(H_2O)]_n$ (0,11 g; 0,5 mmol), el producto mayoritario resulta ser el sólido cristalino amarillo **48** con un rendimiento cerca del 80%, siendo el naranja **49** minoritario con un rendimiento por debajo del 15%.

Cobalto

$[Co(tda)(bipy)(H_2O)] \cdot 4H_2O$ (50)

Se añaden 0,156 g (1 mmol) de bipy sobre 20 ml de una suspensión en agua de $[Co(tda)(H_2O)]_n$ (0,225 g; 1 mmol). Se agita la mezcla y se calienta a 80 °C hasta que se disuelve todo el sólido. La mezcla de color rosa intenso se concentra y se deja evaporar lentamente a la temperatura ambiente. Se obtienen cristales de color rosa intenso, de forma cuadrada, del compuesto $[Co(tda)(bipy)(H_2O)] \cdot 4H_2O$, que se aíslan por filtración, se lavan con agua, acetona y éter etílico y se secan al aire. Se obtienen 0,38 g con un rendimiento del 84%.

IR (cm^{-1}): 3660-3036 a, 1599 mf, 1492 f, 1462 f, 1442 mf, 1400 f, 1375 mf, 1338 f, 1316 f, 1253 m, 1233 m, 1196 d, 1179 d, 1157 d, 1102 d, 1061 m, 1043 d, 1021 m, 1011 d, 969 d, 932 f, 899 m, 875 d, 764 mf, 735 f, 698 f, 648 f, 626 m.

$\mu_{eff} = 4,5 \mu_B$ a 25 °C.

Análisis elemental: encontrado: C, 37,11; H, 4,70; N, 6,60. Calculado para $C_{14}H_{22}N_2O_9SCo$: C, 37,09; H, 4,89; N, 6,18%.

$[Co(tda)(4,4'-(MeO)_2bipy)(H_2O)] \cdot 2H_2O$ (51)

Se añaden 0,108 g (0,5 mmol) de 4,4'-(MeO)₂bipy sobre 15 ml de una suspensión en agua de $[Co(tda)(H_2O)]_n$ (0,112 g; 0,5 mmol). Se observa un cambio de color inmediato. La suspensión resultante de color pardo rojizo, se calienta a 90 °C con agitación en un vaso de precipitado tapado con un vidrio de reloj durante media hora hasta que se produce la total disolución del sólido en suspensión. Se filtra en caliente y se deja evaporar lentamente a la temperatura ambiente. De esta manera se forman

cristales finos de color rojo del compuesto $[\text{Co}(\text{tda})(4,4'-(\text{MeO})_2\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que se recogen por filtración, se lavan con acetona y éter etílico y se secan al aire. Se obtienen 0,18 g de **51** con un rendimiento del 75%.

IR (cm^{-1}): 3660-3051 a, 1602 mf, 1496 f, 1460 f, 1451 mf, 1413 f, 1402 f, 1375 mf, 1339 f, 1281 f, 1245 m, 1224 f, 1186 d, 1161 d, 1130 d, 1096 d, 1038 f, 1004 m, 921 m, 865 m, 838 f, 793 d, 766 d, 732 d, 694 m, 665 d.

Análisis elemental: encontrado: C, 40,24; H, 4,46; N, 5,95; S, 5,85. Calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_9\text{SCo}$: C, 40,26; H, 4,65; N, 5,87; S, 6,72%.

Co(tda)(phen)(H₂O) (52)

Se añaden 10 ml de una disolución en metanol de 0,198 g (1 mmol) de *o*-phen·H₂O sobre 20 ml de una suspensión en agua de $[\text{Co}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (0,225 g; 1 mmol). Inmediatamente la suspensión toma un color rosa intenso. Se agita la mezcla y se calienta a 80 °C hasta que se disuelve todo el sólido. Posteriormente, se concentra hasta un volumen de 20 ml y se deja evaporar lentamente a la temperatura ambiente. Los cristales finos de color rosa salmón del compuesto $\text{Co}(\text{tda})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})$ se recogen por filtración, se lavan con agua fría, acetona y éter etílico y se secan al aire. Se obtienen 0,38 g de **52** con un rendimiento del 92 %.

IR (cm^{-1}): 3552-3088 a, 3063 d, 1644 mf, 1584 mf, 1516 m, 1494 d, 1426 d, 1313 m, 1213 m, 1183 d, 1136 m, 1101 m, 988 d, 933 m, 918 m, 868 m, 846 f, 788 m, 773 m, 758 m, 723 f, 665 m, 640 m.

$\mu_{\text{eff}} = 4,3 \mu_{\text{B}}$ a 25,5 °C.

Análisis elemental: encontrado: C, 46,09; H, 3,67; N, 7,02. Calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5\text{SCo}$: C, 47,42; H, 3,48; N, 6,91%.

[Co(tda)(dpp)(H₂O)]·2H₂O (53)

Sobre 15 ml de una suspensión acuosa de $[\text{Co}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (0,067 g, 0,3 mmol) se añaden 0,07 g (0,3 mmol) de 2,3-bis(2-piridil)pirazina (dpp). La mezcla que toma un color rojo burdeos, se calienta a 90 °C con agitación en un vaso de precipitado tapado con un vidrio de reloj hasta que se produce la total disolución del sólido en suspensión. Luego se vierte en un cristizador y se deja reposar varios días a la temperatura ambiente. Se obtiene el compuesto $[\text{Co}(\text{tda})(\text{dpp})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en forma de cristales de color rojo burdeos, que se recogen por filtración, se lavan con agua fría, acetona y éter etílico y se secan al aire. Rendimiento del 74% (0,11 g de **53**).

IR (cm^{-1}): 3601-3039 a, 1593 mf, 1529 m, 1475 f, 1452 f, 1394 mf, 1376 mf, 1298 m, 1253 m, 1238 m, 1215 m, 1164 f, 1139 m, 1121 m, 1099 m, 1083 d, 1059 d, 1038 f, 1021 m, 996 m, 969 d, 938 f, 920 f, 873 m, 819 m, 788 mf, 761 f, 752 f, 705 f, 662 m, 647 m, 624 f.

Análisis elemental: encontrado: C, 43,95; H, 3,90; N, 11,70. Calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_7\text{SCo}$: C, 43,64; H, 4,07; N, 11,31%.

[{Co(tda)(H₂O)₂}₂(μ -4,4'-bipy)]·4H₂O (54)

Sobre 25 ml de una suspensión acuosa que contiene 0,225 g (1 mmol) de $[\text{Co}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})]_n$ se añaden 0,078 g (0,5 mmol) de 4,4'-bipy. Se calienta a 80 °C con agitación en un vaso de precipitado tapado con un vidrio de reloj hasta que todo se disuelve. Después se vierte en un cristizador y se deja en reposo a la temperatura ambiente. Los cristales de color rosa obtenidos, se recogen por filtración, se lavan con acetona y éter etílico y se secan al aire. Se obtienen 0,29 g del compuesto $[\text{Co}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\mu\text{-4,4'-bipy})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ con un rendimiento del 81%.

IR (cm^{-1}): 3675-3019 a, 1609 mf, 1536 f, 1500 m, 1461 f, 1423 f, 1400 mf, 1377 mf, 1227 m, 1198 d, 1075 m, 1048 d, 1011 d, 991 d, 936 f, 870 m, 811 f, 770 f, 700 f, 664 m, 638 f.

$\mu_{\text{eff}} = 4,7 \mu_{\text{B}}$ a 22 °C.

Análisis elemental: encontrado: C, 29,91; H, 4,51; N, 4,05. Calculado para $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NO}_8\text{SCo}$: C, 30,26; H, 4,51; N, 3,92%.

[Co{OC(OH)(2-piridil)₂}₂]⁺[Htda]⁻·3H₂O (55)

Se añaden 0,184 g (1 mmol) de bis(2-piridil)cetona sobre 15 ml de una suspensión en agua de $[\text{Co}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (0,112 g; 0,5 mmol). Se observa que la suspensión toma un color rojo oro. La mezcla se calienta a 90 °C con agitación en un vaso de precipitado tapado con un vidrio de reloj durante media hora. Se filtra en caliente y se deja evaporar lentamente a temperatura ambiente. Se obtienen cristales rojos del compuesto $[\text{Co}\{\text{OC}(\text{OH})(2\text{-piridil})_2\}_2]^+[\text{Htda}]^-\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, que se recogen por filtración, se lavan con acetona y éter etílico y se secan al aire. Rendimiento del 75% (0,25 g de **55**).

IR (cm^{-1}): 3666-3080 a, 1589 mf, 1443 mf, 1403 f, 1376 f, 1287 mf, 1235 mf, 1200 m, 1164 f, 1130 d, 1085 f, 1059 d, 1023 f, 933 m, 886 d, 868 d, 806 f, 768 f, 701 f, 667 f.

UV-VIS: 962,3; 465,8 nm. [C = 0,03 M (agua)].

Análisis elemental: encontrado: C, 46,83; H, 4,48; N, 8,33. Calculado para $C_{26}H_{29}N_4O_{11}SCo$: C, 46,99; H, 4,40; N, 8,43%.

Níquel

[Ni(tda)(bipy)(H₂O)]·4H₂O (56)

Partiendo de Ni(tda)(H₂O)₃ (0,26 g; 1 mmol) y siguiendo el mismo procedimiento experimental descrito para el complejo análogo de cobalto **50** se obtienen cristales de color azul del compuesto [Ni(tda)(bipy)(H₂O)]·4H₂O (0,37 g, rendimiento del 82%).

IR (cm⁻¹): 3650-3027 a, 1591 mf, 1491 f, 1461 mf, 1442 mf, 1398 mf, 1377 mf, 1312 f, 1242 m, 1226 f, 1172, 1154 m, 1105 d, 1070 d, 1056 d, 1042 d, 1026 m, 1016 m, 972 d, 933 f, 870 m, 844 m, 786 f, 763 mf, 735 mf, 691 f, 656 f.

Análisis elemental: encontrado: C, 37,20; H, 4,95; N, 6,35. Calculado para $C_{14}H_{22}N_2O_9SNi$: C, 37,11; H, 4,89; N, 6,18%.

[Ni(tda)(phen)(H₂O)]·2H₂O (57)

Se añaden 0,10 g (0,5 mmol) de *o*-phen·H₂O sobre 20 ml de una suspensión en agua que contiene 0,13 g de Ni(tda)(H₂O)₃ (0,5 mmol). Inmediatamente la mezcla adquiere un color azul. Se agita, se calienta a 80 °C hasta conseguir una disolución y se deja evaporar lentamente a la temperatura ambiente. Los cristales del compuesto [Ni(tda)(phen)(H₂O)]·2H₂O se recogen por filtración, se lavan con agua, acetona y éter etílico y se secan al aire. Se obtienen 0,17 g con un rendimiento del 77%.

IR (cm⁻¹): 3594-3060 a, 1586 mf, 1519 f, 1461 f, 1429 f, 1396 f, 1376 f, 1341 m, 1309 m, 1246 d, 1223 m, 1186 d, 1161 d, 1140 m, 1103 m, 932 f, 919 f, 872 m, 842 f, 775 f, 764 f, 722 mf, 665 m, 646 f.

$\mu_{\text{eff}} = 3,0 \mu_B$ a 25 °C.

Análisis elemental: encontrado: C, 43,38; H, 4,21; N, 6,50. Calculado para $C_{16}H_{18}N_2O_7SNi$: C, 43,57; H, 4,11; N, 6,35%.

Zinc

[Zn(tda)(phen)]₂·5H₂O (58)

Se añaden 15 ml de una disolución en etanol de *o*-phen·H₂O (0,198 g, 1 mmol), sobre 25 ml de una suspensión en agua de [Zn(tda)(H₂O)]_n (0,231 g; 1 mmol). La mezcla se calienta a 80 °C con agitación durante 2 horas en un vaso de precipitado tapado con un vidrio de reloj. Posteriormente, se concentra hasta un volumen de 25 ml y se deja evaporar lentamente a la temperatura ambiente. Se obtienen 0,33 g de **58** en forma de cristales incoloros, que se recogen por filtración, se lavan con agua, acetona y éter etílico y se secan al aire. Rendimiento del 76%.

IR (cm⁻¹): 3596-3072 a, 1645 mf, 1591 mf, 1517 f, 1490 m, 1461 f, 1426 f, 1394 f, 1372 f, 1345 f, 1318 mf, 1242 m, 1220 f, 1193 d, 1179 d, 1139 f, 1101 f, 1045 d, 1029 d, 996 d, 938 m, 918 m, 866 f, 853 mf, 918 m, 723 mf, 639 m, 662 d, 642 m.

¹H RMN (300 MHz, CD₃CN): δ 9,04 (d; ²J_{HH} = 4,0 Hz; 2; CH), 8,88 (d; ²J_{HH} = 8,1 Hz; 2; CH), 8,26 (s, 2, CH), 8,11 (dd; ²J_{HH} = 8,0; ²J_{HH} = 4,6 Hz; 2; CH), 3,35 (s, H₂O), 3,15 (s, 4, CH₂).

Análisis elemental: encontrado: C, 44,22; H, 3,92; N, 6,56. Calculado para C₁₆H₁₇N₂O_{6,5}SZn: C, 43,80; H, 3,91; N, 6,38%.

[Zn(tda)(terpy)]_n (59)

Se añaden 0,12 g (0,5 mmol) de terpiridina sobre 30 ml de una disolución acuosa de [Zn(tda)(H₂O)]_n (0,115 g; 0,5 mmol). Se calienta la mezcla a 80 °C con agitación. La reacción es muy rápida, formándose inmediatamente microcristales incoloros del compuesto [Zn(tda)(terpy)]_n, que se recogen por filtración y se lavan con agua, acetona y Et₂O. Se obtuvieron 0,19 g con un rendimiento del 85%.

IR (cm⁻¹): 3102 m, 3037 m, 1621 mf, 1595 mf, 1577 f, 1562 m, 1494 d, 1475 f, 1462 f, 1451 mf, 1434 m, 1415 m, 1406 m, 1371 mf, 1315 m, 1256 m, 1222 d, 1183 f, 1152 m, 1087 d, 1055 d, 1031 d, 1016 m, 988 d, 914 m, 823 d, 793 d, 773 mf, 743 d, 699 d, 667 m, 652 f, 641m.

Análisis elemental: encontrado: C, 50,82; H, 3,42; N, 9,32; S, 7,27. Calculado para C₁₉H₁₅N₃O₄SZn: C, 51,08; H, 3,38; N, 9,40; S, 7,18%.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo de esta memoria se recogen y discuten los resultados experimentales obtenidos durante la realización de nuestro trabajo. A la hora de presentar los mismos surgió el dilema de cuál era la mejor manera de sistematizarlos y clasificarlos para su oportuna discusión. Aunque los ligandos oxidiacetato (oda) y tiodiacetato (tda) son formalmente análogos, algunas de las propiedades de los correspondientes compuestos son ligeramente distintas, así como algunas de las características estructurales de los mismos, consideraciones que ya se esbozaron en el capítulo de la introducción. Ello ha hecho aconsejable el tratarlos separadamente. De esta forma se presentarán en dos grandes bloques los resultados correspondientes a los compuestos con oxidiacetato (5.1.) y tiodiacetato (5.2.), respectivamente. Se comenzará, en primer lugar, por los complejos que contienen coordinado el ligando oda, situación que coincide con el desarrollo temporal de la presente Tesis, aunque en el último periodo de la misma se haya prestado una mayor atención a los derivados de tda.

Dentro de cada uno de los dos bloques, el material se ha organizado de forma que se presenta primeramente la síntesis y la caracterización de los acuocomplejos de los distintos metales, para posteriormente discutir la reactividad de los mismos frente a una amplia variedad de ligandos nitrogenados neutros. El estudio de la reactividad ha conducido a la obtención de una diversidad de compuestos con sendos tipos de ligandos. Tanto en la descripción de los acuocomplejos como en la de su reactividad se ha optado por clasificar los resultados por metal, aún a costa de ser en algunos casos repetitivo.

En resumen, en este capítulo se describirán la síntesis, las propiedades, la caracterización estructural en su caso, y la reactividad de diversos acuocomplejos de los elementos manganeso(II), hierro(II), cobalto(II), níquel(II), cobre(II) y zinc(II), que contienen a los ligandos oda o tda coordinados.

5.1. Compuestos con el ligando oxidiacetato.

En primer lugar resulta conveniente indicar que los resultados que se exponen en el presente apartado de esta memoria suponen la continuación natural de un estudio llevado a cabo en nuestro grupo de trabajo sobre oxocomplejos de vanadio(IV) que contienen al ligando oxidiacetato coordinado.⁵⁸ Dado que los resultados obtenidos en esta primera investigación mostraban interés tanto desde el punto de vista estructural como desde el punto de vista de las posibles aplicaciones de los mismos, se planificó realizar un estudio más amplio que abarcara a los metales de la primera serie de transición. Antes de iniciar el trabajo que constituye la presente memoria algunos compuestos de oxidiacetato de dicha serie eran conocidos, por lo que uno de los objetivos iniciales fue completar de manera sistemática la preparación y la caracterización del conjunto de los compuestos de la primera serie de transición con dicho ligando coordinado. Tras esta labor sintética, se procedió a realizar un estudio comparativo de las distintas propiedades que muestran estos derivados. Por ejemplo, se ha prestado interés a la caracterización estructural de un buen número de estos complejos, realizada en colaboración con el grupo del profesor Mealli. Este estudio ha confirmado la riqueza en los distintos tipos de coordinación que el ligando oxidiacetato posee en este tipo de compuestos. Igualmente, se ha procedido a estudiar las características específicas del ligando que se manifiestan en los espectros de IR de los correspondientes complejos. Finalmente, en colaboración con el grupo del profesor Caneschi se han estudiado las propiedades magnéticas de algunos de los compuestos polinucleares sintetizados. Los resultados que aquí se exponen se refieren a la síntesis, la caracterización y el estudio de las propiedades de nuevos oxidiacetato-compuestos de manganeso(II), hierro(II), cobalto(II) y níquel(II). No se incluye ningún resultado de cobre(II), ni del ion de post-transición zinc(II) porque han sido los elementos más investigados con anterioridad a nuestro trabajo. Conviene finalmente apuntar que se ha realizado algún intento encaminado a la preparación de derivados de oxidiacetato con sistemas de vanadio(II) y cromo(II), pero hasta el presente los resultados no han sido positivos.

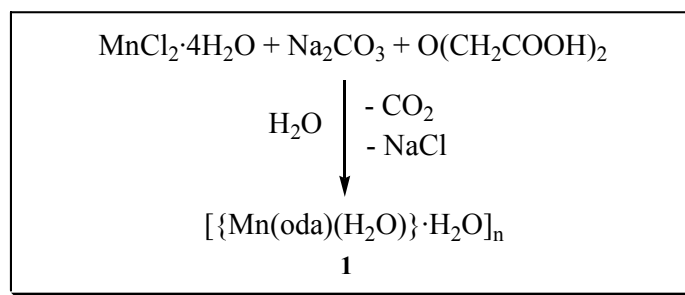
5.1.1. Síntesis y caracterización de acuocomplejos.

En el capítulo de la introducción se ha descrito la gran variedad de procedimientos experimentales que existen en la bibliografía para la preparación de oxidiacetatos metálicos. Inicialmente, se abordó la preparación de los complejos metálicos por reacción entre la sal de sodio del ácido oxidiacético, $\text{Na}_2(\text{oda})\cdot\text{H}_2\text{O}$, y el correspondiente cloruro metálico. Dicha sal sódica se obtenía por reacción entre el ácido y carbonato de sodio. Este hecho nos indujo a estudiar si la reacción de formación del complejo metálico podría darse con el oxidiacetato de sodio formado *in situ*. De esta manera, en la presente Tesis, se ha conseguido poner a punto un nuevo método sintético simple para lograr la incorporación del grupo oxidiacetato a la esfera de coordinación del metal y se ha estudiado la aplicabilidad general del método a un conjunto de metales de la primera serie de transición.

Concretamente, en el presente apartado se presentan la síntesis y las propiedades de varios acuocomplejos de que contienen el ligando oxidiacetato y que responden a la fórmula general $\text{M}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_x$. Se analizarán para cada metal la preparación, la caracterización, en varios casos de tipo estructural, y las propiedades, para posteriormente analizar de forma conjunta las características de sus espectros de IR.

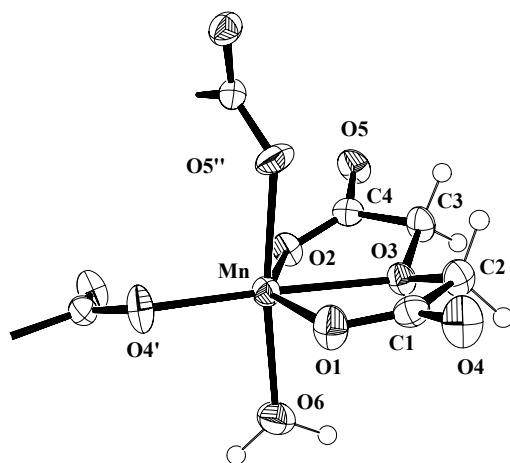
5.1.1.1. Acuocomplejo de manganeso.

El tratamiento de una disolución acuosa de dicloruro de manganeso tetrahidrato con una mezcla 1:1 de carbonato de sodio y ácido oxidiacético permite la obtención, con un rendimiento elevado, del compuesto de formulación aparente $\text{Mn}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2$ (**1**) (Esquema 11). El compuesto **1** es un sólido cristalino incoloro, estable al aire tanto en estado sólido como en disolución y soluble en agua, pero no en disolventes de baja polaridad. El espectro de IR de **1** confirma la presencia de agua y muestra las bandas características de los grupos carboxilato correspondientes al ligando oda. Un análisis de las bandas originadas por este ligando en el espectro de IR se realizará en el apartado 5.1.1.4 de esta memoria.



Esquema 11.

El estudio por difracción de rayos X del complejo **1** indica que se trata de un sólido polimérico y que únicamente una de las dos moléculas de agua se encuentra coordinada al centro metálico por lo que su formulación correcta es $[\{\text{Mn}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})\} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$. En la Figura 11 se representa la coordinación local alrededor del centro metálico. Se observa que el ion Mn(II) se encuentra rodeado por seis átomos de oxígeno en una disposición octaédrica distorsionada. Tres átomos de oxígeno provienen de un ligando oda en disposición plana (configuración meridional) y los restantes son del ligando agua y de dos grupos carboxilato que provienen de dos unidades distintas $\{\text{Mn}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})\}$, relacionadas por simetría cristalográfica.



Átomos	Distancia [Å]
Mn-O1	2,208(3)
Mn-O2	2,194(3)
Mn-O3	2,230(3)
Mn-O4'	2,114(3)
Mn-O5''	2,182(3)
Mn-O6	2,173(3)

Figura 11. Coordinación local alrededor del átomo de manganeso en el compuesto $[\{\text{Mn}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})\} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ (**1**) y distancias más relevantes.

Ambos grupos carboxilato del ligando oda actúan como puentes de manera que cada unidad $\{\text{Mn}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})\}$ establece cuatro enlaces con fragmentos vecinos resultando un polímero extendido en las tres dimensiones espaciales (Figura 12). Mientras que uno de los grupos carboxilato muestra la conformación *anti, anti*, el otro se dispone de acuerdo con una conformación *syn, anti*. De esta forma el modo de

coordinación del oxidiacetato es el representado como V en la Figura 8. La distancia del metal con el oxígeno de tipo éter del oda (O3) es más larga que el resto de distancias Mn-O, incluyendo aquellas que se dan entre unidades distintas {Mn(oda)(H₂O)} (átomos O4' y O5'').

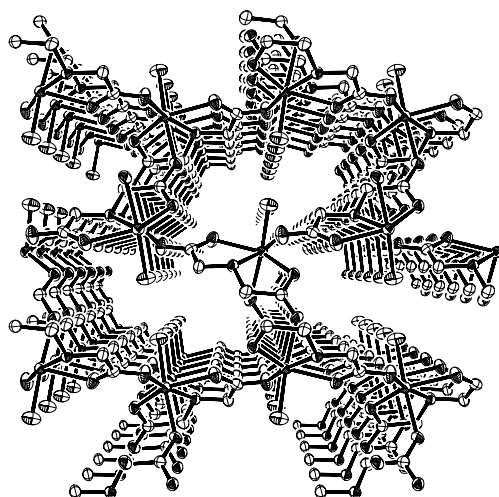


Figura 12. Diagrama de empaquetamiento de $[\{\text{Mn}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})\} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ **1**, a lo largo del eje *a* (el agua de cristalización y los átomos de hidrógeno se han omitido).

Debido a la naturaleza polimérica del compuesto **1**, se consideró de interés el realizar un estudio de la variación de la susceptibilidad magnética en el rango de temperaturas 2-300 K. Tanto la susceptibilidad molar χ_{mol} como el producto $\chi_{\text{mol}}T$ muestran un comportamiento paramagnético típico. A 300 K se obtiene un valor de 4,59 emu·K·mol⁻¹ característico de iones independientes de Mn(II) de alto espín (valor teórico de 4,38 emu·K·mol⁻¹ para cinco electrones desapareados). Como se observa en la gráfica de la Figura 13, al bajar la temperatura el producto $\chi_{\text{mol}}T$ comienza a disminuir por debajo de 150 K mientras que χ_{mol} aumenta hasta llegar a un máximo a 5 K, indicando que hay una débil interacción antiferromagnética entre los iones de Mn(II). El inverso de la susceptibilidad molar $1/\chi_{\text{mol}}$ frente a la temperatura sigue la ley de Curie-Weiss ($1/\chi_{\text{mol}} = (T-\theta)/C$) siendo la constante de Curie $C = 4,705$ emu K·mol⁻¹ y la temperatura de Weiss $\theta = -6,3$ K.

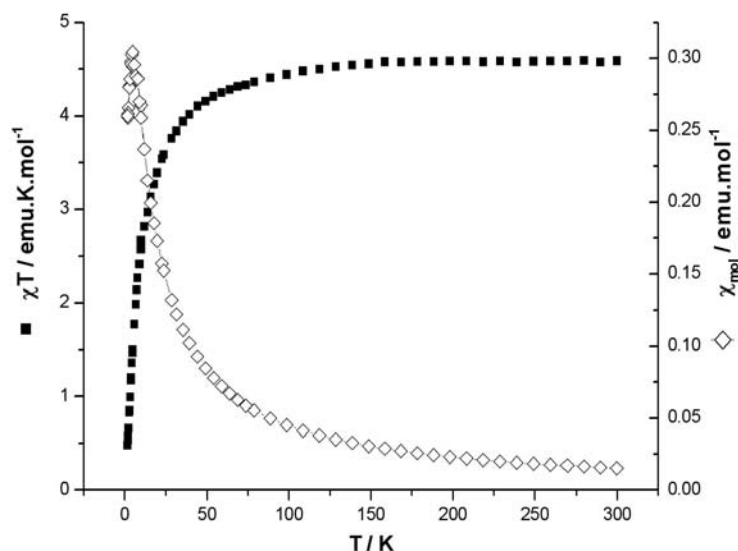
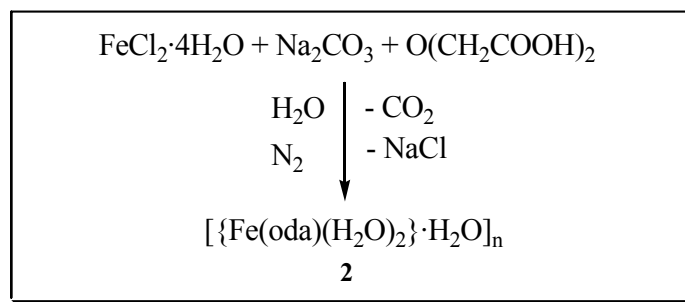


Figura 13. Gráfica de la susceptibilidad magnética molar χ_{mol} y el producto $\chi_{\text{mol}}T$ frente a la temperatura para el complejo $[\{\text{Mn}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})\} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ (**1**).

5.1.1.2. Acuocomplejos de hierro.

El tratamiento de una disolución acuosa desoxigenada de cloruro de hierro(II) tetrahidrato con una mezcla 1:1 de carbonato de sodio y ácido oxidiacético, bajo atmósfera de nitrógeno, conduce a la formación de un oxidiacetato de Fe(II), **2**, que se aísla en forma de cristales incoloros con un rendimiento elevado (Esquema 12). La presencia de los ligandos oda y agua se manifiestan con claridad en el espectro de IR, sugiriendo los datos analíticos la formulación aparente $\text{Fe}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_3$.



Esquema 12.

El compuesto **2** es moderadamente estable al aire en estado sólido, pero se descompone lentamente en disolución en contacto con el aire. De hecho, si la reacción que conduce a su síntesis se lleva a cabo al aire se obtiene una mezcla de productos, que

no se han podido identificar, formada presumiblemente por derivados de Fe(II) y Fe(III), debido a la oxidación en disolución de las especies de hierro(II).

La estructura cristalina de los compuestos de hierro(III) de formulación $[\text{Fe}(\text{oda})\text{X}(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) es conocida,³³ pero no había sido descrita en la bibliografía ninguna caracterización estructural de un oxidiacetato de hierro(II). Por este motivo se procedió a determinar la estructura del compuesto **2** mediante difracción de rayos X. Como se observa en la Figura 14(a), cada átomo de Fe(II) se encuentra hexacoordinado, ocupando un ligando oxidiacetato tres posiciones de coordinación en una configuración meridional, dos posiciones mutuamente *trans* se encuentran ocupadas por dos moléculas de agua y la restante se encuentra ocupada por un átomo de oxígeno de un grupo carboxilato perteneciente a otra unidad $\{\text{Fe}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2\}$, *trans* al átomo de oxígeno central del ligando oda coordinado. Por tanto, se trata de un polímero extendido en una dimensión cuya formulación correcta es $[\{\text{Fe}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$, tal y como se ponde manifiesto en la Figura 14(b). Se trata del primer oxidiacetato de Fe(II) caracterizado estructuralmente, aunque su estructura resulte ser isomorfa con la de los compuestos $[\{\text{M}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}$).^{49,79,80}

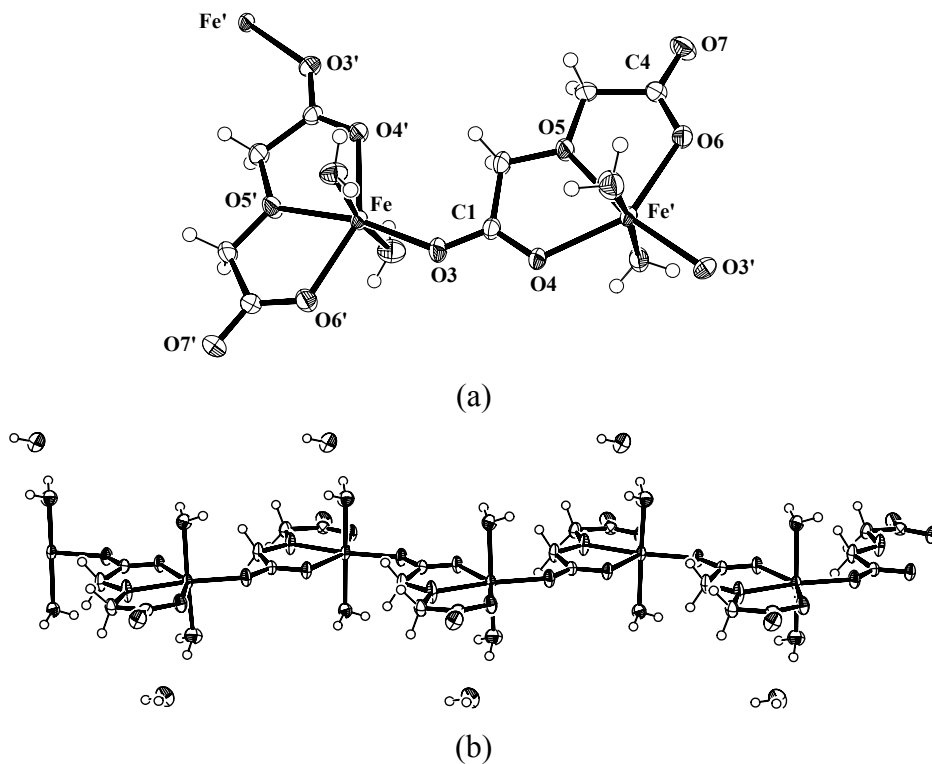


Figura 14. (a) Estructura de dos unidades $\{\text{Fe}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2\}$ de **2**, relacionadas por simetría cristalográfica. (b) Representación del polímero unidimensional $[\{\text{Fe}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ (**2**).

Tabla 3. Distancias (Å) más relevantes en el compuesto **2**.

Átomos	Distancias [Å]
Fe-O3	2,027(2)
Fe-O4'	2,137(1)
Fe-O5'	2,130(2)
Fe-O6'	2,138(1)
C1-O3	1,254(2)
C1-O4	1,255(2)
C4-O6	1,264(2)
C4-O7	1,241(2)

La existencia de datos estructurales para los complejos monómeros de Fe(III) de formulación $[\text{Fe}(\text{oda})\text{X}(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ ha permitido comparar las distancias Fe-O en todos estos derivados. En el caso de **2**, se observa que las tres distancias Fe-O del mismo ligando oda son prácticamente equivalentes y se encuentran comprendidas dentro del rango 2,130-2,138 Å (O4', O5' y O6' en la Tabla 3). En cambio, en los compuestos de hierro(III), la distancia Fe-O(éter) (2,098 Å) es más larga que las distancias Fe-O(carboxilato) (2,001 y 2,033 Å). En cualquier caso, en el complejo **2** las distancias de enlace Fe-O son más largas que sus análogas en los complejos de hierro(III), lo que se puede atribuir a la mayor carga parcial del Fe(III) en comparación con la del Fe(II), indicando que el enlace entre el metal y el ligando oda en este tipo de compuestos tiene un marcado carácter iónico (ver apartado 5.3.).

El grupo carboxilato que actúa como puente adopta una conformación *anti, anti* (modo de coordinación **IV**, Figura 8) y no se encuentran diferencias significativas en las distancias C1-O3 y C1-O4 de dicho grupo (Tabla 3), debido a la participación en el enlace al metal de ambos átomos de oxígeno. Por el contrario, el grupo carboxilato que no actúa como puente sí muestra una pequeña pero evidente asimetría entre las dos distancias C4-O7 y C4-O6.

El momento magnético en estado sólido a la temperatura ambiente del compuesto **2** es de 5,3 μ_B , típico de un ion hierro(II) de alto espín (cuatro electrones desapareados). No obstante, dada la naturaleza polimérica del mismo, se han realizado también medidas de la susceptibilidad magnética a temperatura variable y sus resultados se encuentran representados en las Figuras 15 y 16.

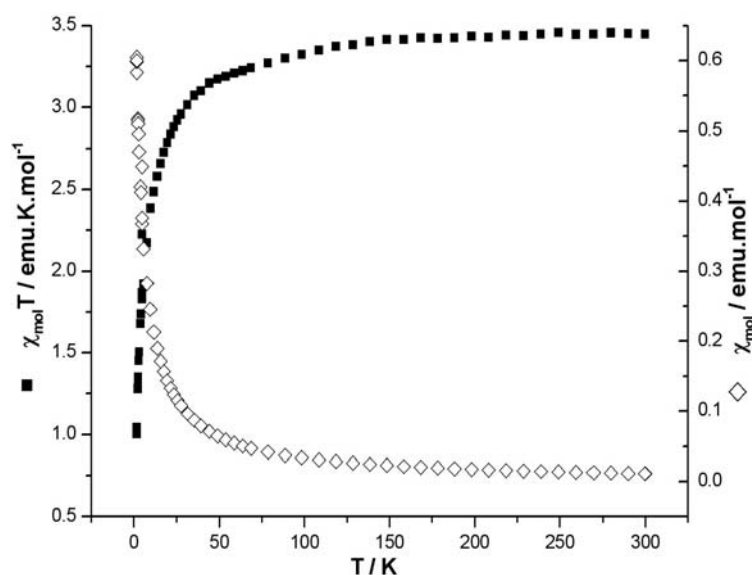


Figura 15. Gráfica de la susceptibilidad magnética molar y el producto $\chi_{\text{mol}}T$ frente a la temperatura para el complejo $[\{\text{Fe}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$.

La Figura 15 refleja un comportamiento paramagnético típico, con el valor del producto $\chi_{\text{mol}}T$ de $3,45 \text{ emu} \cdot \text{K mol}^{-1}$ a 300 K, indicando que no hay interacción entre los iones de Fe(II) de alto espín (el valor teórico es $3,00 \text{ emu} \cdot \text{K mol}^{-1}$ para cuatro electrones desapareados). Al bajar la temperatura el producto $\chi_{\text{mol}}T$ disminuye significativamente a partir de 40 K mientras χ_{mol} aumenta sin llegar a un máximo. La representación del inverso de la susceptibilidad $1/\chi_{\text{mol}}$ frente a la temperatura (Figura 16) sigue la ley de Curie-Weiss resultando una constante de Curie $C = 3,509 \text{ emu K mol}^{-1}$ y un valor para la temperatura de Weiss de $\theta = -4,7 \text{ K}$.

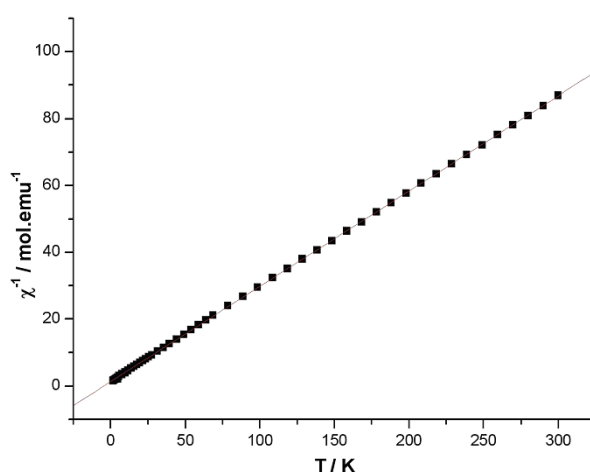
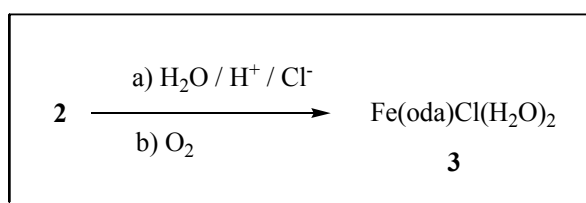


Figura 16. Gráfica de Curie-Weiss del compuesto **2**.

Como hemos indicado anteriormente, el compuesto $[\{\text{Fe}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ (**2**) no es estable al aire en disolución. En la práctica, cuando las disoluciones acuosas de **2**,

prácticamente incoloras, se exponen al aire, adquieren una tonalidad amarilla indicando que al menos en parte el complejo de Fe(II) se oxida a Fe(III). Este hecho nos condujo a intentar preparar el compuesto $\text{Fe(oda)Cl(H}_2\text{O)}_2$,³³ obtenido en la bibliografía por reacción directa entre el FeCl_3 y el ácido libre (H_2oda), a partir del compuesto **2**. Así, cuando se añade bajo nitrógeno una disolución acuosa de HCl 0,1 M sobre una mezcla del compuesto $[\{\text{Fe(oda)(H}_2\text{O)}\} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ (**2**) y NaCl en agua previamente desoxigenada y, tras agitar unos minutos, se deja al aire, se consigue, a lo largo de varios días, la obtención de cristales amarillo-verdosos. El espectro de IR de los mismos coincide con el del derivado conocido $\text{Fe(oda)Cl(H}_2\text{O)}_2$ (**3**) (Esquema 13).

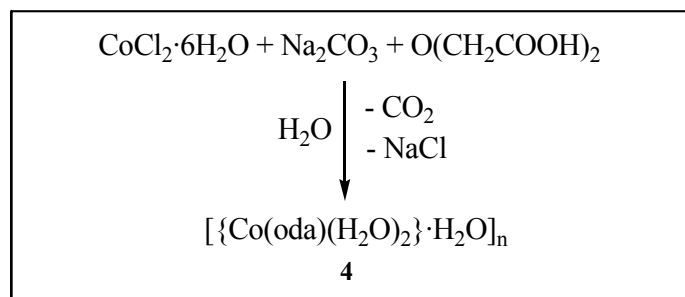


Esquema 13.

5.1.1.3. Acuocomplejos de cobalto y níquel.

Como se ha indicado en el capítulo de introducción, con anterioridad a los resultados presentados en esta memoria se conocía la estructura cristalina de un compuesto de cobalto con el ligando oxidiacetato, $[\{\text{Co(oda)(H}_2\text{O)}_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$,^{49,79} que resulta ser isomorfa con la del compuesto de hierro **2**. Como la síntesis publicada es diferente de la que se ha usado en nuestras investigaciones, se ha optado por preparar de nuevo el compuesto de cobalto siguiendo nuestro método de síntesis con objeto de comprobar su generalidad. Así, el tratamiento de una disolución acuosa de dicloruro de cobalto hexahidrato con una mezcla 1:1 de carbonato de sodio y ácido oxidiacético origina el compuesto **4** (Esquema 14), que coincide con el descrito en la bibliografía.^{49,79} Durante las distintas preparaciones del complejo **4**, se obtuvo también en algunas ocasiones pequeñas cantidades de un segundo compuesto de cobalto-oda con un espectro de IR diferente al de **4**. Los datos analíticos del mismo estaban de acuerdo con una formulación aparente $\text{Co(oda)(H}_2\text{O)}_2$. Mientras se estaba estudiando este derivado, apareció publicada una nueva estructura de un compuesto de cobalto cuyo espectro de IR coincidía con este último. Se trata de $[\{\text{Co(oda)(H}_2\text{O)}\} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$,^{27,79b} que

resulta ser isomorfo con el compuesto de manganeso discutido anteriormente $[\{\text{Mn}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})\}\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ (**1**). En ambas especies de cobalto la disposición del ligando oda es meridional y su conformación es, por tanto, plana.

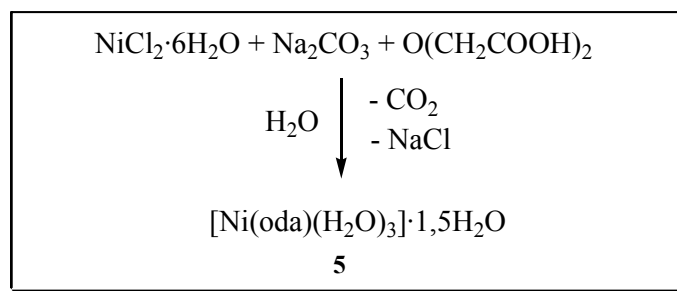


Esquema 14.

El estudio del comportamiento magnético a temperatura variable del compuesto **4** ha sido ya descrito en la bibliografía,¹¹⁰ por lo que tan sólo se ha determinado el momento magnético de este derivado en estado sólido a la temperatura ambiente. El valor obtenido de $5,0 \mu_B$ es compatible con el rango típico de valores observados, $4,77$ - $5,40 \mu_B$, para los complejos octaédricos de Co de alto espín con configuración d^7 .¹¹¹

En el caso del compuesto **4**, así como en un gran número de los derivados presentados en esta memoria, la formulación $[\{\text{Co}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2\}\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ nos informa de la estequiometría del compuesto en estado sólido, pero no conocemos detalles de la formulación del mismo en disolución. La imposibilidad de emplear la técnica de RMN debido al paramagnetismo de **4**, y de la mayoría de los derivados que se presentan en esta memoria, nos priva de la herramienta ideal para estudiar el comportamiento en disolución. La alternativa ha sido estudiar el comportamiento de **4** en disolución acuosa por medio del UV-VIS. Sobre la base del espectro obtenido y la similitud del mismo con el clásico espectro del ion cobalto(II) en disolución acuosa, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, proponemos que la especie más probable en disolución es $\text{Co}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_3$.

Siguiendo el mismo procedimiento descrito para el cobalto, se procedió a preparar el correspondiente complejo de níquel $[\text{Ni}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (**5**) (Esquema 15). Dicho compuesto se obtiene en forma de cristales de color verde, estables al aire, tanto en estado sólido como en disolución.



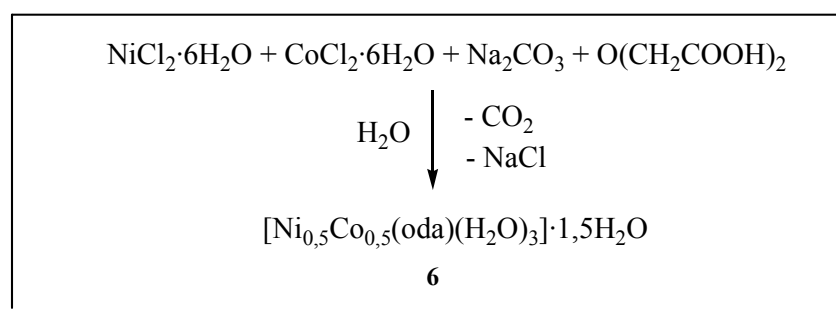
Esquema 15.

Durante el desarrollo de nuestros estudios ha aparecido publicada la síntesis, la estructura y algunas de las propiedades del compuesto **5**.⁵⁷ El espectro de IR descrito coincide con el obtenido en nuestro laboratorio, siendo la ruta preparativa ligeramente diferente de la que se detalla en la parte experimental de esta memoria. En este trabajo publicado no aparecen datos relativos al momento magnético o al espectro UV-VIS de **5**. El valor del momento magnético a la temperatura ambiente es de $3,4 \mu_B$ lo que está de acuerdo con la existencia de dos electrones desapareados, situación característica de compuestos octaédricos de alto espín de Ni(II). Por otro lado el espectro de UV-VIS muestra bandas muy similares a las representativas del ion Ni(II) en disolución acuosa, lo que sugiere que la especie presente en disolución sea probablemente análoga a la propuesta para el cobalto, es decir Ni(oda)(H₂O)₃.

Una vez conocida, a través de la bibliografía, la estructura del complejo **5** nos resultó llamativo el hecho de que el ligando oda adoptara en este caso una disposición facial en el entorno de geometría octaédrica y, por tanto, su conformación es doblada. A pesar de la similitud de los iones Co(II) y Ni(II), la conformación del oxidiacetato en ambos compuestos es distinta. Con objeto de conocer en profundidad cuáles pueden ser los factores que favorecen un tipo de coordinación u otra se estudió teóricamente el compuesto Ni(oda)(H₂O)₃ utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT).¹¹² Esta investigación se ha realizado de forma independiente a esta Tesis Doctoral, pero comentaremos brevemente los resultados obtenidos por su relación con nuestro trabajo. El dato más importante proviene de la comparación de las energías de los modelos Ni(*fac*-oda)(H₂O)₃ y Ni(*mer*-oda)(H₂O)₃. El segundo es tan sólo 2,0 kcal/mol más estable que el primero, que es el que realmente se observa en estado sólido. Este resultado pone de manifiesto que la presencia de las moléculas de agua de cristalización en el retículo cristalino (no consideradas en el cálculo) juega un papel importante en la estabilización del isómero *fac*, a través de la formación de enlaces por puentes de

hidrógeno. La formación de estos enlaces es capaz de compensar la pequeña diferencia energética entre ambos isómeros.

Por otro lado, teniendo en cuenta el hecho de que se conocían complejos mixtos conteniendo ambos metales con el ligando tetrahidrofurano-2,3,4,5-tetracarboxilato,¹¹³ se procedió a la preparación de un complejo que contuviera simultáneamente níquel, cobalto y el ligando oda. Así, se mezclaron disoluciones acuosas equimolares de cloruro de níquel hexahidrato y cloruro de cobalto hexahidrato con una mezcla 1:1 de carbonato de sodio y ácido oxidiacético. La evaporación lenta de la mezcla de reacción permite la obtención de un compuesto **6**, en forma de cristales de color gris y con un rendimiento muy alto (Esquema 16). Los datos analíticos están de acuerdo con la formulación $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_{4,5}$ (**6**).



Esquema 16.

El compuesto **6** es soluble en agua e insoluble en disolventes orgánicos de baja polaridad. Su espectro UV-VIS en disolución acuosa muestra las bandas correspondientes a los complejos **4** y **5**. Efectivamente, cuando se comparan los espectros de UV-VIS de los complejos **4**, **5** y **6** se observa que las bandas de este último derivado son la suma de las obtenidas para los compuestos **4** y **5**, lo que implica que en disolución se comporta como si fuera una mezcla equimolar de dichos complejos. Esto corrobora la formulación de **6** e indica que el compuesto es en estado sólido una cocrystalización de los derivados $\text{Ni}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_3$ y $\text{Co}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_3$, de forma análoga a lo que sucede con el ligando tetrahidrofurano-2,3,4,5-tetracarboxilato. Igualmente, este hecho se confirma con la medida del momento magnético de **6**, en estado sólido, cuyo valor de $4,3 \mu_{\text{B}}$ es intermedio entre los intervalos característicos de compuestos octaédricos de alto espín de Ni(II) ($3,1-3,4 \mu_{\text{B}}$) y Co(II) ($4,9-5,3 \mu_{\text{B}}$).^{114,115}

Uno de los objetivos de la síntesis de **6** era conocer la disposición del ligando oda en el mismo. Desafortunadamente, los distintos intentos encaminados a la obtención

de cristales adecuados para la difracción de rayos X, han resultado infructuosos. No obstante, se ha podido deducir la conformación del ligando a través del espectro de IR. La comparación de éste con los espectros de IR de los compuestos **4** y **5** ha permitido evidenciar que el IR de **6** coincide con el del complejo **5**, proponiéndose por tanto una estructura en la que el ligando oda adopta una disposición facial, análoga a la del compuesto de níquel **5**, y diferente a la del compuesto **4**. Recientemente, se ha puesto de manifiesto la similitud isoestructural de tres compuestos de coordinación poliméricos con el ligando malato de Ni(II), Co(II) y mixto Ni(II)/Co(II),¹¹⁶ situación que no se da en nuestro caso donde la disposición del ligando oda es de tipo *fac* y sería similar a la encontrada en el compuesto $[\text{Co}(\text{oda})]_n$.²⁷ Con estos resultados, se reafirma una vez más la hipótesis de que la diferencia energética entre las configuraciones *mer* y *fac* del oda (o, alternativamente, conformaciones plana y doblada de dicho ligando) es pequeña y que se ve fácilmente influenciada por las fuerzas intermoleculares.

5.1.1.4. Discusión de los espectros de IR de los acuocomplejos que contienen el ligando oxidiacetato.

Los espectros de IR y Raman del ácido oxidiacético y de alguna de sus sales han sido investigados detalladamente, identificando y asignando las principales bandas de los mismos.¹¹⁷ Sobre la base de este trabajo y de otros anteriores, por ejemplo el dedicado al análisis de las bandas de IR y Raman de un oxidiacetato de calcio,¹⁷ la asignación de las principales absorciones en los compuestos que contiene el ligando oda no es difícil. En lo que se refiere a los acuocomplejos **1**, **2**, **4** y **5** dicho ligando se caracteriza por una banda muy fuerte y ancha en las cercanías de 1600 cm^{-1} , que corresponde a la vibración antisimétrica del grupo carboxilato, y una banda fuerte alrededor de 1430 cm^{-1} , que se asigna la vibración simétrica del mismo grupo. Estas absorciones se encuentran de forma general en el resto de los complejos con dicho ligando, que aparecen descritos en esta memoria.

La amplia gama de complejos sintetizados nos llevó a pensar en la posibilidad de usar el espectro de IR como herramienta para discriminar el tipo de coordinación del ligando oxidiacetato. En particular, este ligando cuando se coordina de forma tridentada a un solo metal puede adoptar, como ya se ha notado en el apartado de introducción, dos

disposiciones posibles: facial y meridional. Dado que la tensión asimétrica de la agrupación COC, en torno al átomo de oxígeno de naturaleza etérea, aparece en la región comprendida entre 1140 y 1082 cm^{-1} como una banda fuerte y aguda, se especuló con la posibilidad de que fuera viable realizar una propuesta de diferenciación entre las dos disposiciones sobre la base de la posición de dicha banda, que lógicamente se debe ver afectada por las distintas conformaciones que presentaría el ligando (plana o doblada).

Con objeto de comprobar nuestra hipótesis se analizaron los espectros de IR de los acuocomplejos sintetizados **1**, **2**, **4**, **5** y de algunos otros acuoderivados que habían aparecido en la bibliografía pero para los cuales no se habían reportado sus espectros de IR. Por ejemplo, en el caso de los compuestos $[\{\text{Mn}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})\}\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ (**1**), $[\{\text{Fe}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2\}\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ (**2**) y $[\{\text{Co}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2\}\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ ^{49,79} (**4**), en los que el ligando oda presenta una conformación plana de acuerdo con los datos estructurales, la tensión asimétrica COC aparece centrada respectivamente a 1130, 1139 y 1138 cm^{-1} (Figura 17). En el caso del compuesto $[\{\text{Co}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})\}\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ ^{27,79b} esta banda aparece a 1127 cm^{-1} .

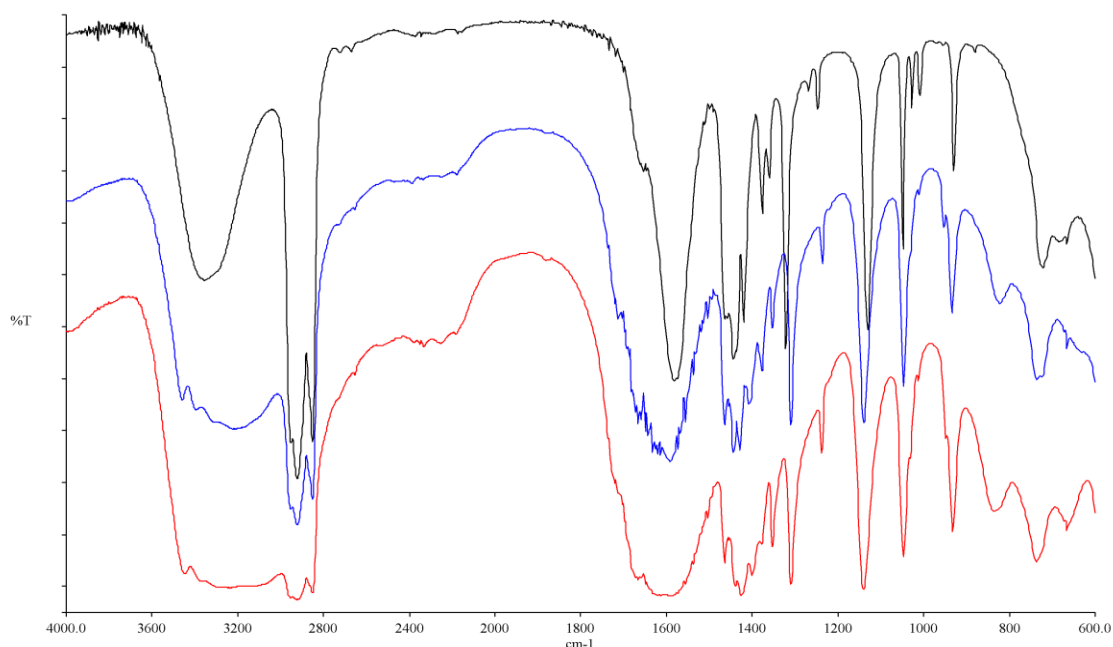


Figura 17. Comparación de los espectros de IR de los compuestos $[\{\text{Mn}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})\}\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ (**1**) (-), $[\{\text{Fe}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2\}\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ (**2**) (-), y $[\{\text{Co}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2\}\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ (**4**) (-).

Por el contrario, en el caso de los complejos $[\text{Ni}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (**5**) y $[\{\text{Cu}(\text{oda})\}_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**7**),⁵⁵ en los que de acuerdo con los resultados estructurales la

conformación del ligando oda no es plana sino doblada, las absorciones aparecen a 1092 y 1082 para el compuesto de níquel, y 1112 cm^{-1} para el de cobre. Del mismo modo, como ya se ha comentado en el subapartado 5.1.1.3, el espectro de IR del compuesto mixto $[\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (**6**) muestra las mismas bandas que el **5**, 1092 y 1082 cm^{-1} . Estos datos sugieren que la posición de la banda de tensión asimétrica COC puede efectivamente servir para diferenciar entre la conformación plana y no plana del ligando oda coordinado. Concretamente y de acuerdo con lo anterior, la conformación plana del ligando coordinado (configuración *mer* en un complejo hexacoordinado) se caracteriza por una banda aguda y fuerte en la región 1150–1120 cm^{-1} , mientras que si dicha banda aparece en una zona cercana a los 1100 cm^{-1} el ligando oda se dispondría en una conformación doblada (configuración *fac* en un complejo hexacoordinado). Estas conclusiones se cumplen de forma general en todos los casos que aparecen en esta memoria en los que se ha determinado la estructura cristalina de un oxidiacetato complejo. Del mismo modo se ha comprobado que son igualmente válidas en los oxoderivados de vanadio-oda, preparados en nuestro grupo de investigación.^{58a}

En este punto conviene comentar que la validez de las conclusiones anteriores se ha visto confirmada a través de estudios teóricos, utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT), realizados de forma independiente a este trabajo. En particular, además del compuesto $\text{Ni}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_3$ anteriormente citado,⁵⁷ se ha investigado el derivado $\text{VO}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2$.^{58a} En sendos casos se han estudiado ambas conformaciones *fac* y *mer* del oxidiacetato, y se ha comprobado igualmente la correcta asignación de la banda a la tensión asimétrica COC del ligando oda coordinado.

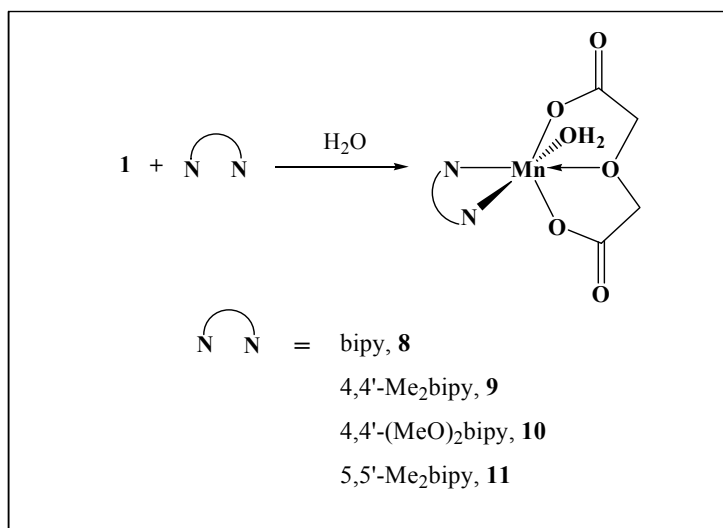
5.1.2. Reactividad frente a ligandos nitrogenados neutros.

En este apartado se recogen los resultados obtenidos en el estudio de la reactividad de los acuocomplejos que contienen oxidiacetato frente a ligandos nitrogenados neutros. Se centrará la atención en los derivados de manganeso, cobalto y níquel, describiendo por separado para cada uno de estos metales los distintos complejos obtenidos y su oportuna caracterización. De forma general, se presentarán en primer lugar los compuestos obtenidos con ligandos nitrogenados que pueden actuar como quelatantes bidentados (derivados del esqueleto de 2,2'-bipiridilo) y como bidentados puente (por ejemplo, 4,4'-bipiridilo). A continuación, se describirán aquellos preparados con ligandos tridentados (fundamentalmente terpy) o potencialmente polidentados.

En el caso del hierro todos los intentos de hacer reaccionar el complejo $[\{\text{Fe}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ (**2**) con diversos ligandos nitrogenados neutros, bajo atmósfera de nitrógeno, no han permitido el aislamiento de ningún compuesto puro, a pesar de que en todos los casos al añadir el ligando sobre la disolución acuosa de Fe-oda la mezcla resultante tomaba rápidamente un color rojo intenso indicativo de que se produce reacción en alguna extensión.

5.1.2.1. Compuestos de manganeso.

La reacción del compuesto $[\{\text{Mn}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})\} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ (**1**) en disolución acuosa con ligandos bidentados nitrogenados como el ligando bipy y otros ligandos bipiridilo sustituidos, 4,4'-Me₂bipy, 4,4'-(MeO)₂bipy y 5,5'-Me₂bipy, transcurre suavemente produciéndose la incorporación del ligando quelatante y la formación con altos rendimientos de los nuevos complejos **8-11** (Esquema 17). Estos nuevos derivados se obtienen como sólidos cristalinos de color amarillo, estables al aire, que incorporan una o dos moléculas de agua de cristalización. Las siguientes formulaciones: $[\text{Mn}(\text{oda})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**8**), $[\text{Mn}(\text{oda})(4,4'\text{-Me}_2\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**9**), $[\text{Mn}(\text{oda})(4,4'\text{-(MeO)}_2\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**10**) y $[\text{Mn}(\text{oda})(5,5'\text{-Me}_2\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**11**) están de acuerdo con los resultados obtenidos en los correspondientes análisis elementales.



Esquema 17.

Los espectros de IR de estos compuestos muestran las bandas propias del grupo oxidiacetato, de moléculas de agua y de los respectivos ligandos nitrogenados. En particular, el ligando oda se identifica por las características bandas de los grupos carboxilato y por la tensión asimétrica COC. Esta última aparece centrada alrededor de 1130 cm^{-1} , lo que estaría de acuerdo con una conformación plana del ligando oda. Con objeto de confirmar esta asignación, se decidió estudiar el compuesto **8** mediante difracción de rayos X, como ejemplo representativo de estos derivados. Su estructura aparece representada en la Figura 18. Este compuesto, junto con **1** y con los derivados **12** y **13** de manganeso que se comentarán más adelante, constituyen los primeros ejemplos de oxidiacetatos de este metal caracterizados estructuralmente mediante difracción de rayos X. Posteriormente, han aparecido en la bibliografía algunos otros ejemplos.^{50,88}

Como se observa en la Figura 18, el ion Mn(II) se encuentra hexacoordinado en un entorno de geometría octaédrica distorsionada. El ligando oda ocupa tres posiciones de coordinación adoptando una disposición plana, mientras que las posiciones restantes se hallan ocupadas por el ligando bipyridilo y una molécula de agua. Previamente a nuestro trabajo, se conocía en la bibliografía el compuesto $[\text{Zn}(\text{oda})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]^{31}$ y en esta memoria se describirán en los siguientes apartados los derivados análogos de cobalto y níquel. Todos ellos, de formulación básica general $[\text{M}(\text{oda})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]$ ($\text{M} = \text{Ni, Co y Zn}$), se diferencian del complejo de manganeso en el número de moléculas de agua de cristalización (dos en el caso del compuesto **8** frente a 2,5 en el resto). La

distancia Mn-O3 es ligeramente más larga que las distancias Mn-O1 y Mn-O2, al igual que ocurría en el acuocomplejo **1**.

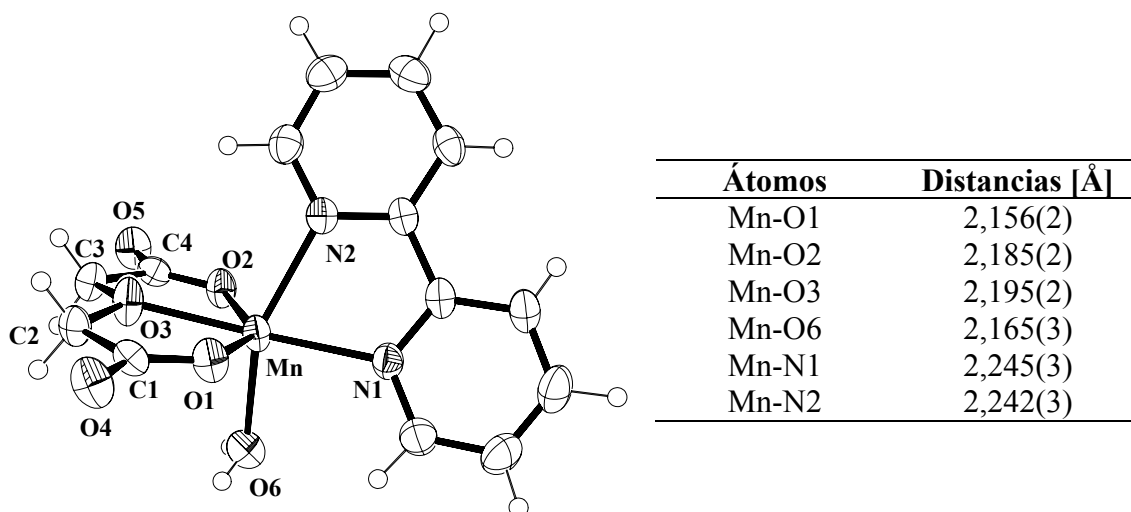
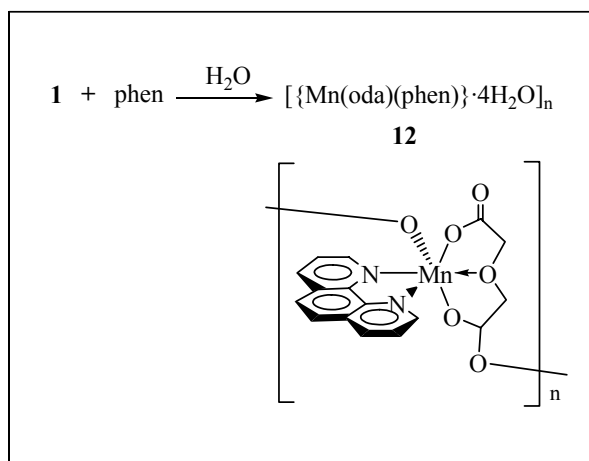


Figura 18. Estructura molecular del complejo $[Mn(oda)(bipy)(H_2O)] \cdot 2H_2O$ (no se incluyen las moléculas de agua de cristalización) y distancias (Å) más relevantes.

Tomando como base la estructura cristalina del complejo $[Mn(oda)(bipy)(H_2O)] \cdot 2H_2O$ (**8**), se proponen para los compuestos **9-11** estructuras análogas al poseer dichos complejos la misma conformación plana del ligando oda, de acuerdo con el espectro de IR, y ligandos nitrogenados que son derivados substituidos del bipyridilo.

Por otro lado, cuando se lleva a cabo la reacción del compuesto $[\{Mn(oda)(H_2O)\} \cdot H_2O]_n$ (**1**) con *o*-fenantrolina (phen) se obtiene el complejo **12** (Esquema 18), con elevado rendimiento, en forma de un sólido cristalino de color amarillo. De manera análoga a como sucedía en los derivados **8-11**, el espectro de IR de **12** muestra la existencia de los ligandos oda, agua y el correspondiente ligando quelatante phen. El análisis elemental está de acuerdo con una formulación aparente $Mn(oda)(phen)(H_2O)_4$, por lo que se pensó, en principio, en una estructura para **12** similar a la del derivado de bipy **8**, pero con una molécula más de agua de cristalización.



Esquema 18.

Sin embargo, a pesar de que las propiedades coordinantes de la fenantrolina son similares a la del ligando bipy, la caracterización de **12** mediante difracción de rayos X ha permitido comprobar que este compuesto presenta naturaleza polimérica y su correcta formulación es $[\{Mn(oda)(phen)\} \cdot 4H_2O]_n$. En la Figura 19 aparece representada la coordinación local del centro metálico y las principales distancias de enlace en torno al átomo central.

Átomos	Distancias [Å]
Mn-O1	2,180(2)
Mn-O2	2,168(2)
Mn-O3	2,188(2)
Mn-O4'	2,117(2)
Mn-N1	2,218(2)
Mn-N2	2,267(2)

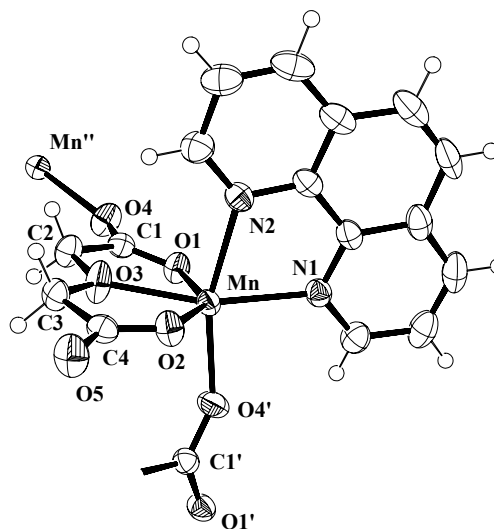


Figura 19. Coordinación local del átomo de manganeso en el complejo $[\{Mn(oda)(phen)\} \cdot 4H_2O]_n$ y principales distancias de enlace.

Cada átomo de manganeso se coordina a un ligando oda tridentado en disposición plana y a un ligando fenantrolina. La posición de coordinación restante, *trans* a uno de los átomos de nitrógeno, N2, está ocupada por un átomo de oxígeno, O4', de un grupo carboxilato del ligando oda de otra unidad $\{Mn(oda)(phen)\}$. El grupo

carboxilato que actúa como puente presenta una conformación *anti*, *anti* (modo de coordinación **IV**, Figura 8). Como sucedía en el derivado de bipy **8**, la distancia entre el Mn y el átomo de oxígeno de tipo éter (O3) del ligando oda es ligeramente más larga que las distancias Mn-O2 y Mn-O1. Se observa también que todas las distancias Mn-O que existen dentro del fragmento {Mn(oda)(phen)} son, a su vez, largas en comparación con la distancia Mn-O4', que se corresponde con la unión de dos unidades en el polímero. Esta característica ya se daba en el acuoderivado de manganeso **1**.

La naturaleza polimérica de **12** se manifiesta en la Figura 20 donde en el apartado (a) se observa la disposición por repetición del monómero {Mn(oda)(phen)}, sin incluir las moléculas de agua de cristalización, mientras que en (b) se destaca la disposición particular de las moléculas de agua de cristalización en el empaquetamiento del cristal.

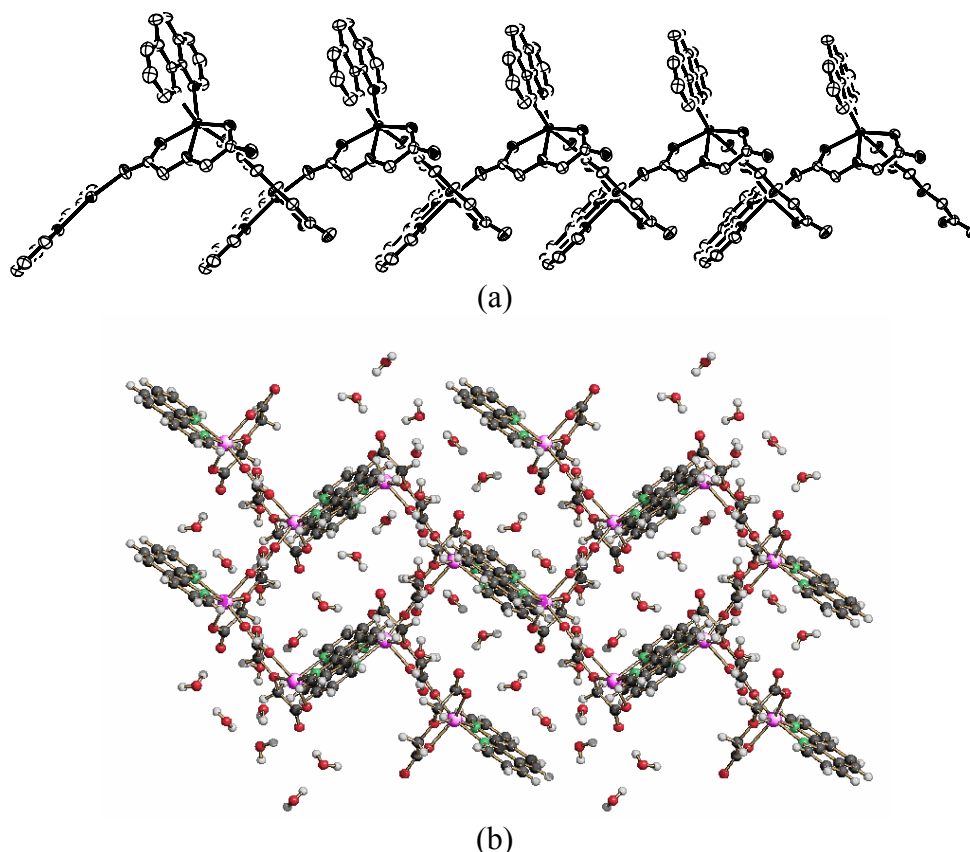


Figura 20. (a) Estructura polimérica del complejo **12**. (b) Disposición de las moléculas de agua de cristalización en el retículo cristalino de $[Mn(oda)(phen)] \cdot 4H_2O$.

Como hemos comentado anteriormente la naturaleza del compuesto $[Mn(oda)(phen)] \cdot 4H_2O$ (**12**) contrasta con la estructura monómera del derivado análogo de bipy **8**. Del mismo modo, conviene resaltar que dicha estructura polimérica

es particular de **12**, puesto que el derivado conocido de zinc de la misma formulación $[\text{Zn}(\text{oda})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]^{31}$ y el compuesto de níquel $[\text{Ni}(\text{oda})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]$, preparado en esta Tesis y reportado en la bibliografía durante la realización de la misma,⁵⁷ son especies monómeras.

El complejo $[\{\text{Mn}(\text{oda})(\text{phen})\}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ (**12**) muestra, a la temperatura ambiente, un momento magnético efectivo muy similar al del compuesto **8**, cuyo valor se encuentra dentro del intervalo 5,7-5,9 μ_B , de acuerdo con la existencia de cinco electrones desapareados. Debido a su carácter polimérico se ha estudiado la variación de la susceptibilidad magnética molar χ_{mol} con la temperatura (Figura 21).

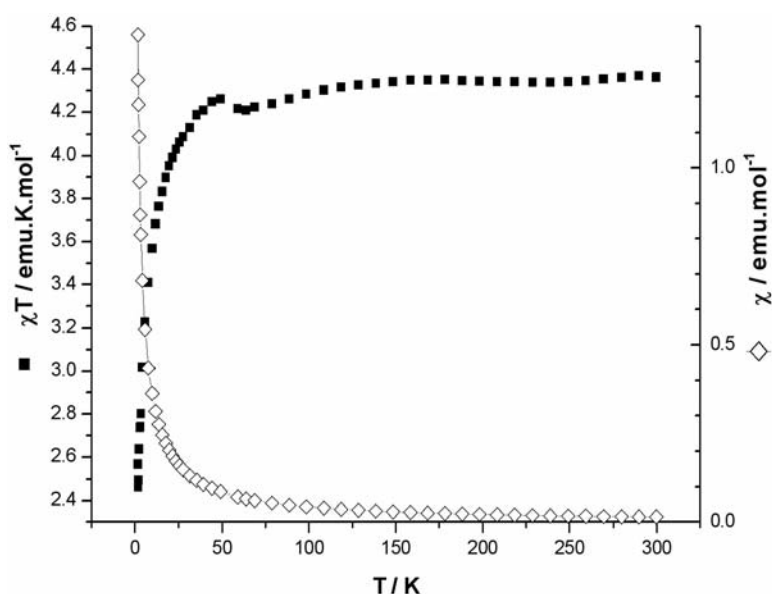
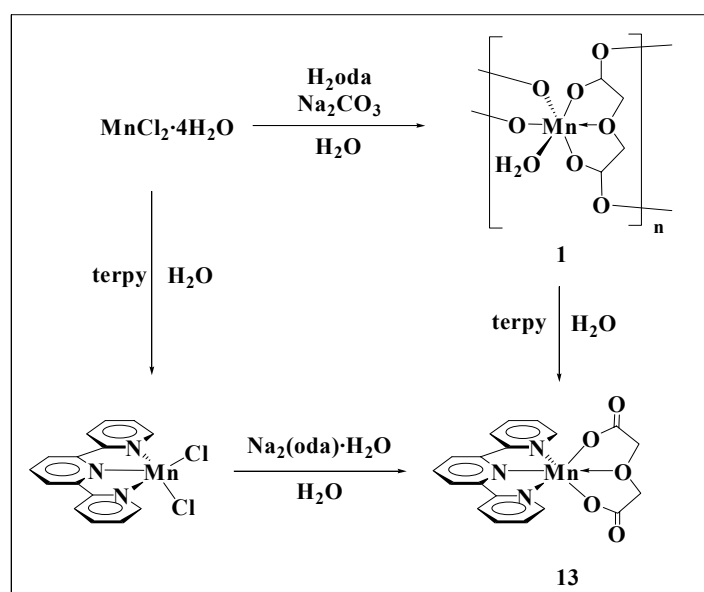


Figura 21. Gráfica de la susceptibilidad magnética molar χ_{mol} y el producto $\chi_{\text{mol}}T$ frente a la temperatura para el complejo $[\{\text{Mn}(\text{oda})(\text{phen})\}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$.

Según se observa en la gráfica adjunta, el producto $\chi_{\text{mol}}T$ toma un valor de 4,36 $\text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 300 K, que corresponde a un comportamiento paramagnético típico por lo que no hay interacción magnética entre los iones de Mn(II). Por debajo de 50 K el producto $\chi_{\text{mol}}T$ empieza a disminuir, mientras que χ_{mol} aumenta sin llegar a un máximo, indicando que no hay interacción anti-ferromagnética entre los centros de Mn(II).

Una vez analizado el comportamiento de $[\{\text{Mn}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})\}\cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ (**1**) frente a substratos quelatantes bidentados se investigaron algunas reacciones con ligandos tridentados, en particular con la 2,2':6',2''-terpiridina (terpy). Si se lleva a cabo la reacción del compuesto **1** con terpy se obtiene el complejo **13**, que se aísla como

monocristales amarillos con buenos rendimientos (Esquema 19). Una ruta alternativa para la preparación de **13** consiste en la reacción directa del compuesto conocido $\text{MnCl}_2(\text{terpy})$ y un equivalente de oxidiacetato de sodio $\text{Na}_2(\text{oda})\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Esquema 19). El espectro de IR y el análisis elemental están de acuerdo con la formulación $[\text{Mn}(\text{oda})(\text{terpy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que se ha confirmado mediante un estudio de difracción de rayos X, cuyo resultado aparece representado en la Figura 22 junto con las principales distancias de enlace. El momento magnético efectivo de **13** a la temperatura de 24 °C se encuentra dentro del intervalo 5,7-5,9 μ_B , característico de compuestos hexacoordinados de Mn(II) de alto espín (cinco electrones desapareados).



Esquema 19.

El complejo es monómero y el átomo de Mn se encuentra hexacoordinado rodeado por tres átomos de nitrógeno del ligando terpy y tres átomos de oxígeno del ligando oda en disposición plana. Esta conformación del oxidiacetato está de acuerdo con la presencia de la banda, correspondiente a la tensión asimétrica COC, a 1124 cm^{-1} . Como ocurre en los otros derivados de Mn-oda ya comentados, la distancia entre el Mn y el oxígeno de la función éter (O3) es algo más larga que las distancias Mn-O2 y Mn-O1. Sin embargo, esta particularidad estructural no es general en los compuestos de oxidiacetato, ya que en los derivados de níquel y cobre de la misma formulación, $[\text{M}(\text{oda})(\text{terpy})]$ ($\text{M} = \text{Ni}$,⁵⁷ Cu ⁶⁰), la distancia $\text{M}-\text{O}_{\text{éter}}$ es más corta.

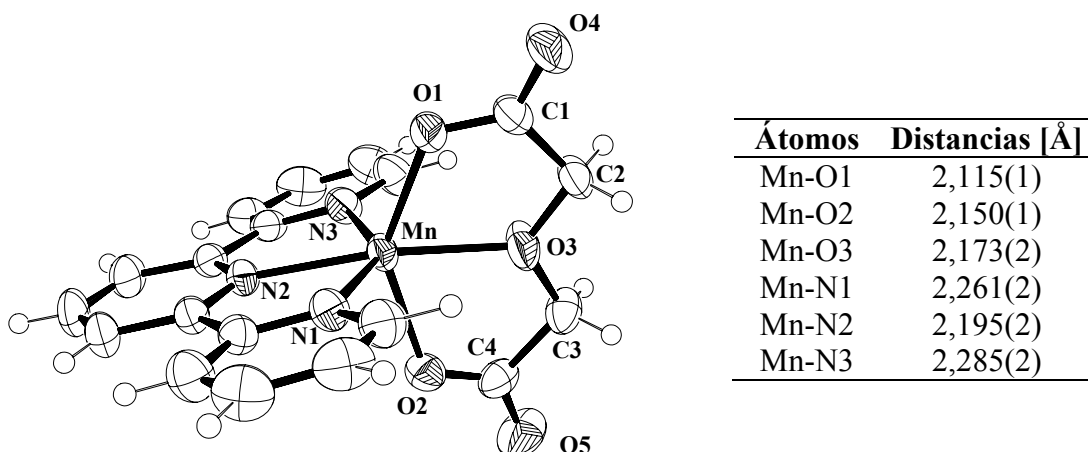


Figura 22. Estructura molecular del complejo $[\text{Mn}(\text{oda})(\text{terpy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**13**), sin la inclusión de las moléculas de agua de cristalización.

La conformación plana de ambos ligandos oda y terpy en el complejo **13** da lugar a una geometría que deriva del octaedro. Sin embargo, las distorsiones que existen con respecto a la geometría ideal son importantes. Los planos de dichos ligandos son prácticamente perpendiculares (aproximadamente 84°), pero el ligando terpy se encuentra doblado hacia uno de los átomos de oxígeno (O2). Prueba de ello es la diferencia importante entre los ángulos O2-Mn-N2 de $96,59(6)^\circ$ y O1-Mn-N2 de $120,34(5)^\circ$. Esta distorsión parece que no tiene su origen en motivos electrónicos sino que es debida a efectos de empaquetamiento del cristal. En la Figura 23 se aprecia que dos ligandos terpiridina de dos moléculas diferentes se disponen casi paralelos, aunque sólo se eclipsan dos de los tres anillos de seis miembros. Además, es posible encontrar

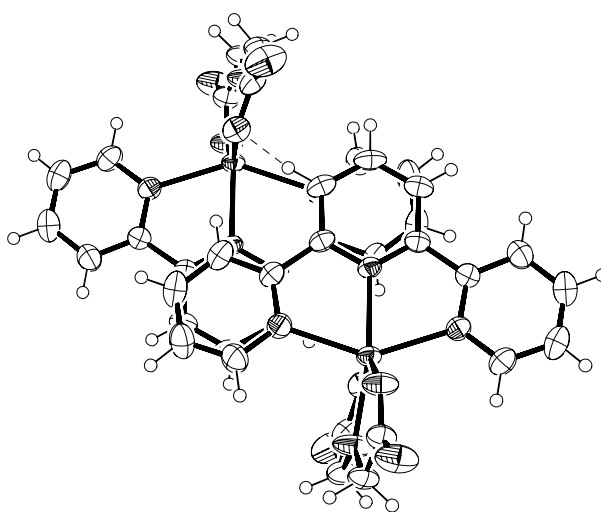


Figura 23. Empaquetamiento de dos moléculas de $[\text{Mn}(\text{oda})(\text{terpy})]$, relacionadas por simetría, indicando la posible interacción intermolecular.

una distancia corta de 2,46(1) Å entre un átomo de oxígeno del ligando oda y uno de los átomos de H de la terpy, interacción intermolecular que aparece señalada en la misma figura. Las dos razones anteriores pueden ser las responsables de la coordinación asimétrica de la molécula de terpy en este complejo.

Si la preparación del compuesto **13** se lleva a cabo en un solo paso haciendo reaccionar en primer lugar el compuesto $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ con una mezcla 1:1 de Na_2CO_3 y $\text{O}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ y, posteriormente, añadiendo el ligando terpy sin aislar el acuocomplejo de manganeso, se obtienen también pequeñas cantidades de monocristales de color amarillo que se identificaron como el complejo $\text{MnCl}_2(\text{terpy})$. La síntesis de este compuesto por reacción directa entre una disolución acuosa de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y terpy se encuentra descrita en la bibliografía,^{107,108,109} aunque su estructura cristalina era desconocida. Por este motivo se decidió caracterizar estructuralmente este derivado. Los resultados se muestran en la Figura 24 donde se observa que el ion manganeso(II) es pentacoordinado con geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada. Sólo se conoce otro ejemplo de geometría parecida en complejos de Mn-terpy y es el compuesto $[\text{Mn}(2,6\text{-dimetoxibenzoato-}O)_2(\text{terpy})]$.¹¹⁸ En la misma figura se recogen las principales distancias y ángulos de enlace. Las dos distancias Mn-Cl son prácticamente similares, mientras que las Mn-N son parecidas a las encontradas en el compuesto **13**.

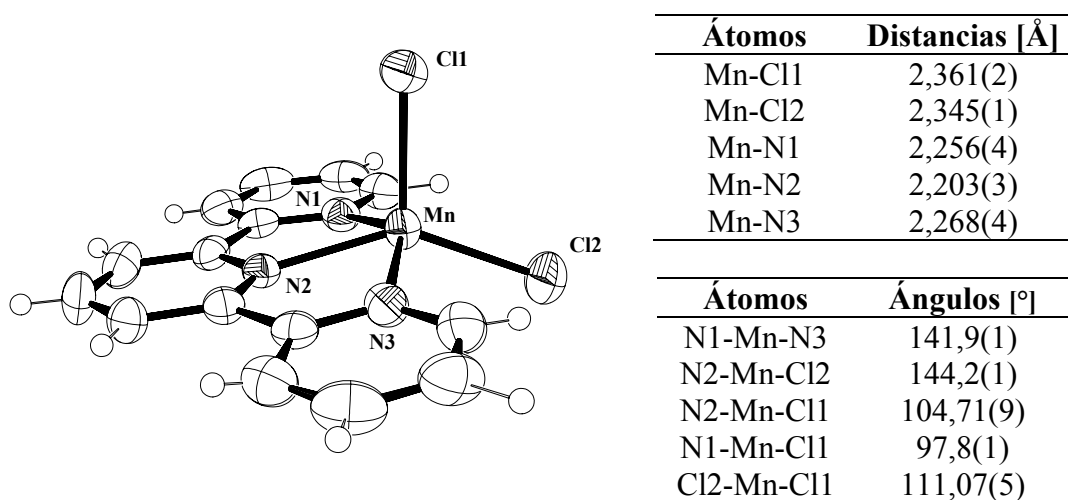


Figura 24. Estructura molecular del complejo $\text{MnCl}_2(\text{terpy})$ y distancias y ángulos de enlace seleccionados.

En este subapartado dedicado al manganeso, comentaremos por último los resultados obtenidos en el estudio de las reacciones llevadas a cabo entre el acuocomplejo $[\{\text{Mn}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})\}\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ (**1**) y dos ligandos potencialmente polidentados como la 4'-(4''-piridil)-2,2':6',2''-terpiridina (pyterpy) y la 2,4,6-tris(2-piridil)-1,3,5-triazina (tpt) (Figura 25).

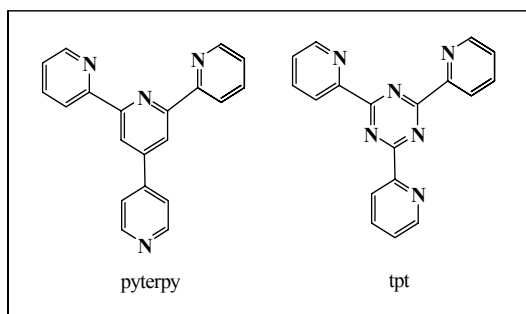


Figura 25.

La reacción del compuesto **1** con pyterpy conduce al aislamiento de **14**, que se obtiene como un sólido microcristalino de color amarillo. El compuesto **14** precipita directamente de la reacción y es insoluble en agua y otros disolventes polares. Ello no ha permitido el obtener cristales aptos para su estudio mediante difracción de rayos X. Sobre la base de los datos del análisis elemental se propone para el mismo la formulación $[\text{Mn}(\text{oda})(\text{pyterpy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, análoga a la del compuesto **13**. El hecho de que el espectro de IR de **14** muestre la banda correspondiente a la tensión asimétrica del grupo COC del ligando oxidiacetato centrada a 1123 cm^{-1} , sugiere que el ligando oda se dispone en una conformación plana. De esta forma podemos proponer para **14** una estructura como la representada en el Figura 26.

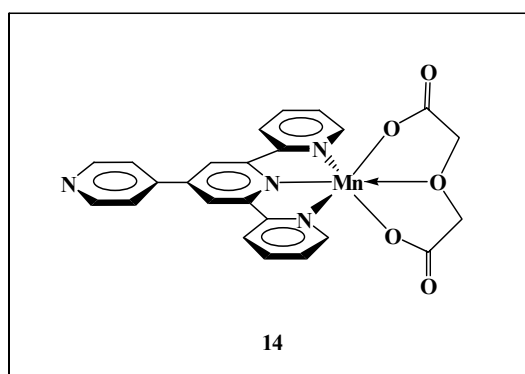


Figura 26.

La reacción del compuesto **1** con 2,4,6-tris(2-piridil)-1,3,5-triazina (tpt) permite obtener cristales de color amarillo del compuesto **15**. Estos cristales se rompieron al dejarlos secar al aire, probablemente debido a la pérdida de agua de cristalización. Este hecho ha impedido, hasta la fecha, la posibilidad de caracterizar estructuralmente este complejo. Los datos del correspondiente microanálisis del sólido resultante indican una formulación aparente $\text{Mn}(\text{oda})(\text{tpt})(\text{H}_2\text{O})_{3,5}$ (**15**). La inspección del espectro de IR en la zona donde surge normalmente la tensión asimétrica COC nos indica que la conformación del grupo oxidiacetato no es plana, ya que la banda aparece a 1098 cm^{-1} . Este resultado no nos permite asignar al compuesto **15** una estructura similar a la de los derivados obtenidos con terpy y pyterpy, a pesar que el ligando tpt podría dar lugar a compuestos en principio análogos a **13** ó **14**. Con los datos que disponemos de **15** no podemos ofrecer para este compuesto una propuesta estructural inequívoca. Sin embargo, los datos estructurales obtenidos para el tiodiacetato de manganeso con el ligando tpt permiten aventurar una estructura que podría ser similar al complejo mononuclear heptacoordinado **48** (ver apartado 5.2.2.1.) y que se representa en la Figura 27. Evidentemente, se necesitan datos experimentales adicionales para sustentar de forma definitiva esta asignación estructural.

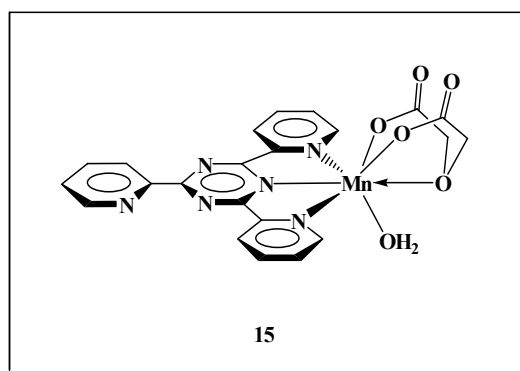
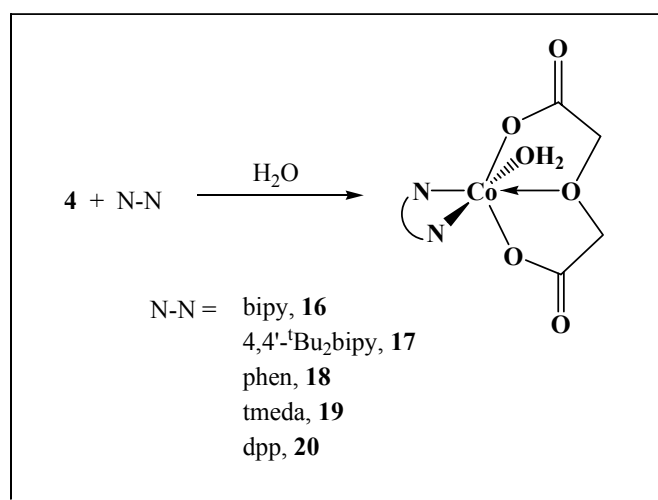


Figura 27.

5.1.2.2. Compuestos de cobalto.

Siguiendo el mismo orden en el que se ha descrito la reactividad en los derivados de manganeso en el apartado anterior, se comentarán en primer lugar las reacciones del complejo $[\{\text{Co}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ (**4**) frente a ligandos nitrogenados que pueden actuar como quelatantes bidentados. Se han usado como reactivos los siguientes

substratos: 2,2'-bipiridilo (bipy), 4,4'-^tBu₂bipy, phen y tmeda. Además incluiremos en este punto el compuesto obtenido con la 2,3-bis(2-piridil)pirazina (dpp), ya que se comporta únicamente como ligando bidentado. En todos estos casos se comprueba que resulta fácil la sustitución de dos moléculas de agua coordinada del acuocomplejo de partida **4** por el correspondiente ligando nitrogenado, generándose especies de fórmula general [Co(oda)(N-N)(H₂O)] (N-N = bipy **16**, 4,4'-^tBu₂bipy **17**, phen **18**, tmeda **19** y dpp **20**) (Esquema 20). Estos compuestos se aíslan como sólidos de color rosa, solubles en agua y estables al aire, que cristalizan con un número variable de moléculas de agua de cristalización.



Esquema 20.

Se han determinado los valores de los momentos magnéticos efectivos, a la temperatura del laboratorio, de los compuestos **16-19** y en todos los casos los valores obtenidos (rango 4,5-5,3 μ_B) se ajustan bien a los valores típicos observados para los complejos octaédricos de cobalto(II) de alto espín (4,77-5,40 μ_B).¹¹¹

En los espectros de IR se aprecian las bandas características de los grupos carboxilato del oxidiacetato. La existencia en los mismos de la banda correspondiente a la tensión asimétrica COC en la zona de 1140-1122 cm^{-1} , sugiere que la coordinación del ligando oda es plana tridentada. Este hecho se ha visto confirmado a través de la caracterización estructural de los compuestos **16** y **20** mediante la técnica de difracción de rayos X. Simultáneamente a los estudios llevados a cabo durante la Tesis, ha aparecido publicada por otros autores la estructura cristalina del compuesto **18**.⁶¹ En los tres casos la estructura de los complejos es similar, como discutiremos a continuación

para los derivados de bipy y dpp, por lo que para los compuestos restantes **17** y **19** se propone idéntica disposición estructural (Esquema 20).

Los resultados de la determinación cristalográfica del complejo [Co(oda)(bipy)(H₂O)]·2H₂O (**16**) aparecen representados en la Figura 28. En ella se observa que el ligando oda muestra una conformación aproximadamente plana (disposición meridional), como apuntaba el espectro de IR, ocupando tres posiciones de coordinación a través de tres átomos de oxígeno. La geometría en torno al ion central es octaédrica distorsionada estando ocupadas las restantes posiciones de coordinación por el ligando nitrogenado bipy y una molécula de agua. La disposición es totalmente análoga a la anteriormente expuesta del complejo **8** de manganeso de igual formulación.

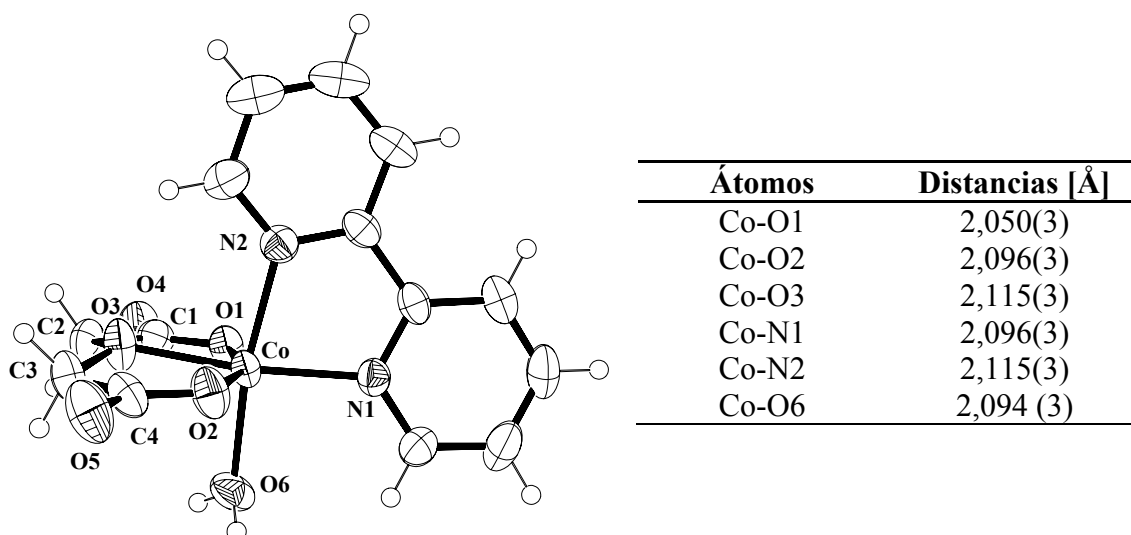


Figura 28. Estructura molecular del complejo [Co(oda)(bipy)(H₂O)]·2H₂O (**16**) y distancias seleccionadas. Las moléculas de agua de cristalización se han omitido.

La estructura del complejo [Co(oda)(dpp)(H₂O)]·2H₂O (**20**) aparece representada en la Figura 29, donde también se recogen algunas distancias de enlace seleccionadas. La estructura es muy parecida a la del complejo **16**, sustituyendo el ligando bipy por dpp. Del mismo modo que ocurría en los compuestos de Mn-oda, se observa en los compuestos **16** y **20** (e igualmente en la estructura de **18**) que la distancia entre el átomo de cobalto y el oxígeno de la función éter del oda es ligeramente más larga que las distancias Co-O de los dos grupos carboxilato.

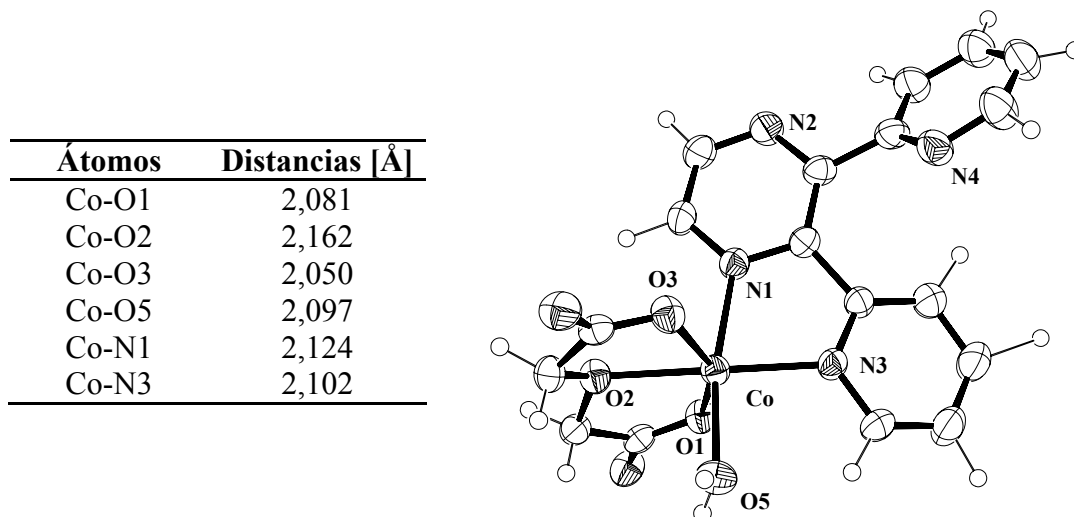
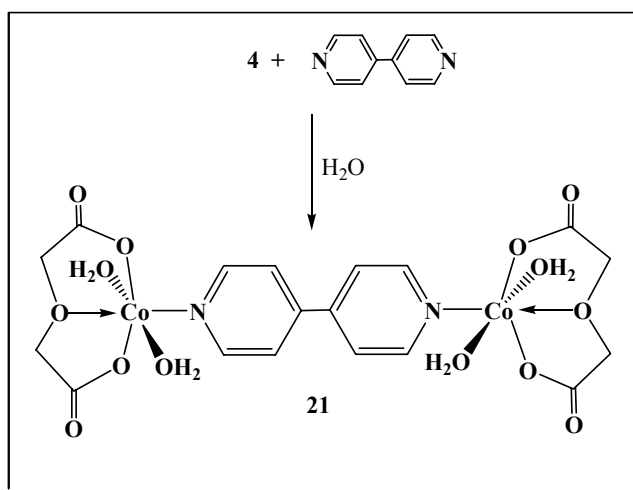


Figura 29. Estructura molecular del compuesto $\text{Co}(\text{oda})(\text{dpp})(\text{H}_2\text{O})$ y distancias en torno al átomo de cobalto.

Al actuar como quelatante bidentado, a la molécula de dpp le quedan dos átomos de nitrógeno sin coordinar. Se han hecho diversos intentos encaminados a conseguir la coordinación de estos átomos de N no coordinados, por ejemplo, realizando la misma reacción, pero con una razón 2:1 entre el complejo $[\{\text{Co}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ (**4**) y el ligando nitrogenado, pero en estos casos siempre se ha vuelto a obtener el complejo **20**.

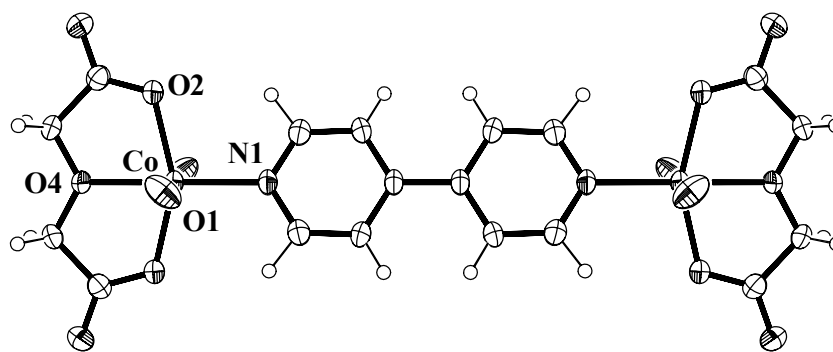
A continuación se discute la reactividad del derivado de partida $[\{\text{Co}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ (**4**) frente a ligandos nitrogenados que suelen actuar como puente entre dos átomos metálicos. Se han obtenido resultados cuando se han empleado los ligandos 4,4'-bipiridilo y *trans*-1,2-di(4-piridil)eteno (dpe). Concretamente, en la reacción del complejo **4** con 4,4'-bipiridilo se genera un compuesto cristalino de color rosa (Esquema 21), para el que los datos analíticos indican una fórmula aparente del tipo $\text{Co}_2(\text{oda})_2(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_6$ (**21**). La relación de dos átomos de cobalto por ligando nitrogenado sugiere que éste actúa como puente, lo que ha sido confirmado por un estudio de difracción de rayos X. Los resultados obtenidos, que se recogen en la Figura 30, nos indican que la formulación apropiada del compuesto **21** es $[\{\text{Co}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2\}_2(\mu\text{-}4,4'\text{-bipy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ donde el ligando 4,4'-bipiridilo actúa como puente conectando dos fragmentos de tipo $\{\text{Co}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2\}$. La configuración de cada una de estas unidades es análoga a la encontrada en **4**, en la que el ligando oda muestra una conformación plana (*mer*) ocupando tres posiciones de coordinación y las dos moléculas de agua se encuentran en posiciones mutuamente *trans*. El átomo de N del

ligando puente se sitúa en posición *trans* al átomo de oxígeno de la función éter del ligando oxidiacetato.



Esquema 21.

Diversos compuestos, descritos en la bibliografía, muestran estructuras análogas a **21**. Por ejemplo, el oxidiacetato de Zn(II) [$\{Zn(oda)(H_2O)_2\}_2(\mu-4,4'-bipy)\} \cdot 2H_2O$, que es isoestructural con **21**,⁶³ y el derivado de cobalto [$\{Co(dipic)(H_2O)_2\}_2(\mu-4,4'-bipy)\} \cdot 2H_2O$ conteniendo el ligando dipicolinato en lugar del oxidiacetato.¹¹⁹



Átomos	Distancias [Å]
Co-O1	2,086
Co-O2	2,063
Co-O4	2,068
Co-N1	2,082

Figura 30. Estructura de [$\{Co(oda)(H_2O)_2\}_2(\mu-4,4'-bipy)\}$ (los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua coordinadas se han omitido) y distancias seleccionadas.

Dada la naturaleza binuclear de **21** se consideró de interés el estudio de su comportamiento magnético a temperatura variable. En la Figura 31 se representa la variación de la susceptibilidad magnética molar χ_{mol} y del producto $\chi_{\text{mol}}T$ con la temperatura. Se observa un comportamiento paramagnético típico. A 300 K, el valor del producto $\chi_{\text{mol}}T$ es $5,15 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ indicando que no hay interacción entre los iones de Co(II) de alto espín. Por debajo de 50 K el producto $\chi_{\text{mol}}T$ empieza a disminuir significativamente mientras que χ_{mol} aumenta sin llegar a un máximo. La gráfica de $1/\chi_{\text{mol}}$ frente a la temperatura (no incluida) sigue la ley de Curie-Weiss.

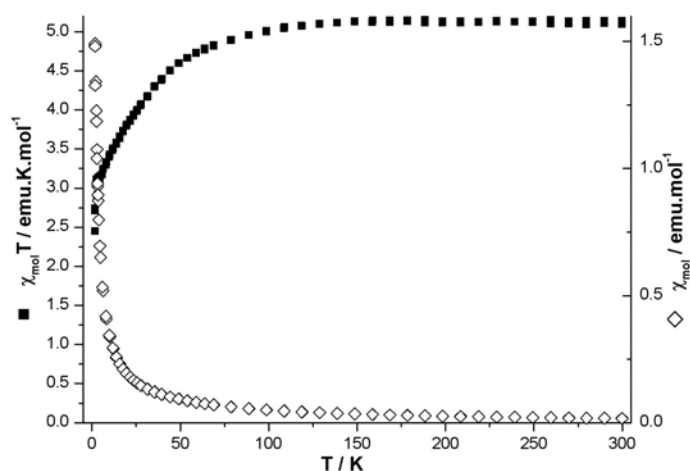
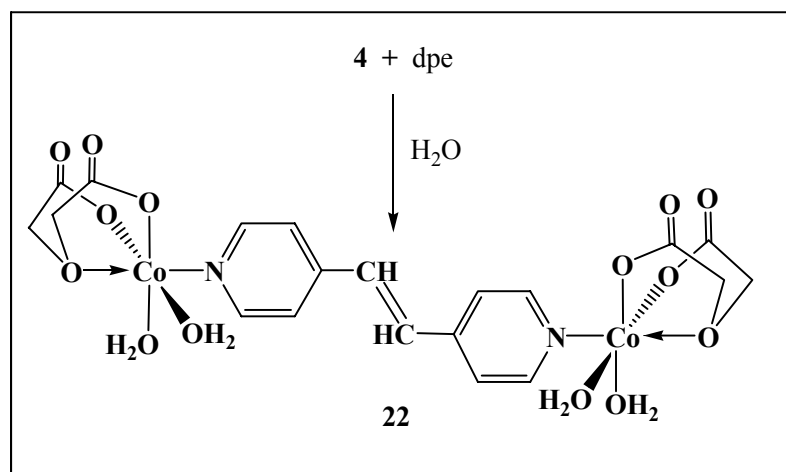


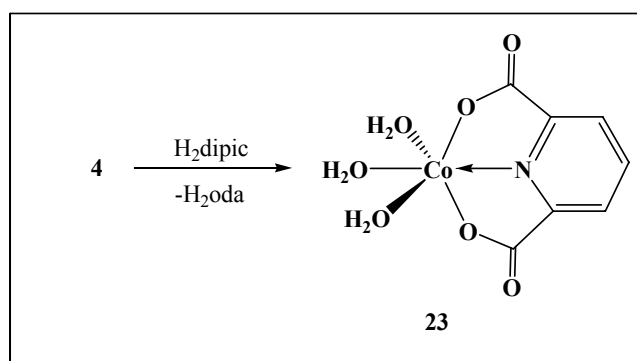
Figura 31. Gráfica de la susceptibilidad magnética molar χ_{mol} y el producto $\chi_{\text{mol}}T$ frente a la temperatura para el complejo $[\{\text{Co}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2\}_2(\mu\text{-}4,4'\text{-bipy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

En lo que concierne a la utilización del ligando *trans*-1,2-di(4-piridil)eteno (dpe), la reacción de **4** con dicho compuesto conduce a la formación de un sólido de color rosa salmón **22** (Esquema 22). Sobre la base de los resultados del microanálisis también en este caso se puede proponer que el dpe actúa como puente entre dos fragmentos $\{\text{Co}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2\}$, del mismo modo que el 4,4'-bipiridilo, generando una especie binuclear de fórmula $[\{\text{Co}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_2\}_2(\mu\text{-dpe})]\cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ (**22**). La tensión asimétrica del enlace COC aparece en el espectro de IR por debajo de 1100 cm^{-1} , lo que sugiere una disposición no plana del ligando oda. Por este motivo se propone para este complejo la estructura representada en el Esquema 22.



Esquema 22.

Además del estudio de la reactividad frente a ligandos nitrogenados, se han intentado preparar complejos que contuvieran al mismo tiempo el grupo oxidiacetato y un segundo ligando de tipo dicarboxilato coordinado de forma tridentada al metal. Con este objetivo se llevó a cabo la reacción del compuesto **4** con el ácido dipicolínico (H₂dipic), cuyo anión dipicolinato presenta una conformación siempre plana. Sin embargo, de la reacción es posible aislar únicamente el compuesto conocido [Co(dipic)(H₂O)₃]·0,5H₂O (**23**) (Esquema 23),¹¹⁹ sin que haya indicios de la formación del compuesto buscado, que contuviera ambos ligandos. El ácido dipicolínico desplaza al oxidiacetato de la esfera de coordinación del metal en forma de ácido oxidiacético, generando **23**. Esta reacción de desplazamiento parece estar influenciada por la mayor constante de estabilidad de los complejos conteniendo el ligando dipicolinato con respecto a aquellos derivados que contienen el ligando oda.¹²⁰

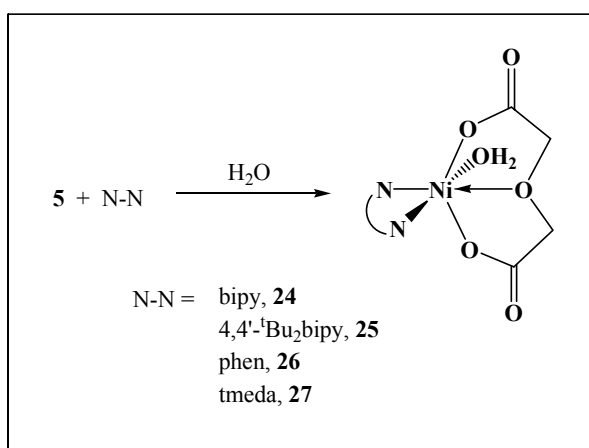


Esquema 23.

5.1.2.3. Compuestos de níquel.

De los resultados obtenidos en el estudio de la reactividad del acuocomplejo $[\text{Ni}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (**5**) frente a ligandos nitrogenados neutros se deduce que el comportamiento del derivado de níquel es muy parecido al de cobalto **4**. Este hecho está de acuerdo, entre otras cosas, con la propuesta de la existencia de la misma especie en disolución, $\text{M}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_3$, para ambos derivados. En general, los compuestos obtenidos que se describen en este subapartado presentan estructuras y propiedades similares a los de cobalto y en algunos casos tan sólo comentaremos ciertas características de los mismos por no hacer la discusión en exceso repetitiva.

En el caso de los ligandos de naturaleza bidentada se han preparado los complejos **24-27** mediante la reacción de sustitución de dos moléculas de agua coordinadas del complejo $[\text{Ni}(\text{oda})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (**5**) por el correspondiente ligando bidentado (Esquema 24). Se obtienen en todos los casos, complejos de fórmula general $[\text{Ni}(\text{oda})(\text{N-N})(\text{H}_2\text{O})]$ (N-N = bipy, **24**; 4,4'-^tBu₂bipy, **25**; phen, **26**; tmeda, **27**), que se aíslan como sólidos cristalinos de color azul que contienen un número variable de moléculas de agua de cristalización. La medida de los momentos magnéticos, a la temperatura ambiente, de estos compuestos varía entre 3,1 y 3,2 μ_{B} , valores que se ajustan bien a los esperados para complejos octaédricos mononucleares de Ni(II) (3,1-3,4 μ_{B}).^{114,115} Los espectros de IR señalan la presencia del grupo oxidiacetato y del correspondiente ligando nitrogenado. Con respecto al primero, la posición de la banda de tensión asimétrica COC (región de 1140 a 1120 cm^{-1}) sugiere una conformación plana del ligando oda.



Esquema 24.

El compuesto $[\text{Ni}(\text{oda})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (**24**) ha sido caracterizado mediante la técnica de difracción de rayos X, resultando ser isomorfo al derivado de cobalto **16**. Su estructura aparece representada en la Figura 32 junto con algunas distancias de enlace seleccionadas.

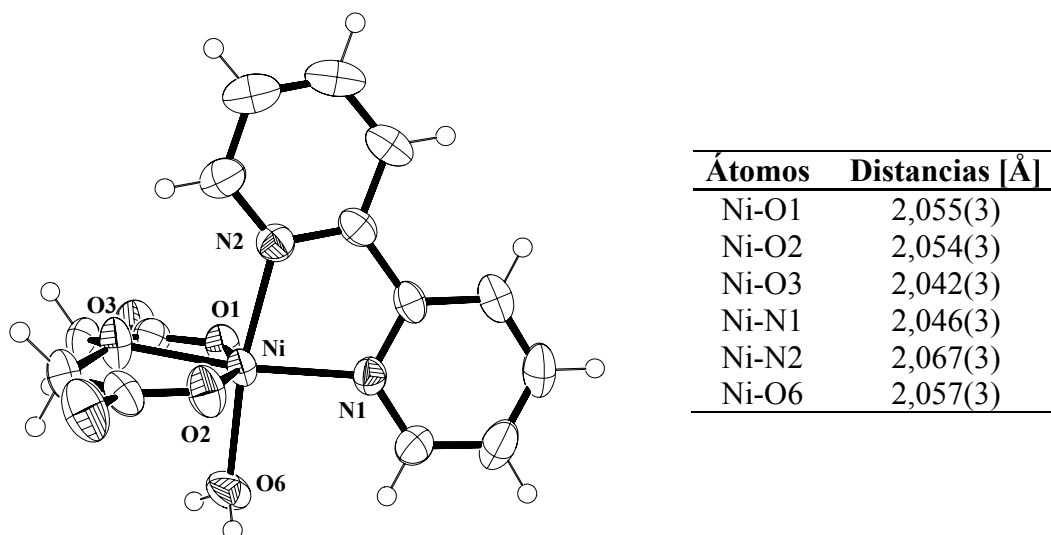


Figura 32. Estructura del complejo $\text{Ni}(\text{oda})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})$ y distancias en torno al átomo de níquel.

La existencia de tres compuestos de la misma formulación $\text{M}(\text{oda})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}$ y Ni) caracterizados estructuralmente en esta memoria y el conocimiento de la estructura del derivado análogo de zinc, a través de la bibliografía,³¹ nos ha permitido realizar una comparación de las mismas. Todos estos derivados son isoestructurales, siendo los compuestos de Co , Ni y Zn isomorfos.

Tabla 4. Comparación de las distancias (Å) alrededor del átomo central en los compuestos $[\text{M}(\text{oda})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]$.

M =	Mn (8)	Co (16)	Ni (26)	Zn
M-O1	2,156(2)	2,050(3)	2,055(3)	2,054(6)
M-O2	2,185(2)	2,096(3)	2,054(3)	2,084(5)
M-O3	2,195(2)	2,115(3)	2,042(2)	2,160(5)
M-N1	2,245(3)	2,096(3)	2,046(3)	2,102(5)
M-N2	2,242(3)	2,115(3)	2,067(3)	2,145(6)

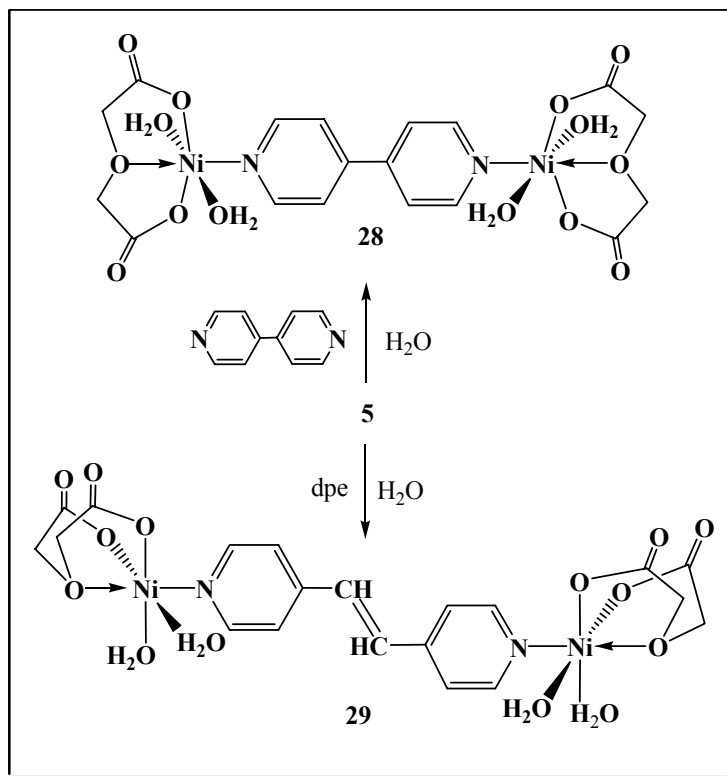
La Tabla 4 recoge una selección de las distancias de enlace M-O y M-N en la serie $\text{M}(\text{oda})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})$. De la comparación de dichas distancias podemos concluir que

las correspondientes al derivado de manganeso **8** son las más largas, estableciéndose de forma aproximada el orden $Mn > Zn \approx Co > Ni$ (con la excepción de la distancia M-O1, que en los complejos de Co, Ni y Zn es similar). Dicho orden se puede racionalizar fácilmente sobre la base de los radios iónicos de Shannon para los iones divalentes ($0,830 > 0,740 \approx 0,745 > 0,690 \text{ \AA}$, respectivamente).¹²¹

La síntesis y la caracterización estructural del compuesto de fenantrolina $[Ni(oda)(phen)(H_2O)] \cdot 2,5H_2O$ (**26**) aparecieron publicadas mientras nuestro trabajo estaba en curso.⁵⁷ Su estructura es análoga a la del derivado de bipy **24**. Para los compuestos $[Ni(oda)(4,4' -tBu_2bipy)(H_2O)] \cdot 3H_2O$ (**25**) y $[Ni(oda)(tmeda)(H_2O)] \cdot 2H_2O$ (**27**) se propone igualmente una estructura similar a la de **24** con los mismos argumentos usados en el caso de los complejos análogos de cobalto.

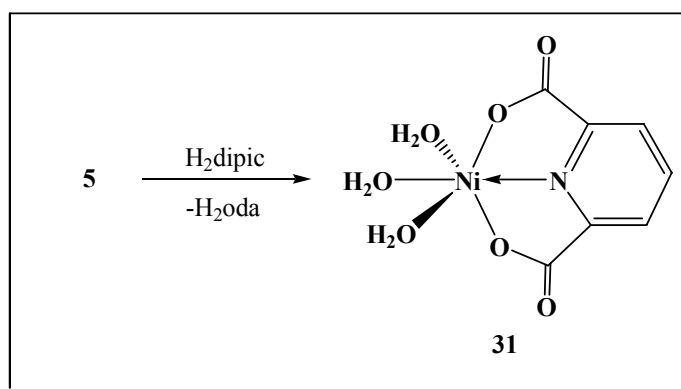
Los resultados del estudio de la reactividad del compuesto $[Ni(oda)(H_2O)_3] \cdot 1,5H_2O$ (**5**) frente a los ligandos 4,4'-bipiridilo (4,4'-bipy) y el *trans*-1,2-di(4-piridil)etano (dpe), que pueden actuar como puente, son análogos a los obtenidos con el sistema de cobalto. Los nuevos compuestos obtenidos $[\{ Ni(oda)(H_2O)_2 \}_2 (\mu\text{-}4,4'\text{-bipy})] \cdot 2H_2O$ (**28**) y $[\{ Ni(oda)(H_2O)_2 \}_2 (\mu\text{-dpe})] \cdot 5,5H_2O$ (**29**) presentan sus respectivos espectros de IR idénticos a los de sus homólogos de cobalto **21** y **22**, respectivamente, por lo que se propone para ellos la misma estructura (Esquema 25).

La reacción de $[Ni(oda)(H_2O)_3] \cdot 1,5H_2O$ (**5**) con el ligando tridentado terpy produce el complejo $[Ni(oda)(terpy)] \cdot 2H_2O$ (**30**), cuya estructura se determinó mediante difracción de rayos X. Esta estructura, junto con la síntesis y caracterización de **30**, apareció publicada mientras nuestro trabajo estaba en curso.⁵⁷ Los datos estructurales y las propiedades del complejo son iguales a los publicados por lo que no se comentarán. Tan sólo indicar que el valor del momento magnético, a la temperatura del laboratorio, de **30**, de $3,2 \mu_B$, se ajusta bien a lo esperado para un complejo octaédrico de Ni(II).



Esquema 25.

Para finalizar, indicar que la reacción del compuesto **5** con el ácido H_2dipic genera el complejo conocido $[\text{Ni}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (**31**),^{114,115} en la que el ligando oda ha sido desplazado por el ácido dipicolínico, de manera análoga a la reacción ya comentada para el derivado de cobalto (Esquema 26).



Esquema 26.

5.2. Compuestos con el ligando tiodiacetato.

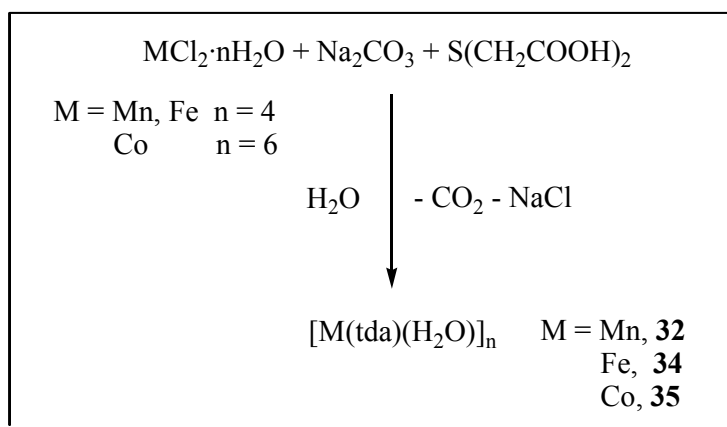
La labor experimental correspondiente a la presente Tesis se inició con el estudio de los compuestos de oxidiacetato, pero a los pocos meses de su inicio se consideró de interés el extender nuestros estudios al grupo tiodiacetato (tda). Evidentemente, el objetivo era realizar un estudio comparativo del conjunto de las propiedades de estos complejos que contienen al ligando tiodiacetato coordinado con respecto a los correspondientes compuestos de oxidiacetato y de ilustrar las semejanzas y diferencias entre ambos tipos de ligandos, particularmente en lo que concierne a las características estructurales de estos compuestos y, en el caso de algunos de los compuestos polinucleares, a las propiedades magnéticas. Con este propósito, se ha procedido a la caracterización de nuevos tiodiacetato-compuestos de manganeso(II), cobalto(II) y níquel(II). Al igual que en caso del ligando oda, los resultados obtenidos con el sistema de hierro(II) se reducen a la preparación del acuocomplejo de partida y no se han obtenido resultados reseñables, hasta el presente, en lo que respecta a su reactividad. Por el contrario, a diferencia de lo que ocurre con el oxidiacetato, se han incluido algunos resultados obtenidos con los iones cobre(II) y zinc(II).

5.2.1. Síntesis y caracterización de acuocomplejos con el ligando tda.

Dado que la metodología preparativa empleada para introducir el grupo oxidiacetato, consistente en el uso de mezclas equimolares del ácido y de carbonato de sodio, ha dado buenos resultados sintéticos, tal y como se ha detallado en el apartado 5.1.1., se ha utilizado igualmente este procedimiento como medio para introducir el grupo tiodiacetato y preparar los correspondientes acuocomplejos.

El tratamiento de las disoluciones acuosas de los dicloruros hidratados de manganeso, hierro o cobalto, con una mezcla 1:1 de carbonato de sodio y ácido tiodiacético (bajo atmósfera de nitrógeno en el caso del hierro), permite la obtención de complejos de Mn(II), Fe(II) y Co(II), que se aíslan, con rendimiento alto, como sólidos cristalinos incoloros en el caso del manganeso (**32**) y el hierro (**34**) y de color rosa para

el cobalto (**35**) (Esquema 27). La formulación aparente de estos compuestos es $M(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})$ ($M = \text{Mn, Fe, Co}$), de acuerdo con los resultados analíticos.



Esquema 27.

Con objeto de realizar una asignación estructural para estos derivados, se ha intentado obtener monocristales aptos para la difracción de rayos X, sin embargo en todos los casos se han obtenido sólidos microcristalinos, que no hacen factible la determinación estructural. La propuesta de una estructura para los complejos **32**, **34** y **35** se ha podido realizar sobre la base de la comparación de sus espectros de IR con el de un compuesto de cadmio(II), con la misma formulación aparente y de estructura conocida.³⁴ Con la intención de registrar el espectro de IR de este compuesto, $[\text{Cd}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**40**), que no aparecía descrito en la publicación original, se procedió a su obtención siguiendo el mismo procedimiento utilizado para los compuestos **32**, **34** y **35**. El espectro de IR de **40** se caracteriza por la existencia de dos bandas muy fuertes, características del ligando tiodiacetato, centradas a 1638 y 1590 cm^{-1} y que se corresponden con las vibraciones de tensión antisimétrica de los grupos carboxilato de dicho ligando (dichas bandas aparecen como una sola en el ácido libre a 1701 cm^{-1}).¹²² Dicho espectro coincide exactamente con los de los complejos de Mn, Fe y Co (Figura 33), lo que nos permite deducir que estos compuestos son isoestructurales al de cadmio y sugerir para ellos una estructura polimérica como la representada en la Figura 34, donde el ligando tda actúa como puente y adopta una configuración facial.

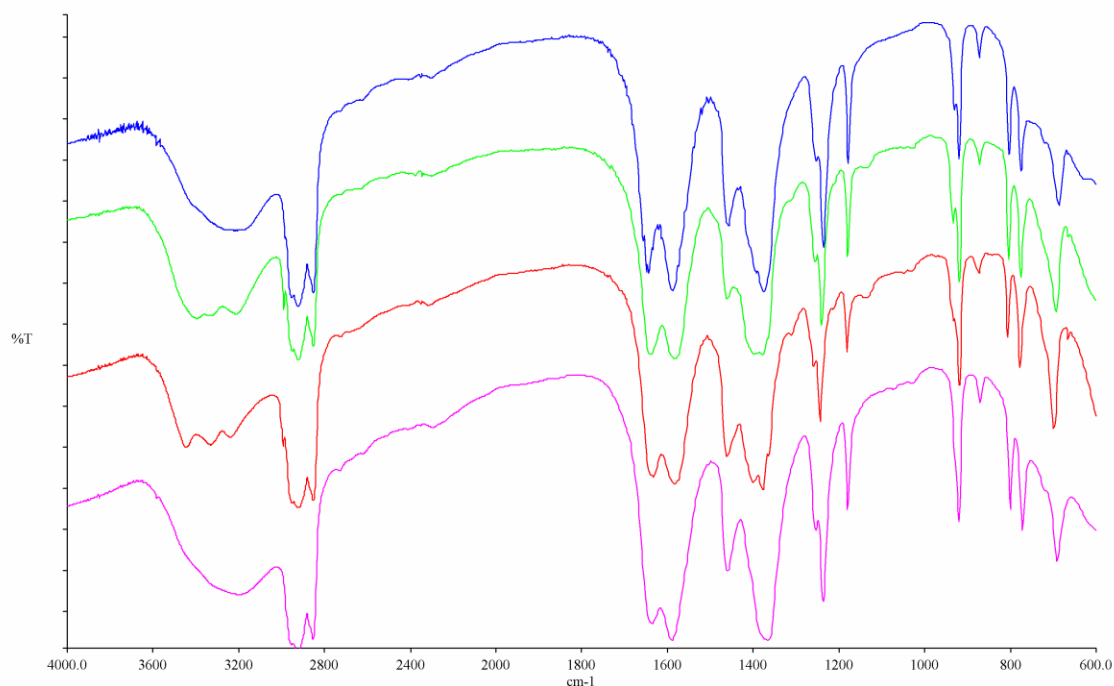


Figura 33. Superposición de los espectros de IR de los complejos $[M(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})]_n$ ($M = \text{Mn}$, **32** (-); Fe , **34** (-); Co , **35** (-) y Cd , **40** (-)).

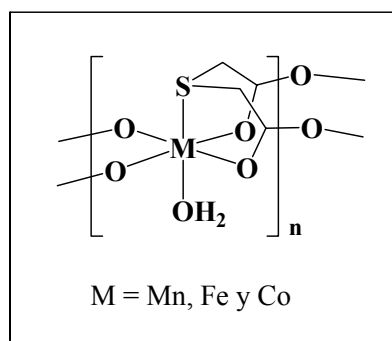


Figura 34. Estructura de los compuestos $[M(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})]_n$.

En el caso particular del derivado de manganeso **32**, se consideró de interés el preparar el correspondiente compuesto deuterado $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{D}_2\text{O})]_n$ (**32***). Para ello se siguió el mismo procedimiento experimental, pero utilizando agua deuterada como disolvente y realizando la reacción bajo atmósfera de nitrógeno. El compuesto obtenido **32*** muestra en su espectro de IR (Figura 35) las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión O-D del agua deuterada centradas a 2460 y 2351 cm^{-1} . La magnitud del desplazamiento observado para dichas bandas, con respecto a las del compuesto **32**, está de acuerdo con la aplicación de la aproximación del oscilador armónico.

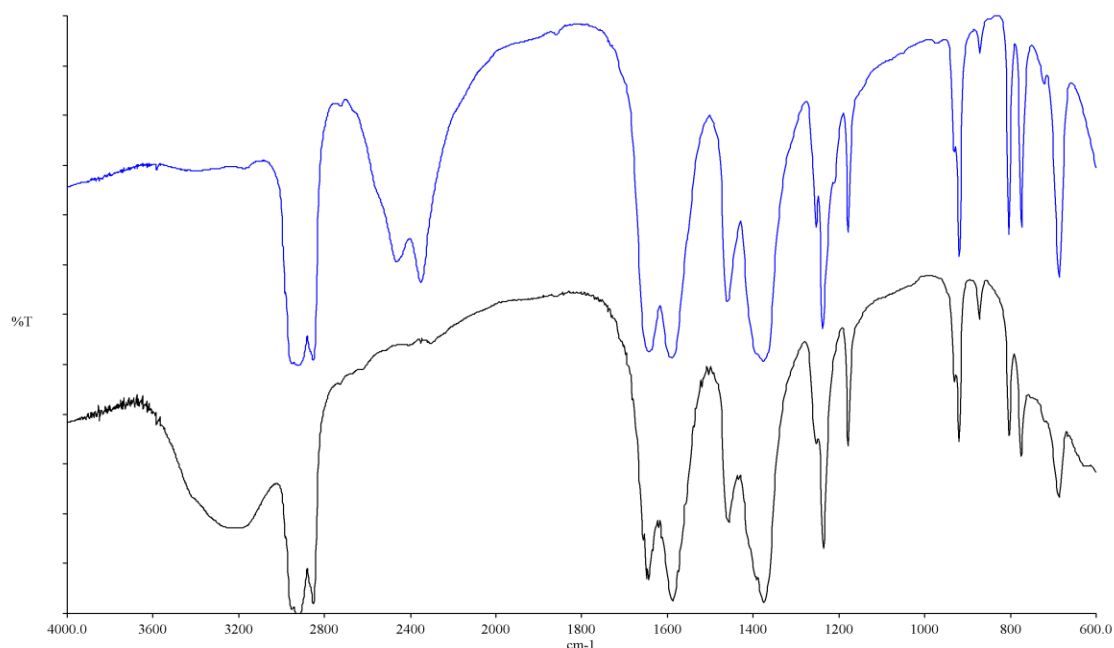
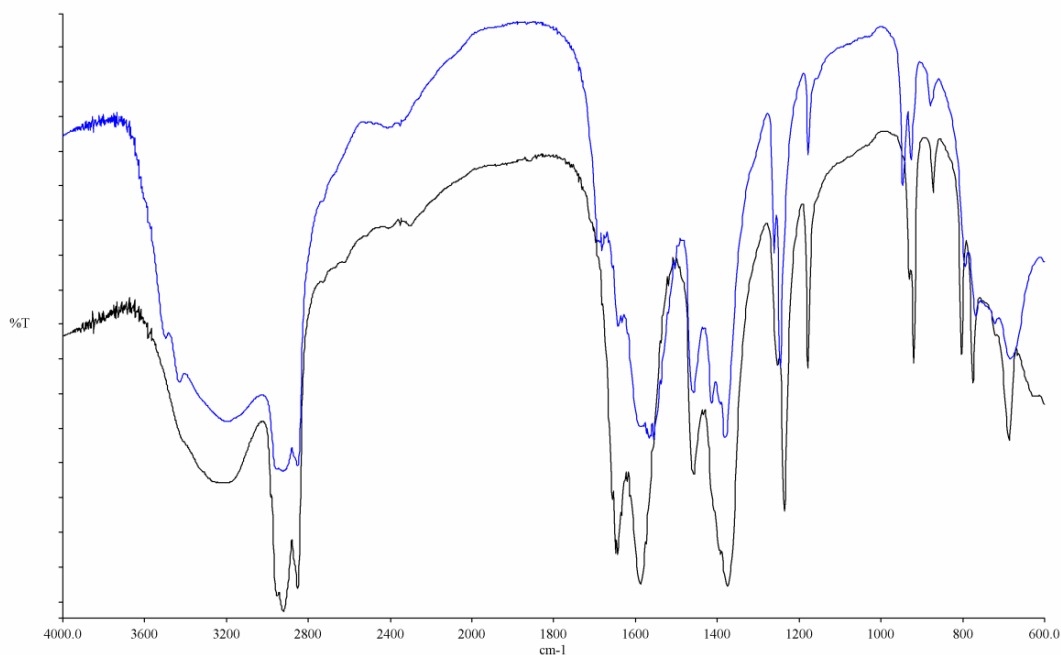
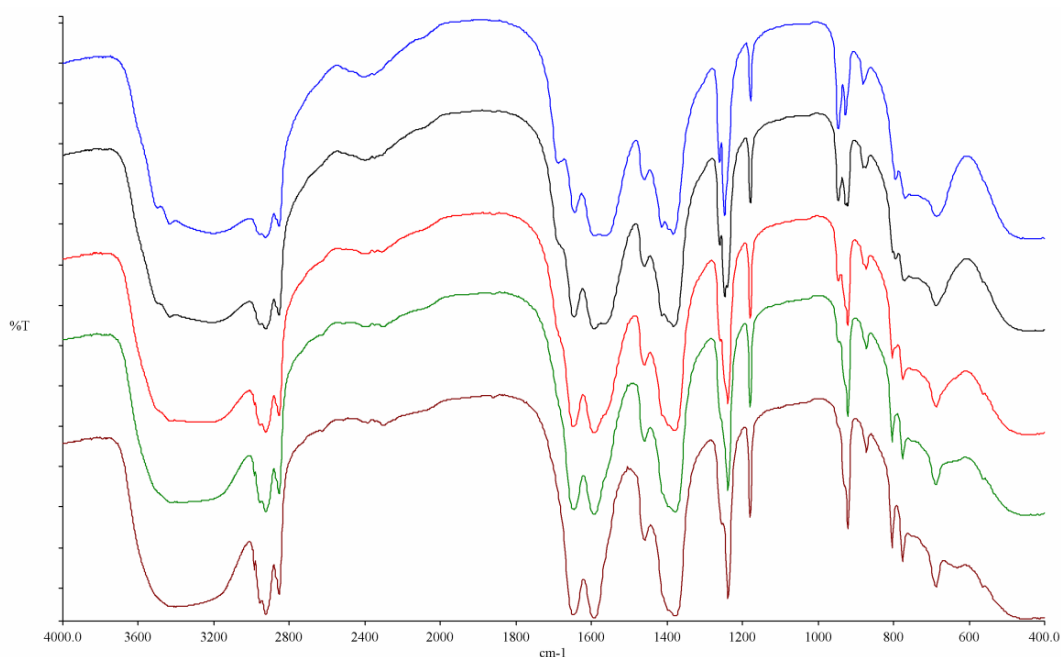


Figura 35. Superposición de los espectros de IR de los complejos $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})_n]$ (**32**) (-), y $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{D}_2\text{O})_n]$ (**32***) (-).

Durante algunas de las preparaciones del compuesto $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})_n]$ (**32**), no se utilizó acetona para inducir la cristalización del mismo. De este modo, se obtuvieron dos tipos de cristales, microcristales en forma de agujas del compuesto **32** y cristales bien formados en forma de bloques cuadrados de un compuesto incoloro, **33**, que presenta irisaciones de color rosa muy pálido. El espectro de IR de **33** muestra bandas que indican la presencia del grupo tiodiacetato y de moléculas de agua, sin embargo es precisamente en estas bandas donde se aprecian diferencias significativas con respecto al espectro de IR de **32** (Figura 36(a)). Al registrar el espectro de IR de **33** se comprobó que éste cambiaba con el tiempo, por lo que se decidió estudiar este proceso. El espectro de IR de una muestra del compuesto **33** recién preparada (emulsión de nujol en una pastilla de NaCl) cambia gradualmente en un periodo de alrededor de 1 minuto hasta transformarse en un espectro idéntico al del compuesto **32** (Figura 36(b)). Sobre la base de las respectivas formulaciones de ambos compuestos, en este proceso se produce la formación de un polímero de coordinación a partir de la correspondiente especie mononuclear, a través de la pérdida de moléculas de agua del mismo. Este proceso de polimerización, en estado sólido, de un compuesto de coordinación no tiene precedentes en la bibliografía, de acuerdo con nuestros conocimientos.



(a)



(b)

Figura 36. (a) Superposición de los espectros de IR de los complejos $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})_n]$ (**32**) (-), y $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**33**) (-). (b) Etapas del proceso de transformación, en estado sólido, del compuesto **33** (inicio: superior) al complejo **32** (final: inferior).

Los datos analíticos de **33** indican la formulación aparente $\text{Mn}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})_4$ y la determinación de su estructura cristalina demuestra que se trata del complejo monómero $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**33**) (Figura 37). El átomo de manganeso se encuentra hexacoordinado, ocupando el ligando todiacetato tres posiciones de coordinación en una configuración *fac*, mientras que las tres posiciones restantes se encuentran ocupadas

por tres moléculas de agua. El compuesto **33** es isomorfo a los compuestos conocidos $[M(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Zn},^{28} \text{Mg}^{47}$).

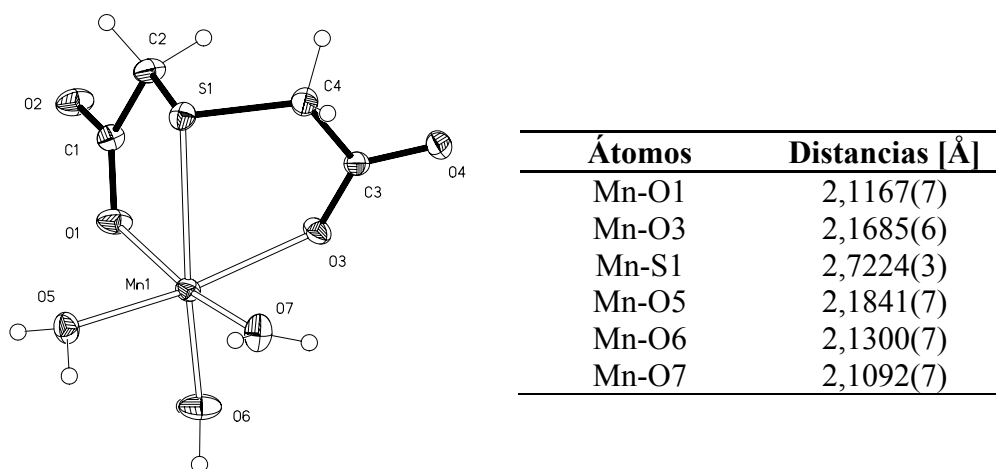


Figura 37. Estructura del compuesto $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**33**) y distancias seleccionadas. La molécula de agua de cristalización se ha omitido.

Se han llevado a cabo medidas de los momentos magnéticos a la temperatura ambiente de los compuestos $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**32**) y $[\text{Fe}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**34**). En ambos casos los valores obtenidos (5,6 y 5,1 μ_B , respectivamente) están de acuerdo con lo que cabría esperar para las respectivas configuraciones d^5 y d^6 de los iones de Mn(II) y Fe(II), respectivamente. De forma adicional, se ha estudiado la variación de la susceptibilidad magnética de **32** frente a la temperatura (Figura 38). Tanto la susceptibilidad molar χ_{mol} como el producto $\chi_{\text{mol}}T$ muestran un comportamiento paramagnético típico. Mientras que a 300 K se obtiene un valor de 4,38 $\text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ característico de iones independientes de Mn(II) de alto espín (valor teórico de 4,38 $\text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ para cinco electrones desapareados), al bajar la temperatura el producto $\chi_{\text{mol}}T$ comienza a disminuir por debajo de 150 K. Por el contrario, χ_{mol} aumenta hasta llegar a un máximo a 2,1 K, indicando que hay una débil interacción antiferromagnética entre los iones de manganeso(II). El inverso de la susceptibilidad molar $1/\chi_{\text{mol}}$ frente a la temperatura sigue la ley de Curie-Weiss ($1/\chi_{\text{mol}} = (T-\theta)/C$) siendo la constante de Curie $C = 4,454 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ y la temperatura de Weiss $\theta = -4,9 \text{ K}$.

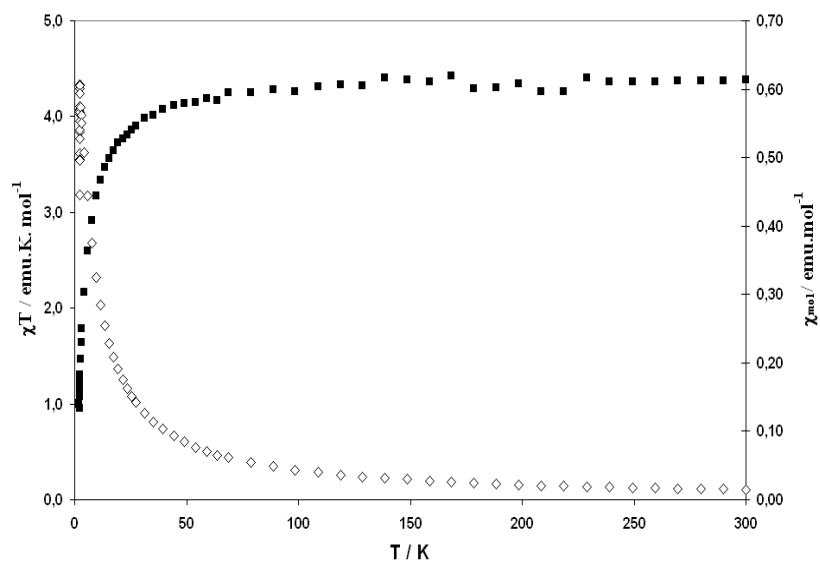
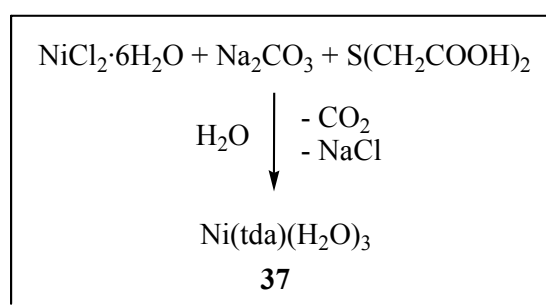


Figura 38. Gráfica de la susceptibilidad magnética molar (\diamond) y el producto $\chi_{\text{mol}}T$ (\blacksquare) frente a la temperatura para el complejo $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**32**).

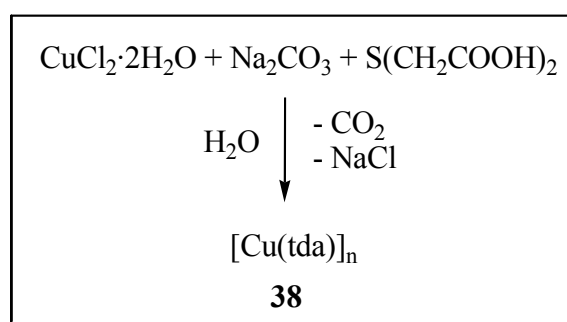
A pesar de que la síntesis y la caracterización estructural del compuesto $[\text{Ni}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ están reportadas en la bibliografía,⁹⁵ se consideró conveniente comprobar la validez general de la metodología sintética de preparación de acuocomplejos en el caso del níquel(II). Así, al tratar el dicloruro de níquel con la correspondiente sal sódica del ácido tiodiglicólico, preparada *in situ*, se obtuvo un sólido cristalino de color verde pálido, soluble en agua, para el que los datos analíticos indican la composición $\text{Ni}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})_3$ (**37**) (Esquema 28), formulación diferente al compuesto publicado con anterioridad y también distinta de la de los compuestos de Mn(II), Fe(II) y Co(II). Durante la realización de esta Tesis, ha aparecido publicada la síntesis³⁰ y la caracterización estructural²⁵ de este compuesto en sendos trabajos. Los datos espectroscópicos de **37** son análogos a los que aparecen en la bibliografía y no serán comentados.



Esquema 28.

A lo largo de las distintas preparaciones del complejo de cobalto $[\text{Co}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**35**), se ha observado que en algunas ocasiones y de forma esporádica se obtiene un sólido de color rosa intenso, que cristaliza en forma de agujas con hábito distinto al del compuesto **35**. El espectro de IR de este derivado está relacionado con el de **35**, a excepción de la zona correspondiente al agua coordinada, y es completamente similar al espectro de IR del complejo de níquel. Sobre la base de este hecho y de los datos analíticos obtenidos, se propone para este compuesto la fórmula $\text{Co}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})_3$ (**36**) y una estructura análoga a la del derivado $\text{Ni}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})_3$ (**37**).

Del mismo modo que en el caso del níquel, se ha investigado la reacción análoga para el cobre (II), partiendo de cloruro de cobre (II) dihidrato y siguiendo el mismo procedimiento experimental. De la reacción, se obtiene un precipitado de color celeste cuyos resultados del microanálisis indican una fórmula aparente $\text{Cu}(\text{tda})$ (**38**) (Esquema 29).



Esquema 29.

El espectro de IR de **38** no muestra la existencia de moléculas de agua coordinada o de cristalización y resulta bastante parecido, si no se tiene en cuenta las bandas características del agua, a los espectros de los complejos del tipo $[\text{M}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})]_n$ **32**, **34** y **35**, apareciendo las vibraciones debidas a los grupos carboxilato a 1644 y 1564 cm^{-1} . Esto nos conduce a proponer una estructura para **38** como la representada esquemáticamente en la Figura 39, en la que se mantiene el grupo tiodiacetato en una disposición similar a la de los complejos **32**, **34** y **35** pero sin agua de coordinación. Esta asignación se ha visto confirmada con la reciente aparición en la bibliografía de la determinación estructural de **38**.²⁶ Para este compuesto, el valor del momento magnético obtenido, 1,9 μ_B , es similar al reportado en dicha publicación.

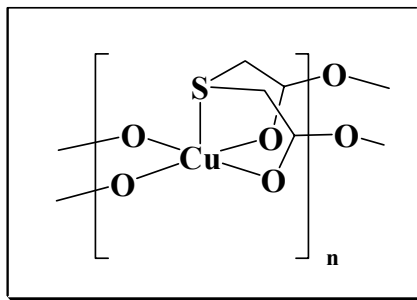
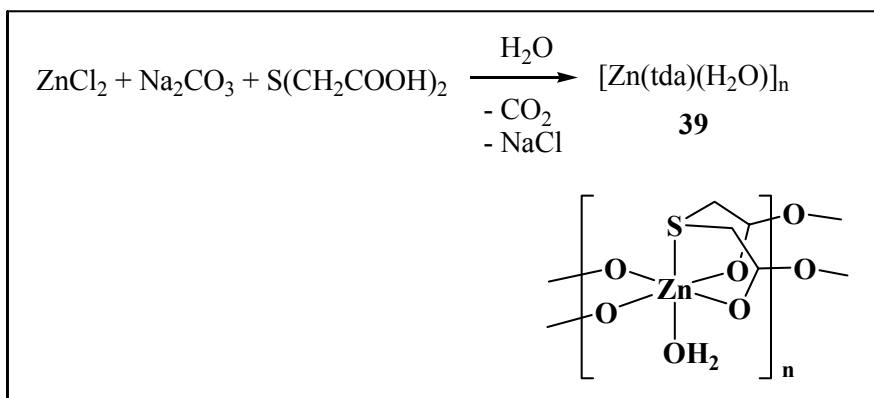


Figura 39.

A pesar de que el complejo de zinc de formulación $[\text{Zn}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ es conocido,²⁸ se ha estudiado la preparación del mismo con nuestro método experimental, partiendo de cloruro de zinc (II) anhidro. En las condiciones experimentales adecuadas, se obtiene un sólido microcristalino incoloro, con buen rendimiento, para el que los resultados de microanálisis indican la fórmula $\text{Zn}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})$ (**39**). La similitud del espectro de IR de **39** con los de composición análoga de Mn(II), Fe(II) y Co(II) sugieren para este compuesto una estructura polimérica análoga, $[\text{Zn}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (Esquema 30).



Esquema 30.

La obtención del compuesto **39** con una composición diferente a la del complejo $[\text{Zn}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ nos indujo a pensar en la posibilidad de obtener de forma selectiva cada uno de ellos. Dado que con nuestro procedimiento experimental el compuesto que se obtiene contiene una sola molécula de agua de coordinación se trató de obtener $[\text{Zn}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ a partir de la disolución de **39** en agua y por cristalización lenta de la disolución resultante. De esta manera, se obtiene el compuesto $[\text{Zn}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ en forma de cristales incoloros bien formados. La comparación de los espectros de ambos derivados se presenta en la Figura 40. No sólo la región del espectro

correspondiente al agua es distinta, sino también la zona de absorción de los grupos carboxilato.

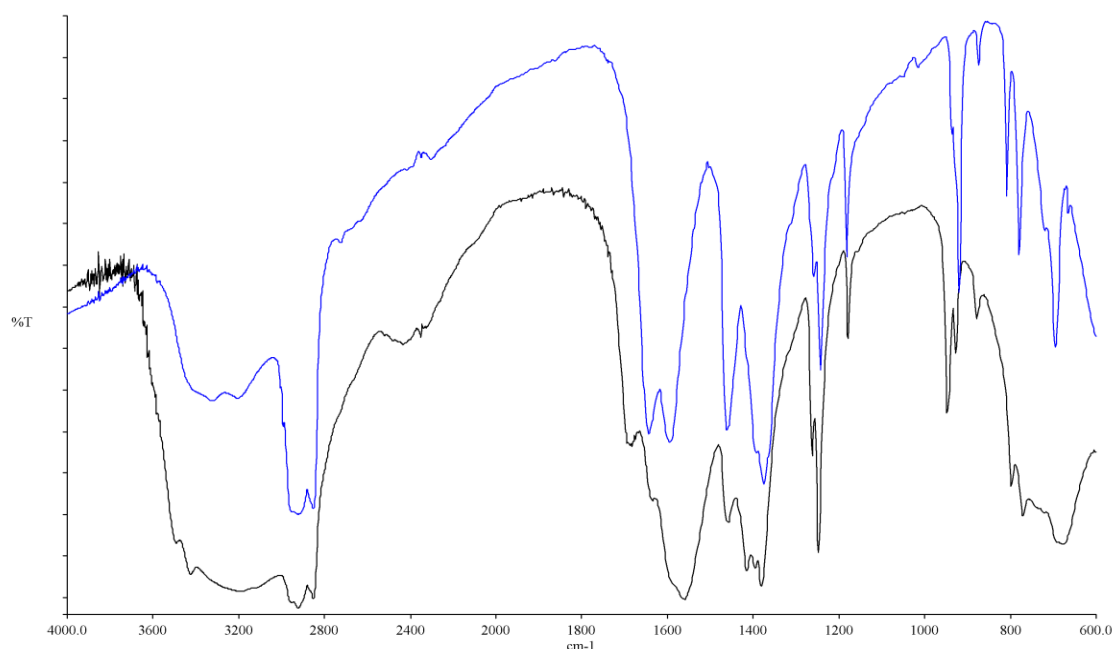
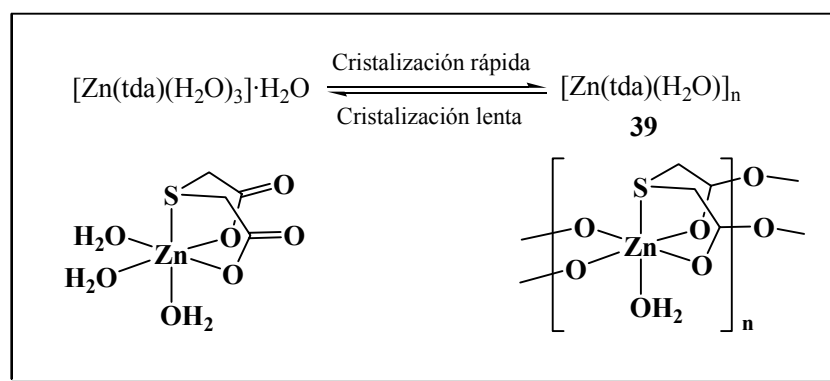


Figura 40. Superposición de los espectros de IR de los compuestos $[\text{Zn}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})_n]_n$ (-) y $[\text{Zn}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (-).

Del mismo modo, se ha comprobado que de una disolución acuosa del compuesto $[\text{Zn}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ puede obtenerse el complejo $[\text{Zn}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})_n]_n$, por simple adición de acetona a la disolución del mismo para inducir una rápida cristalización (Esquema 31).



Esquema 31.

El compuesto **39** es el primer derivado diamagnético que se presenta en este trabajo, por lo que se ha podido estudiar su comportamiento en disolución por medio de

la técnica de RMN. Sin embargo, el espectro de RMN de ^1H de **39** en agua deuterada proporciona poca información con respecto a la estructura del mismo en disolución, que suponemos que sería $\text{Zn}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})_3$. La señal de los grupos metileno del tda aparece como singlete centrada a 3,33 ppm, de modo análogo a lo observado para el complejo de magnesio $[\text{Mg}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3,14 ppm).⁴⁷ El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ no se ha podido registrar debido a la baja solubilidad del complejo, incluso en agua deuterada.

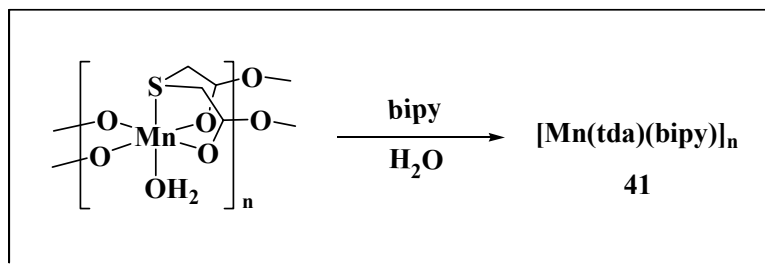
5.2.2. Reactividad frente a ligandos nitrogenados neutros.

De forma paralela a como se organizó el apartado análogo para los derivados de oxidiacetato, en este epígrafe se recogen los resultados obtenidos en el estudio de la reactividad de los acuocomplejos que contienen tiodiacetato frente a ligandos nitrogenados neutros. Se centrará la atención fundamentalmente en los derivados de manganeso y en un segundo lugar en los de cobalto y níquel, comentando finalmente algún resultado obtenido con zinc. Se describirá para cada uno de estos metales los distintos complejos obtenidos y su oportuna caracterización. De forma general, se presentarán en primer lugar los compuestos obtenidos con ligandos nitrogenados que pueden actuar como quelatantes bidentados (derivados del esqueleto de 2,2'-bipiridilo) y como bidentados puente (por ejemplo, 4,4'-bipiridilo). A continuación, se describirán aquellos preparados con ligandos tridentados (fundamentalmente terpy) o potencialmente polidentados.

5.2.2.1. Compuestos de manganeso.

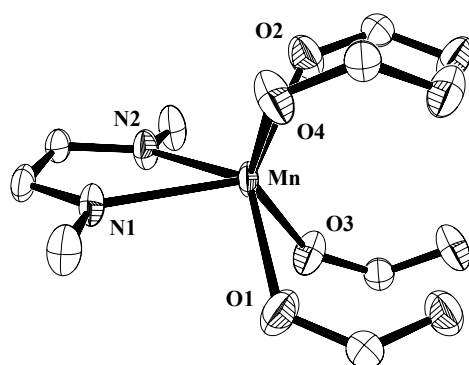
En este apartado comenzaremos discutiendo los resultados obtenidos con el ligando nitrogenado 2,2'-bipiridilo (bipy), que han dado lugar a la primera caracterización estructural completa de un tetracarboxilato de dimanganeso, para a continuación comparar las diferencias que se observan en los resultados que se obtienen con ligandos semejantes al bipy.

La reacción del compuesto $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**32**) con el ligando nitrogenado 2,2'-bipiridilo (bipy) conduce a la síntesis de un nuevo compuesto cristalino de color amarillo, estable al aire, soluble en agua e insoluble en disolventes orgánicos de baja polaridad. Los resultados del análisis elemental nos permiten establecer que la razón entre el Mn, tda y el ligando nitrogenado es 1: 1: 1, es decir, están de acuerdo con una formulación $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{bipy})]_n$ (**41**) (Esquema 32). Dicha formulación se ha visto confirmada mediante un estudio de difracción de rayos X.



Esquema 32.

La estructura cristalina del compuesto $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{bipy})]_n$ (**41**) aparece representada en las Figuras 41 y 42. En primer lugar, conviene indicar que este derivado de manganeso representa el primer ejemplo de un tiodiacetato de este metal caracterizado estructuralmente mediante difracción de rayos X. Sin embargo, es mucho más importante señalar el hecho de que se trata del primer ejemplo que ha aparecido en la bibliografía de una caracterización estructural completa de un tetracarboxilato de dimanganeso polimérico con una estructura de tipo “acetato de cobre”.¹²³ Los únicos derivados de manganeso conocidos previamente que muestran una estructura de este tipo, aunque con una coordinación local del manganeso diferente, eran los compuestos binucleares $[\text{Mn}_2(\text{Ph}_2\text{RCCOO})_4(\text{quinolina})_2]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$),¹²⁴ cuyos resultados han sido depositados hace poco tiempo en la base de datos cristalográfica CSD, y el derivado $[\text{Mn}_2(\text{C}_3\text{F}_7\text{COO})_4(\text{bipy})_2]$, que aún no ha sido publicado y que ha aparecido referenciado de forma esporádica.¹²⁵ Recientemente, ha sido descrito el compuesto $\text{Mn}_2(\mu\text{-OOC}^t\text{Bu})_4[\text{OC}(^t\text{Bu})\text{OHNET}_3]_2$, un nuevo ejemplo de esta disposición estructural.¹²⁶



Átomos	Distancias [Å]
Mn-O1	2,153(2)
Mn-O2	2,160(2)
Mn-O3	2,164(2)
Mn-O4	2,172(2)
Mn-N1	2,304(2)
Mn-N2	2,318(2)

Figura 41. Estructura local del átomo de manganeso en el compuesto $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{bipy})]_n$ (**41**) y distancias de enlace principales.

Como se muestra en la Figura 41, cada átomo de Mn se encuentra hexacoordinado, unido a cuatro átomos de oxígeno de grupos carboxilato de cuatro ligandos tda diferentes, y estando las dos posiciones de coordinación restantes ocupadas por los átomos de N de una molécula de bipy. Lo más llamativo de dicha coordinación es la geometría de prisma trigonal en el entorno del ion central y la no adopción de la habitual geometría octaédrica.

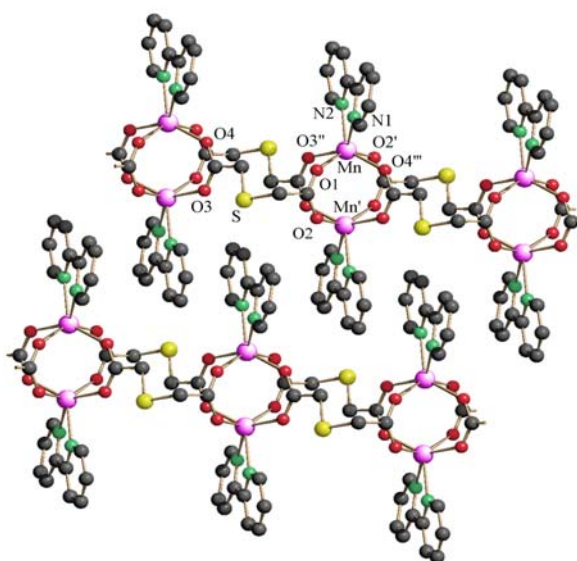


Figura 42. Estructura polimérica del compuesto $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{bipy})]_n$ (**41**).

En el compuesto $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{bipy})]_n$ (**41**), los ligandos tiodiacetato actúan como puente entre cuatro átomos de Mn. Un mismo grupo carboxilato enlaza a dos átomos de Mn que se encuentran enfrentados en una estructura tipo acetato de cobre. La distancia Mn-Mn es de 3,502 Å lo que excluye la existencia de enlace directo entre los átomos de manganeso. La Figura 42 representa el conjunto descrito, que se puede interpretar como unidades binucleares de Mn(bipy) que se encuentran unidas por dobles cadenas de tda formándose un polímero extendido en una dimensión. Los ligandos bipyridilo de dos cadenas poliméricas se intercalan entre ellos, situándose sus anillos en paralelo y apareciendo nuevas interacciones intermoleculares (“ π -stacking”) ¹²⁷ que estabilizan la estructura supramolecular. El ligando tda adopta un modo de coordinación que no tiene precedentes en la bibliografía (Figura 43).

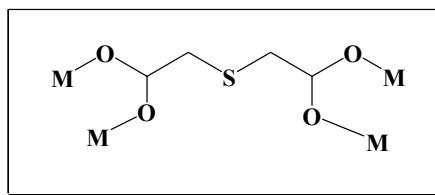


Figura 43.

Se ha estudiado el comportamiento magnético en estado sólido a temperatura variable del complejo $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{bipy})]_n$ (**41**). En la Figura 44 se representa la variación de la susceptibilidad magnética molar y del momento magnético efectivo frente a la temperatura. A 300 K el valor del momento magnético efectivo es de $5,6 \mu_B$ característico de iones independientes de manganeso(II). Al bajar la temperatura el momento magnético comienza a disminuir lentamente, en cambio χ_{mol} aumenta hasta llegar a un máximo a 30 K y después disminuye rápidamente hasta que prácticamente se anula a 1,8 K indicando una interacción antiferromagnética entre los dos iones de Mn(II) de la unidad binuclear.

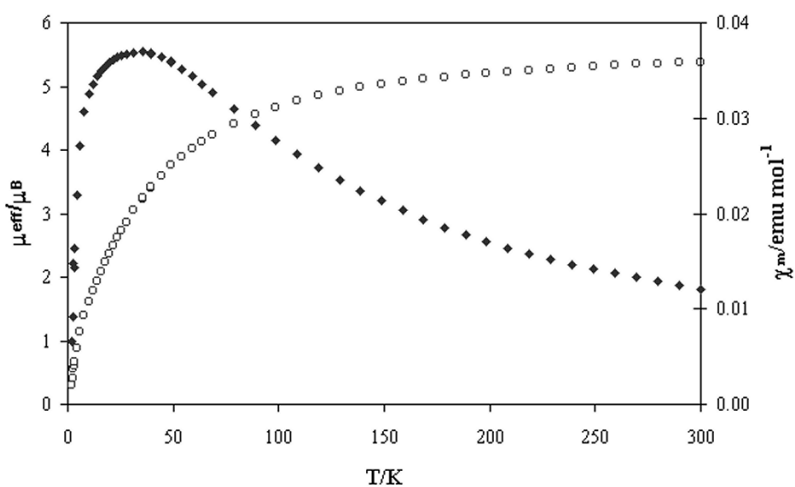
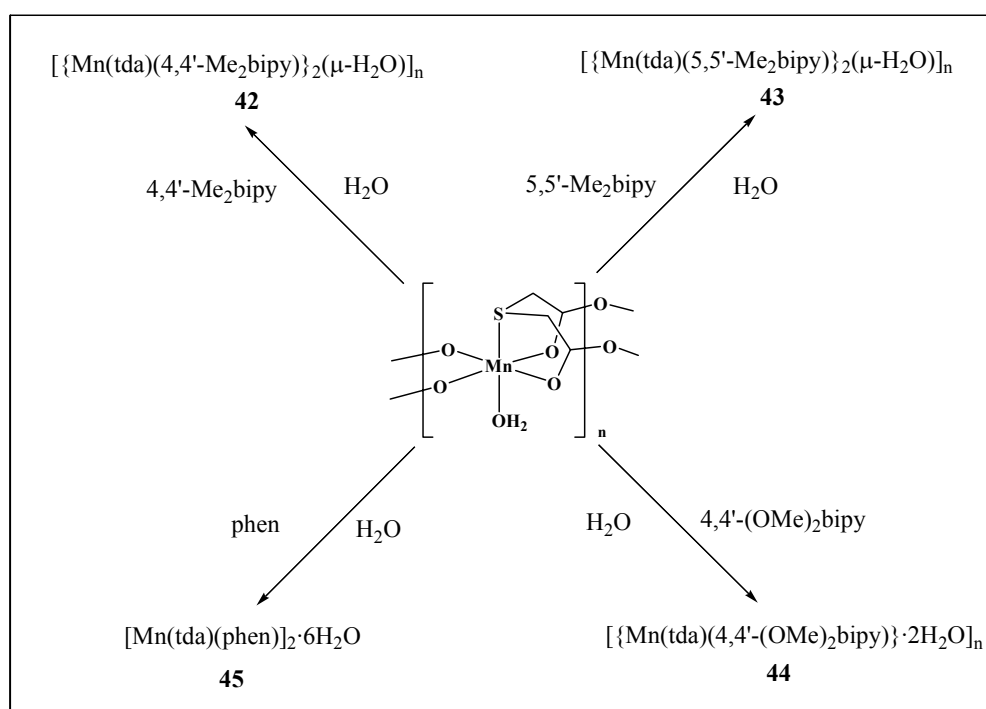


Figura 44. Gráfica de la susceptibilidad magnética molar χ_{mol} (\blacklozenge) y el momento magnético efectivo μ_{eff} (\circ) frente a T(K) para el complejo $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{bipy})]_n$ (**41**).

Dado el interés estructural del compuesto $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{bipy})]_n$ (**41**), se procedió a estudiar las reacciones del complejo $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**32**) con varios derivados sustituidos de la 2,2'-bipiridina y con la *o*-fenantrolina, con objeto de preparar complejos que puedan dar a lugar a nuevos ejemplos de tetracarboxilatos de dimanganeso con una estructura de tipo “acetato de cobre”. De este modo, la reacción del compuesto $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**32**) con los ligandos 4,4'-Me₂bipy; 5,5'-Me₂bipy;

4,4'-(MeO)₂bipy y *o*-fenantrolina conduce, en las condiciones experimentales adecuadas, a la obtención de los nuevos compuestos **42-45** (Esquema 33), que se pueden aislar como sólidos cristalinos de color amarillo y estables al aire. Para todos ellos, los datos analíticos indican que la razón entre el Mn, tda y el ligando nitrogenado es 1: 1: 1, mientras que el número de moléculas de agua varía de un compuesto a otro. La composición concreta de cada uno de ellos, así como su estructura cristalina, se ha podido determinar mediante difracción de rayos X y responde a la formulación $[\{\text{Mn}(\text{tda})(4,4'\text{-Me}_2\text{bipy})\}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})]_n$ (**42**), $[\{\text{Mn}(\text{tda})(5,5'\text{-Me}_2\text{bipy})\}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})]_n$ (**43**), $[\{\text{Mn}(\text{tda})(4,4'\text{-(MeO)}_2\text{bipy})\}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ (**44**) y $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{phen})]_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**45**), respectivamente. Estos derivados, junto con el compuesto **41** comentado anteriormente, constituyen los primeros ejemplos de tiodiacetatos de manganeso caracterizados estructuralmente.



Esquema 33.

A pesar de utilizar ligandos similares en sus propiedades coordinantes a la 2,2'-bipiridina, en ninguno de los casos anteriores se ha obtenido otro ejemplo de un tetracarboxilato de dimanganeso. A continuación describiremos dichas estructuras y racionalizaremos los motivos por los cuales no se consigue dicha tipología estructural.

Los compuestos **42** y **43**, con los ligandos 4,4'-Me₂bipy y 5,5'-Me₂bipy, respectivamente, presentan estructuras cristalinas completamente similares (Figura 45). En ambos casos se trata de un polímero unidimensional constituido por cadenas extendidas formadas por unidades binucleares de Mn que se unen entre sí por una doble cadena del ligando tda en la que, como en el caso del compuesto [Mn(tda)(bipy)]_n (**41**), el átomo de azufre no coordina. Sin embargo, existen únicamente dos carboxilatos puentes entre los dos centros de Mn(II), ya que los dos grupos carboxilato de cada tda se unen a través de tres átomos de oxígeno a tres átomos de manganeso, resultando una coordinación diferente a la que se describió en el compuesto **41**, que excluye la formación de un sistema binuclear de tipo acetato de cobre.

La coordinación en torno a cada uno de los átomos de Mn es aproximadamente octaédrica en contraposición a lo observado para **41**. Además de los dos grupos carboxilato, dicha coordinación se completa por dos átomos de nitrógeno del ligando nitrogenado Me₂bipy, otro grupo carboxilato que actúa como monodentado y una molécula de agua puente. La presencia de esta molécula de agua puente se manifiesta en el espectro de IR en forma de una absorción ancha que aparece a 1972 y 1970 cm⁻¹ (para **42** y **43**, respectivamente) correspondiente a la tensión O-H del agua. Esta absorción coincide con la señal análoga (1965 cm⁻¹) descrita para dos compuestos binucleares de manganeso estrechamente relacionados, [Mn₂(H₂O)(^tBuCOO)₄(4,4'-Me₂bipy)₂] y [Mn₂(H₂O)(OAc)₄(tmeda)₂].¹²⁸ Dicha molécula de agua puente forma sendos enlaces de hidrógeno con los átomos de oxígeno no coordinados del grupo carboxilato monodentado (distancias O2...O9 y O6'...O9 de 2,547 y 2,561 Å, respectivamente en **42**). La agrupación binuclear, L₂(κ¹-OOCR)M(μ-κ¹,κ¹-OOCR)₂(μ-H₂O)M(κ¹-OOCR)L₂ (L₂ = ligando nitrogenado bidentado o dos ligandos monodentados) que existe en ambos polímeros **42** y **43**, se encuentra asimismo en otras estructuras conocidas. En particular, existen cuatro complejos de manganeso de este tipo¹²⁹ uno de ellos contiene al ligando 4,4'-Me₂bipy coordinado,¹²⁸ que han sido propuestos como modelo de los sitios activos en los enzimas de dimanganeso.¹³⁰

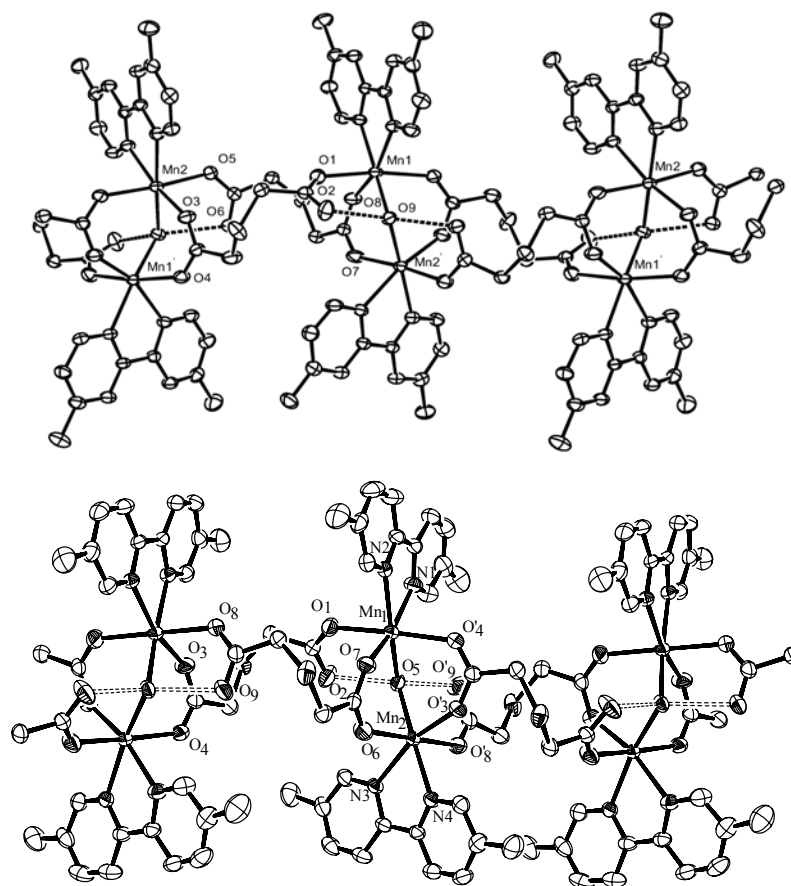


Figura 45. Estructura polimérica unidimensional de los compuestos $[\{\text{Mn}(\text{tda})(\text{L-L})\}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})]_n$ (L-L = 4,4'-Me₂bipy, **42**; 5,5'-Me₂bipy, **43**).

Tabla 5. Selección de distancias (Å) de los compuestos **42** (izquierda) y **43** (derecha).

Átomos	Distancias [Å]	Átomos	Distancias [Å]
Mn1-O1	2,203(4)	Mn1-O1	2,196(3)
Mn1-O4	2,166(3)	Mn1-O4'	2,199(2)
Mn1-O8	2,113(4)	Mn1-O5	2,203(2)
Mn1-O9	2,218(3)	Mn1-O7	2,121(2)
Mn1-N1	2,276(4)	Mn1-N1	2,281(3)
Mn1-N2	2,251(4)	Mn1-N2	2,269(3)
Mn2-O3	2,140(3)	Mn2-O3'	2,106(2)
Mn2-O5	2,182(4)	Mn2-O5	2,186(3)
Mn2-O7	2,136(4)	Mn2-O6	2,135(3)
Mn2-O9	2,234(4)	Mn2-O8'	2,230(3)
Mn2-N3	2,238(4)	Mn2-N3	2,263(3)
Mn2-N4	2,286(4)	Mn2-N4	2,238(3)

En la Tabla 5 se muestran algunas de las distancias más relevantes para ambos complejos. La distancia existente entre los dos átomos de manganeso (por ejemplo 3,581(1) Å en **42**) es similar a la encontrada en el compuesto **41** (3,502(1) Å) y excluye la existencia de enlace entre los dichos átomos. Además de ello podemos resaltar el

hecho de que el modo de coordinación del tiodiacetato μ - $\kappa^1(\text{O}),\kappa^1(\text{O}')-\kappa^1(\text{O}'')$ (Figura 46) encontrado en estos compuestos es novedoso para este ligando.

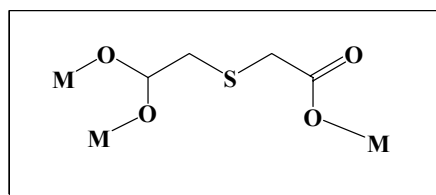


Figura 46.

Los ligandos 4,4'-Me₂bipy y 5,5'-Me₂bipy son los derivados substituidos de 2,2'-bipiridilo más simples, por esta razón resulta sorprendente el hecho de que los compuestos [$\{\text{Mn}(\text{tda})(4,4'\text{-Me}_2\text{bipy})\}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})$]_n (**42**) y [$\{\text{Mn}(\text{tda})(5,5'\text{-Me}_2\text{bipy})\}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})$]_n (**43**) no muestren la estructura de tetracarboxilato de dimanganeso, análoga a la del compuesto $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{bipy})]_n$ (**41**), que inicialmente se buscaba. Con objeto de determinar cuáles son los factores responsables de esta situación se han realizado estudios teóricos con compuestos modelo de **41** y **42** ($[\text{Mn}_2(\mu\text{-OOCH})_4(\text{bipy})_2]$ y $[\text{Mn}_2(\text{bipy})_2(\text{OOCH})_2(\mu\text{-OOCH})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})]$, respectivamente). Los correspondientes cálculos teóricos se han realizado de forma independiente a esta Tesis, pero los resultados obtenidos merecen un comentario en este lugar. El resultado más llamativo es que desde el punto de vista energético el sistema $[\text{Mn}_2(\mu\text{-OOCH})_4(\text{bipy})_2] + \text{H}_2\text{O}$ es 20,4 kcal·mol⁻¹ menos estable que $[\text{Mn}_2(\text{bipy})_2(\text{OOCH})_2(\mu\text{-OOCH})_2(\mu\text{-H}_2\text{O})]$. Este resultado teórico contrasta con los resultados experimentales ya que en la reacción de **32** con bipy tan sólo se observa **41** y no hay indicios de la formación de una especie con una estructura similar a **42**. A nuestro entender, la formación de **41** es posible gracias a la estabilización adicional que se produce en estado sólido debido a las interacciones intermoleculares (fundamentalmente “ π -stacking”) entre las cadenas poliméricas unidimensionales de $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{bipy})]_n$ (**41**). Esta estabilización adicional no parece que se produzca en la misma extensión en los complejos [$\{\text{Mn}(\text{tda})(4,4'\text{-Me}_2\text{bipy})\}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})$]_n (**42**) y [$\{\text{Mn}(\text{tda})(5,5'\text{-Me}_2\text{bipy})\}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})$]_n (**43**). Resulta ilustrativo comparar el empaquetamiento de las diferentes cadenas poliméricas adyacentes de cada uno de los compuestos, que aparece representado en la Figura 47. De la figura se observa, por ejemplo, que mientras que las interacciones “ π -stacking” en **41** se dan entre varias cadenas poliméricas adyacentes, esto no es posible en los compuestos **42** y **43** debido a

la orientación casi perpendicular de los planos de los ligandos 4,4'-Me₂bipy y 5,5'-Me₂bipy (ver también Figura 45).

Adicionalmente, en **42** y **43** la alineación entre los anillos de los bipy no es tan perfecta como en el compuesto **41**. Es precisamente la presencia de los grupos metilos en **42** y **43** la que imposibilita el eficiente empaquetamiento que se observa en **41**, donde los anillos paralelos tienen cinco enlaces C...C totalmente eclipsados (ver Figura 48). De hecho, la introducción artificial de un grupo metilo en la estructura supramolecular de **41** (metilo en la posición del hidrógeno H7 de la Figura 48) produciría distancias menores de 2 Å entre dicho grupo y el ion manganeso.

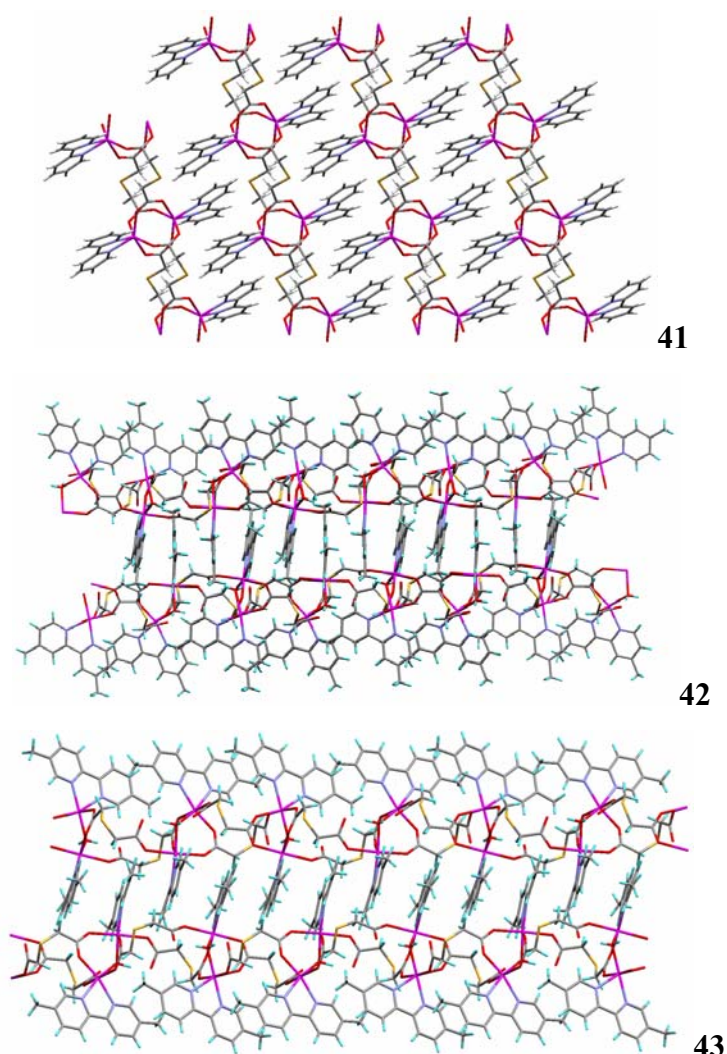


Figura 47. Comparación entre el empaquetamiento de las cadenas poliméricas adyacentes de los complejos **41**, **42** y **43**.

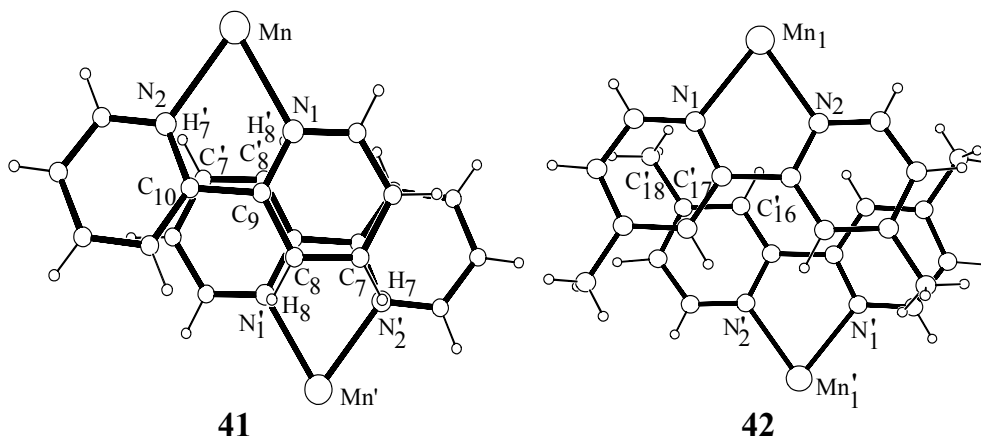


Figura 48. Proyección comparativa de dos fragmentos Mn(bipy) y Mn(4,4'-Me₂bipy) desde el eje perpendicular a los ligandos bipy para los dos compuestos **41** y **42**.

En resumen, la formación de [Mn(tda)(bipy)]_n (**41**), el primer tetracarboxilato de dimanganeso con una estructura de tipo “acetato de cobre”, se origina gracias a la existencia de interacciones intermoleculares entre los polímeros de coordinación. Estas interacciones son debidas a la perfecta alineación de los ligandos bipy, “*π-stacking*”, que estabilizan adecuadamente dicha estructura supramolecular. Por el contrario, en el caso de los compuestos [Mn(tda)(4,4'-Me₂bipy)]₂(μ-H₂O)]_n (**42**) y [Mn(tda)(5,5'-Me₂bipy)]₂(μ-H₂O)]_n (**43**) estas interacciones de “*π-stacking*” son menores debido al efecto estérico que producen los sustituyentes metilo que imposibilitan un eficaz empaquetamiento (prueba de ello es la menor densidad de los cristales de **42** y **43**, 1,520 y 1,540 g·cm⁻³, respectivamente, con respecto a la de **41**, 1,705 g·cm⁻³), generándose estructuras distintas de las de tipo tetracarboxilato que inicialmente se buscaban.

Estos resultados son importantes porque proporcionan una primera evidencia de que las interacciones intermoleculares no covalentes en un sistema supramolecular pueden afectar la estructura primaria de las unidades generadoras (“*building blocks*”) de la estructura. En general, estas unidades se utilizan en química supramolecular para generar direcciones preferenciales de crecimiento, mientras que en nuestro caso ocurre lo contrario. La geometría de la unidad generadora (“*building block*”) se adapta para lograr la arquitectura supramolecular más estable.

El momento magnético en estado sólido a la temperatura ambiente del compuesto [Mn(tda)(5,5'-Me₂bipy)]₂(μ-H₂O)]_n (**43**) es de 5,7 μ_B, de acuerdo con la existencia de cinco electrones desapareados. Dada la naturaleza polimérica de este compuesto y su análogo **42**, se han realizado medidas de susceptibilidad magnética en el

rango de temperaturas 2-300 K. Ambos compuestos tienen el mismo comportamiento magnético, por lo que se va a comentar tan sólo el comportamiento del compuesto **43** (Figura 49). El valor de $\chi_{\text{mol}}T$ ($4,06 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$) observado a temperatura del laboratorio del compuesto **43** es levemente menor que lo esperado para un ion de manganeso (II) independiente y la disminución del producto $\chi_{\text{mol}}T$ a temperaturas bajas sugiere fuertemente la existencia de un acoplamiento antiferromagnético entre los iones de manganeso(II). Esta hipótesis está confirmada por la existencia de un máximo en la curva de la susceptibilidad magnética molar frente a la temperatura a 22 K.

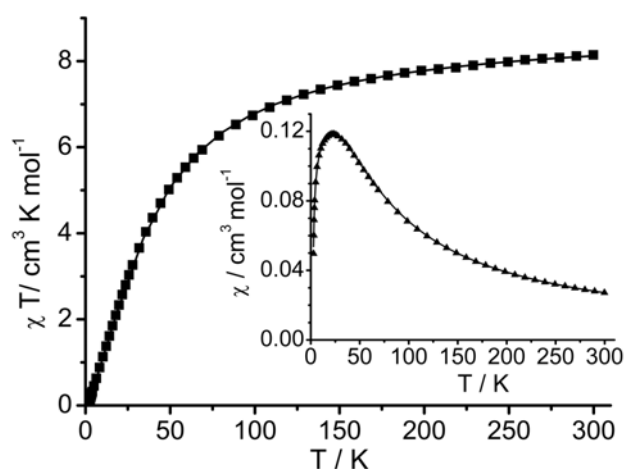


Figura 49. Gráfica de la susceptibilidad magnética molar $\chi_{\text{mol}} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (▲) y el producto $\chi_{\text{mol}}T / \text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (◆) frente a la temperatura (K) para el complejo $[\{\text{Mn}(\text{tda})(5,5'\text{-Me}_2\text{bipy})\}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})]_n$ (**43**).

A continuación describiremos las estructuras de los compuestos $[\{\text{Mn}(\text{tda})(4,4'\text{-(OMe)}_2\text{bipy})\}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ (**44**) y $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{phen})]_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**45**) que, aunque no muestran la estructura de tetracarboxilato de dimanganeso, confirman la riqueza estructural que presentan los tiodiacetatos metálicos.

El compuesto $[\{\text{Mn}(\text{tda})(4,4'\text{-(OMe)}_2\text{bipy})\}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ (**44**) es también un polímero extendido en una dimensión (Figura 50). En este caso, a diferencia de los complejos anteriores, no existe un sistema binuclear que genera el polímero sino es la agrupación $\{\text{Mn}(\text{tda})(4,4'\text{-(OMe)}_2\text{bipy})\}$ la que genera el mismo. El ligando tiodiacetato actúa de puente entre dos átomos de manganeso a través de uno de los dos grupos carboxílicos, adoptando una conformación *syn, anti*. El segundo grupo carboxilato del tda actúa como monodentado frente al primer metal y coordinándose el tda también a éste a través del átomo de azufre. Este modo de coordinación, $\mu\text{-}\kappa^1(\text{O})\text{-}\kappa^3(\text{O}',\text{S},\text{O}'')$ (V en la Figura 9),

se ha encontrado recientemente en un complejo binuclear de cobre.¹⁰² La distancia Mn-S es de 2,811(1) Å, larga en comparación con la distancia promedio Mn-S (2,395(4) Å) estimada a través de una búsqueda en la base de datos cristalográfica CSD.

Átomos	Distancias [Å]
Mn1-O1	2,077(3)
Mn1-O3	2,163(2)
Mn1-O4'	2,129(3)
Mn1-S1	2,811(1)
Mn1-N1	2,222(3)
Mn1-N2	2,247(3)

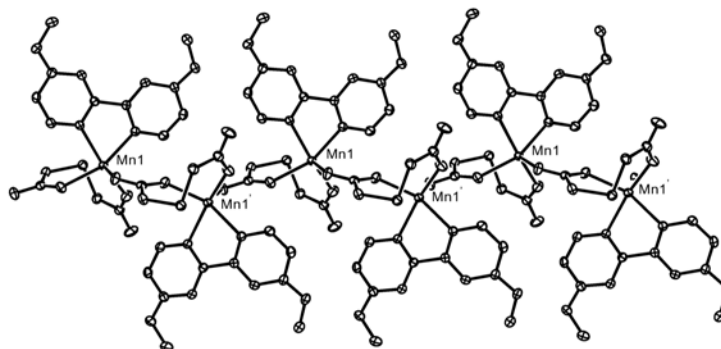


Figura 50. Estructura polimérica unidimensional del compuesto $[\{Mn(tda)(4,4'-(OMe)_2bipy)\} \cdot 2H_2O]_n$ (**44**) y distancias (Å) más relevantes. Las moléculas de agua de cristalización no se han incluido en la representación.

Sobre la base de la discusión anterior, podemos concluir que la presencia de los grupos metoxi en el caso del complejo **44** imposibilitan el eficiente empaquetamiento que se observa en el complejo $[Mn(tda)(bipy)]_n$ (**41**).

Debido a la naturaleza polimérica del compuesto **44**, se consideró de interés el realizar un estudio de la variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura, cuyos resultados aparecen reflejados en la Figura 51. A 300 K se obtiene un valor de $4,33 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ característico de iones independientes de Mn(II) de alto espín (valor teórico de $4,38 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ para cinco electrones desapareados). Como se observa en la gráfica de la Figura 51, al bajar la temperatura el producto $\chi_{\text{mol}}T$ comienza a disminuir por debajo de 150 K mientras que χ_{mol} aumenta hasta llegar a un máximo a 2,6 K, indicando que hay una débil interacción antiferromagnética entre los iones de Mn(II). El inverso de la susceptibilidad molar $1/\chi_{\text{mol}}$ frente a la temperatura sigue la ley de Curie-Weiss ($1/\chi_{\text{mol}} = (T-\theta)/C$), siendo la constante de Curie $C = 4,392 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ y la temperatura de Weiss $\theta = -3,8 \text{ K}$.

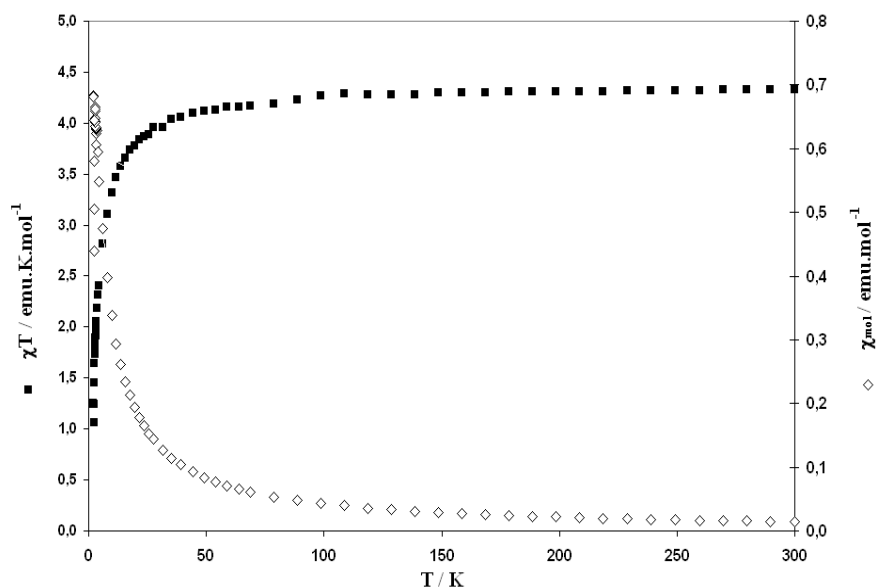


Figura 51. Gráfica de la susceptibilidad magnética molar (\diamond) y el producto $\chi_{mol}T$ (\blacksquare) frente a la temperatura para el complejo $[\{Mn(tda)(4,4'-(MeO)_2bipy)\} \cdot 2H_2O]_n$ (**44**).

La estructura cristalina del compuesto binuclear $[Mn(tda)(phen)]_2 \cdot 6H_2O$ (**45**) aparece representada en la Figura 52. El ligando tda actúa como puente entre los dos centros metálicos a través de sólo un átomo de oxígeno de uno de los grupos carboxilato siendo la distancia $Mn \cdots Mn$ de 3,394 Å. La esfera de coordinación de cada átomo de manganeso se completa con el resto del ligando tda y los átomos de nitrógeno del ligando *o*-fenantrolina. El modo de coordinación del tda en **45** (modo IV en la Figura 9) se ha observado previamente en un derivado análogo de cobre $[Cu(tda)(phen)]_2 \cdot H_2tda$ ¹⁰³ y recientemente se ha descrito en un complejo relacionado de níquel.³⁰ La distancia del enlace Mn-S, 2,759(2) Å, es ligeramente más corta que la análoga en el compuesto **44**.

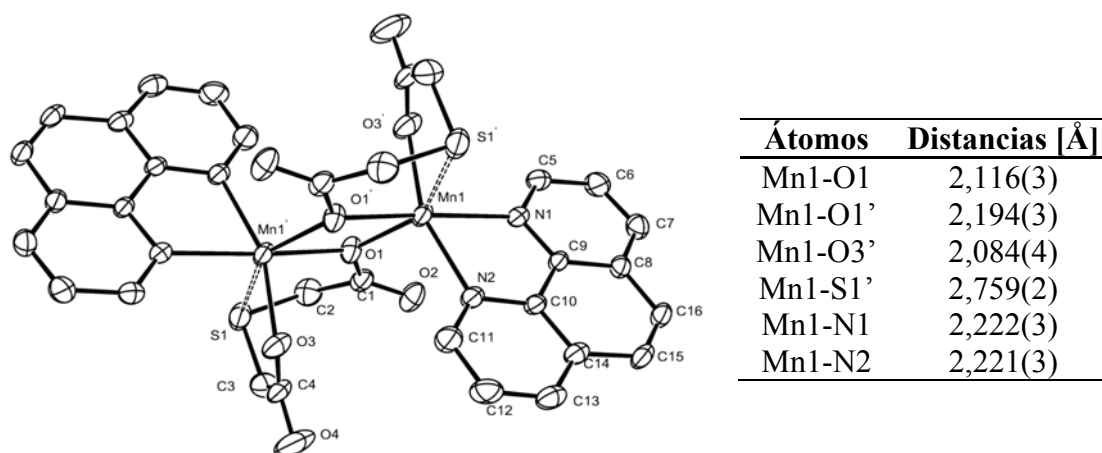


Figura 52. Estructura de $[Mn(tda)(phen)]_2 \cdot 6H_2O$ (**45**) y distancias seleccionadas. Las moléculas de agua de cristalización y los átomos de hidrógeno no están representados.

El compuesto **45** contiene seis moléculas de agua de cristalización, que forman parte de un complejo sistema de enlaces por puentes de hidrógeno que se ilustra esquemáticamente en la Figura 53. Cuando este compuesto, previamente triturado, se calienta a 45 °C durante varias horas pierde la totalidad de las moléculas de agua obteniéndose el derivado $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{phen})]_2$, que presenta un espectro de IR similar al de **45** con la ausencia de las absorciones debidas al agua de cristalización.

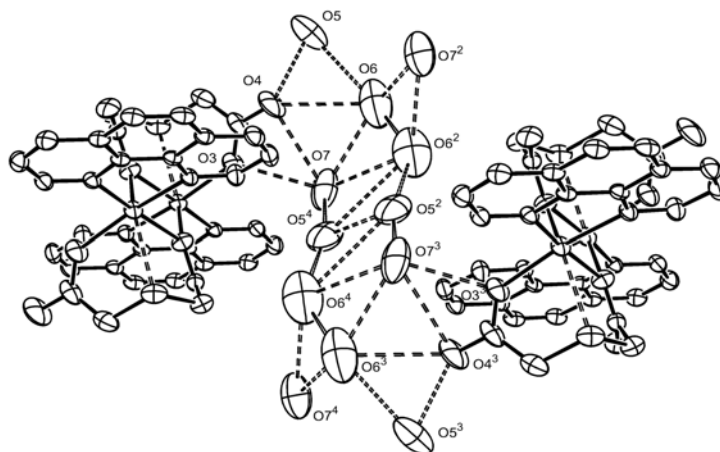
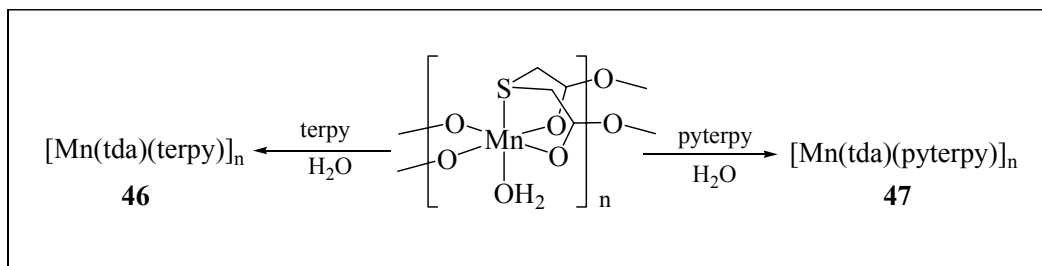


Figura 53. Disposición de las moléculas de agua de cristalización en el compuesto $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{phen})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**45**). Los átomos de hidrógeno no están representados.

El momento magnético en estado sólido a la temperatura ambiente del compuesto $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{phen})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**45**) es de 5,1 μ_B .

Tras los resultados obtenidos con el sistema Mn-tda y ligandos de naturaleza bidentada, se consideró de interés el investigar el comportamiento de dicho sistema frente a sustratos de naturaleza tridentada. Concretamente, se investigó la reacción del compuesto $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**32**) con terpiridina (terpy) y pyterpy. En ambos casos se obtienen sólidos de color amarillo, estables al aire, que son insolubles en los disolventes orgánicos comunes y también en agua. Los datos analíticos sugieren una formulación $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{terpy})]_n$ (**46**) y $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{pyterpy})]_n$ (**47**) (Esquema 34), que se ve confirmada por los espectros de IR de ambos derivados que no muestran indicios de la presencia de agua.



Esquema 34.

Con objeto de efectuar una propuesta estructural para ambos, se procedió a comparar el espectro de IR de **46** con el correspondiente al complejo conocido $[\text{Cu}(\text{tda})(\text{terpy})]_n$.⁹⁶ Ambos son idénticos, por lo que se propone para **46** la misma estructura de naturaleza polimérica (Figura 54) y la formulación $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{terpy})]_n$. La similitud en las propiedades de los complejos **46** y **47**, junto con la analogía en las propiedades coordinantes del ligando pyterpy con respecto a la terpy cuando se comporta como ligando tridentado, nos permiten proponer para **47** la formulación $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{pyterpy})]_n$ y una estructura análoga a la del compuesto **46** (Figura 54).

El momento magnético en estado sólido a la temperatura de 24 °C del compuesto $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{terpy})]_n$ (**46**) es de 5,9 μ_B valor acorde con la existencia de cinco electrones desapareados.

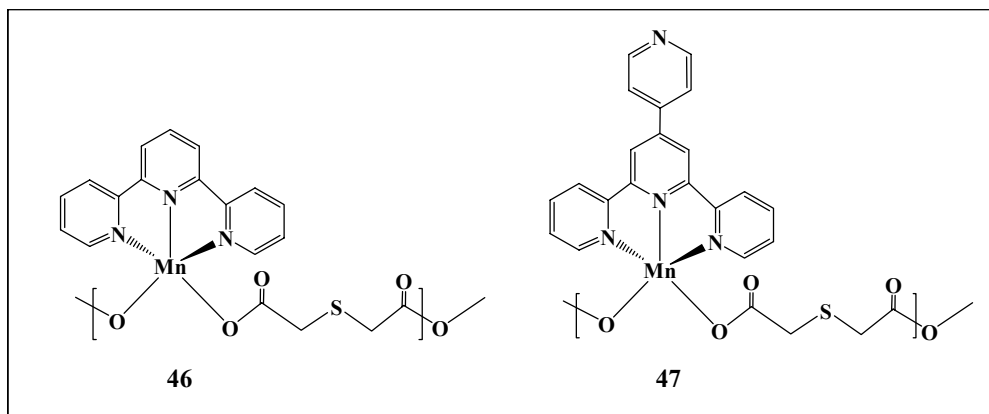
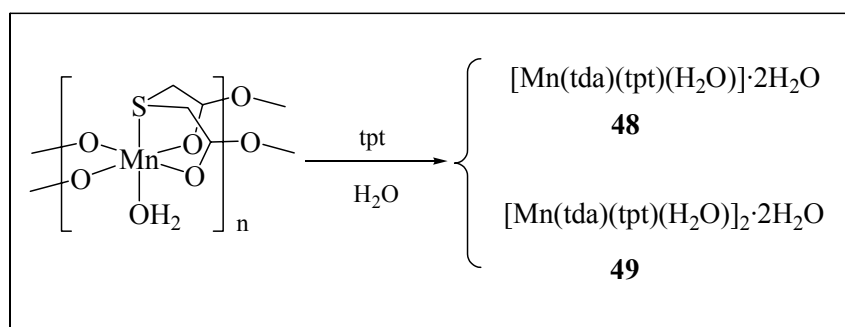


Figura 54.

Para terminar este apartado dedicado al manganeso, resta discutir los resultados obtenidos con la 2,4,6-tris(2-piridil)-1,3,5-triazina (tpt), ligando potencialmente polidentado pero que en nuestro sistema se comporta únicamente como tridentado. A pesar de ello, los compuestos obtenidos de la reacción del compuesto $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**32**) con este ligando son distintos de los comentados anteriormente para la terpy y

pyterpy. La reacción de **32** con tpt permite la obtención de un sólido para el que los datos analíticos indicaban únicamente que la relación Mn:tda:tpt era 1:1:1. Sin embargo, al realizar la reacción mediante la difusión del reactivo tpt en el seno de una disolución de **32** (ver parte experimental) se consiguió la cristalización *in situ* de dos tipos de sólidos cristalinos, uno de color amarillo y otro de color naranja, que se pueden separar manualmente y que se identificaron como los compuestos $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{tpt})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**48**) y $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{tpt})(\text{H}_2\text{O})]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**49**), respectivamente (Esquema 35).



Esquema 35.

Ambos compuestos han sido caracterizados mediante la técnica de difracción de rayos X y constituyen los primeros ejemplos de complejos de manganeso que contienen al ligando tpt coordinado caracterizados estructuralmente. Hasta la fecha sólo se conocían dentro del mismo grupo algunos derivados de renio.¹³¹ El complejo **48** es un monómero (Figura 55) donde el átomo de manganeso se encuentra heptacoordinado, aproximándose la esfera de coordinación a una bipirámide pentagonal. Tanto el ligando tpt como el tiodiacetato actúan como tridentados, con configuraciones *mer* y *fac*, respectivamente. El enlace Mn-S es de 2,841(1) Å, algo más largo que el análogo en el compuesto $[\{\text{Mn}(\text{tda})(4,4'-(\text{OMe})_2\text{bipy})\}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ (**44**), de 2,811(1) Å. La coordinación del tpt es asimétrica, siendo uno de los tres enlaces Mn-N más largo que los restantes.

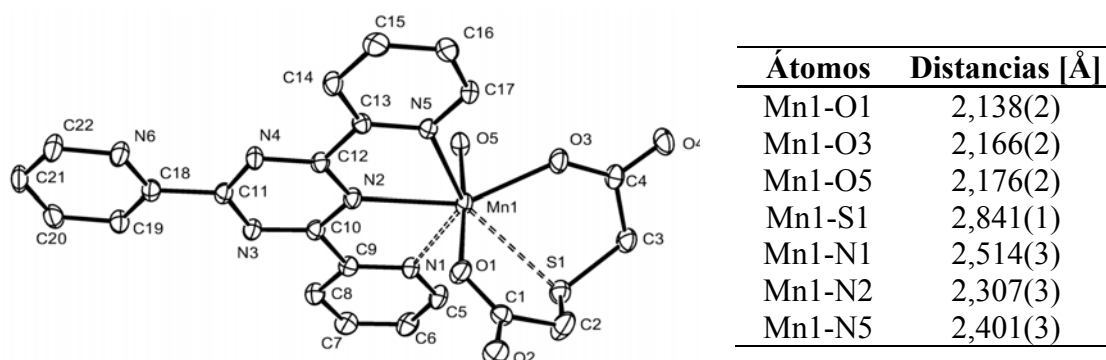


Figura 55. Estructura del monómero $[Mn(tda)(tpt)(H_2O)] \cdot 2H_2O$ (**48**) y distancias significativas (Å). Las moléculas de agua de cristalización no se han incluido.

En el caso de **49**, el compuesto es binuclear (Figura 56) y cada átomo de manganeso muestra un entorno de geometría aproximada de bipirámide pentagonal. Los dos ligandos tda actúan como puentes y sus respectivos átomos de azufre no se encuentran coordinados. El único átomo de oxígeno que no está coordinado forma un enlace de hidrógeno con una molécula de agua de cristalización.

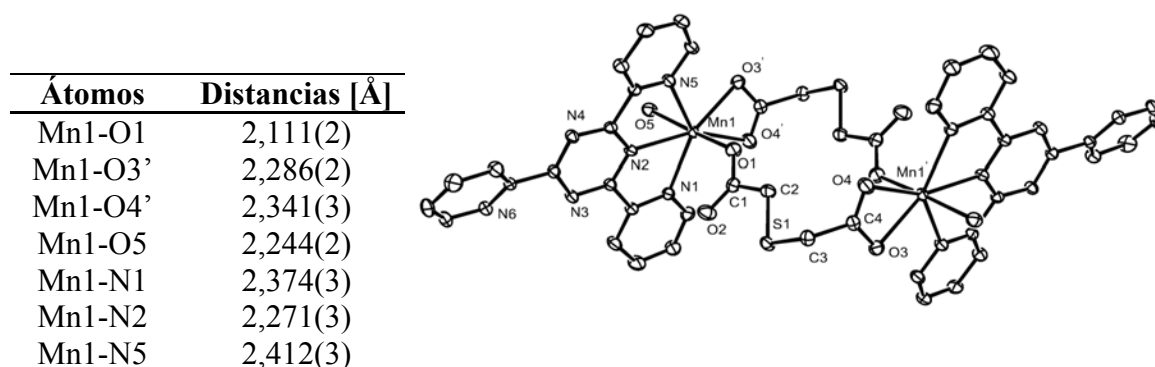


Figura 56. Estructura molecular de $[Mn(tda)(tpt)(H_2O)]_2$, junto con las distancias más relevantes.

El modo de coordinación puente que presenta el tiodiacetato, $\mu\text{-}\kappa^2(O,O')\text{-}\kappa^1(O'')$ (Figura 57), se ha caracterizado con anterioridad en un compuesto de zirconio,³⁸ pero no había sido descrito para un elemento de la primera serie de transición.

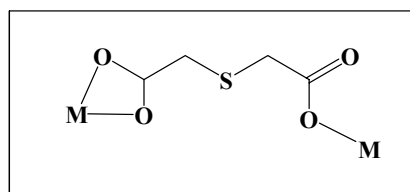
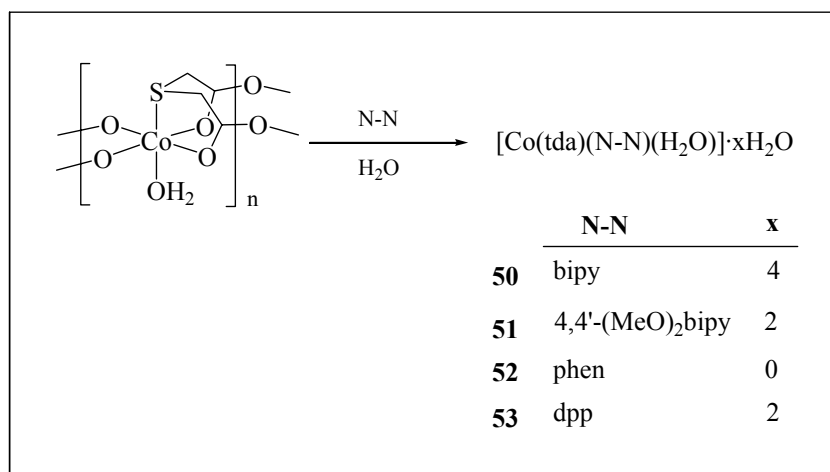


Figura 57.

5.2.2.2. Compuestos de cobalto.

Siguiendo el mismo esquema descrito en el apartado anterior, se ha investigado la reactividad del compuesto $[\text{Co}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**35**) frente a una variedad de ligandos nitrogenados. En este apartado se discutirán aquellos resultados que han dado lugar a la completa caracterización de los correspondientes complejos de tiodiacetato. La utilización de los siguientes substratos nitrogenados de carácter bidentado 2,2'-bipiridina, 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina y *o*-fenantrolina conduce a la síntesis de los nuevos compuestos **50-52** (Esquema 36). Por otro lado, el empleo de la 2,3-bis(2-piridil)pirazina permite la obtención del derivado **53**, (Esquema 36), en el que el ligando parece comportarse como bidentado de manera análoga a lo observado para el derivado de oxidiacetato. Todos estos compuestos, **50-53**, son sólidos cristalinos de color rosa salmón, estables al aire, solubles en agua, para los que los datos analíticos sugieren una razón 1: 1: 1 para la relación entre el Co, el tda y el ligando nitrogenado. La formulación que se les asigna es $[\text{Co}(\text{tda})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**50**), $[\text{Co}(\text{tda})(4,4'-(\text{MeO})_2\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**51**), $\text{Co}(\text{tda})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})$ (**52**) y $[\text{Co}(\text{tda})(\text{dpp})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**53**), respectivamente.



Esquema 36.

Como se ha señalado anteriormente, el conocimiento estructural que se posee sobre tiodiacetatos metálicos es bastante menor que el de los correspondientes oxidiacetatos. En particular, para el cobalto no existe ninguna determinación estructural en la bibliografía de un complejo con el ligando tda. Por este motivo, se han determinado las estructuras cristalinas de los compuestos **50** y **52**, que constituyen los

primeros ejemplos de tiodiacetatos de este metal caracterizados estructuralmente mediante difracción de rayos X.

La estructura cristalina del compuesto $[\text{Co}(\text{tda})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**50**) aparece representada en la Figura 58. El complejo es un monómero en el que el poliedro de coordinación es un octaedro distorsionado. El ligando tda actúa como tridentado adoptando una disposición facial, el ligando nitrogenado ocupa dos posiciones de coordinación y la restante está ocupada por una molécula de agua en posición *trans* con respecto al átomo de azufre. Este complejo resulta ser isomorfo a los derivados conocidos $[\text{M}(\text{tda})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}$,³⁰ Cu ⁹⁶ y Zn ⁹⁸).

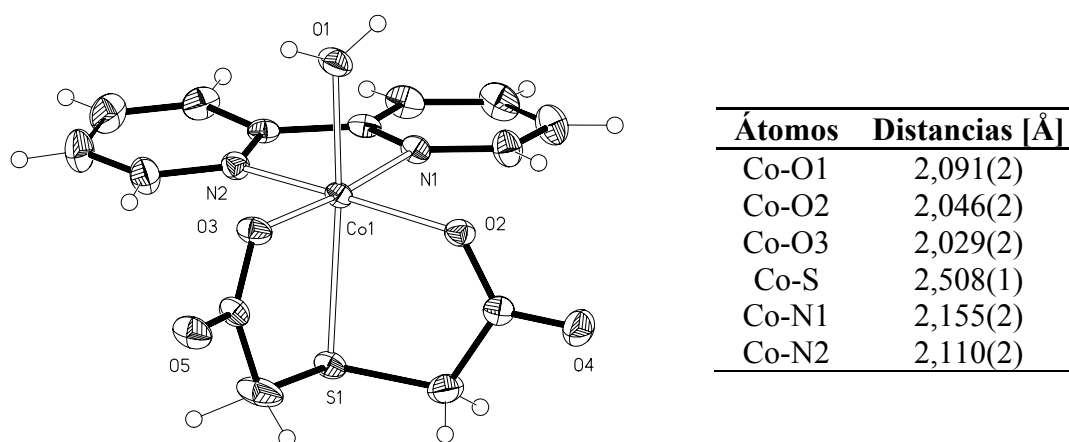
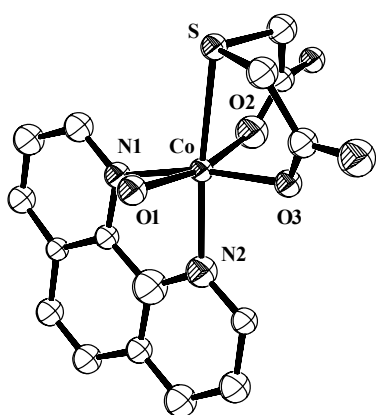


Figura 58. Estructura del compuesto $[\text{Co}(\text{tda})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]$ y distancias seleccionadas.

La estructura cristalina del compuesto $\text{Co}(\text{tda})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})$ (**52**) aparece representada en la Figura 59. A pesar de que el ligando *o*-fenantrolina (phen) es similar en sus propiedades coordinantes a la 2,2'-bipiridina, la configuración de las moléculas **50** y **52** es diferente. El compuesto **52** es un monómero en el que el ligando tda actúa como tridentado pero, a diferencia de lo que ocurre en **50**, en este caso la molécula de agua se dispone *trans* a un átomo de oxígeno coordinado del grupo carboxilato.



Átomos	Distancias [Å]
Co-O1	2,098
Co-O2	2,032
Co-O3	2,023
Co-N1	2,151
Co-N2	2,108
Co-S	2,518

Figura 59. Estructura cristalina de $\text{Co}(\text{tda})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})$ y algunas distancias seleccionadas. No se han incluido los átomos de hidrógeno.

Los valores de los momentos magnéticos, a la temperatura del laboratorio, de los complejos $[\text{Co}(\text{tda})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**50**) y $\text{Co}(\text{phen})(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})$ (**52**) de 4,5 y 4,3 μ_{B} , se ajustan bien, en ambos casos, a los esperados para complejos octaédricos de $\text{Co}(\text{II})$ de alto espín (4,8-5,4 μ_{B}).¹¹¹

Para los complejos $[\text{Co}(\text{tda})(4,4'-(\text{MeO})_2\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**51**) y $[\text{Co}(\text{tda})(\text{dpp})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**53**), no se puede realizar una propuesta estructural única. Cualquiera de las estructuras representadas en la Figura 60, análogas a las observadas para los compuestos **50** y **52**, es posible sobre la base de los datos disponibles.

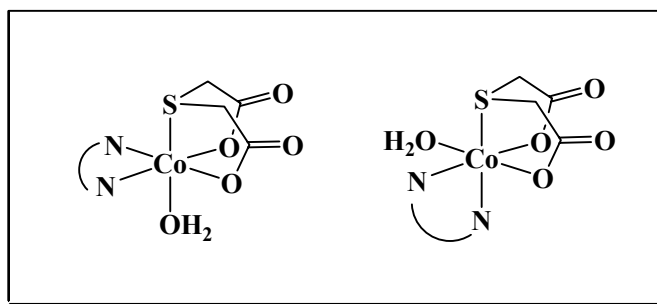
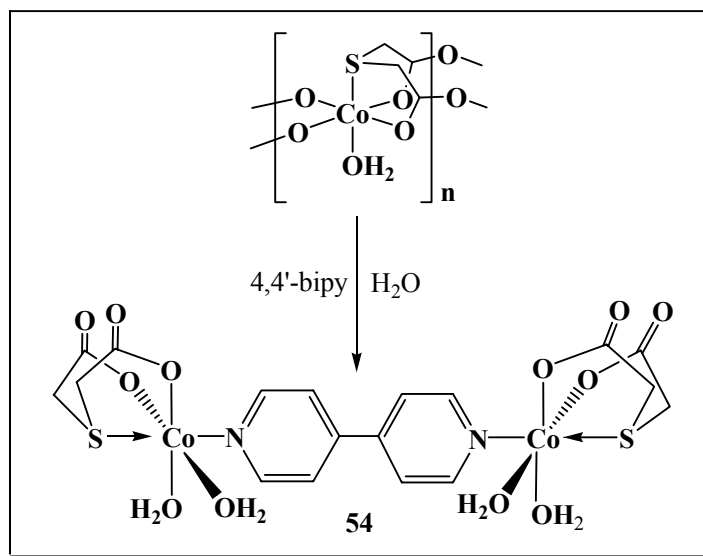


Figura 60.

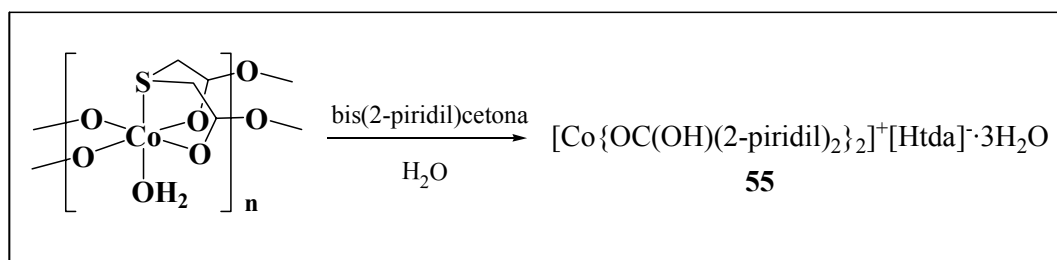
Se ha estudiado la reacción del complejo $[\text{Co}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**35**) con 4,4'-bipiridilo (Esquema 37). De ella es posible aislar un compuesto cristalino, estable al aire, para el que la razón entre Co , tda y el ligando nitrogenado es 2: 2: 1, según los resultados del microanálisis. Sobre la base de estos datos, se propone para este compuesto la fórmula $[\{\text{Co}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})_2\}_2(\mu\text{-}4,4'\text{-bipy})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**54**) y la propuesta estructural representada en el Esquema 37. Asumiendo dicha formulación, el momento magnético a la temperatura del laboratorio de 4,7 μ_{B} está de acuerdo con la existencia

de dos centros octaédricos independientes de Co(II) de alto espín, del mismo modo que ocurre en el caso del derivado análogo de oxidiacetato $[\{Co(oda)(H_2O)_2\}_2(\mu-4,4'-bipy)] \cdot 2H_2O$ (**21**).



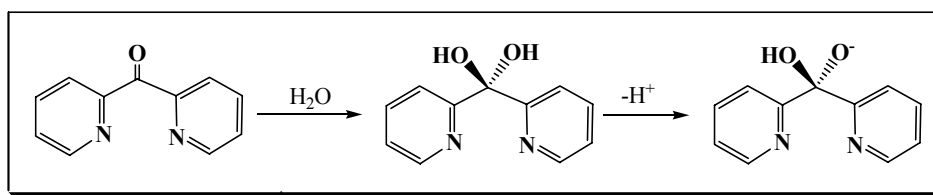
Esquema 37.

En último lugar se incluyen los resultados obtenidos en la reacción del complejo $[Co(tda)(H_2O)]_n$ (**35**) con bis(2-piridil)cetona (dpc). Durante la misma se produce una coloración roja intensa, que no se había observado previamente para los derivados anteriores, aislándose de la mezcla de reacción un sólido cristalino de color rojo intenso, **55** (Esquema 38). No sólo el color de este compuesto es particular, sino que de los resultados analíticos se obtiene que la razón Co:tda:ligando nitrogenado es 1:1:2, en contraste con el resto de complejos anteriores **50-53** donde siempre era 1:1:1. Además, la determinación del momento magnético a temperatura ambiente indica la ausencia de paramagnetismo y sugiere, por consiguiente, un cambio en el estado de oxidación del cobalto desde Co(II) hasta Co(III).



Esquema 38.

En la práctica, se produce una hidrólisis de la función cetona (Esquema 39), para la que existen precedentes en la bibliografía,¹³² que genera un diol que actúa como ligando tridentado. Esto se ha deducido a través de la realización de un estudio de difracción de rayos X de **55**. Dicho estudio confirma la composición $[\text{Co}\{\text{OC}(\text{OH})(2\text{-piridil})_2\}_2]^+[\text{Htda}]^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ para este compuesto (Figura 61). Durante la reacción el complejo de cobalto(II) se oxida a cobalto(III), desplazándose el ligando tiodiacetato de la esfera de coordinación del metal y permaneciendo como anión hidrogenotiodiacetato, $[\text{Htda}]^-$. El catión $[\text{Co}\{\text{OC}(\text{OH})(2\text{-piridil})_2\}_2]^+$ se ha caracterizado estructuralmente en varios complejos que presentan distintas contraiones por lo que no es necesario ninguna discusión adicional de su estructura.^{133,134,135}



Esquema 39.

Átomos	Distancias [Å]
Co-O1	1,885(3)
Co-O3	1,887(3)
Co-N1	1,914(4)
Co-N2	1,932(4)
Co-N3	1,926(4)
Co-N4	1,923(4)

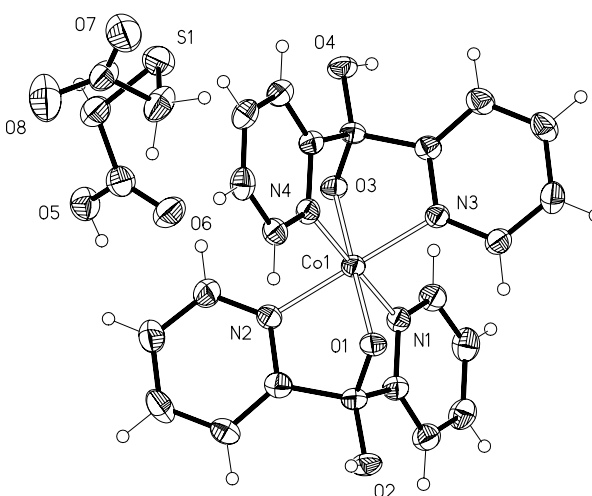
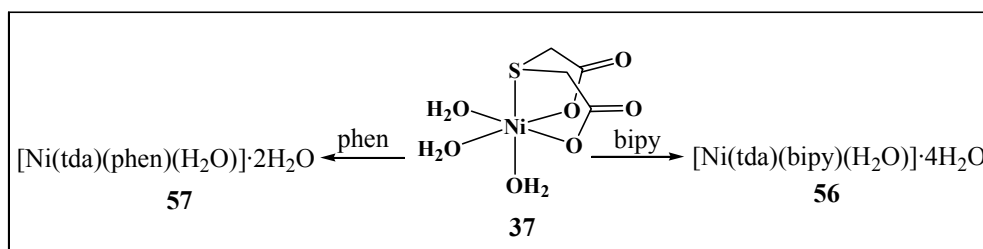


Figura 61. Estructura cristalina del compuesto $[\text{Co}\{\text{OC}(\text{OH})(2\text{-piridil})_2\}_2]^+[\text{Htda}]^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**55**) y distancias en torno al ion central.

5.2.2.3. Compuestos de níquel.

De forma paralela al sistema de cobalto, se ha investigado la reactividad del compuesto $\text{Ni}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})_3$ (**37**). La interacción de este complejo con los ligandos nitrogenados 2,2'-bipiridilo (bipy) y *o*-fenantrolina (phen) conduce a la síntesis de los compuestos $[\text{Ni}(\text{tda})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**56**) y $[\text{Ni}(\text{tda})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**57**)

(Esquema 40). Ambos derivados son sólidos cristalinos, estables al aire, que se obtienen con rendimientos elevados.



Esquema 40.

La estructura cristalina del compuesto $[\text{Ni}(\text{tda})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**56**) (Figura 62) se ha determinado mediante difracción de rayos X. Recientemente, mientras nuestro trabajo estaba en curso, apareció publicada la misma estructura³⁰ por lo que no se efectuará ningún comentario adicional.

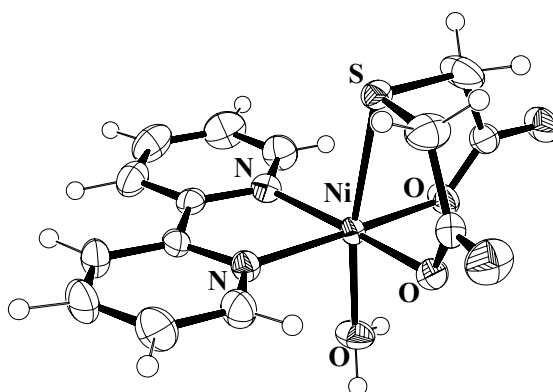


Figura 62. Estructura cristalina de $[\text{Ni}(\text{tda})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]$.

En el caso del complejo $[\text{Ni}(\text{tda})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**57**) no se ha podido llevar a cabo un estudio por difracción de rayos X debido a que los cristales obtenidos no difractan adecuadamente. Sin embargo, la comparación del espectro de IR con la de su homólogo de cobalto, permite proponer para este complejo una estructura cristalina similar a la de **52** (Figura 63). El momento magnético del complejo **57** a 25 °C es 3,0 μ_{B} , lo que está de acuerdo con la presencia de dos electrones desapareados.

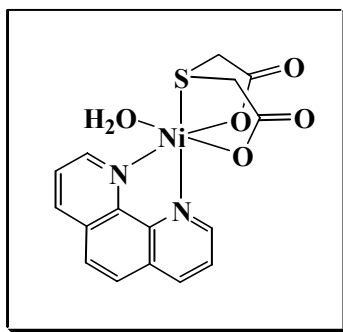
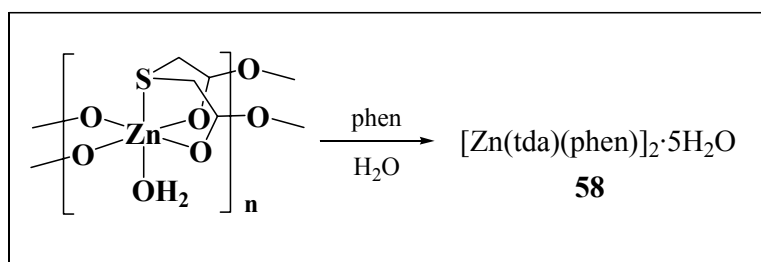


Figura 63.

5.2.2.3. Compuestos de zinc.

En este último apartado, presentaremos algunos resultados preliminares obtenidos en el estudio del compuesto $[\text{Zn}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**39**). Dado que la reacción con bipyridina ha sido estudiada previamente,⁹⁸ se ha analizado la reacción análoga con *o*-fenantrolina (phen). De esta reacción es posible aislar con rendimiento elevado un sólido cristalino incoloro, estable al aire y soluble en agua. Aunque los datos analíticos indicaban una relación 1:1:1 para Zn:tda:phen, hasta la determinación de su estructura mediante difracción de rayos X no se supo que este compuesto respondía a la fórmula $[\text{Zn}(\text{tda})(\text{phen})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**58**) (Esquema 41).



Esquema 41.

Su estructura cristalina aparece representada en la Figura 64, donde se recogen las distancias más relevantes. El complejo es binuclear actuando el ligando tda como puente entre los dos centros metálicos a través de un átomo de oxígeno de uno de los grupos carboxilato. Cada átomo de zinc se encuentra en un entorno octaédrico muy distorsionado constituido por el tda, el ligando *o*-fenantrolina y un oxígeno del grupo carboxilato de la unidad $[\text{Zn}(\text{tda})(\text{phen})]$ adyacente. El complejo $[\text{Zn}(\text{tda})(\text{phen})]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

(58) es isomorfo al derivado de manganeso $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{phen})]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (45) presentado anteriormente y el modo de coordinación del ligando tda en el complejo (IV en Figura 9) ya ha sido observado en un derivado análogo de cobre.¹⁰³

Átomos	Distancias [Å]
Zn1-O1	2,036(3)
Zn1-O3	2,021(4)
Zn1-S1	2,692(2)
Zn1-N1	2,112(4)
Zn1-N2	2,124(4)

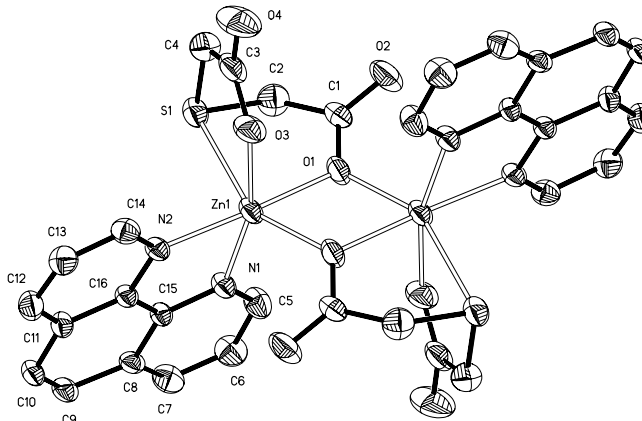
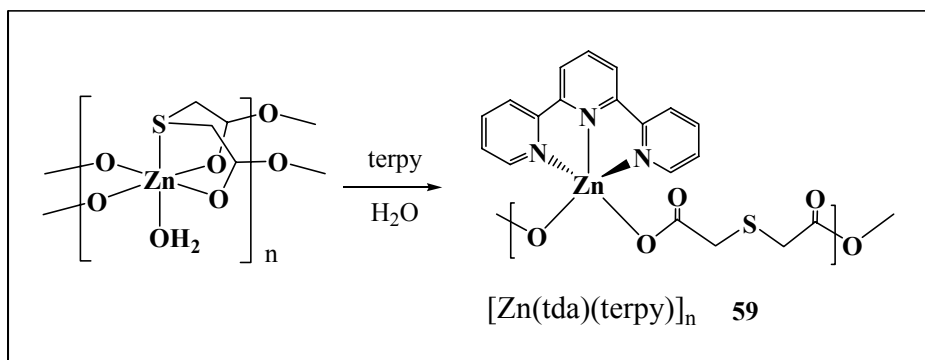


Figura 64. Estructura cristalina del dímero $[\text{Zn}(\text{tda})(\text{phen})]_2$, sin incluir las moléculas de agua de cristalización y los átomos de hidrógeno.

Finalmente, en la reacción del compuesto $[\text{Zn}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (39) con terpy se aísla un precipitado incoloro, estable al aire y muy poco soluble en agua. Los datos obtenidos del microanálisis indican una formulación $\text{Zn}(\text{tda})(\text{terpy})$ (59) (Esquema 42). El espectro de IR de 59 es idéntico al de los complejos $[\text{M}(\text{tda})(\text{terpy})]_n$ ($\text{M} = \text{Mn}$ (46), Cu^{96}), por lo que se propone su misma formulación y estructura (Esquema 42).



Esquema 42.

5.3. Análisis estructural de los compuestos que contienen a los ligandos oda y tda coordinados.

Una buena parte de los resultados expuestos en los apartados anteriores 5.1. y 5.2. están relacionados con aspectos estructurales de los compuestos de oxidiacetato y tiodiacetato sintetizados. Por otro lado, el número de datos de este tipo existentes en la bibliografía para estos compuestos es abundante. Por estas razones, se consideró de interés el analizar los datos estructurales mediante la utilización del programa VISTA con los datos generados por el programa QUEST3D (ambos disponibles en la base de datos CSD). Este análisis se ha restringido a los metales de la primera serie de transición y, concretamente, se han analizado las distancias metal-carboxilato, metal-átomo X (X = O, éter; S, tioéter) y el ángulo de torsión O-M-X-O para ambos ligandos oda y tda conjuntamente. En este apartado comentaremos algunos de los resultados obtenidos.

En primer lugar, se representa en la Figura 65 un análisis de la distancia M-X (X = O, S) y su frecuencia de aparición en dichos compuestos. Como se observa en la figura, es posible diferenciar en la misma dos zonas correspondientes a los dos tipos de ligandos, ya que la distancia del enlace M-S es más larga que la análoga para el M-O. Concretamente, la distancia entre el metal y el átomo de oxígeno de la función éter en los complejos de oxidiacetato está dentro del rango 1,98-2,30 Å, con una media ponderada de 2,14(1) Å, mientras que la distancia entre el metal y el átomo de azufre de la función tioéter en los complejos de tiodiacetato se halla comprendida entre 2,37 y 2,72 Å.

La separación entre los compuestos de oxidiacetato y tiodiacetato se puede ver aún más claramente en la gráfica que aparece en la Figura 66, donde se ha representado el valor absoluto del ángulo de torsión O-M-X-O (°) frente a la distancia M-X (Å). En ella podemos diferenciar claramente dos zonas en función del ángulo de torsión, que se corresponden con las dos conformaciones *mer* y *fac* (ver Figura 6). Todos los derivados de oxidiacetato presentan una distancia M-X que se encuentra por debajo de 2,35 Å, pero se hallan repartidos en dos grupos. Los que aparecen en la parte correspondiente a

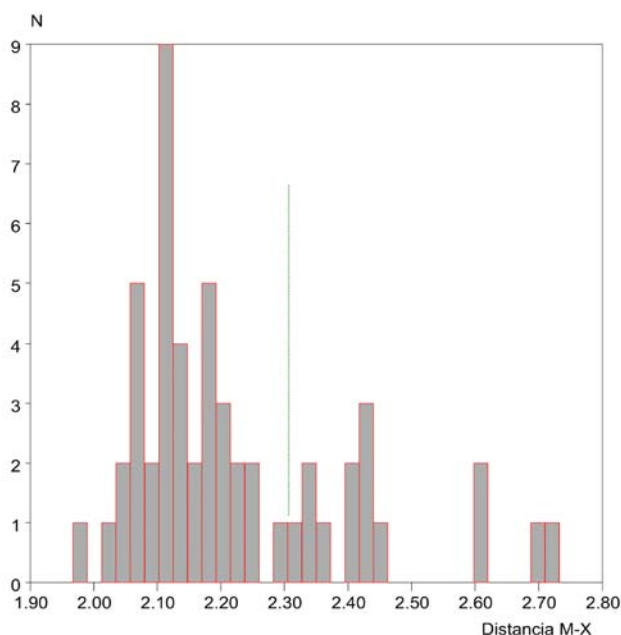


Figura 65. Histograma de la distancia M-X (X = O, S) (Å).

la conformación plana, la más numerosa con un ángulo de torsión comprendido entre 160 y 180°, y aquellos que se encuentran en el intervalo 94-108°, en los que el ligando muestra una conformación no plana (señalados en color verde). Finalmente, por encima de la distancia M-X = 2,35 Å y con un intervalo de ángulo de torsión comprendido entre 86 y 100° se encuentra los compuestos de tiodiacetato. De esta manera en una misma representación se disponen tres grupos de compuestos separados en zonas bien diferenciadas.

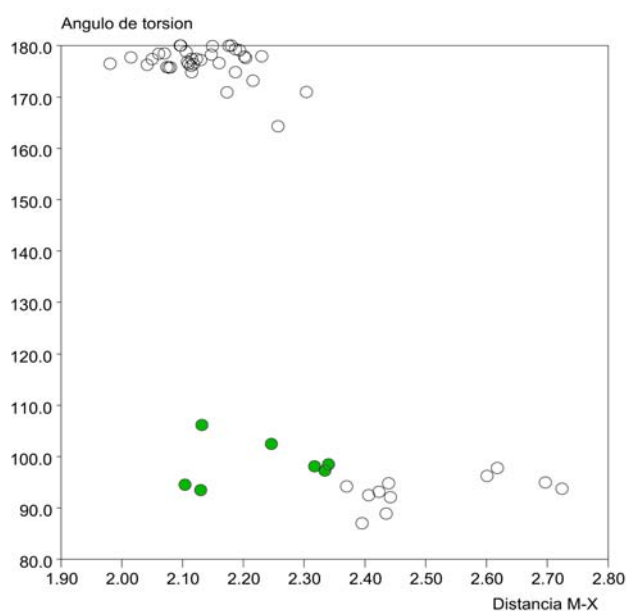


Figura 66. Gráfica de la distancia M-X (X = O, S) (Å) frente al ángulo de torsión O-M-X-O (°) en valor absoluto.

Por otro lado, se ha pretendido estudiar si existe una relación entre la distancia M-X (X = O, S) y la distancia media M-O de los dos grupos carboxilato. En la Figura 67 se puede apreciar la coexistencia de tres zonas donde se diferencian conjuntos de compuestos que contienen al ligando tiodiacetato (azul), al oxidiacetato doblado (rojo) o al oxidiacetato plano (blanco). Como ya hemos puesto en evidencia a través de las Figuras 65 y 66, la distancia M-S (tioéter) es mayor que la correspondiente M-O (éter), pero de la Figura 67 se deriva que, al mismo tiempo, el rango de la distancia M-O (carboxilato) se hace comparativamente menor en los derivados de tiodiacetato con respecto a los de oxidiacetato. Por ello, también en esta gráfica podemos apreciar aproximadamente tres grupos de compuestos separados en zonas más o menos diferenciadas.

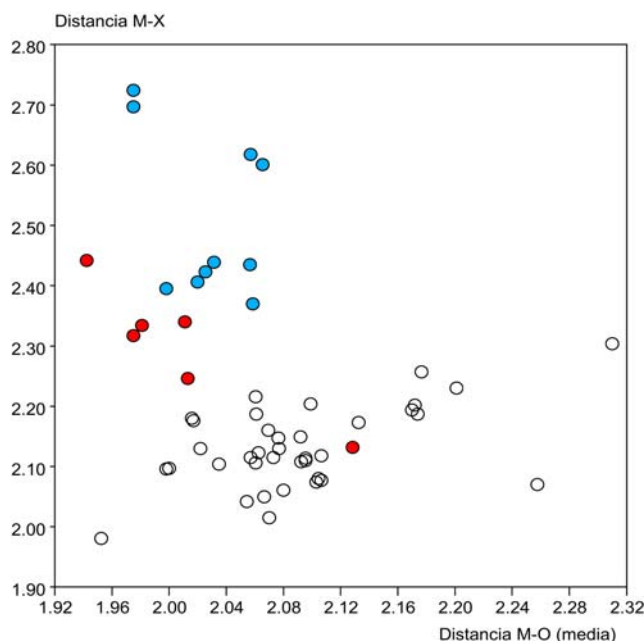


Figura 67. Gráfica de la distancia M-X (X = O, S) (Å) frente a la media de las distancias M-O (Å) de los grupos carboxilato.

Adicionalmente, se ha realizado un análisis de las distancias M-O (grupo carboxilato y agrupación éter) en los oxidiacetatos de la primera serie de transición, incluyendo los complejos caracterizados estructuralmente en la presente Tesis. El resultado se representa en la Figura 68. Dicha gráfica se puede interpretar fácilmente con ayuda de los radios de Shannon. Aproximadamente en la diagonal se distribuyen los puntos de la misma aumentando la distancia conforme aumenta el radio de Shannon en el orden: Fe(III) < Ni(II) < Co(II) ~ Zn(II) < Fe(II) < Mn(II). El acuerdo es

relativamente bueno si no se consideran los datos correspondientes a los compuestos de Cu(II), con motivo de la distorsión debida al efecto Jahn-Teller, y a los oxocompuestos de vanadio(IV), debido a la existencia de la agrupación vanadilo V=O.

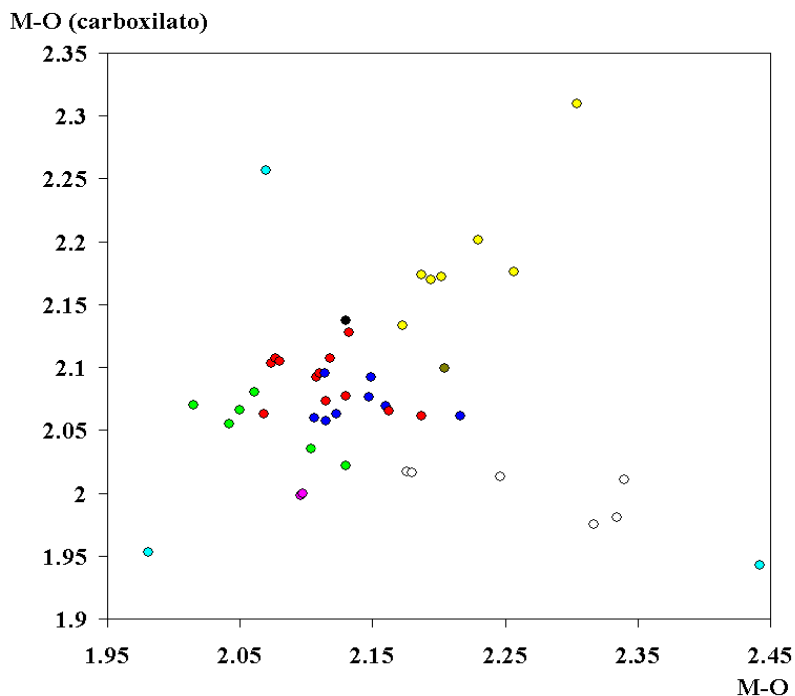


Figura 68. Gráfica de la distancia M-O (éter) (Å) frente a la media de las distancias M-O (Å) de los grupos carboxilato. Amarillo: Mn, azul: Zn, celeste: Cu, rojo: Co, verde: Ni, rosa: Fe(III), negro: Fe(II), blanco: V(IV), verde oliva: Ti(IV).

Es posible realizar una gráfica similar para los compuestos de tiodiacetato. Aunque en principio el número de puntos de la misma no es muy numeroso, la inclusión de los resultados estructurales comentados en la presente Tesis hace posible una discusión similar. En la gráfica que aparece en la Figura 69 se recogen dichos datos. Del mismo modo, aproximadamente en la diagonal de la gráfica se observa que conforme aumenta el radio de Shannon en el sentido Ni(II) < Co(II) ~ Zn(II) < Mn(II) aumentan las correspondientes distancias. La no consideración de los derivados de Cu(II) hace que la correlación sea bastante buena.

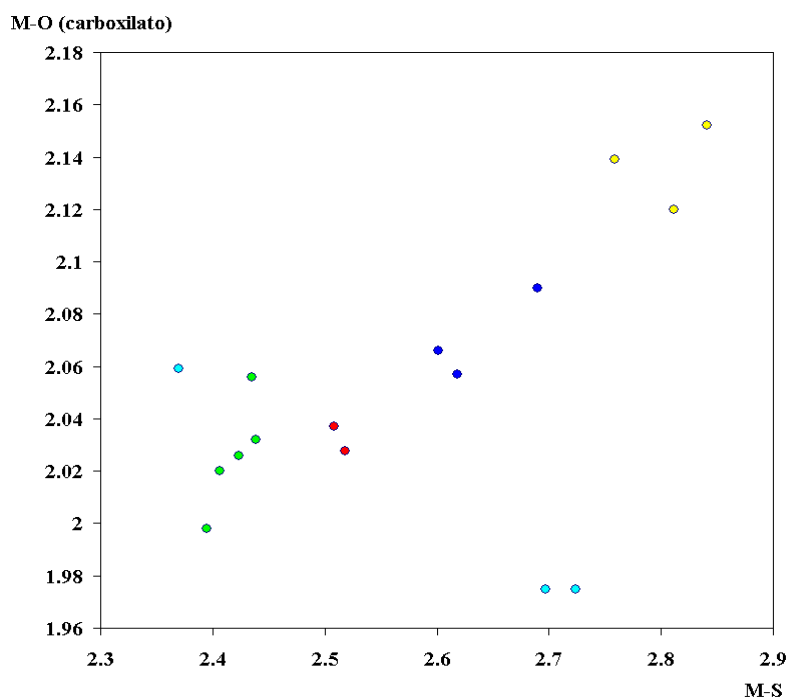


Figura 69. Gráfica de la distancia M-S (Å) frente a la media de las distancias M-O (Å) de los grupos carboxilato. Amarillo: Mn, azul: Zn, celeste: Cu, rojo: Co, verde: Ni.

6. CONCLUSIONES

1. En este trabajo se han sintetizado y caracterizado distintos compuestos de Mn(II), Fe(II), Co(II) y Ni(II) conteniendo el ligando oxidiacetato (oda) coordinado. Los compuestos de Mn(II) constituyen los primeros ejemplos de oxidiacetatos de este metal caracterizados estructuralmente mediante difracción de rayos X.
2. Se ha demostrado, sobre la base de los datos espectroscópicos (IR) obtenidos para los compuestos de oxidiacetato preparados en nuestro trabajo y otros que aparecen descritos en la bibliografía, la existencia de una buena correlación empírica entre la posición de la tensión asimétrica de la función COC del oxidiacetato y el modo de conformación *fac* o *mer* de dicho ligando. Este hecho permite realizar una asignación estructural y diferenciar entre las dos conformaciones a partir del espectro de IR.
3. En este trabajo se han sintetizado y caracterizado distintos compuestos de Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II) conteniendo el ligando todiacetato (tda) coordinado. Los compuestos de Mn(II) y Co(II) constituyen los primeros ejemplos de todiacetatos de estos metales caracterizados estructuralmente mediante difracción de rayos X.
4. La reacción del acuocomplejo de manganeso $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**32**) con el ligando 2,2'-bipiridina, en agua, conduce al compuesto $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{bipy})]_n$ (**41**). Este derivado constituye el primer ejemplo que ha aparecido en la bibliografía de una caracterización estructural completa de un tetracarboxilato de dimanganeso con una estructura de tipo “acetato de cobre”. Las interacciones intermoleculares existentes entre los anillos paralelos de los ligandos bipy de las cadenas poliméricas unidimensionales (“ π -stacking”) generan una estructura supramolecular característica.

5. La reacción análoga de $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**32**) con ligandos similares a la 2,2'-bipiridina no produce derivados con la estructura de tipo "acetato de cobre". Por ejemplo, en el caso de la reacción con derivados dimetil-substituidos de la 2,2'-bipiridina se obtienen los compuestos $[\{\text{Mn}(\text{tda})(\text{L-L})\}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})]_n$ ($\text{L-L} = 4,4'\text{-Me}_2\text{bipy}$, **42** y $5,5'\text{-Me}_2\text{bipy}$, **43**). La presencia de los sustituyentes metilo imposibilita el empaquetamiento compacto a través del " π -stacking" observado en **41**, generándose estructuras distintas de la de tipo tetracarboxilato.
6. De las observaciones anteriores hemos obtenido evidencias de que las interacciones no covalentes entre polímeros de coordinación pueden afectar a la estructura primaria de las unidades generadoras del polímero ("building blocks"). En general estas unidades se emplean en Química supramolecular para crear direcciones específicas de crecimiento, mientras que en nuestro caso la geometría de la unidad ("building block") se adapta para conseguir la arquitectura supramolecular más estable.
7. Desde el punto de vista estructural, se ha demostrado la existencia de tres nuevos modos de coordinación del ligando tda en los metales de la primera serie de transición. Se trata de los modos de coordinación observados en los compuestos de manganeso $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{bipy})]_n$ (**41**), $[\{\text{Mn}(\text{tda})(\text{L-L})\}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})]_n$ ($\text{L-L} = 4,4'\text{-Me}_2\text{bipy}$, **42** y $5,5'\text{-Me}_2\text{bipy}$, **43**) y $[\text{Mn}(\text{tda})(\text{tpt})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**49**).

7. BIBLIOGRAFÍA

- 1 R. C. Mehrotra, R. Bohra, *Metal Carboxylates*, Academic Press, London, (1983).
- 2 L. Brammer, *Chem. Soc. Rev.* 33 (2004) 476.
- 3 Ver por ejemplo los siguientes artículos de revisión: (a) D. Braga, F. Grepioni, *Comments Inorg. Chem.* 19 (1997) 185. (b) D. Braga, F. Grepioni, G. R. Desiraju, *J. Organomet. Chem.* 548 (1997) 33. (c) D. Braga, F. Grepioni, G. R. Desiraju, *Chem. Rev.* 98 (1998) 1375. (d) G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 3745.
- 4 Z. Urbanczyk-Lipkowska, *Cryst. Eng.* 3 (2000) 227.
- 5 (a) C. Anda, A. Liobet, A. E. Martell, J. Reibenspies, E. Berni, X. Solans, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 2793. (b) A. Liobet, J. Reibenspies, A. E. Martell, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 5946.
- 6 V. R. Pedireddi, *Cryst. Growth Des.* 1 (2001) 383.
- 7 C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, B. A. Helfrich, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 14425.
- 8 A. Ranganathan, G. U. Kulkarni, C. N. R. Rao, *J. Mol. Struct.* 656 (2003) 249.
- 9 R. Horikoshi, C. Nambu, T. Mochida, *New. J. Chem.* 28 (2004) 26.
- 10 Una de las primeras referencias encontradas en la bibliografía es: R. M. Tichane, W. E. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 1293.
- 11 (a) A. Napoli, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 34 (1972) 987. (b) A. Napoli, *Gazz. Chim. Ital.* 102 (1972) 273. (c) A. Napoli, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 34 (1972) 1347. (d) A. Napoli, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 35 (1973) 3363.
- 12 (a) A. Napoli, M. Paolillo, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43 (1981) 2435. (b) A. Napoli, P. L. Cignini, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 38 (1976) 2013. (c) A. Napoli, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 34 (1972) 1225.
- 13 (a) J. Podlaha, J. Podlahová, *Inorg. Chim. Acta* 4 (1970) 521. (b) J. Podlaha, J. Podlahová, *Inorg. Chim. Acta* 4 (1970) 549.
- 14 (a) G. Arena, V. Cucinotta, *Inorg. Chim. Acta* 52 (1981) 275. (b) A. Aruga, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 40 (1978) 1077. (c) C. Ennio, O. Giorgio, C. Nerina, S. Guido, *Gazz. Chim. Ital.* 91 (1961) 361.
- 15 (a) L. Pellerito, G. Dia, A. Gianguzza, M. A. Girasolo, E. Rizzarelli, R. Purrello, *Polyhedron* 6 (1987) 1639. (b) C. Vincenzo, G. Antonio, M. Giuseppe, P. Lorenzo, P. Roberto, R. Enrico, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1992) 2299.

- 16 R. P. Oertel, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 3000.
- 17 V. A. Uchtman, R. P. Oertel, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 1802.
- 18 G. Battiston, G. Sbrignadello, *Inorg. Chim. Acta* 26 (1978) 145.
- 19 (a) N. G. Vannerberg, J. Albertsson, *Acta Chem. Scand.* 19 (1965) 1760. (b) J. Albertsson, I. Elding, *Acta Cryst.* B32 (1976) 3066.
- 20 (a) J. Albertsson, I. Grenthe, H. Herbertsson. *Acta Cryst.* B29 (1973) 1855. (b) J. Albertsson, I. Grenthe, H. Herbertsson. *Acta Cryst.* B29 (1973) 2839. (c) J. Albertsson, I. Grenthe. *Acta Cryst.* B29 (1973) 2751.
- 21 Ver por ejemplo: T. A. Hopkins, D. H. Metcalf, F. S. Richardson, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 1401.
- 22 Ver por ejemplo: (a) L. Rao, A. Yu. Garnov, P. D. Bernardo, P. Zanonato, A. Bismodo, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 3685. (b) J. Jiang, J. C. Renshaw, M. J. Sarsfield, F. R. Livens, D. Collison, J. M. Charnock, H. Eccles, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 1233 y los artículos que en estos trabajos aparecen citados.
- 23 R. Baggio, M. T. Garland, G. Leyva, M. Perec, G. Polla, *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004) 2185.
- 24 Ver por ejemplo: (a) R. Baggio, M. T. Garland, M. Perec, D. Vega, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 2396. (b) R. Baggio, M. T. Garland, M. Perec, *Inorg. Chim. Acta* 281 (1998) 18. (c) R. Baggio, M. T. Garland, M. Perec, *Acta Cryst.* C54 (1998) 591. (d) R. Baggio, M. Perec, M. T. Garland, *Acta Cryst.* C56 (2000) 312. (e) P. F. Aramendia, R. Baggio, M. T. Garland, M. Perec, *Inorg. Chim. Acta* 303 (2000) 306. (f) R. Baggio, M. T. Garland, Y. Moreno, O. Peña, M. Perec, E. Spodine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 2061.
- 25 C. Alarcón-Payer, T. Pivetta, D. Choquecillo-Lasarte, J.M. González-Pérez, G. Crisponi, A. Castiñeiras, J. Niclós-Gutiérrez, *Inorg. Chem. Commun.* (2004) 1277.
- 26 C. Alarcón-Payer, T. Pivetta, D. Choquecillo-Lasarte, J. M. González-Pérez, G. Crisponi, A. Castiñeiras, J. Niclós-Gutiérrez, *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 1918.
- 27 P. M. Forster, A. K. Cheetham, *Microporous Mesoporous Mater.* 73 (2004) 57.
- 28 M. G. B. Drew, D. A. Rice, C. W. Timewell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1975) 144.
- 29 Y.-Z. Zhang, J.-R. Li, S. Gao, H.-Z. Kou, H.-L. Sun, Z.-M. Wang, *Inorg. Chem. Commun.* 5 (2002) 28.
- 30 P. Kopel, Z. Trávníček, J. Marek, J. Mrozinski. *Polyhedron* 23 (2004) 1573.

- 31 R. Baggio, M. T. Garland, M. Perec, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1996) 2747.
- 32 S. Norberg, G. Svensson, J. Albertsson, *Acta Cryst.* C55 (1999) 356.
- 33 A. K. Powell, J. M. Charnock, A. C. Flood, C. D. Garner, M. J. Ware, W. Clegg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1992) 203.
- 34 S. H. Whitlow, *Acta Cryst.* B31 (1975) 2531.
- 35 R. Baggio, M. T. Garland, M. Perec, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 950.
- 36 R. Baggio, M. T. Garland, M. Perec, D. Vega, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 1961.
- 37 A. C. Rizzi, R. Calvo, R. Baggio, M. T. Garland, O. Peña, M. Perec, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 5609.
- 38 B. Wenzel, P. Lönnecke, E. H. Hawkins, *Organometallics* 21 (2002) 2070.
- 39 X. Shan, A. Ellern, I. A. Guzej, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 2362.
- 40 T. Behrsing, G. B. Deacon, C. M. Forsyth, M. Forsyth, B. W. Skelton, A. H. White, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 629 (2003) 35.
- 41 J. Delaunay, C. Kappenstein, R. P. Hugel, *Acta Cryst.* B32 (1976) 2341.
- 42 J.-G. Mao, J.-S. Huang, J.-F. Ma, J.-Z. Ni, *Trans. Met. Chem.* 22 (1997) 277.
- 43 R. Graziani, G. A. Battiston, U. Casellato, G. Sbrignadello, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1983) 1.
- 44 U. Thewalt, T. GÜthner, *J. Organomet. Chem.* 379 (1989) 59.
- 45 F. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Autom. News* 8 (1993) 31.
- 46 C. D. Incola, A. Galindo, J. V. Hanna, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, E. Rivarola, B. W. Skeleton, A. H. White, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 3094.
- 47 A. Grirrane, A. Pastor, E. Álvarez, A. Galindo, *Inorg. Chem. Commun.* 8 (2005) 453.
- 48 Ver por ejemplo: J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Química Inorgánica*, Versión española, Cuarta edición, Oxford University Press (1997).
- 49 W. E. Hatfield, J. H. Helms, B. R. Rohrs, P. Singh, J. R. Wasson, R. R. Weller, *Proc. Ind. Acad. Sci., Chem. Sci.* 98 (1987) 23.
- 50 Y. Luo, D.-J. Xu, J.-Y. Wu, M.-Y. Chiang, *J. Coord. Chem.* 57 (2004) 1125.
- 51 L. Cao, N. Li, D.-J. Xu, *Acta Cryst.* E60 (2004) m1066.
- 52 L. Cao, N. Li, D.-J. Xu, *Acta Cryst.* E60 (2004) m1248.
- 53 B.-X. Liu, Y.-G. Tian, D.-J. Xu, *Acta Cryst.* E60 (2004) m1453.
- 54 R. P. Bonomo, E. Rizzarelli, N. Bresciani-Pahor, G. Nardin, *Inorg. Chim. Acta* 54 (1981) L17.

- 55 S. H. Whitlow, G. Davey, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1975) 1228.
- 56 Z.-Y. Wu, D.-J. Xu, Y. Luo, J.-Y. Wu, M. Y. Chiang, *Acta Cryst.* C59 (2003) m307.
- 57 R. Baggio, M. T. Garland, M. Perec, *Inorg. Chim. Acta* 310 (2000) 103.
- 58 (a) D. del Río, A. Galindo, R. Vicente, C. Mealli, A. Ienco, D. Masi, *Dalton Trans.* (2003) 1813. (b) D. del Río, A. Galindo, J. Tejedo, F. J. Bedoya, A. Ienco, C. Mealli, *Inorg. Chem. Commun.* 3 (2000) 32.
- 59 Ver por ejemplo: M. Perec, R. Baggio, M. T. Garland, *Acta Cryst.* C55 (1999) 858.
- 60 N. Bresciani-Pahor, G. Nardin, R. P. Bonomo, E. Rizzarelli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1983) 1797.
- 61 Z.-Y. Wu, Y.-H. Xue, D.-J. Xu, *Acta Cryst.* E59 (2003) m809.
- 62 H. Li, Y. Luo, D.-J. Xu, J.-Y. Wu, M. Y. Chiang, *Acta Cryst.* E59 (2003) m622.
- 63 J. Tao, X. Yin, L.-S. Zheng, S.W. Ng, *Main Group Met. Chem.* 25 (2002) 321.
- 64 C. E. Boman, *Acta Cryst.* B33 (1977) 838.
- 65 W. Ma, H. van Koningsveld, J. A. Peters, T. Maschmeyer, *Chem. Eur. J.* 7 (2001) 657.
- 66 R. Baggio, M. T. Garland, M. Perec, D. Vega, *Inorg. Chim. Acta* 284 (1999) 49.
- 67 F. R. Fronczek, A. K. Banerjee, S. F. Watkins, R. W. Schwartz, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2745.
- 68 (a) F.A.Cotton, P. Huang, *Inorg. Chim. Acta* 346 (2003) 223. (b) M. Albin, R. R. Whittle, W. D. Horrocks Jr, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4591.
- 69 L. J. Farrugia, R D. Peacock, B. Stewart, *Acta Cryst.* 56 (2000) e435.
- 70 T. Behrsing, G. B. Deacon, C. M. Forsyth, M. Forsyth, B. W. Skelton, A. H. White, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 629 (2003) 35.
- 71 J. Albertsson, *Acta Chem. Scand.* 22 (1968) 1563.
- 72 J. Albertsson, *Acta Chem. Scand.* 24 (1970) 3527.
- 73 J. Albertsson, I. Elding, *Acta Chem. Scand.* A31 (1977) 21.
- 74 F. Benetollo, G. Bombieri, G. Tomat, C. B. Castellani, A. Cassol, P. Di Bernardo, *Inorg. Chim. Acta* 95 (1984) 251.
- 75 J. Jiang, M. J. Sarsfield, J. C. Renshaw, F. R. Livens, D. Collison, J. M. Charnock, M. Helliwell, H. Eccles, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 2799.
- 76 G. Bombieri, R. Graziani, E. Forsellini, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 9 (1973) 551.

- 77 B. Barja, R. Baggio, M. T. Garland, P. F. Aramendia, O. Peña, M. Perec, *Inorg. Chim. Acta* 346 (2003) 187.
- 78 C. E. Boman, *Acta Cryst.* B33 (1977) 1529.
- 79 (a) Z.-Y. Wu, D.-J. Xu, J.-Y. Wu, M. Y. Chiang, *Acta Cryst.* E58 (2002) m634.
(b) C. Jiang, Z.-Y. Wang, *Polyhedron* 22 (2003) 2953.
- 80 R. Baggio, M. T. Garland, M. Perec, *Acta Cryst.* C59 (2003) m30.
- 81 I. Elding, *Acta Chem. Scand.* A31 (1977) 75.
- 82 S. Romero, J. C. Trombe, *Polyhedron* 18 (1999) 1653.
- 83 P. Starynowicz, *J. Alloys Compd.* 224 (1995) 217.
- 84 G. Bombieri, U. Croatto, R. Graziani, E. Forsellini, L. Magon, *Acta Cryst.* B30 (1974) 407.
- 85 R. Baggio, M. Perec, M. T. Garland, *Acta Cryst.* C59 (2003) m175.
- 86 Q.-D. Liu, J.-R. Li, S. Gao, B.-Q. Ma, F.-H. Liao, Q.-Z. Zhou, K.-B. Yu, *Inorg. Chem. Commun.* 4 (2001) 301.
- 87 (a) J.-G. Mao, L. Song, X.-Y. Huang, J.-S. Huang, *Polyhedron* 16 (1997) 963. (b) J.-G. Mao, L. Song, J.-S. Huang, *Chinese J. Struct. Chem.* 16 (1997) 228.
- 88 C. Jiang, X. Zhu, Z.-P. Yu, Z.-Y. Wang, *Inorg. Chem. Commun.* 6 (2003) 706.
- 89 S.-L. Zheng, M.-L. Tong, Y. Fang, X.-M. Chen, *Acta Chim. Sinica* 59 (2001) 1442.
- 90 C. E. Boman, *Acta Cryst.* B33 (1977) 834.
- 91 P. Starynowicz, *J. Alloys Compd.* 225 (1995) 406.
- 92 R. Baggio, M. Perec, M. T. Garland, *Acta Cryst.* C52 (1996) 2996.
- 93 J. C. Trombe, S. Romero, *Solid State Sci.* 2 (2000) 279.
- 94 G. Svensson, S. Olson, J. Albertsson, *Acta Chem. Scand.* 52 (1998) 868.
- 95 J. Delaunay, C. Kappenstein, R. P. Hugel, *J. Chem. Res.* 48 (1978) 801.
- 96 R. P. Bonomo, E. Rizzarelli, N. Bresciani-Pahor, G. Nardin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* (1982) 681.
- 97 I. A. Efimenko, E. F. Shubochkina, A. N. Kurbakova, V. E. Mistryukov, Y. N. Mikhailov, A. S. Kanishcheva, *Koord. Khim. (Coord. Chem.)* 17 (1991) 95.
- 98 R. Baggio, M. Perec, M. T. Garland, *Acta Cryst.* C52 (1996) 2457.
- 99 K. D. Demadis, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 3658.
- 100 J. Marek, Z. Trávníček, P. Kopel, *Acta Cryst.* C59 (2003) m429.

- 101 I. A. Efimenko, A. P. Kurbakova, T. A. Balakaeva, V. E. Mistryukov, Y. N. Mikhailov, A. S. Kanishcheva, *Zh. Neorg. Khim. (Russ. J. Inorg. Chem.)* 36 (1991) 1765.
- 102 P. Kopel, Z. Travnicek, M. Korabik, J. Mrozinski, *Polyhedron* 22 (2003) 411.
- 103 R. Baggio, M. T. Garland, J. Manzur, O. Peña, M. Perec, E. Spodine, A. Vega, *Inorg. Chim. Acta* 286 (1999) 74.
- 104 T. Malmborg, A. Oskarasson, *Acta Chem. Scand.* 27 (1973) 2923.
- 105 C. J. Kepert, B. W. Skeleton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* 52 (1999) 617.
- 106 F. Kröhnke, *Síntesis* (1976) 1.
- 107 M. K. Kabir, M. Kawahara, H. Kumagai, K. Adachi, S. Kawata, T. Ishii, S. Kitagawa, *Polyhedron* 20 (2001) 1417.
- 108 B. Chiswell, D. S. Litster, *Inorg. Chim. Acta* 29 (1978) 25.
- 109 C. M. Harris, T. N. Lockyer, N. C. Stephenson, *Aust. J. Chem.*, 19 (1966) 1741.
- 110 B. R. Rohrs, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 2772.
- 111 L. Banci, A. Bencini, C. Benelli, D. Gatteschi, C. Zanchini, *Struct. Bonding* 52 (1982) 37.
- 112 A. Griirane, A. Pastor, A. Ienco, C. Mealli, A. Galindo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 3771.
- 113 M. C. Guillem, J. Latorre, R. Martínez-Mañez, J. Payá, S. Garcia-Granda, E. Pérez-Carreño, F. Gómez-Beltrán, *Polyhedron* 12 (1993) 1681.
- 114 J. G. H. Du Preez, H. E. Rohwer, B. J. van Brecht, M. R. Caira, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1984) 975.
- 115 J. G. H. Du Preez, H. E. Rohwer, B. J. van Brecht, M. R. Caira, *Inorg. Chim. Acta* 73 (1983) 67.
- 116 F. -T. Xie, L. -M. Duan, J. -Q. Xu, L. Ye, Y. -B. Liu, X. -X. Hu, J. -F. Song, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 4375.
- 117 H. Ramsis, E. Perez-Ruiz, J. Roger, E. Bourret, J. L. Delarbre, L. Maury, *J. Raman Spectrosc.* 26 (1995) 131.
- 118 L. S. Erre, G. Micera, E. Garribba, A. Cs. Benyei, *New J. Chem.* 24 (2000) 725.
- 119 L.G. Zhu, Y.-X. Wang, C.-Y. Duan, X.-S. Yang, X.-Z. You, J.-S. Huang, *Acta Chim. Sinica* 50 (1992) 583.
- 120 F. Mulla, F. Marsicano, B. S. Nakani, R. D. Hancock, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3076.

- 121 R. D. Shannon, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751.
- 122 H. Ramsis, E. Perez-Ruiz, J. Roger, J. L. Delarbre, L. Maury, *J. Raman Spectrosc.* 27 (1996) 637.
- 123 A. Grirrane, A. Pastor, A. Galindo, A. Ienco, C. Mealli, P. Rosa, *Chem. Comm.* (2003) 512.
- 124 M. Nakashima, H. Maruo, T. Hata, T. Tokii, *Chem. Lett.* (1999) 1277.
- 125 (a) S. Menage, Tesis Doctoral, Universidad de Paris Sud, Orsay France, 1988. (b) Un diagrama ORTEP ha aparecido en H. Mimoun, L. Sausine, S. Menage, J.-J. Girerd, in *New developments in Selective Oxidation* (Eds.: G. Centi, F. Trifiro), Elsevier, Amsterdam (1990).
- 126 E. V. Amel'chenkova, T. O. Desinova, S. E. Nefedov, *Mendeleev Commun.* 3, (2004) 1.
- 127 C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 3885.
- 128 S.-B. Yu, S. J. Lippard, I. Shweky, A. Bino, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 3502.
- 129 (a) B.-H. Ye, I. D. Williams, X.-Y. Li, *J. Inorg. Biochem* 92 (2002) 128. (b) B.-H. Ye, T. Mak, I. D. Williams, X.-Y. Li, *Chem. Commun.* (1997) 1813.
- 130 A. J. Wu, J. E. Penner-Hahn, V. L. Pecoraro, *Chem. Rev.* 104 (2004) 903.
- 131 X. Chen, F. J. Femia, J. W. Babich, J. A. Zubietta, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 2769.
- 132 G. Crundwell, B. L. Westcott, R. Coffey, M. Zeller, A. D. Hunter, *Inorg. Chim. Acta* 355 (2003) 432.
- 133 S. Sommerer, J. D. Baker, W. P. Jensen, A. Hamza, R. A. Jakobson, *Inorg. Chim. Acta* 210 (1993) 173.
- 134 M. L. Tong, G. Yang, X. M. Chen. S. W. Ng, *Acta Cryst.* C54 (1998) 217.
- 135 C. Hemmert, M. Renz, H. Gornitzca, S. Soulet, B. Meunier, *Chem. Eur. J.* 5 (1999) 1766.