



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Síntesis y caracterización espectroscópica de compuestos de
coordinación con manganeso

Tesis presentada al

Colegio de Física

requisito para la obtención del grado de

Licenciado en Física Aplicada

por

Juan Alberto Reyes Perea

Dirigido por:

D.C. Ma Guadalupe Quintero Téllez

Asesorado por:

D.C. Sylvain Bernès

Puebla, Pue. México.

Abril de 2018

Dedicatoria.

*Dedicado a mis padres y a mi hermano con mucho amor y cariño, todo mi
esfuerzo en reconocimiento a todo el sacrificio puesto para que yo pueda
estudiar.*

A todas las personas que hicieron posible la culminación de este trabajo.

¿Cuánto vive el hombre, por fin?

¿Vive mil días o uno solo?

¿Una semana o varios siglos?

¿Por cuánto tiempo muere el hombre?

¿Qué quiere decir “Para siempre”?

Preocupado por este asunto

me dediqué a aclarar las cosas.

Pablo Neruda

Agradecimientos

A la Dra. Ma Guadalupe Quintero Téllez por permitirme realizar la tesis bajo su dirección, su apoyo y paciencia han sido un aporte invaluable para mi formación humana y profesional.

Al Dr. Sylvain Bernès por asesorarme en la elaboración de mi tesis y por su buena disposición al impartir la materia optativa técnicas de caracterización relacionada a los fundamentos teóricos y prácticos de las técnicas usadas en este trabajo de tesis.

A los miembros del jurado por sus valiosas observaciones y por dedicar parte de su tiempo a analizar mi trabajo.

A los profesores de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas y del Instituto de Física Luis Rivera Terrazas por sus excelentes enseñanzas, que me han permitido formarme profesionalmente.

Al Dr. Ángel Gabriel Mendoza Martínez, responsable del equipo de difracción de rayos-X del Instituto de Ciencias de la BUAP, por realizar la resolución estructural de los compuestos obtenidos.

Al Dr. Daniel Ramírez Rosales, responsable del Laboratorio de Mediciones Magnéticas y Biofísicas de la Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional, por las mediciones de los espectros de resonancia paramagnética electrónica de los compuestos obtenidos.

A la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP por las facilidades otorgadas, en especial al Dr. José Luis Gárate Morales responsable del Laboratorio de Química Analítica, por el uso de los equipos de espectroscopia ultravioleta visible e infrarrojo y al M.C. Aarón Pérez Benítez, responsable del Laboratorio de Materiales Orgánicos, Inorgánicos e Híbridos por el uso de las instalaciones y equipo para la síntesis de los compuestos.

Al Dr. Mario González Perea, responsable del Laboratorio de Química Analítica y Físico-química del Edificio Multi-laboratorios EMA6 de la BUAP, por el uso de las instalaciones para concluir esta tesis.

A la VIEP por la beca de recibida a través de los proyectos QUTM-NAT17-I y QUTM-NAT18-I, que contribuyeron al desarrollo y culminación de este trabajo.

Resumen

En este trabajo se establecen las condiciones óptimas para la obtención de compuestos inorgánicos por síntesis tradicional, a partir de sal de manganeso y los ligantes donadores de densidad electrónica salicilaldehído y dietilentriamina precursores de bases tipo Schiff. Se obtuvieron dos compuestos de manganeso *Trans*-aqua-clorido-[*N,N'*-etilenbis(salicilideneiminato)- $\kappa^4 N,N',O,O'$]-manganeso(III)monohidrato (QJMnSD2), que es hexacoordinado formado por un ion de Mn(III) y el compuesto Clorido-[*N,N'*-etilenbis- (salicilideneiminato)- $\kappa^4 N,N',O,O'$]-manganeso(III)-*trans*-clorido-dimetilsulfóxido- κO -[*N,N'*-etilenbis(salicilideneiminato)- $\kappa^4 N,N',O,O'$]-manganeso(III) monohidrato (QJMnSD_1), el cual está formado por dos unidades, una con un ion de Mn(III) pentacoordinado y la otra con un ion de Mn(III) hexacoordinado. Se las estructuras de QJMnSD2 y QJMnSD_1 se obtuvieron mediante difracción de rayos X de monocristal y se determinaron las propiedades físicas de cada uno tales como punto de fusión y solubilidad.

Los espectros UV-Vis en disolución de DMSO de ambos compuestos son similares a los reportados para compuestos de Mn(III) y de Mn(III)/Mn(III). Se identificaron las bandas correspondientes a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en 246 nm y 328 nm para QJMnSD2 y QJMnSD_1, respectivamente, mientras que las bandas para las transiciones $d - d$ se encontraron alrededor de 600 nm para ambos compuestos. En los espectros de IR se identificaron las vibraciones de los grupos funcionales de los ligantes, así como las vibraciones para los enlaces Mn-N en 460 cm^{-1} y 467 cm^{-1} , Mn-O en 597 cm^{-1} y 638 cm^{-1} , respectivamente, las cuales confirman la coordinación del ligante con el ion metálico de manganeso. Se obtuvieron los espectros de RPE de ambos compuestos encontrando señales típicas para iones de Mn(III) con un valor de $g = 1.9838$ para QJMnSD2 y los valores de $g = 1.9838$ y $g = 7.5701$ para el compuesto QJMnSD_1. Adicionalmente, en los espectros de ambos compuestos se resolvió la interacción hiperfina.

Palabras clave: Complejos de manganeso(III) y bases Schiff, Resonancia paramagnética electrónica, Rayos X y polimorfismo, Ultravioleta-visible, Infrarrojo.

Objetivos

Objetivo general

Sintetizar compuestos de coordinación utilizando cloruro de manganeso y los ligantes salicilaldehído y dietilentiamina como donadores de densidad electrónica, mediante síntesis tradicional y caracterizarlos electrónicamente, espacial y magnéticamente.

Objetivos específicos

1. Establecer las condiciones óptimas de reacción para la obtención de compuestos de coordinación utilizando ligantes salicilaldehído y dietilentiamina como donadores de densidad electrónica y cloruro de manganeso.
2. Caracterizar electrónicamente los compuestos obtenidos mediante espectroscopia de ultravioleta visible (UV-Vis).
3. Caracterizar las vibraciones de los grupos funcionales presentes en los compuestos mediante espectroscopia de infrarrojo (IR).
4. De obtenerse monocristales adecuados, resolver las estructuras cristalinas de los compuestos obtenidos mediante difracción de rayos X de monocristal (DRX).
5. Caracterizar magnéticamente los compuestos obtenidos por resonancia paramagnética electrónica (RPE).
6. Correlacionar los resultados espectroscópicos y estructurales obtenidos.

Introducción

La mayoría de las tecnologías modernas requieren de materiales con una combinación inusual de propiedades, imposibles de conseguir de manera simple. Esto se debe a que los materiales convencionales como los metales, los cerámicos y los plásticos, no pueden satisfacer las exigencias que las nuevas tecnologías buscan. Diversas áreas de desarrollo científico se han enfocado en el estudio y desarrollo de nuevos materiales para cubrir dichas exigencias. El diseño y construcción de arquitecturas supramoleculares han atraído la atención en años recientes a causa de las potenciales aplicaciones industriales y tecnológicas a nivel molecular [1]. Gracias a ello, diversos campos tanto de investigación como de aplicaciones se han desarrollado enormemente. Adicionalmente, los complejos metálicos de bases de Schiff han sido estudiados por su potencial aplicación, analítica, biológica, medicinal, farmacológica y en óptica no lineal [2]. Se ha centrado la atención en la síntesis de complejos con metales de transición con anillos heterocíclicos debido a su capacidad de coordinarse y su flexibilidad estructural [3]. Se ha encontrado que un gran número de complejos de bases de Schiff de manganeso(III) poseen propiedades biométricas adecuadas, que pueden imitar las características estructurales del sitio activo en metaloenzimas, redox y proteínas no redox [4]. Una de las principales formas para conocer los fenómenos a nivel atómico es el uso de diferentes espectroscopias. Los resultados obtenidos por estas técnicas permiten entender las propiedades físicas y químicas de diversos compuestos en diferentes estados de agregación. Estas y otras características específicas pueden ser determinadas mediante espectroscopias ultravioleta visible (UV-Vis) e infrarrojo (IR). Mediante otras técnicas, como la difracción de rayos X (DRX), se determina la estructura y mediante resonancia paramagnética electrónica (RPE), se determina el estado de espín electrónico y el acoplamiento correspondiente a las interacciones presentes del espín electrónico y nuclear [5].

Índice general

Dedicatoria	I
Agradecimientos	II
Resumen	I
Objetivos	II
Introducción	III
1. Fundamentos teóricos de la espectroscopia	1
1.1 Interacción de la radiación con la materia	2
1.2 Aproximación Born-Oppenheimer	3
1.3 Orbitales moleculares	5
1.4 Compuestos de coordinación	6
1.5 Espectroscopia ultravioleta visible	7
1.5.1 Ley de Beer-Lambert	9
1.5.2 Reglas de selección	11
1.6 Espectroscopia infrarrojo	15
1.6.1 Reglas de selección	18
1.7 Rayos X	21
1.7.1 Elementos de simetría	23
1.7.2 Sólidos cristalinos y celda unitaria	25
1.8 Resonancia paramagnética electrónica	26
2. Datos experimentales	30
2.1 Reactivos de síntesis	30
2.2 Equipos de caracterización	30

2.3 Metodología	31
3. Resultados y discusión	33
3.1 Síntesis	33
3.2 Punto de fusión y solubilidad	35
3.3 Difracción rayos X	35
3.4 Ultravioleta visible	43
3.5 Infrarrojo	47
3.6 Resonancia paramagnética electrónica	50
4. Conclusiones	56
Apéndice A. Datos cristalográficos	58
Bibliografía	64

Capítulo 1

Fundamentos teóricos de la espectroscopia

El conocimiento de las propiedades de la materia a nivel atómico y molecular constituye un área fundamental en el desarrollo científico y tecnológico. Una de las técnicas más importantes para conocer los fenómenos a nivel atómico y molecular es la espectroscopia. La información generada por esta técnica permite entender y explicar las propiedades físicas y químicas de los compuestos. Con el desarrollo de la mecánica cuántica a principios de siglo XX, y el desarrollo de la física atómica, fue posible explicar muchos fenómenos derivados de la espectroscopia, que hasta entonces se habían interpretado empíricamente.

La excitación electrónica del nivel fundamental a los niveles permitidos en un átomo y la emisión energética por la relajación de los niveles excitados, permiten conocer no solo la constitución del átomo, sino también la interacción de éste con sus alrededores. La fuente de excitación electromagnética con frecuencia ν , permite transiciones entre los niveles de energía dados por la relación de Bohr:

$$\Delta E = h\nu \tag{1.1}$$

donde h es la constante de Planck con un valor de $6,62606957(29) \times 10^{-34} J \cdot s$. En las diversas técnicas espectroscópicas, la frecuencia de la onda electromagnética es barrida en un cierto intervalo, produciendo en la materia una

absorción resonante para determinados valores con una cierta intensidad. Los órdenes de frecuencia usada dependen de la diferencia entre los niveles de energía que se desean estudiar. Así, se habla de las espectroscopias ultravioleta visible (UV-Vis), infrarroja (IR), resonancia paramagnética electrónica (RPE), resonancia magnética nuclear (RMN), resonancia cuadrupolar nuclear (RQN) y Raman [5].

1.1 Interacción de la radiación con la materia

Cuando la radiación electromagnética interactúa con los átomos pueden producirse, bajo ciertas condiciones específicas, transiciones entre sus niveles. Si denotamos por n la densidad de población por unidad de volumen que se encuentra en el estado inicial de la transición y por \dot{p} la razón de probabilidad por unidad de tiempo y por partícula para que la transición se lleve a cabo, se define el flujo de partículas por medio de la ecuación [5]:

$$\frac{dn}{dt} = -\dot{p}n. \quad (1.2)$$

Existen tres mecanismos de interacción: absorción estimulada, emisión estimulada y emisión espontánea. En la absorción estimulada, los átomos en un campo electromagnético de densidad $n_f h\nu$ pueden ser excitados con una probabilidad, por átomo y por unidad de tiempo, dada por la expresión:

$$\dot{p} = B_a(\nu)n_f h\nu_a \quad (1.3)$$

donde B_a es el coeficiente definido por Einstein para el fenómeno de absorción estimulada, n_f es la densidad de fotones por unidad de volumen y ν_a , la frecuencia asociada a la absorción. Para una emisión estimulada, la probabilidad de transición por átomo y por unidad de tiempo está dada por:

$$\dot{p} = B_e(\nu)n_f h\nu_e \quad (1.4)$$

donde análogamente B_e es el coeficiente asociado a la emisión estimulada. Para el caso de una emisión espontánea, la probabilidad de transición por átomo y por unidad de tiempo es:

$$\dot{p} = A(\nu) \quad (1.5)$$

CAPÍTULO 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA ESPECTROSCOPIA

donde A es el coeficiente para la emisión espontánea. Los tres coeficientes de Einstein no son independientes entre sí; se encuentran relacionados por medio de la ley de Planck del cuerpo negro. Si cierto tipo de radiación de frecuencia ν existe en equilibrio por emisión y absorción simultánea, se debe cumplir:

$$n_0 B_a(\nu) n_f h\nu = n_e B_e(\nu) n_f h\nu + n_e A(\nu). \quad (1.6)$$

Aquí, n_0 y n_e representan la densidad de población de átomos en el estado base y en el estado excitado, respectivamente. La cantidad $n_f h\nu$ representa la densidad de energía de frecuencia ν . Las poblaciones n_0 y n_e en condiciones de equilibrio térmico se encuentran relacionadas por medio de la estadística de Boltzmann:

$$\frac{n_0}{n_e} = e^{\frac{h\nu}{k_b T}} \quad (1.7)$$

donde T es la temperatura absoluta en kelvin y k_b es la constante de Boltzmann. Despejando la densidad de energía en la ecuación (1.6) y sustituyendo la relación de población n_0/n_e en la ecuación (1.7), se tiene:

$$n_f h\nu = \frac{A n_e}{n_0 B_a - n_e B_e} = \frac{A}{B_a e^{\frac{h\nu}{k_b T}} - B_e}. \quad (1.8)$$

La ecuación de Planck, por otro lado, expresa que la densidad de energía en equilibrio térmico está dada por la expresión:

$$n_f h\nu = \frac{8h\nu^3 \pi}{c^3 (e^{\frac{h\nu}{k_b T}} - 1)} \quad (1.9)$$

Igualando los términos de las ecuaciones (1.8) y (1.9) se tiene que:

$$A = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B. \quad (1.10)$$

Es decir, que podemos definir transiciones en un nivel inicial o basal y uno final, representado por los subíndices 1,2 correspondiente a la absorción y 2,1 para una emisión [5]:

$$B_{1,2} = B_{2,1} \quad (1.11)$$

1.2 Aproximación Born-Oppenheimer

El punto de partida de la aproximación de Born-Oppenheimer es la escritura del Hamiltoniano. Considerando que la masa del protón en reposo (i.e. omitiendo los efectos de la relatividad) es aproximadamente 1840 veces mayor que la del electrón, inferimos que el movimiento electrónico es mucho más rápido que el nuclear. Si suponemos que estos dos movimientos son independientes entre sí, la función de onda total ψ de un sistema compuesto de muchas partículas (electrones y núcleos) puede escribirse como el producto de las funciones de ondas electrónica (ψ_e) y nuclear (ψ_n):

$$\psi = \psi_e \psi_n. \quad (1.12)$$

La ecuación de ondas de Schrödinger independiente del tiempo para el sistema viene dada por [6]:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1.13)$$

donde E es la energía total dada por la suma de las contribuciones de las energías cinética, potencial del núcleo y del electrón, es decir:

$$\hat{H}\psi = (K_e + K_n + V_{nn} + V_{en} + V_{ee})\psi \quad (1.14)$$

donde K_e y K_n están asociados a la energía cinética electrónica y nuclear, respectivamente, V_{nn} , V_{en} y V_{ee} denotan la repulsión entre los núcleos, la atracción entre el electrón y el núcleo y la repulsión entre los electrones, respectivamente. En esta aproximación, la función de onda total puede separarse en una parte electrónica y en otra nuclear, ecuación (1.12), por lo tanto, cada estado electrónico tiene su propia función de onda nuclear ψ_n . Entonces, la energía total E del sistema puede escribirse como:

$$E = E_e + E_n. \quad (1.15)$$

De esta manera la función de onda nuclear ψ_n puede ser factorizada en sus partes vibracional ψ_v y espín ψ_s . Análogamente la energía del núcleo queda expresada como:

$$\psi_n = \psi_v \psi_s \quad (1.16)$$

$$E_n = E_v + E_s. \quad (1.17)$$

CAPÍTULO 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA ESPECTROSCOPIA

De esta forma, la función de onda total puede ser factorizada de acuerdo a cada una de sus contribuciones tal que:

$$\psi = \psi_e \psi_v \psi_s, \quad (1.18)$$

mientras que la energía total E será:

$$E = E_e + E_v + E_s. \quad (1.19)$$

Esta aproximación permite estudiar los resultados de cada una de sus contribuciones, organizadas bajo un orden de intensidad de izquierda a derecha de acuerdo a la ecuación (1.19) [6]. En la Tabla 1.1 se muestran las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo, el fenómeno que producen, así como la frecuencia y longitud de onda asociada a cada una.

Tabla 1.1: Técnicas de caracterización, el fenómeno involucrado y su frecuencia característica.

Tipo de radiación utilizada	Fenómeno	Frecuencia (Hz)	Longitud de onda
Microondas	Resonancia de espín electrónico	10^{10} a 10^{12}	(30 a 0,3) m
Infrarrojo	Rotación y vibración molecular	10^{12} a 3×10^{12}	(300 a 1) μm
Ultravioleta visible	Transición electrónica	3×10^{14} a 10^{16}	$1\mu\text{m}$ a 300 Å
Rayos X	Patrón de difracción atómico	3×10^{16} a 10^{19}	(100 a 0.3) Å

1.3 Orbitales moleculares

Los orbitales moleculares ofrecen el método más refinado y útil para explicar la manera en que los átomos se combinan para formar moléculas covalentes. Cuando dos átomos se aproximan uno al otro, sus orbitales atómicos se traslapan. Los electrones ya no pertenecen a un único átomo, sino a la molécula en conjunto, lo que significa que sus funciones de onda se expresan como una combinación lineal de orbitales atómicos llamados orbitales moleculares. Si los orbitales s son los que se combinan, entonces los orbitales moleculares que se forman se representan con σ y σ^* , Figura 1.1.

Para el orbital σ , la densidad electrónica entre los dos núcleos aumenta respecto a la que existe entre dos átomos independientes. Hay atracción electrostática entre los núcleos positivos y área de mayor densidad electrónica, este orbital se conoce como orbital enlazante. Para el orbital σ^* , la densidad electrónica entre los núcleos disminuye, y los núcleos parcialmente expuestos causan una repulsión electrostática entre los dos átomos. Por tanto, el orbital σ^* es un orbital antienlazante [7]. Un ejemplo de esto es la interacción existente entre dos átomos de hidrógeno, como se muestra en la Figura 1.1.

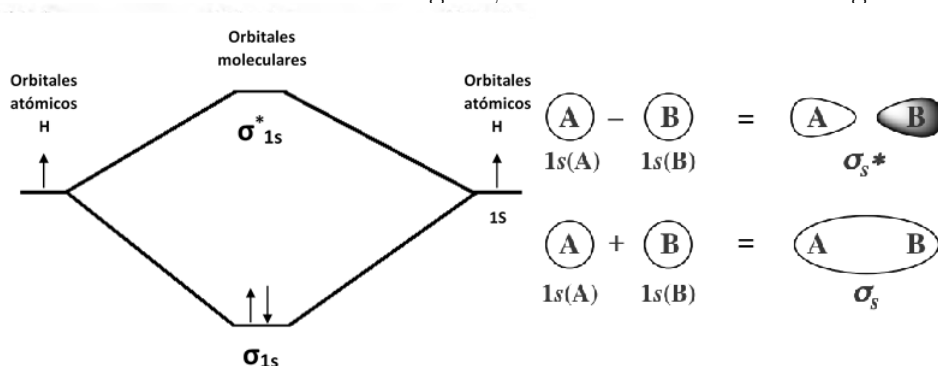


Figura 1.1: Formación de orbitales moleculares σ y σ^* a partir de los orbitales atómicos s presentes en átomos de hidrógeno, imagen modificada de [7].

Al acercar dos átomos con electrones en orbitales enlazantes, se produce una disminución de la energía como consecuencia de la atracción electrostática. Otra forma de representar los orbitales moleculares es en términos de sus funciones de onda. Cuando las funciones de onda electrónicas de los átomos considerados se combinan linealmente dando lugar a una interferencia constructiva (+), se forma un orbital enlazante. Por otra parte, para la interferencia destructiva (-) tendremos la formación de un orbital antienlazante [7].

1.4 Compuestos de coordinación

Utilizaremos el término *complejo* para indicar un átomo o ion metálico central rodeado por una parte orgánica [8]. En algunas moléculas orgánicas hay más de un átomo con un par de electrones que pueden ser compartidos con el metal como se muestra en la Figura 1.2. La formación de un compuesto de coordinación obedece al principio de generación de un estado de transición,

CAPÍTULO 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA ESPECTROSCOPIA

una configuración particular a lo largo de la coordenada de reacción, que se define como el estado que corresponde al máximo de energía de la misma. En este punto se asume que las especies reactantes al colisionar conducirán a la formación de productos. El ligante que tiene más de un lugar enlazante, por el número de lugares de enlace que tiene dos, tres, etc., se dice que es bidentado, tridentado, etc. Tal ligante puede, por formación de un anillo, sujetar el metal -entre sus dientes- mediante dos (o más) de sus lugares enlazantes. El enlazamiento de este tipo se llama *quelación*. La quelación da, en general, un complejo mucho más estable que el formado por el enlace de ligantes análogos separados [9]. La Figura 1.2 muestra un compuesto con iones de cobalto(III) formando nueve quelatos [2].

Los complejos metálicos se caracterizan por su número de coordinación, los cuales varían de 2 hasta 12, siendo los números 4, 5 y 6 los más comunes para los iones del bloque *d*, y por su geometría siendo las más comunes la octaédrica, tetraédrica, plana cuadrada (PC), pirámide trigonal (PT), pirámide de base cuadrada (PBC) y bipirámide trigonal (BPT) [8]. Las bases de Schiff se forman cuando una amina primaria reacciona con un aldehído o una cetona bajo condiciones específicas. Estructuralmente, una base de Schiff (también conocida como imina o azometina) es un análogo de un sistema conjugado de nitrógeno en un aldehído o cetona en el que el grupo carbonilo (CO) ha sido reemplazado por un grupo imina o azometina [10].

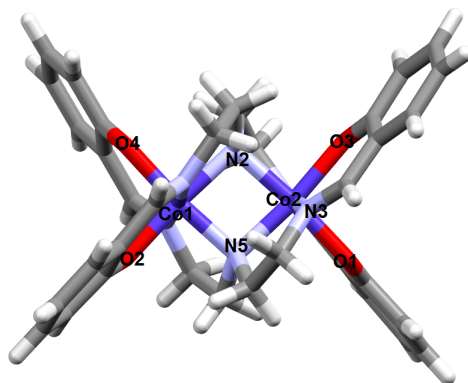


Figura 1.2: Molécula de un compuesto de coordinación con dos iones de cobalto(III) enlazados a átomos de oxígeno y nitrógeno formando anillos quelatos [2].

1.5 Espectroscopia ultravioleta visible

Cuando la radiación interacciona con la materia, pueden ocurrir varios procesos como reflexión, dispersión, absorción, fluorescencia, fosforescencia (absorción y remisión) o una reacción fotoquímica (absorción y rotura de enlaces). En general, cuando se miden espectros de UV-Vis, sólo es deseable que ocurra absorción. Como la luz es una forma de energía, la absorción de la luz por la materia causa que aumente el contenido de energía de las moléculas (o átomos). La energía potencial total de una molécula, generalmente se representa como la suma de sus energías electrónica, vibracional y rotacional, resultado de la aproximación de Born-Oppenheimer presentada en la ecuación (1.19). La cantidad de energía que una molécula posee en cada forma no es un continuo, sino una serie de niveles o estados discretos. Las diferencias de energía entre los diferentes estados siguen el orden [11]:

$$E_{\text{electrónica}} > E_{\text{vibracional}} > E_{\text{rotacional}}. \quad (1.20)$$

Para algunas moléculas y átomos los fotones de luz ultravioleta y visible tienen suficiente energía para causar transiciones entre los diferentes niveles. La longitud de onda de la luz absorbida es aquella que tiene la energía requerida para mover un electrón desde un nivel de energía inferior a uno superior. Estas transiciones deben generar líneas de absorción en el espectro, a longitudes de onda características de la diferencia entre los niveles de energía de las especies absorbentes, Figura 1.3.

Sin embargo, en las moléculas los niveles de energía vibracional y rotacional están superpuestos sobre los niveles de energía electrónica. Como pueden ocurrir muchas transiciones con diferentes energías, las bandas se ensanchan. El ensanchamiento es incluso mayor en las disoluciones, debido a las interacciones disolvente-soluto [11], como se muestra en la Figura 1.4.

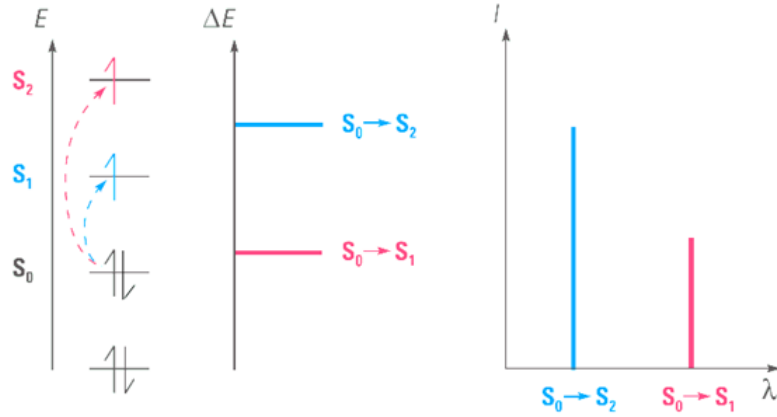


Figura 1.3: Transiciones electrónicas y espectros de los átomos [11].

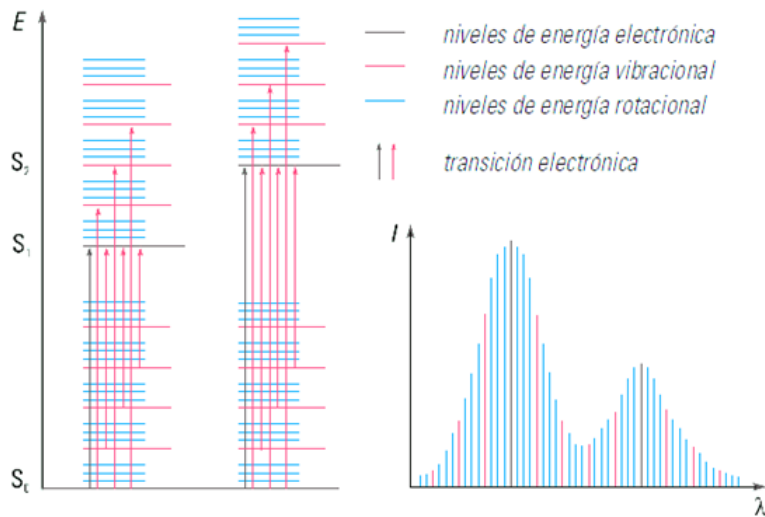


Figura 1.4: Transiciones electrónicas y espectro UV-Vis en moléculas [11].

1.5.1 Ley de Beer-Lambert

Considerese un sistema de N_0 moléculas por 1 m^3 en el estado fundamental y de N_1 en el estado excitado. Sea F_0 el flujo incidente inicial de fotones dado por la ecuación $F_0 = I_0/\hbar\nu$, (m^2s^{-1} y $\hbar = h/2\pi$.) donde I_0 es la intensidad que incide sobre el sistema desde la izquierda [12], Figura 1.5.

CAPÍTULO 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA
ESPECTROSCOPIA

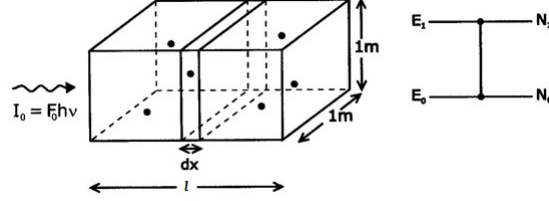


Figura 1.5: Arreglo experimental de la absorción de fotones en un sistema de 1 m^3 .

Los fotones que viajan a través del sistema una distancia l , pueden ser absorbidos o pueden inducir emisión estimulada. La variación en el tiempo de moléculas en estado excitado $\frac{dN_1}{dt}$ está dada por:

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{1 \rightarrow 0} N_1 \rho + B_{1 \leftarrow 0} N_0 \rho \quad (1.21)$$

donde $B_{1 \rightarrow 0} = B_{1 \leftarrow 0} = \frac{2\pi^2 \mu_{10}^2}{3\epsilon_0 \hbar^2} g(\nu - \nu_{10})$ son coeficientes de absorción y emisión de Einstein [12], μ_{10} es el momento de transición eléctrico, ϵ_0 es la permitividad eléctrica en el vacío y $g(\nu - \nu_{10})$ es el factor de relajación relacionado con el tiempo de vida de la radiación espontánea de un estado excitado a un estado fundamental, que es una medida de la probabilidad de absorción o emisión de la luz por un átomo o molécula, y $\rho = \frac{I_0}{c} = \frac{F_0 \hbar \nu}{c}$ es la densidad del flujo [12]. Considerando el valor del coeficiente de Einstein y la densidad de flujo en la ecuación $F_0 = I_0 / \hbar \nu$ y resolviendo obtenemos que:

$$\frac{dN_1}{dt} = \sigma F_0 (N_0 - N_1) \quad (1.22)$$

donde $\sigma = \frac{2\pi^2 \mu_{10}^2 \nu}{3\epsilon_0 \hbar c} g(\nu - \nu_{10})$ (m^2) es interpretada como el área efectiva que la molécula presenta ante el flujo de fotones [12]. Sea F el flujo incidente sobre un pequeño elemento de volumen de área transversal de 1 m^2 y de espesor dx , Figura 1.5, entonces el cambio en el flujo es:

$$dF = \sigma F (N_0 - N_1) dx \quad (1.23)$$

por lo que

$$\frac{dF}{F} = \sigma (N_0 - N_1) dx \quad (1.24)$$

CAPÍTULO 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA ESPECTROSCOPIA

Integrando la ecuación (1.23), resolviendo para F y sustituyendo en la ecuación para F_0 :

$$F = F_0 e^{\sigma(N_0 - N_1)l} \quad (1.25)$$

$$I = I_0 e^{\sigma(N_0 - N_1)l}. \quad (1.26)$$

La sección transversal y la concentración se combinan para definir el coeficiente de absorción $\alpha = \sigma(N_0 - N_1)$ y longitud de paso l , por lo que la ecuación (1.26) se escribe como:

$$I = I_0 e^{\alpha l}. \quad (1.27)$$

En términos de absorción tenemos que $A(\nu)$, para el caso de disoluciones, depende del coeficiente de absorción $\alpha(\nu) = 2.303\epsilon c$, donde ϵ se define como el coeficiente de extinción molar y c es la concentración de muestra diluida. Por lo tanto la ley Beer-Lambert es:

$$A(\nu) = \ln \frac{I_0}{I} = 2.303\epsilon c l. \quad (1.28)$$

Determinando la absorción para todas las longitudes de onda λ se obtiene el espectro UV-Vis. A partir de estos valores podemos determinar la magnitud del coeficiente de extinción molar ϵ , específico de la muestra. La curva de absorción $A(\lambda)$ es conocida comúnmente como curva de calibración. Las bandas de absorción se extienden sobre un determinado intervalo de frecuencias, por lo que la absorción molar máxima no es un criterio riguroso de la intensidad de una transición. En general se usa la intensidad oscilatoria dada por la ecuación (1.29) [13]:

$$f = 4.135 \times 10^{-9} \int \epsilon d\tilde{\nu}. \quad (1.29)$$

Puesto que f es una valor adimensional de la probabilidad de transición, representa la fracción efectiva de unidades de carga (e^-) que dan lugar a una transición por oscilación. De la ecuación (1.29), la intensidad oscilatoria está en función de la integral del coeficiente de extinción molar, respecto de la frecuencia dada por el número de onda $\tilde{\nu}$.

1.5.2 Reglas de selección

La probabilidad de absorción es proporcional a $|\langle \psi_m^0 | \mu_x | \psi_n^0 \rangle|^2$ donde μ_x es la componente x del momento dipolar eléctrico $\boldsymbol{\mu}$, por lo que, en general [13]:

$$|\boldsymbol{\mu}|^2 = |\langle \psi^* | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \psi' \rangle|^2 = \left| \int \psi^* \hat{\boldsymbol{\mu}} \psi' d\tau \right|^2 \propto f. \quad (1.30)$$

Ahora, de la aproximación de Born-Oppenheimer tenemos que la función de onda para el estado excitado: $\psi' = \psi'_e \psi'_s \psi'_v$, $\hat{\boldsymbol{\mu}} = \hat{\boldsymbol{\mu}}_e + \hat{\boldsymbol{\mu}}_n$ y $d\tau = d\tau_n d\tau_e d\tau_s$ el elemento diferencial de volumen por lo que:

$$\boldsymbol{\mu} = \int \psi_e^* \psi_v^* \psi_s^* (\hat{\boldsymbol{\mu}}_e + \hat{\boldsymbol{\mu}}_n) \psi'_e \psi'_v \psi'_s d\tau \quad (1.31)$$

la ecuación (1.31) puede escribirse de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu} &= \int \psi_v^* \psi'_v d\tau_n \int \psi_e^* \hat{\boldsymbol{\mu}}_e \psi'_e d\tau_e \int \psi_s^* \psi'_s d\tau_s \\ &+ \int \psi_e^* \psi'_e d\tau_e \int \psi_v^* \hat{\boldsymbol{\mu}}_n \psi'_v d\tau_v \int \psi_s^* \psi'_s d\tau_s. \end{aligned} \quad (1.32)$$

Como ψ_e^* y ψ'_e son ortogonales, entonces $\int \psi_e^* \psi'_e d\tau_e = 0$, así:

$$\boldsymbol{\mu} = \int \psi_v^* \psi'_v d\tau_n \int \psi_e^* \hat{\boldsymbol{\mu}}_e \psi'_e d\tau_e \int \psi_s^* \psi'_s d\tau_s. \quad (1.33)$$

En la ecuación (1.33), la primera integral es la integral de traslape vibracional, también llamada Franck-Condon. Las dos integrales restantes que contribuyen a la amplitud de probabilidad, determinan las reglas de selección electrónica espacial y de espín. Notemos que la formulación mecánico cuántica del principio de Franck-Condon es el resultado de una serie de aproximaciones, principalmente la asunción de la transición dipolar eléctrica y la aproximación de Born-Oppenheimer. Para cualquier transición dada, el valor de la probabilidad de transición es determinado por todas las reglas de selección, sin embargo la selección de espín es el mayor contribuyente, seguido por las reglas de selección electrónicas para las transiciones permitidas entre dos estados electrónicos diferentes. La regla de selección del espín, basada en la ecuación (1.33) establece que la integral $\int \psi_s^* \psi'_s d\tau_s$ debe de ser diferente

CAPÍTULO 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA ESPECTROSCOPIA

de cero si la transición es permitida. Basándonos en la regla de conservación del espín que indica que el espín total S , o la multiplicidad $M = 2S + 1$ [14], no debe variar durante la transición, según el principio de Franck-Condon [15]. Notemos que μ también puede desaparecer debido a la simetría de los orbitales. Esta corresponde a una prohibición de simetría. De la regla de conservación del espín, se encuentra en las moléculas con centro de simetría cuyas funciones de onda son simétricas g gerade, o asimétricas u ungerade. En relación a la inversión respecto al centro de simetría tienen también una regla de selección en cuanto a la conservación de dicha simetría como prohibición y de cambio de simetría como permisión. La regla de conservación del espín indica en este caso que las transiciones electrónicas obedecen las reglas de Laporte, Tabla 1.2.

Tabla 1.2: Reglas de Laporte.

Transiciones permitidas	Transiciones prohibidas
$g \rightarrow u$	$g \rightarrow g$
$u \rightarrow g$	$u \rightarrow u$

Otra posibilidad para la anulación de μ se da a través de la llamada exclusión de solapamiento, la cual se hace presente cuando ambos orbitales implicados en la transición electrónica no se solapan o se solapan poco. En este caso es evidente una transferencia de carga en la que se produce la transferencia electrónica de la molécula donadora a una aceptadora. Si se analiza el número de posibilidades de las transiciones electrónicas entre dos orbitales de una molécula, se comprueba que las transiciones electrónicas obedecen a transiciones prohibidas que son la regla y las permitidas constituyen la excepción. Sin embargo, esta regla puede ser mitigada a través de varios mecanismos. Por ejemplo, el centro de simetría de una molécula se pierde debido a las vibraciones moleculares no centro simétricas. Las intensidades típicas de las bandas UV-Vis, clasificadas de acuerdo al cumplimiento de las reglas de selección, se recogen en la Tabla 1.3. Se puede realizar una clasificación de las transiciones electrónicas (bandas) con ayuda de los orbitales moleculares, OM, participantes.

CAPÍTULO 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA ESPECTROSCOPIA

Tabla 1.3: Intensidades típicas de las bandas UV-Vis en términos del coeficiente de extinción molar ϵ , donde M es la molaridad.

Tipo de banda	Intensidad ϵ_{max} ($M^{-1}cm^{-1}$)
Prohibida por espín y por Laporte	<1
Permitida por espín, prohibida por Laporte	20 – 100
Permitida por espín, complejos no centrosimétricos	$\simeq 250$
Permitida por espín y Laporte	100 – 50,000

Un electrón puede ser excitado a los orbitales σ^* o π^* antienlazantes vacíos desde los orbitales σ o π enlazantes ocupados o desde los orbitales n no enlazantes. Las transiciones electrónicas se expresan de forma $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$. La posición de las bandas de absorción depende de la energía que requiere la naturaleza de la transición electrónica. La transición $\sigma \rightarrow \sigma^*$ es de alta energía y ocurre a longitudes de onda $\lambda < 200$ nm. En los compuestos de coordinación con elementos de la primera serie de transición se pueden observar además las transiciones de transferencia de carga ligante metal, TCLM, de transferencia de carga metal ligante, TCML, y las transiciones prohibidas por simetría $d-d$, como se muestra en la Figura 1.6.

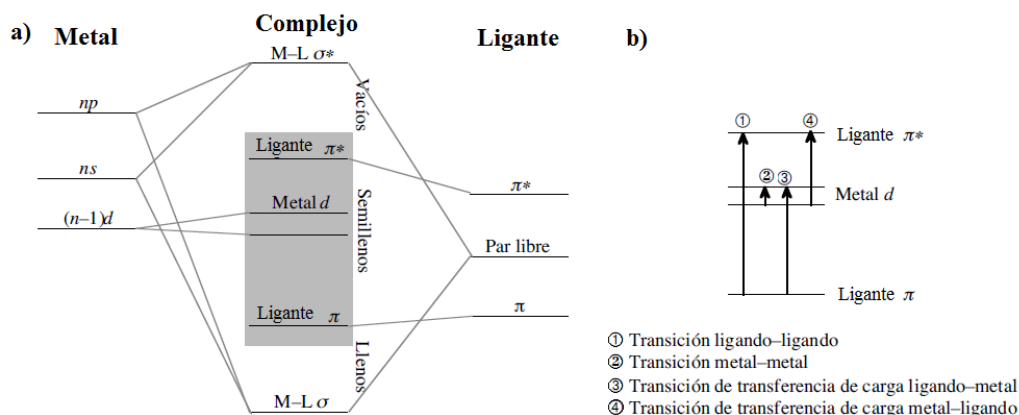


Figura 1.6: (a) Diagrama de orbitales moleculares típico de un complejo de metal de transición, la zona en gris asociada a la diferencia de energía entre orbitales llenos y vacíos que entran habitualmente dentro del espectro UV-Vis. (b) Tipos principales de transiciones observables en el espectro de UV-Vis para un complejo de metal de transición.

Los grupos cromóforos son los responsables de la absorción de la molécula, principalmente debidos a dobles y triples enlaces carbono-carbono, sistemas aromáticos y diversos grupos funcionales. En determinados cromóforos el disolvente tiene una influencia específica, por lo que debe tenerse en cuenta que la medición de un espectro UV-Vis supone en primer lugar disolver la sustancia en un disolvente adecuado. Sin embargo, la mayoría de los disolventes absorben en el UV, por lo que en la práctica la espectroscopia UV-Vis, se ve limitada a longitudes de onda superiores a 200 – 220 nm. Debido a esto, solo algunos grupos funcionales pueden ser determinados por espectroscopia de UV-Vis en particular se destacan aquellos con un doble enlace entre los que se encuentran las bases de Schiff. Los espectros UV-Vis de los cromóforos son generalmente demasiado complejos por la superposición de bandas de absorción para las diferentes transiciones electrónicas. Más aun, debido a la posibilidad de la presencia de un grupo auxocromo que hace que la longitud de onda de absorción λ , se desplace hacia una longitud de onda superior correspondiente a un efecto batocrómico o un desplazamiento hacia menor longitud de onda de absorción, que corresponde a un efecto hipocrómico.

1.6 Espectroscopia infrarrojo

La espectroscopia de vibraciones es una de las primeras técnicas espectroscópicas para el estudio y caracterización de materiales, en particular la espectroscopia de transmisión infrarroja (IR). La espectroscopia IR nos permite estudiar la estructura de las moléculas de una especie química de interés, puesto que nos brinda información acerca de los grupos funcionales presentes, así como las características de los enlaces presentes, los cuáles son determinados a partir de la interpretación de las bandas de absorción.

La radiación electromagnética está caracterizada por su longitud de onda λ , frecuencia ν , la constante de la celeridad de la luz c y el número de onda $\tilde{\nu}$, relacionadas por la expresión $\nu/c = 1/\lambda = \tilde{\nu}$. Las vibraciones moleculares ocurren en la región del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo en la región de 4000 - 400 cm^{-1} . La transición vibracional corresponde a la transmitancia de radiación electromagnética cuando el momento dipolar de la molécula interacciona con el campo eléctrico de la radiación incidente. Para explicar las vibraciones de las moléculas en la región del infrarrojo re-

currimos al modelo del oscilador armónico, Figura 1.7. En este modelo las masas m_1 y m_2 representan las masas de los átomos de la molécula diatómica, que pueden moverse a lo largo de un eje y se encuentran unidas por un resorte de masa despreciable que representa el enlace entre los átomos de la molécula. Sean x_1 y x_2 las posiciones de las masas m_1 y m_2 , respectivamente, a lo largo de el eje molecular. Para pequeños desplazamientos el estiramiento y la compresión del muelle se obedece la ley de Hooke dada por:

$$F = -\frac{dV(x)}{dx} = -kx \quad (1.34)$$

donde $x = |x_1 - x_2|$ es la variación de la longitud del resorte respecto de su longitud original, $V(x)$ es la energía potencial y k (N/m) es la constante de elasticidad del muelle que representa la fuerza de la unión entre los átomos de la molécula diatómica.

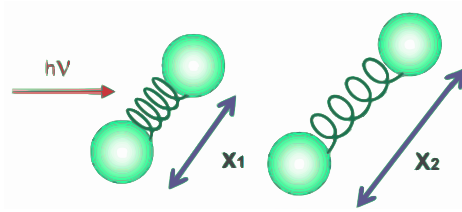


Figura 1.7: Modelo del oscilador armónico.

Los átomos que constituyen a una molécula están unidos entre sí por fuerzas de origen electrostático que semejan uniones elásticas y, en consecuencia, sus movimientos son aproximadamente periódicos. Integrando la ecuación (1.34) obtenemos:

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2. \quad (1.35)$$

La ecuación (1.35) es la expresión para la energía potencial del sistema mostrado en la Figura 1.7. Por otro lado, aplicando la segunda ley de Newton obtenemos:

$$F = m_1 \frac{d^2x_1}{dt^2} = -kx_1 \quad (1.36)$$

$$F = m_2 \frac{d^2x_2}{dt^2} = -kx_2. \quad (1.37)$$

*CAPÍTULO 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA
ESPECTROSCOPIA*

Integrando las ecuaciones (1.36), (1.37) y resolviendo para x_1 y x_2 respectivamente, encontramos:

$$x_1 = A_1 \cos(2\pi\nu t + \phi) \quad (1.38)$$

$$x_2 = A_2 \cos(2\pi\nu t + \phi) \quad (1.39)$$

donde A_1 y A_2 son las amplitudes de movimiento de las masas m_1 y m_2 , respectivamente. Las ecuaciones (1.38) y (1.39) son soluciones periódicas, de frecuencia ν y fases iguales ϕ . La energía cinética del sistema está dada por:

$$E = \frac{1}{2}\mu\dot{x}^2. \quad (1.40)$$

El Hamiltoniano para el oscilador armónico [6] viene dado por:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{1}{2}kx^2 \quad (1.41)$$

donde μ es la masa reducida del sistema $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$.

Considerando el Hamiltoniano del sistema, ecuación (1.41), la ecuación de Schrödinger para el sistema diatómico es [6]:

$$\frac{d^2\psi_n}{dx^2} + \left(\frac{2\mu E_n}{\hbar^2} - \frac{\mu k x^2}{\hbar^2} \right) \psi_n = 0 \quad (1.42)$$

con:

$$E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (1.43)$$

donde $n = 0, 1, 2, \dots$, es el número cuántico asociado a las vibraciones y ν es la frecuencia de vibración de la molécula diatómica. Ésta se encuentra diferenciando las ecuaciones (1.38) y (1.39) dos veces y viene dada por:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}. \quad (1.44)$$

De la ecuación (1.44):

$$k = 4\pi^2\mu\nu^2 \quad (1.45)$$

que es la relación entre la fuerza de enlace entre los átomos de la molécula diatómica y la frecuencia de resonancia ν . La ecuación (1.43) muestra que los niveles energéticos de vibración tienen una separación proporcional a $h\nu$. El estado base tiene el valor mínimo de energía $E_0 = \frac{1}{2}h\nu$ con $n = 0$. La transición de $n = 0$ a $n = 1$, de energía $E_1 = \frac{3}{2}h\nu$, se conoce como transición fundamental. La transición de $n = 0$ a $n = 2$, de energía $E_2 = \frac{5}{2}h\nu$, es llamada primer sobretono. La transición de $n = 0$ a $n = 3$, de energía $E_3 = \frac{7}{2}h\nu$, es llamada segundo sobretono y así sucesivamente.

1.6.1 Reglas de selección

Similarmente a la espectroscopia UV-Vis, el momento dipolar de transición $\boldsymbol{\mu}$, de estados vibracionales ψ_v^* y ψ'_v , está dado por la ecuación (1.46):

$$\boldsymbol{\mu} = \int \psi_v^* \hat{\boldsymbol{\mu}}_n \psi'_v d\tau_v. \quad (1.46)$$

Para que la transición fundamental se produzca por absorción de radiación infrarroja, una de las componentes de la ecuación (1.46), ecuaciones (1.47), (1.48) y (1.49), deberá ser diferente de cero [6], [13]:

$$\mu_x = \int \psi_v^* \hat{\mu}_{nx} \psi'_v d\tau_v \quad (1.47)$$

$$\mu_y = \int \psi_v^* \hat{\mu}_{ny} \psi'_v d\tau_v \quad (1.48)$$

$$\mu_z = \int \psi_v^* \hat{\mu}_{nz} \psi'_v d\tau_v. \quad (1.49)$$

Todos los movimientos de los átomos en una molécula son en la superposición de los modos normales de vibración, es decir, todos los átomos se encuentran vibrando con la misma fase y frecuencia normal [13]. El número de modos normales de vibración define el espectro vibracional de cada molécula. Estos espectros también dependen de las masas de los átomos involucrados, su arreglo geométrico dentro de la molécula y las fuerzas de los enlaces químicos. Es conveniente definir un método sistemático para determinar las vibraciones activas y racionalizar el estudio de moléculas más complejas, ya que estas poseen muchos modos de vibración. Una molécula se halla formada por N átomos, la cual tiene $3N$ grados de libertad de movimiento, pues existen tres coordenadas espaciales independientes. De estos grados de libertad, seis se

anulan, tres por el movimiento de traslación y tres por el movimiento de rotación. En moléculas lineales se pierde un grado de libertad menos, debido a que el momento de inercia respecto al eje de la molécula es igual a cero [13], [14], para lo cual hay que determinar en primera instancia el grupo puntual de simetría asociado a la molécula en estudio. Dicho grupo puede ser determinado a través de un algoritmo que toma en cuenta la simetría de la molécula de estudio. Sin embargo en la práctica, se procederá a asignar sus bandas de IR a través de tablas de frecuencias asociadas a los grupos funcionales presentes en la molécula.

Los movimientos vibracionales de una molécula poliatómica pueden parecer complejos e irregulares. Sin embargo, existen vibraciones básicas que llevan a la molécula a oscilaciones periódicas en las cuales todos sus núcleos se mueven en fase, es decir, todos ellos pasan por su posición de equilibrio y también por su posición de máximo desplazamiento al mismo momento. Estas oscilaciones periódicas son llamadas modos normales de vibración. Los tipos de vibración de las moléculas pueden observarse en la Figura 1.8.

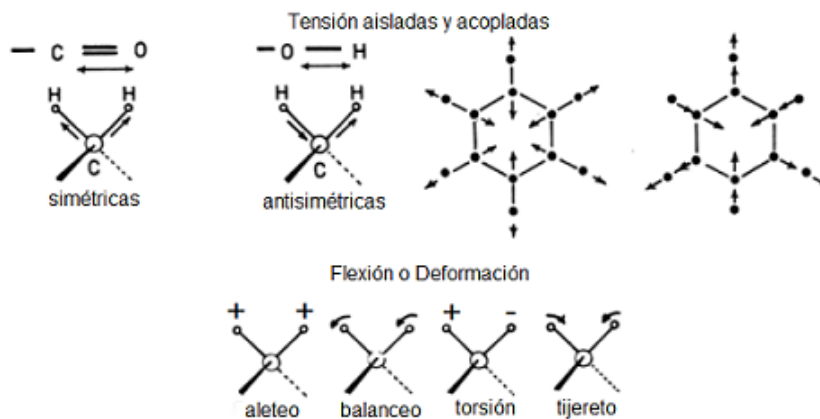


Figura 1.8: Ejemplos de los diferentes modos de vibración molecular, el signo + indica un movimiento hacia la parte superior del plano de la molécula y el - indica un movimiento hacia la parte inferior del plano.

Cualquier vibración arbitraria de la molécula puede ser descrita por una superposición de los modos normales. Los tipos de vibración que pueden

*CAPÍTULO 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA
ESPECTROSCOPIA*

tener las moléculas son de tensión y deformación. Su descripción y el símbolo por el cual se denotan se menciona en la Tabla 1.4 [14]. Según la simetría de dichas vibraciones podemos clasificarlas como simétricas, antisimétricas y degeneradas, las descripciones y símbolos (los cuales se usan como subíndices) asociadas a cada una se muestra en la Tabla 1.5.

Tabla 1.4: Tipos de vibraciones.

Tipo de Vibración	Descripción	Símbologia
Tensión	Los átomos se enlazan de manera simple, doble o triples se acercan y se alejan siguiendo la dirección del enlace, igual que un oscilador.	ν Moléculas lineales y no lineales.
Flexión o Deformación	Los átomos, vibración de modo que varia los ángulos, pero no las longitudes de enlace. En el plano para las moléculas lineales Fuera del plano para moléculas no lineales.	δ Moléculas lineales γ Moléculas no lineales

Tabla 1.5: Tipos de vibración de las moléculas con base a la simetría de sus vibraciones.

Tipo de vibración	Descripción	Símbolo
Simétricas	Las cuales se producen sin modificar la simetría molecular.	s
Antisimétricas	En las cuales se tiene cambio en la simetría molecular.	as
Degeneradas	Vibraciones varias que debido al contenido energético, absorben a la misma frecuencia y conducen a una única banda de absorción.	e

En general la información derivada de los espectros de IR es obtenida por la aplicación del método empírico. La identificación de un compuesto se hace a partir del estudio sistemático del espectro correspondiente, empezando por identificar los grupos funcionales. Para esto, se hace uso de tablas de grupos funcionales, donde aparecen las frecuencias en cm^{-1} a las que es previsible la aparición de las bandas de absorción de cada uno de los grupos funcionales, considerando que los enlaces próximos pueden modificarlas ligeramente (corrimiento de bandas). En el espectro IR en el intervalo de 4000 cm^{-1} a 1500

cm^{-1} se encuentran las bandas de absorción de grupos funcionales asignables según la literatura [16], y por debajo de 1500 cm^{-1} contiene muchas bandas las cuales caracterizan a la molécula esta región, también es conocida como huella dactilar. Estas vibraciones dificultan la asignación de bandas, las cuales no se pueden atribuir a vibraciones fundamentales, debido a sobretonos y vibraciones de combinación [14]. Un caso especial lo constituye la llamada resonancia de Fermi, que ocurre cuando un sobretono o una vibración de combinación tiene la misma frecuencia que una vibración fundamental, por lo que ambas bandas se separan. Entonces, observaremos dos señales de intensidad parecida, por lo que ya no es posible asignar esas bandas a una vibración específica. En todos los casos, es importante tener en cuenta que si un espectro no contiene la absorción típica de cierto grupo funcional, la molécula no contiene dicho grupo.

1.7 Rayos X

La difracción de rayos X se produce por la interacción entre el haz de rayos X y los electrones del entorno ordenado de un cristal, debido a que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. La resolución de una estructura cristalina por difracción de rayos X consiste en medir las intensidades de los haces difractados por la muestra, un monocristal, mediante un detector y a partir de estas reconstruir matemáticamente la distribución electrónica en la celda unitaria. La celda unitaria corresponde a la porción más simple de la estructura cristalina, que al repetirse mediante traslación, reproduce todo el cristal. La Figura 1.9 representa una celda unitaria que está completamente determinada al conocer los ángulos α , β y γ formados entre los ejes de la celda unitaria y la longitud reticular de sus parámetros a , b , c [17].

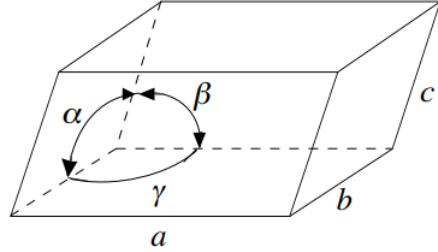


Figura 1.9: Representación de un celda unitaria.

Los rayos X incidentes en una muestra cristalina, cuyos átomos se encuentran agrupados de forma periódica y ordenada, son dispersados en todas direcciones, produciendo fenómenos de interferencia, tanto constructiva como destructiva. La mayor parte de las dispersiones crean interferencias de tipo destructivo, cancelándose entre sí. Sin embargo, en determinadas condiciones, debido al orden periódico de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas se encuentren en fase y se refuercen mutuamente dando origen al fenómeno de difracción. Esto se cumple cuando los rayos X difractados por planos paralelos separados por una distancia d presentan una diferencia de camino recorrido igual a un entero n de la longitud de onda del haz incidente, como se presenta en la Figura 1.10. Esta condición se establece en la Ley de Bragg [13]:

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad (1.50)$$

donde θ es el ángulo de incidencia podemos observar que solamente para ciertos ángulos θ , las reflexiones en todos los planos paralelos se suman en fase para producir un haz reflejado intenso. Si cada plano fuera perfectamente reflector, solamente el primero de una serie de planos paralelos podría ver la radiación y reflejaría cualquier longitud de onda. La composición de la base fija da la intensidad relativa en los diferentes órdenes de difracción n de cada familia de planos paralelos. La reflexión de Bragg solo ocurre para longitudes de onda $\lambda < 2d$, por lo que para que se presente interferencia, se requiere el uso de rayos X.

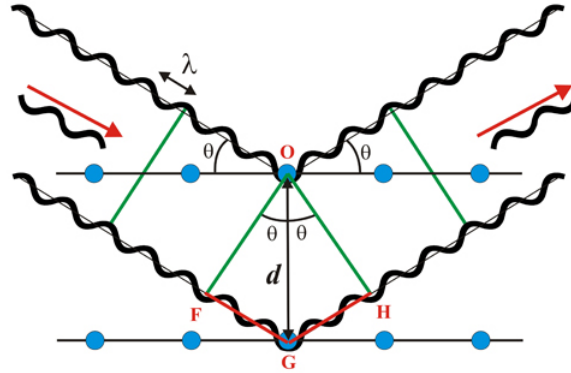


Figura 1.10: Representación gráfica de la Ley de Bragg.

1.7.1 Elementos de simetría

Una operación de simetría es una transformación que se realiza sobre un cuerpo dejándolo en una posición invariante con respecto a la original. Un cristal, bajo condiciones favorables de crecimiento, desarrollará superficies externas planas y uniformes (caras) que pueden asumir formas geométricas regulares. En cristales con caras bien desarrolladas se pueden reconocer los elementos de simetría como ejes de rotación, planos de simetría, etc. Hay cinco elementos de simetría diferentes, que son:

1. Eje de simetría de orden n : Se denomina también eje de rotación o eje propio, y se representa mediante el símbolo C_n . La operación de simetría que se lleva asociada es una rotación de $360/n$ grados alrededor del eje en el sentido contrario a las manecillas del reloj. Para denotar a las operaciones de simetría se coloca el acento circunflejo sobre el símbolo del elemento de simetría correspondiente. La rotación de orden n es representada, por tanto, de la forma \hat{C}_n donde n representa la fracción angular que hace que pueda reproducir la geometría propia de un arreglo.
2. Plano de simetría: Se representa mediante el símbolo σ . La operación de simetría que lleva asociada es la reflexión $\hat{\sigma}$ con respecto al plano de simetría, siendo a su vez de dos tipos, horizontal σ_h o vertical σ_v con respecto al eje principal \hat{C}_n .

3. Centro de simetría o inversión: Se representa mediante el símbolo i . La operación de simetría que lleva asociada es la inversión \hat{i} de todos los puntos con respecto al centro de simetría. Si el origen de coordenadas coincide con el centro de simetría, entonces la inversión reemplaza las coordenadas de cada punto (x, y, z) , por las nuevas coordenadas $(-x, -y, -z)$.
4. Eje alternante de simetría de orden n : Se denomina también eje de rotación-reflexión o eje impropio, S_n . La operación de simetría que lleva asociada, \hat{S}_n , consiste en rotar primero el cuerpo en un ángulo de $360/n$ grados alrededor del eje y después reflejarlo con respecto a un plano perpendicular al eje.
5. La identidad: Consiste en una reflexión sobre si misma (E). Toda molécula tiene este elemento de simetría y aunque parece físicamente trivial, su consideración es necesaria para la teoría de grupos.

Cuando hay un punto en el espacio que permanece sin cambio en todas las operaciones de simetría, se dice que el objeto tiene simetría puntual. Un grupo de simetría o grupo puntual está constituido por un conjunto de operaciones de simetría, reflexiones, inversiones y rotaciones, generadas por los elementos de simetría. Cada grupo puntual puede descomponerse en patrones de simetría conocidos como representaciones irreducibles, en el sentido de que no pueden descomponerse en formas más sencillas o fundamentales que ayuden a analizar diversas propiedades moleculares y electrónicas entre ellas, la predicción de las bandas de un espectro infrarrojo. Los principios de la teoría de grupos indican que el número total de representaciones irreducibles que pertenecen a un grupo puntual será igual al número de tipos o clases de operaciones de simetría que caractericen al grupo. La Figura 1.11 muestra algunos de los elementos de simetría puntual para un cubo [13].

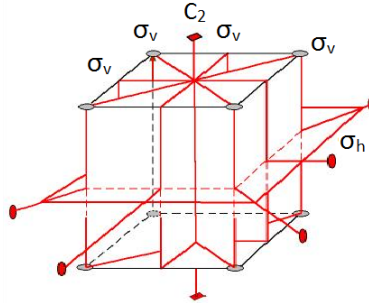


Figura 1.11: Representación de elementos de simetría puntual correspondientes a un cubo.

1.7.2 Sólidos cristalinos y celda unitaria

La mayoría de los sólidos se caracterizan por ordenamientos de partículas que vibran en torno a posiciones fijas en sus estructuras. Estos sólidos se denominan sólidos cristalinos. Algunos sólidos, denominados amorfos, no tienen estructuras ordenadas y bien definidas. Los vidrios se consideran sólidos amorfos o líquidos superenfriados, ya que fluyen aunque con suma lentitud. Los sólidos cristalinos se fragmentan a lo largo de los planos de la red cristalina, por lo que los fragmentos mantienen similares ángulos interfaciales y características estructurales. Los sólidos amorfos se rompen de forma irregular dando bordes dispares y ángulos irregulares. Los sólidos cristalinos tienen puntos de fusión bien definidos, mientras que los amorfos pueden fundir a temperaturas diferentes. Las estructuras de los sólidos cristalinos se discuten mejor en términos de la celda unitaria. Ésta es una parte del cristal que reproduce su globalidad por apilamiento repetido. Las celdas unitarias se relacionan mediante operaciones de simetría de traslación, todas ellas tienen asociado un sistema cristalino común en un compuesto en particular, descrito a través de los parámetros de la celda unitaria. Dichas características están clasificadas en la Tabla 1.6.

Tabla 1.6: Longitudes y ángulos característicos de los tipos de sistemas cristalinos de una celda unitaria.

Sistema	Longitudes	Ángulos
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ ; \beta \neq 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

1.8 Resonancia paramagnética electrónica

El fenómeno de la resonancia magnética es consecuencia de que existen sistemas físicos (átomos, iones, núcleos, etc.) que poseen un momento magnético permanente. En presencia de un campo magnético, ese momento interactúa con el campo y se produce desdoblamiento en los niveles energéticos del sistema, conocido como efecto Zeeman. Esta propiedad era conocida, mucho antes de los primeros experimentos de resonancia magnética, por la observación de estructura fina e hiperfina en los espectros atómicos. La espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (RPE), consiste en inducir transiciones entre los subniveles Zeeman electrónicos de un sistema paramagnético aplicando un campo electromagnético de frecuencia, polarización e intensidad adecuados en la región de las microondas. Inicialmente la RPE era utilizada exclusivamente por físicos que estudiaban el comportamiento de espines, principalmente en sistemas ordenados, es decir, monocristales de metales, semiconductores o dieléctricos. El espín estudiado variaba desde electrones libres en los metales hasta electrones atrapados en defectos. La técnica se fue extendiendo después al estudio de elementos de transición y tierras raras [18]. El Hamiltoniano Zeeman para la interacción de un electrón con el campo magnético está dado por la ecuación (1.51):

$$\hat{H}_{Ze} = g\beta H \hat{S}_z \quad (1.51)$$

donde g para un electrón libre tiene el valor 2.0023193, β es el magnetón de Bohr ($e\hbar/2m_e c$) que tiene el valor $9.274096 \pm (0.000050) \times 10^{-21}$ erg gauss $^{-1}$, \hat{S}_z es el operador de espín y H es la intensidad de campo aplicado. Este

CAPÍTULO 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA ESPECTROSCOPIA

Hamiltoniano que opera en las funciones electrón espín α y β correspondientes a $m_S = +1/2$ y $-1/2$, respectivamente, produce el resultado ilustrado en la Figura 1.12. El estado de energía más bajo en la RPE corresponde a $m_S = -1/2$, debido a que el signo de la carga en el electrón es el contrario al del protón. La energía de transición viene dada por la ecuación (1.52) [13]:

$$\Delta E = g\beta H. \tag{1.52}$$

Los espectros RPE se presentan comúnmente como curvas derivadas, es decir, la primera derivada (la pendiente) de la curva de absorción es trazada contra la intensidad del campo magnético en unidades de gauss [G] para el (CGS) y tesla [T] para el (SI). La señal característica de un Hamiltoniano de efecto Zeeman es mostrada en la Figura 1.13 [13].

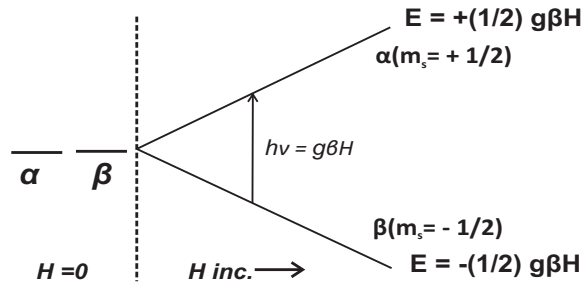


Figura 1.12: Esquema del desdoblamiento de los niveles de energía del Hamiltoniano asociado al efecto Zeeman en dos niveles α y β .

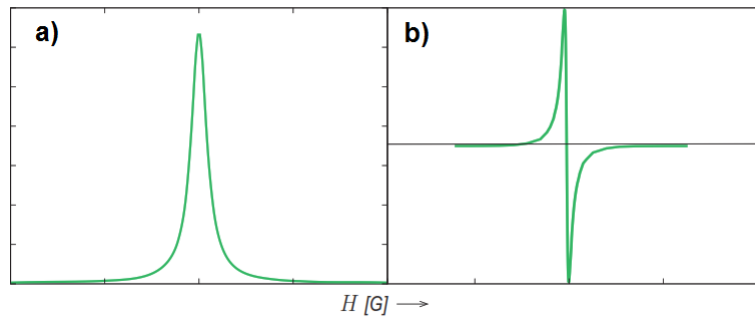


Figura 1.13: Espectro característico asociado al desdoblamiento de efecto Zeeman. (a) Absorción, (b) Primera derivada [18].

CAPÍTULO 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA
ESPECTROSCOPIA

La energía de un ion o radical que contenga electrones desapareados o núcleos de espín no nulo formando parte de un compuesto, es decir, sin referimos a un ion aislado, puede expresarse por el operador Hamiltoniano de espín:

$$\hat{H}_{espín} = \hat{H}_{Ze} + \hat{H}_{hf} + \hat{H}_{s-s} + \hat{H}_Q + \hat{H}_{Zn} + \hat{H}_{II}. \quad (1.53)$$

Para el caso de RPE nos interesan los términos \hat{H}_{Ze} , \hat{H}_{hf} y \hat{H}_{s-s} . Los términos \hat{H}_Q , \hat{H}_{Zn} , \hat{H}_{II} son determinados mediante otras técnicas de resonancia, las cuales son cuadrupolar nuclear, magnética nuclear y efecto Mössbauer respectivamente. \hat{H}_{Ze} es el Hamiltoniano Zeeman especificado anteriormente y \hat{H}_{hf} es el Hamiltoniano correspondiente a la interacción hiperfina que se expresa como:

$$\hat{H}_{hf} = A\hat{I} \cdot \hat{S} = A(\hat{I}_x\hat{S}_x + \hat{I}_y\hat{S}_y + \hat{I}_z\hat{S}_z) \quad (1.54)$$

donde A indica la magnitud de la interacción y tiene dimensiones de energía. Ésta se conoce como la contribución de contacto de Fermi al acoplamiento hiperfino. En la Figura 1.14 se muestra el diagrama de desdoblamiento a campo cero (ZFS: zero field splitting) característico del isótopo ^{55}Mn con un espín nuclear $I = 5/2$, generando 6 señales correspondientes al acoplamiento hiperfino. Por ultimo \hat{H}_{s-s} expresa la interacción entre espines electrónicos y tiene la forma:

$$\hat{H}_{s-s} = D[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2). \quad (1.55)$$

Donde D y E son parámetros de (ZFS). El orden de magnitud de esta interacción es $0 - 10 \text{ cm}^{-1}$, similar a la del efecto Zeeman electrónico, en cuyo caso el espectro tiene una notable dependencia angular. Si la simetría es axial $E = 0$ [18].

CAPÍTULO 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA
ESPECTROSCOPIA

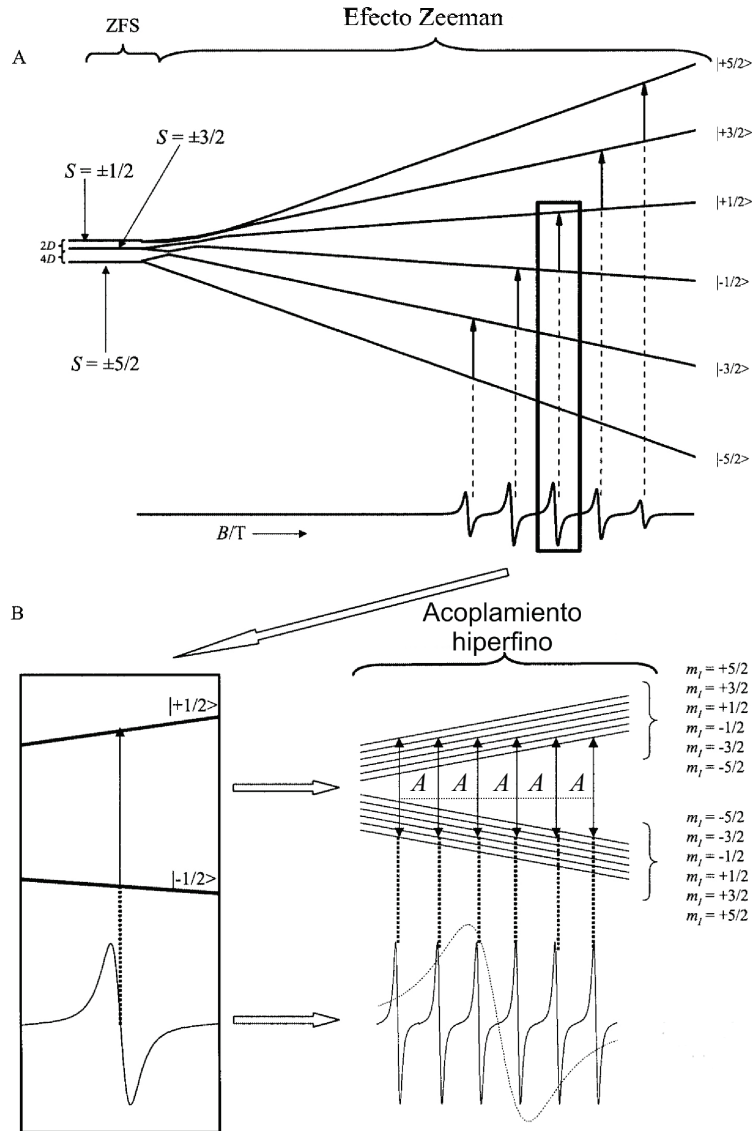


Figura 1.14: (A) Representación esquemática del desdoblamiento de niveles de energía a campo cero (ZFS) para un valor D negativo de una sistema $S = 5/2$ y efecto Zeeman con un campo paralelo al eje z . (B) Vista extendida del momento de espín $M_s = 1/2$ indicando el acoplamiento hiperfino producido por un momento de espín nuclear $I = 5/2$ e indicando las transiciones permitidas y las señales en el espectro [19].

Capítulo 2

Datos experimentales

En este capítulo se muestran las características de los reactivos empleados, así como las especificaciones de los equipos utilizados para la resolución de los espectros de ultravioleta visible e infrarrojo. Se describe la metodología utilizada para la síntesis de los compuestos, también se presentan los perfiles realizados para establecer las condiciones óptimas de reacción y por último se establece la nomenclatura para nombrar los productos obtenidos.

2.1 Reactivos de síntesis

- Los reactivos MnCl_2 anhidro, salicilaldehído y dietilentriamina, son obtenidos de Sigma Aldrich. Los disolventes dimetilsulfóxido (DMSO), acetonitrilo (ACN) y metanol (MeOH), se adquirieron de marcas comerciales. Todos los reactivos son de grado analítico y se emplean directamente sin realizar en ellos ningún tratamiento previo.

2.2 Equipos de caracterización

- Punto de fusión: Equipo de punto de fusión Mel-Temp Laboratory Dives, $[-10 - 400]^{\circ}\text{C}$ con un paso de 2°C .
- UV-Vis: Espectrofotómetro UV-Visible Cary 50, 200 - 800 nm, celdas de cuarzo de 3.5 ml y 1 cm de espesor a 300 K. Con disoluciones de

dimetilsulfóxido (DMSO).

- IR: Espectrofotómetro FTIR spectrometer EXCALIBUR FTS 3000, 4000 – 400 cm^{-1} , usando pastillas de bromuro de potasio (KBr) a 300 K.
- DRX: Equipo de difracción de Rayos X de monocristal Xcalibur Agilent, equipado con un detector CCD y una fuente de radiación intensificada de molibdeno barriendo en un ángulo de 0° a 25° .
- EPR: Equipo de resonancia paramagnética electrónica Bruker, Elexsys E500, a 300 K y a 77 K en banda X.

2.3 Metodología

Para la obtención de los compuestos de manganeso se emplearon ligantes tipo bases de Schiff, en particular se utilizaron dietilentriamina y salicilaldehído Figura 2.1. Para la obtención de los compuestos, se ensayo el método de síntesis tradicional [20], que consiste en utilizar una sal metálica junto con los ligantes donadores de densidad electrónica, como se muestra en la Figura 2.2.

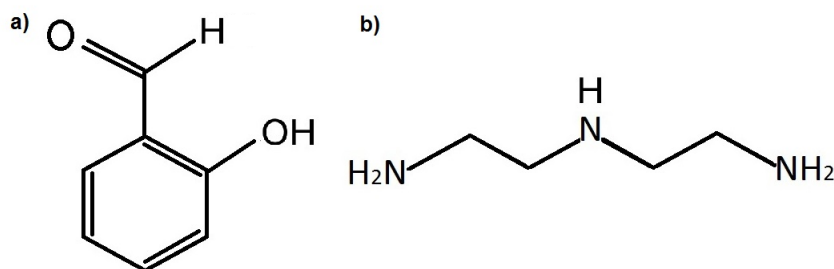


Figura 2.1: Estructuras de los ligantes (a) salicilaldehído y (b) dietilentriamina.

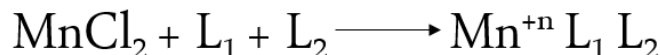


Figura 2.2: Método de síntesis tradicional donde Mn^{+n} es el ion metálico manganeso, L_1 : salicilaldehído y L_2 : dietilentriamina son ligantes donadores de densidad electrónica.

La obtención de los compuestos se realizó de acuerdo a la siguiente metodología:

1. Realizar pruebas de miscibilidad a los ligantes dietilentriamina y salicilaldehído, y de solubilidad a la sal metálica cloruro de manganeso MnCl_2 , probando diferentes disolventes, como metanol, etanol, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, etc., para seleccionar el disolvente a utilizar en la reacción.
2. Probar diferentes estequiometrias para el cloruro de manganeso anhidro, dietilentriamina y salicilaldehído, disolventes, tiempo de reacción y temperatura mediante el método de síntesis tradicional, Figura 2.2.
3. Caracterizar los productos obtenidos mediante espectroscopia UV-Vis usando celdas de cuarzo en disolución, para determinar las transiciones correspondientes a los niveles energéticos presentes en la molécula.
4. Caracterizar los productos obtenidos mediante espectroscopia IR en pastillas de bromuro de potasio (KBr) para asociar las vibraciones correspondientes a los grupos funcionales formados.
5. Probar diferentes métodos para cristalizar los compuestos obtenidos. De obtener monocristales resolver su estructura usando la técnica de DRX.
6. Obtener el espectro en sólido de RPE, a 300 K y a 77 K en banda X, para determinar el estado de espín de las moléculas presentes en los compuestos con la finalidad de correlacionar la geometría local del ion metálico y como éste se encuentra coordinado en la estructura, así como la interacción de los electrones desapareados en el compuesto. De ser necesario se hará variación de concentración a 77 K.

Capítulo 3

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan y se discuten los resultados de las caracterizaciones de los compuestos obtenidos, mediante las técnicas de rayos X, UV-Vis, IR y RPE. Por rayos X se obtienen las estructuras, sus longitudes de enlace ángulos de enlace etc., que corresponden a su caracterización espacial. Por UV-Vis se caracterizan electrónicamente mediante el análisis de las bandas presentes en los espectros; por IR se determinan los grupos funcionales presentes en la molécula asociados a las vibraciones con las señales de los espectros y por RPE se verifica el estado de espín de los compuestos.

3.1 Síntesis

Para obtención de los dos compuestos se realizaron perfiles de tiempo, temperatura, disolventes y cantidades estequiométricas de los reactivos para determinar las condiciones óptimas de reacción de estos perfiles.

- Cantidades de reactivos: Se variaron las proporciones de la sal metálica: MnCl_2 , L1: dietilentriamina y L2: salicilaldehído en las relaciones 1:1:1, 1:2:2, 1:3:3 para cada reacción. Se encontró que la mejor proporción es 1:1:1.
- Tiempo: Tiempos comprendidos de 5 minutos hasta 5 horas, de acuerdo a la coloración y la formación de algún sólido. Se encontró que el tiempo es 24 hrs y 168 hrs, respectivamente.

- Temperatura: La variación de temperatura de la reacción se probó en un intervalo de [293 - 409] K. Se encontró que la mejor temperatura de reacción es 293 K, en ambos casos.
- Disolventes: Se variaron disolventes en diversas proporciones de metanol, etanol, dimetilsulfóxido y dimetilformamida para la síntesis. Se encontró que los disolventes apropiados son metanol para la síntesis del primer compuesto y dimetilsulfóxido/dimetilformamida/acetronitrilo para la síntesis del segundo.

Las reacciones se reprodujeron al menos 10 veces, utilizando la metodología mostrada en la Tabla 3.1:

Tabla 3.1: Condiciones de reacción para la síntesis de los compuestos QJMnSD2 y QJMnSD_1.

Nombre del compuesto	Sal metálica utilizada (1 mmol)	Ligantes (1 mmol : 1 mmol)	Disolventes (ml)
QJMnSD2	Cloruro de manganeso, MnCl ₂	Dietilentriamina + Salicilaldehído	MeoH (5)
QJMnSD_1	Cloruro de manganeso, MnCl ₂	Dietilentriamina + Salicilaldehído	DMF/DMSO/ACN (3/1/1)

Para obtener QJMnSD2 en proporciones de (1:1:1) mmol, en un vaso de precipitados se disolvieron, 0.125 g de MnCl₂ anhidro, 107.85 μ L de dietilentriamina y 106.46 μ L de salicilaldehído, en 5 ml de metanol en agitación magnética por 25 minutos hasta disolver completamente observando una coloración café oscura uniforme. Se dejó en reposo a 10 °C durante 24 horas, hasta obtener cristales café oscuro extraídos por filtración y lavados usando metanol.

Para QJMnSD_1 en proporciones de (1:1:1) mmol en un vaso de precipitados se disolvieron, 0.125 g de MnCl₂ anhidro, 107.85 μ L de dietilentriamina y 106.46 μ L de salicilaldehído, en 3 ml de DMF y 1 ml de DMSO con agitación magnética por 25 minutos hasta disolver completamente observando una coloración café oscura uniforme. Se agregó 1 ml de ACN, se dejó en reposo a 10 °C, durante 72 hrs. Después se reposo a temperatura ambiente por 168 horas

hasta obtener cristales café rojizos, extraídos por filtración usando DMSO y lavados usando hexano.

3.2 Punto de fusión y solubilidad

- Se realizaron mediciones de puntos de fusión a cada muestra cristalina de cada reacción obtenida de las réplicas en la síntesis de cada compuesto, tomando como criterio de pureza que la diferencia de valores obtenidos al inicio y al final de medir su punto de fusión sea menor o igual a 2 °C.
- Se obtuvo un valor de punto de fusión p.f = 174 °C para el compuesto QJMnSD2 en cada muestra obtenida, lo cual indica la pureza del compuesto. Para el compuesto QJMnSD_1 al llegar a 340 °C, la muestra pierde brillo y se descompone.
- De las pruebas de solubilidad se observó que los sólidos cristalinos obtenidos de ambas reacciones son solubles en dimetilsulfóxido, dimetilformamida y parcialmente en agua destilada.

3.3 Difracción de rayos X

Los datos de difracción se midieron con un difractómetro Xcalibur Agilent a temperatura ambiental y con la radiación Mo-K α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, monocromador de grafito y un detector Atlas usando rotación de un grado alrededor del movimiento ω del goniómetro y fueron corregidos, por el efecto de la absorción usando las intensidades de reflexiones equivalentes por simetría. Todo el experimento se realizó con el programa CrysAlisPro [21]. Las esferas de difracción son completas hasta una resolución correspondiente a un ángulo de Bragg de 25° ($d = 0.84 \text{ \AA}$). Las estructuras se resolvieron con el programa SHELXT [22] incluido en OLEX2 [23] y fueron refinadas usando técnicas de minimización por mínimos cuadrados del programa SHELXL [24]. Los átomos distintos a los hidrógenos se refinan anisotrópicamente. Los átomos de hidrógenos son incluidos pero no refinados y colocados en posiciones ideales. Para verificar la cercanía del modelo estructural propuesto a los datos experimentales, se utilizan los parámetros R y la bondad de ajuste Goof (*goodness of fit*). Se investigaron compuestos similares en la base de datos

Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC, donde, para QJMnSD_1 no se encontró coincidencia alguna por lo que se trata de un compuesto nuevo. Para QJMnSD2 existen dos moléculas similares reportadas por Martínez 2002 [25] y Panja 2003 [26]. El compuesto QJMnSD2 y el reportado por Panja tienen la misma fórmula química y el mismo sistema en una celda unitaria con una disposición igual en cuanto a las posiciones atómicas. La celda unitaria de QJMnSD2 tiene aproximadamente la mitad de volumen de la celda del compuesto de Panja 2003.

Esto significa que el compuesto QJMnSD2 corresponde a un polimorfo de empaquetamiento, que puede atribuirse a las condiciones de síntesis. El polimorfismo depende en gran medida de las condiciones en el proceso de cristalización, las cuales pueden deberse a efectos de disolvente, impurezas presentes en los reactivos, niveles de saturación, temperatura de cristalización, geometría de los enlaces covalentes y cambios en la agitación [27]. En la Figura 3.1 se muestra la estructura del compuesto QJMnSD2 y difractograma calculado.

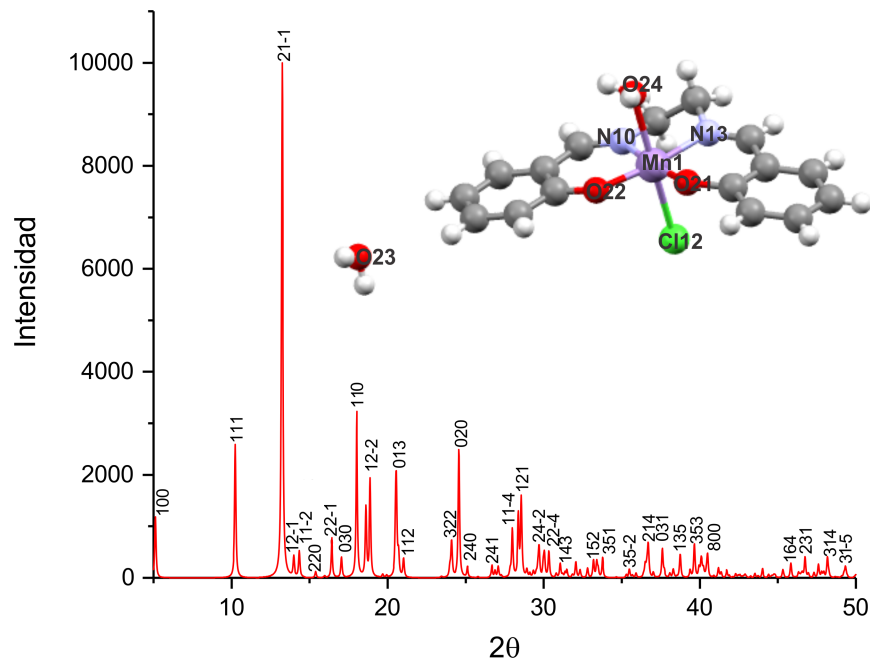


Figura 3.1: Difractograma calculado para la muestra QJMnSD2 para 2θ en intervalo $[5^\circ-50^\circ]$, mostrando los índices de Miller y la estructura.

El compuesto QJMnSD2 contiene un ion de Mn(III) mononuclear con fórmula abreviada $[C_{16}H_{16}ClMnN_2O_3] \cdot H_2O$ nombrado de acuerdo a las reglas IUPAC como: *Trans*-aqua-clorido-[*N,N'*- etilenbis(salicilideneiminato)- $\kappa^4 N,N',O,O'$]-manganeso(III)monohidrato. El compuesto QJMnSD2 tiene una geometría local octaédrica ligeramente distorsionada alrededor del ion de manganeso(III). En la Figura 3.5 (a) se muestran las longitudes y ángulos de enlace de la primera esfera de coordinación.

El compuesto QJMnSD_1 es dinuclear formado por dos unidades, la primera hexacoordinada alrededor del ion Mn1 de fórmula $[C_{18}H_{20}ClMnN_2O_3S] \cdot H_2O$ y la segunda pentacoordinada de fórmula $[C_{16}H_{14}ClMnN_2O_2]$, con geometría local de PBC alrededor del ion Mn3. El compuesto QJMnSD_1 es nombrado de acuerdo a las reglas IUPAC como: Clorido-[*N,N'*-etilenbis(salicilideneiminato)- $\kappa^4 N,N',O,O'$]-manganeso(III)-*trans*-clorido-dimetilsulfóxido- κO -[*N,N'*-etilenbis(salicilideneiminato)- $\kappa^4 N,N',O,O'$]-manganeso(III)monohidrato. En la Figura 3.2 se muestra el difractograma calculado de QJMnSD_1 junto con la estructura obtenida.

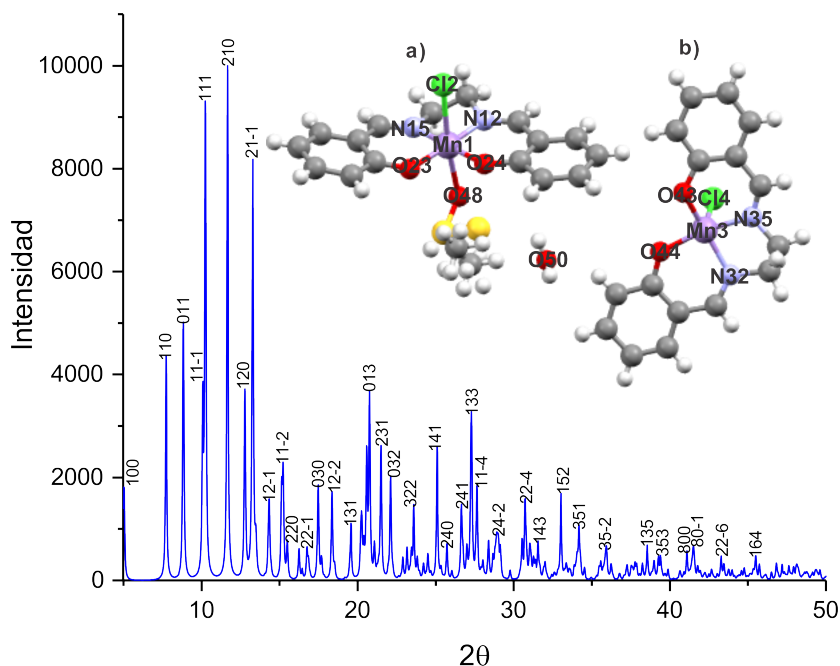


Figura 3.2: Difractograma calculado para la muestra QJMnSD_1 para 2θ en intervalo $[5^\circ-50^\circ]$, mostrando los índices de Miller y la estructura.

Para el compuesto QJMnSD_1 es importante resaltar el factor de trigonalidad $\tau = (\beta - \alpha)/60$, siendo α y β los ángulos mayores tomando como vertice el ion metálico de manganeso(III). Si $\tau = 1$ la molécula tiene geometría de BPT y si $\tau = 0$ tiene geometría PBC. Tomando en cuenta que la medida de los ángulos correspondientes a N35–Mn3–O44, $\beta = 163.50^\circ$ y N32–Mn3–O43, $\alpha = 161.45^\circ$ en la primera esfera de coordinación alrededor del manganeso de la unidad pentacoordinada, mostrada en la Figura 3.3 nos da un factor de trigonalidad de $\tau = 0.195$ que al ser más cercano a cero tiene una geometría local de PBC [28]. En la Tabla 3.2 se muestran los parámetros cristalográficos de los compuestos QJMnSD2 y QJMnSD_1.

Tabla 3.2: Parámetros cristalográficos de QJMnSD2 y QJMnSD_1.

	QJMnSD2	QJMnSD_1
Fórmula	$[\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ClMnN}_2\text{O}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{Mn}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{S}] \cdot \text{H}_2\text{O}$
Peso (g/mol)	392.72	809.53
Sistema y grupo espacial	monoclínico P2 ₁	monoclínico P2 ₁ /c
a(Å)	6.7083(4)	17.5612(7)
b(Å)	7.2414(5)	15.0692(5)
c(Å)	17.2768(13)	13.3813(6)
β (°)	92.153	91.418
Z	2	4
Volumen(Å)³	838.671	3540.05
R-factor (%)	3.81	3.44
Temperatura K	293	293
Goof	1.066	1.057
Reflexiones	10245	41428

Tabla 3.4: Comparación de longitudes de enlace entorno al manganeso para el compuesto QJMnSD2 y los reportados por Panja 2002 [26] y Martínez 2003 [25].

Longitudes de enlace (Å)				
Atom 1	Atom 2	QJMnSD2	Panja	Martínez
Mn1	O24	2.347(3)	2.333(2)	2.383(4)
Mn1	N13	1.980(3)	1.985(2)	1.978(5)
Mn1	N10	1.983(3)	1.982(2)	1.981(5)
Mn1	O22	1.902(2)	1.901(1)	1.886(4)
Mn1	O21	1.861(2)	1.864(1)	1.893(3)
Mn1	Cl2	2.605(1)	2.6209(6)	2.468(2)

Tabla 3.5: comparación de ángulos teniendo como vértice al manganeso para el compuesto QJMnSD2 y los reportados por Panja 2002 [26] y Martínez 2003 [25].

Ángulos de enlace (°)					
Atom 1	Atom 2	Atom 3	QJMnSD2	Panja	Martínez
O24	Mn1	O21	90.6(1)	88.96(6)	85.9(1)
O24	Mn1	N13	87.4(1)	87.82(7)	85.2(2)
O24	Mn1	N10	87.2(1)	86.26(7)	83.9(2)
O24	Mn1	O22	88.1(1)	88.89(6)	85.3(1)
Cl2	Mn1	O21	95.28(8)	94.71(5)	97.1(1)
Cl2	Mn1	N13	89.06(9)	87.44(5)	89.9(1)
Cl2	Mn1	N10	86.69(9)	89.60(5)	92.6(1)
Cl2	Mn1	O22	94.91(7)	95.50(4)	99.3(1)
O21	Mn1	N13	91.3(1)	91.42(6)	90.7(2)
N13	Mn1	N10	82.5(1)	82.44(7)	82.2(2)
N10	Mn1	O22	92.7(1)	92.14(6)	91.6(2)
O22	Mn1	O21	93.4(1)	93.73(6)	93.8(2)

Con la finalidad de confirmar el factor de ocupación en la celda unitaria con respecto al compuesto sintetizado por Panja 2003, en la Figura 3.4 se muestra el patrón de difracción del plano correspondiente a los índices de Miller $[0, k, l]$, donde podemos notar la simetría puntual característica del grupo espacial $P2_1$, para QJMnSD2 sin la aparición de intensidades de difracción intermedias en la retícula correspondiente al eje k , que son las que dan origen al plano de espejo n , de la muestra de Panja 2003, dando como resultado para éste un grupo espacial $P2_1/n$, y un factor de ocupación de 4 y para QJMnSD2 el factor es 2. De esta forma, se confirma que QJMnSD2 es un polimorfo de empaquetamiento del compuesto obtenido y reportado previamente por Panja 2003.

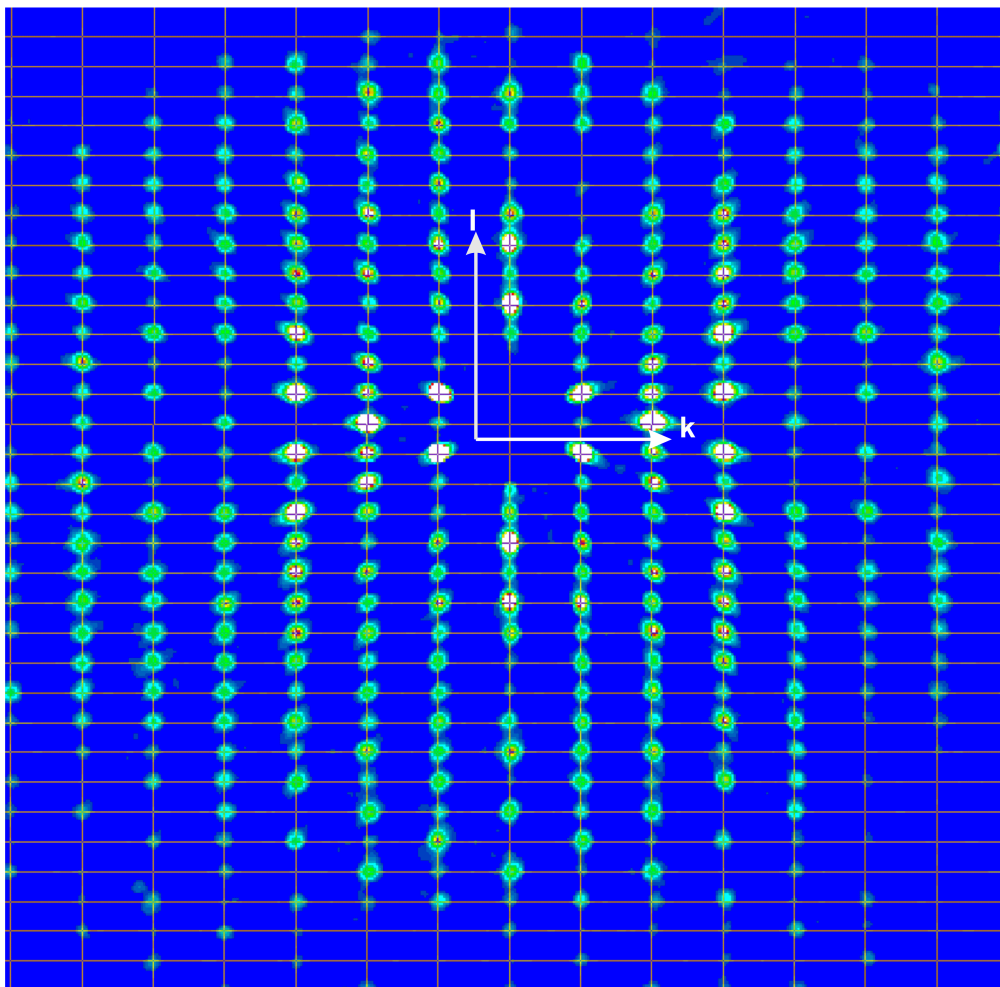


Figura 3.4: Patrón de difracción medido del puesto QJMnSD2 en el plano correspondiente a los índices de Miller $[0, k, l]$.

Las investigaciones teóricas reportadas en la literatura muestran que los átomos de hidrógeno desempeñan un papel estructural esencial para mantener a los átomos de oxígeno en su proximidad [1]. En la Figura 3.6 se muestra el empaquetamiento de QJMnSD2 y de QJMnSD_1 junto con las interacciones dipolares de Coulomb observadas en los puentes de hidrógeno [29] que se forman por átomos de hidrógeno localizados entre átomos electronegativos. Cuando un átomo de hidrógeno está unido covalentemente a una átomo electronegativo, por ejemplo oxígeno o nitrógeno, asume una densidad de carga

positiva, debido a la elevada electronegatividad del átomo vecino. Esta deficiencia parcial en electrones, hace a los átomos de hidrógeno susceptibles de atracción por los electrones no compartidos en los átomos de oxígeno o nitrógeno y las interacciones de corto alcance que corresponden a las fuerzas que participan en la energía de interacción como consecuencia del solapamiento de los orbitales, y sólo son importantes a pequeñas distancias [1].

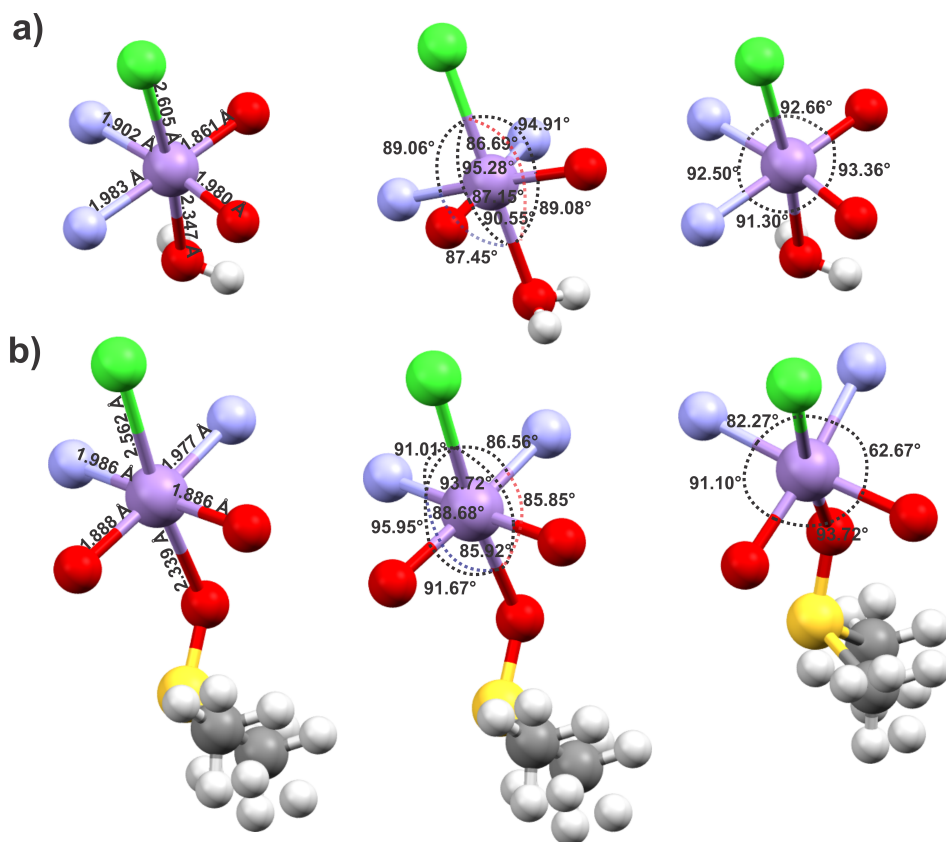


Figura 3.5: Longitudes y ángulos de enlace de la primera esfera de coordinación para a) QJMnSD2 y b) unidad hexacoordinada de QJMnSD_1

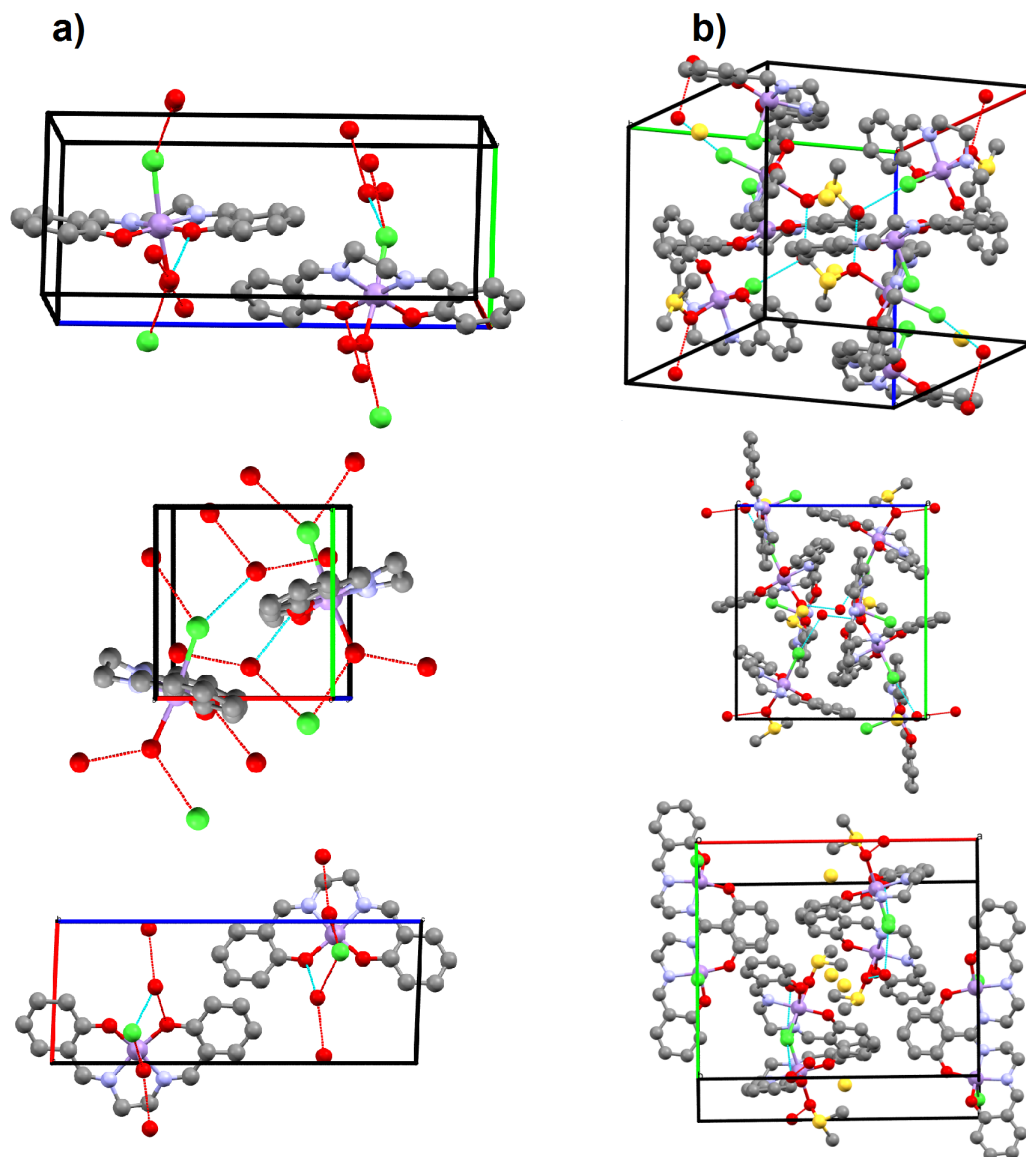


Figura 3.6: Empaquetamiento de (a) QJMnSD2 visto desde el plano $b-a$, $a-b$ y $c-a$ y (b) QJMnSD_1 visto desde el punto $b-a-c$ y los planos $b-c$ y $b-a$ mostrando los puentes de hidrógeno (líneas rojas) e interacciones de corto alcance (líneas azules).

3.4 Ultravioleta visible

En la Figura 3.7 se muestran los espectros UV-Vis en disolución de DMSO de los compuestos QJMnSD2 (línea roja) y QJMnSD_1 (línea azul). Se puede apreciar de los resultados de rayos X que QJMnSD2 y QJMnSD_1, presentan distorsiones con respecto a la estructura ideal, al no encontrarse equidistantes ni en el mismo plano los átomos del ligante con cada ion metálico. En estos casos se considera una aproximación del teorema de Jahn-Teller, el cual predice que el sistema experimenta una distorsión debida a la presencia de los iones metálicos en la molécula, que rompen la degeneración de los orbitales atómicos d , resultando un estado energéticamente más estable [8].

Como puede observarse en los espectros de los compuestos obtenidos QJMnSD2 y QJMnSD_1, se presentan absorciones propias de las transiciones entre los ligantes así como para las transiciones $d-d$, típicas de compuestos de metales de transición. Las longitudes de onda para las cuales se observan los máximos de absorción en los espectros de QJMnSD2 y QJMnSD_1 son características de complejos similares [1] y dichos máximos son localizados en los espectros tomados, donde para el compuesto QJMnSD2 (línea roja) encontramos el primer máximo en 264 nm, en 327 nm aparece una insinuación de banda, a 381 nm aparece un tercer máximo y finalmente a 587 nm se puede notar una ligera elevación. Para el compuesto QJMnSD_1 (línea azul) encontramos el primer máximo en 249 nm, el segundo a 316 nm y en 345 nm aparece insinuación de banda, seguida en 398 nm de un máximo. Todos estos máximos fueron localizados con al ayuda de programa OriginPro 2017 usando la herramienta Peak Analyzer.

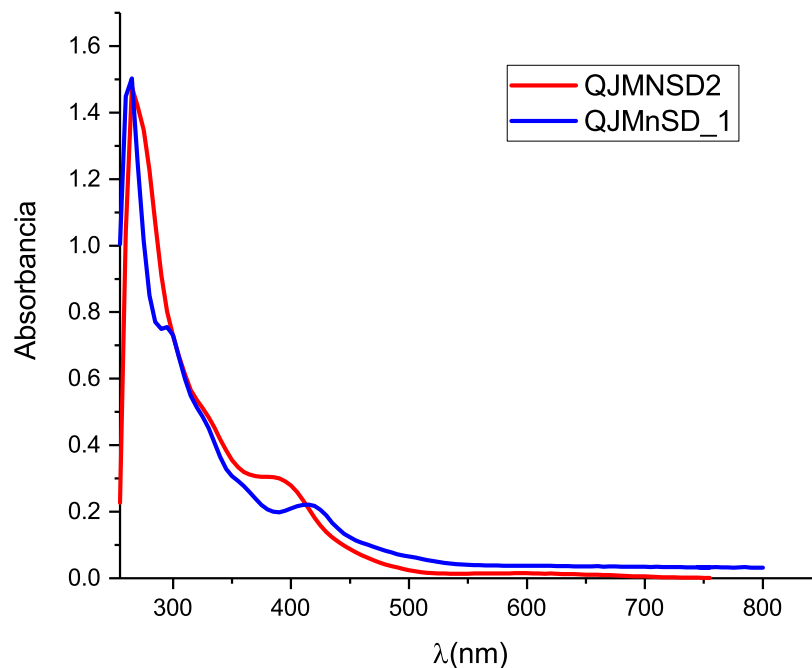


Figura 3.7: Espectro de UV-Vis para QJMnSD2 y QJMnSD_1 en disolución de DMSO.

En la Figura 3.8 (a) se muestra la deconvolución del espectro UV-Vis experimental (línea roja) del compuesto QJMnSD2 mediante funciones gaussianas, que permite conocer la cantidad de transiciones presentes bajo la envolvente (línea punteada azul). Cada gaussiana representa una transición en relación a su coeficiente de extinción molar. Estas transiciones son asignadas en $(\lambda \text{ (nm)}/\epsilon(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}))$, $\pi \rightarrow \pi^*$ en 264/114.54, $n \rightarrow \pi$ en 328/38.35 y transferencia de carga de ligante metal $\pi \rightarrow d$ en 381/23.79 [1]. En la Figura 3.6 (b) se muestra la deconvolución (línea punteada color azul) de la banda asociada a la transición $d-d$ experimental (línea roja), que es la única transición posible encontrada por medio del diagrama de Tanabe-Sugano ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ correspondiente a un valor de 590/1.18 en relación a la configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^4$ del estado de oxidación manganeso(III) en el compuesto. Para la simulación de las bandas experimentales se utiliza el programa OriginPro 2017.

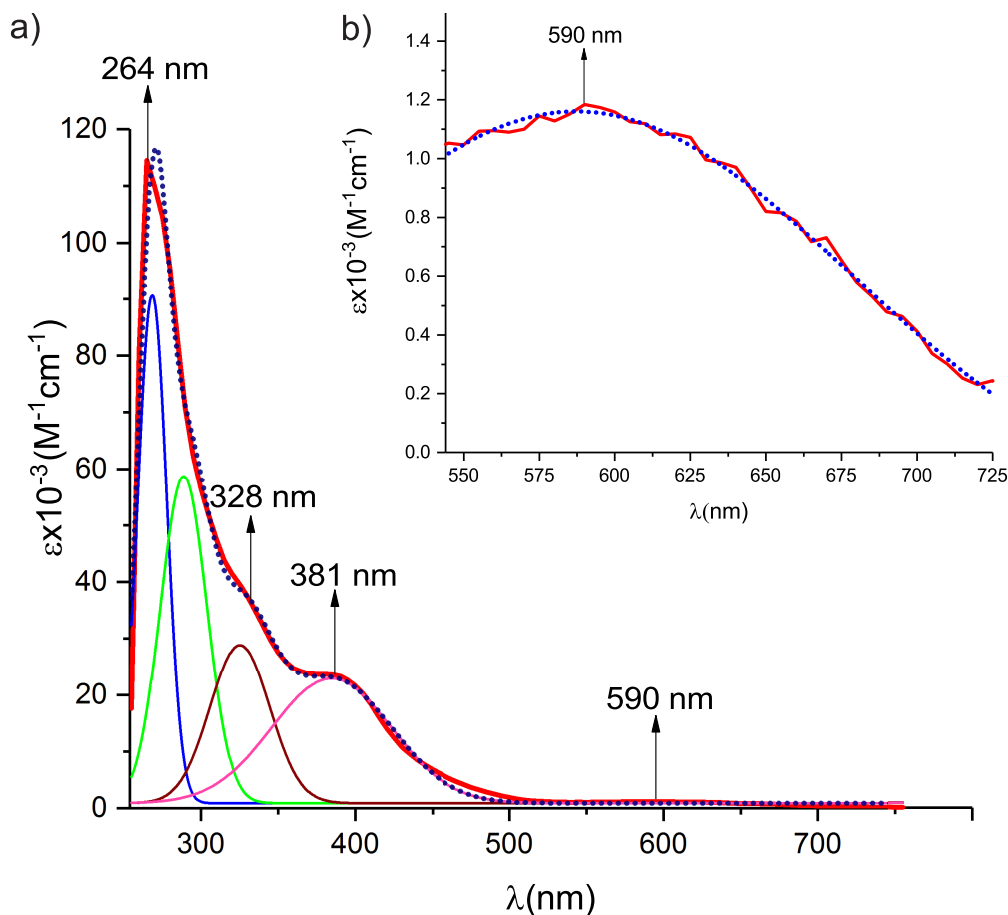


Figura 3.8: Deconvolución de bandas del espectro UV-Visde QJMnSD2. (a) espectro experimental, (b) deconvolución de la banda $d-d$.

La Figura 3.9 (a) muestra el espectro UV-Vis para el compuesto QJMnSD_1. Este espectro es similar a otros compuestos de Mn(III)/Mn(III) [30] [31] localizando los máximos de absorción, (λ (nm)/ $\epsilon(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$) en 245/97.59, 284/48.94, 315/27.99, 402/14.39 y 590/2.44 . La asignación correcta de sus bandas es difícil de determinar por métodos convencionales [30], debido a las geometrías de coordinación de los cationes Mn(III) octaédrica y Mn(III) PBC, presentes en el compuesto. Solamente es posible aproximar la transición de la banda $d-d$ mostrada en la Figura 3.9 (b) por un máximo centrado en 590 nm.

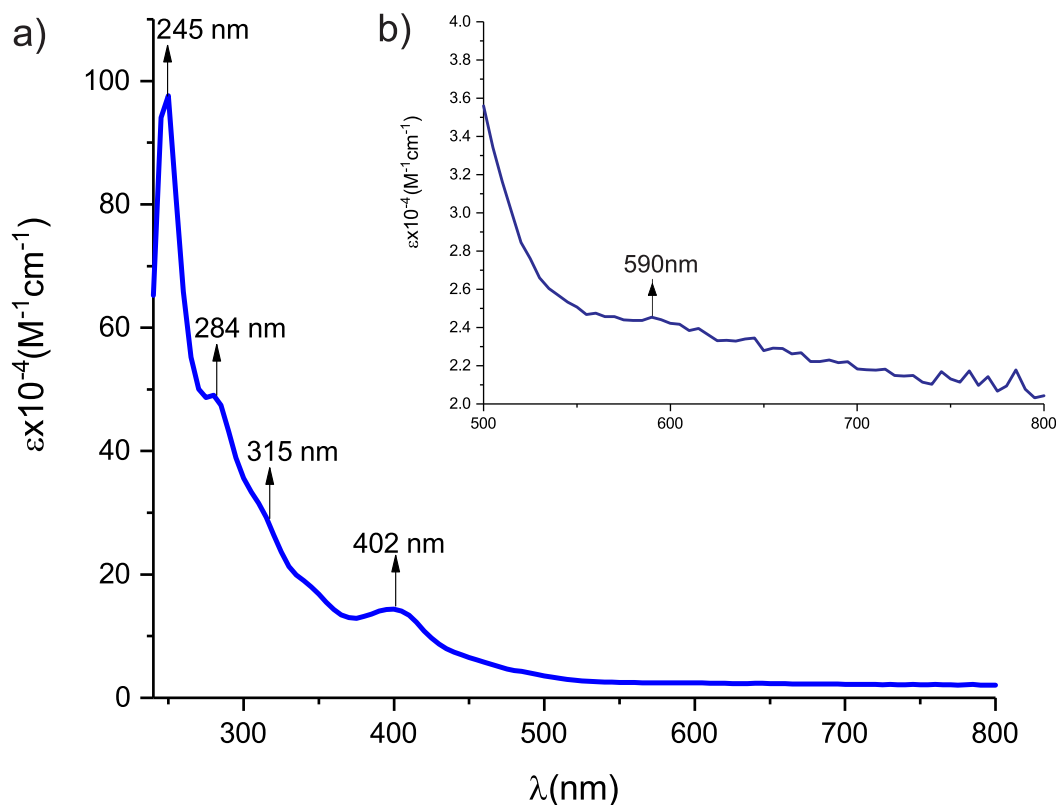


Figura 3.9: (a) Espectro UV-Vis de QJMnSD_1 con asignación de máximos. (b) banda aproximada de la transición $d-d$ centrada en 590 nm.

3.5 Infrarrojo

Siempre que una molécula es irradiada por haces infrarrojos cuya frecuencia puede variar, la molécula absorbe ciertas frecuencias. Esto provoca que los enlaces de las moléculas pasen de su estado vibracional fundamental a un estado vibracional excitado modificando su momento dipolar lineal. Físicamente dos átomos enlazados se modelan como un oscilador armónico simple como se analizó en Capítulo 1. En la Figura 3.10 presenta el espectro de infrarrojo de QJMnSD2 y en la Figura 3.11 se muestra el espectro de infrarrojo de QJMnSD_1, en el intervalo $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Se asignan las bandas correspondientes a cada grupo funcional presente tanto en los ligantes [32],

[33], así como en los compuestos de coordinación QJMnSD2 y QJMnSD.1 mediante el uso de tablas de asignación las vibraciones características y las reportadas en la literatura [4], [16].

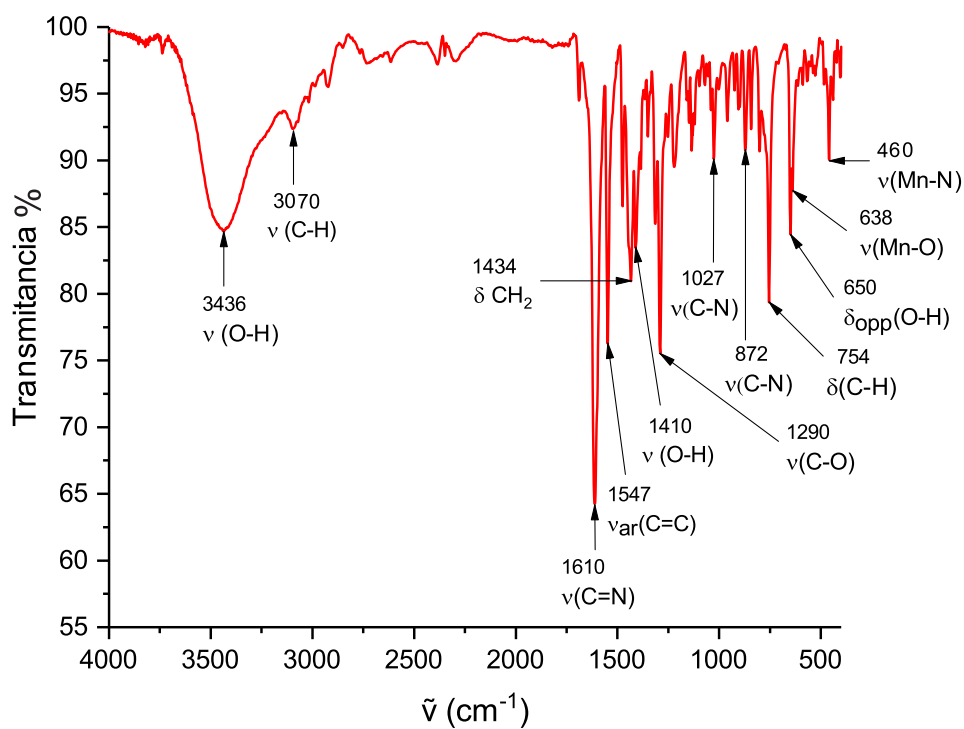


Figura 3.10: Espectro IR tomado en pastillas de bromuro de potasio, KBr, de los compuesto QJMnSD2 identificando los grupos funcionales.

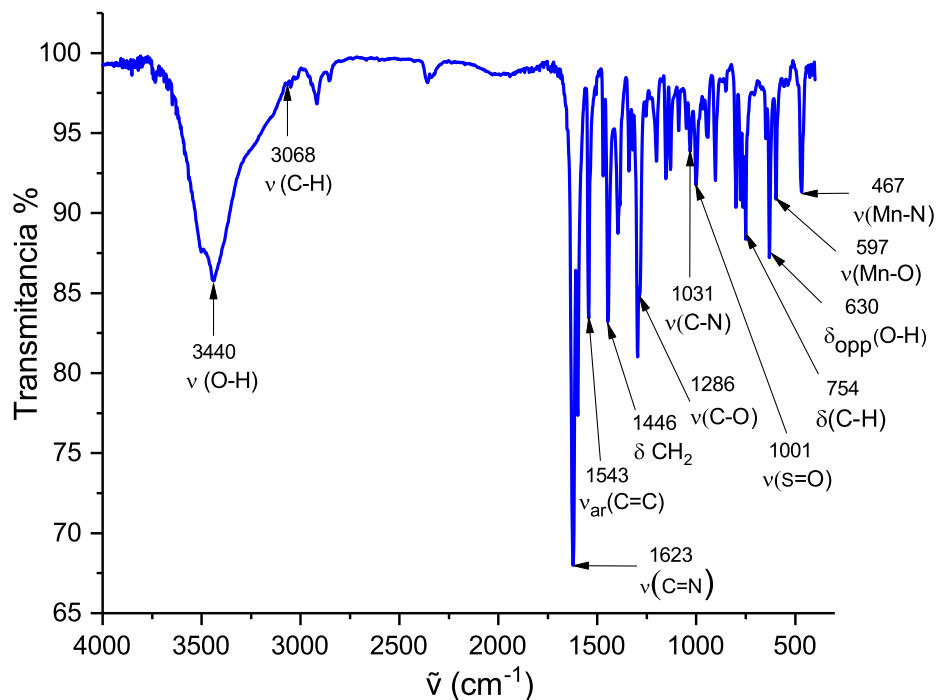


Figura 3.11: Espectro IR tomado en pastillas de bromuro de potasio, KBr, del QJMnSD_1 identificando los grupos funcionales.

En la bibliografía reportada podemos observar que para los precursores salicilaldehído y dietilentriamina existen bandas de vibración bien identificadas, para el enlace ν (C-H) en 2932 cm⁻¹ y 1362 cm⁻¹ [32] para la dietilentriamina, y en 1282 cm⁻¹ [33] para el salicilaldehído. En QJMnSD2 observamos dicha vibración en 3093 cm⁻¹ y en QJMnSD_1 en 3068 cm⁻¹ [16], debidas a la presencia de los hidrógenos enlazados a los carbonos en los hidrocarburos aromáticos. Anterior a ésta observamos la banda típica correspondiente a la vibración ν (O-H) en 3436 cm⁻¹ para QJMnSD2 y 3440 cm⁻¹ para QJMnSD_1 [10], [16], que corresponde a la molécula de agua de solvatación, presente debido a la interacción del soluto con el solvente que conduce a la estabilización de las especies del soluto en la solución y la formación de los compuestos. Una señal muy significativa es la asociada a la vibración ν (C=N) en 1610 cm⁻¹ para QJMnSD2 y 1623 cm⁻¹ para QJMnSD_1 [26], [16], [10] la cual confirma la presencia del ligante en ambos compuestos. Otras vibraciones reportadas para la dietilentriamina son: ν (C-N) en 1065 cm⁻¹ y 1030 cm⁻¹,

$\nu(\text{C}_2\text{-N})$ en 1133 cm^{-1} , $\nu(-\text{CH}_2-)$ en 1455 cm^{-1} y $\nu(-\text{NH}_2-)$ en 3413 cm^{-1} y 3333 cm^{-1} [32]. Para el salicilaldehído otras bandas reportadas son: $\nu(\text{O-H})$ en 3180 cm^{-1} , ν_{ar} (*ar*: aromatic (del anillo aromático)), $(\text{C}=\text{C})$ en 1460 cm^{-1} , δ_{opp} (*opp*: out of plane vibration (modos de vibración fuera del plano)), (O-H) en 3145 cm^{-1} , $\nu(\text{C-OH})$ en 1266 cm^{-1} [33]. En el compuesto QJMnSD2 se identifican las bandas: $\nu(\text{C-N})$ en 1027 cm^{-1} y 872 cm^{-1} , $\nu_{ar}(\text{C}=\text{C})$ en 1547 cm^{-1} , $\nu(\text{C-O})$ en 1290 cm^{-1} , $\delta_{opp}(\text{O-H})$ en 650 cm^{-1} , $\delta(\text{CH}_2)$ en 1434 cm^{-1} , $\nu(\text{O-H})$ en 1410 cm^{-1} , $\delta(\text{C-H})$ en 754 cm^{-1} , reportadas también por Panja 2003 [26]. En el compuesto QJMnSD_1 se identifican las bandas: $\nu(\text{C-N})$ en 1031 cm^{-1} , $\nu_{ar}(\text{C}=\text{C})$ en 1543 cm^{-1} , $\nu(\text{C-O})$ en 1286 cm^{-1} , $\delta_{opp}(\text{O-H})$ en 630 cm^{-1} , $\nu(\text{S=O})$ en 1001 cm^{-1} , $\delta(\text{CH}_2)$ en 1446 cm^{-1} , $\delta(\text{C-H})$ en 752 cm^{-1} . Las bandas características presentes en la zona de la huella dactilar asociadas a las vibraciones $\nu(\text{Mn-N})$ en 460 cm^{-1} , y 467 cm^{-1} [34], así como la vibración $\nu(\text{Mn-O})$ en 638 cm^{-1} y 597 cm^{-1} [35] para QJMnSD2 y QJMnSD_1 respectivamente, confirman la coordinación del manganeso en las estructuras para ambos compuestos. Estas asignaciones son congruentes con los estudios basados en la literatura consultada [1], [35], [16].

3.6 Resonancia paramagnética electrónica

La técnica de resonancia paramagnética electrónica consiste en separar los niveles de energía de espín en una muestra paramagnética (que posee electrones desapareados en su última capa) mediante un campo magnético H externo, e inducir transiciones entre estos niveles aplicando radiación en la longitud de onda de microondas. Realizando un barrido del campo H a frecuencia de microondas constante, se observan una o más líneas de resonancia a distintos valores de H , a partir de cuyas posiciones se pueden determinar características de la geometría local de enlace de un catión en la estructura molecular de un compuesto cristalino, así como la configuración electrónica y el estado de espín de la especie paramagnética estudiada [18]. El proceso de interacción espín-red depende mucho de la temperatura y sus valores son tales que para el estudio de muchos iones paramagnéticos hay que trabajar a baja temperatura para que el tiempo de vida de los estados superiores sea mayor y pueda observarse la línea asociada a la configuración fundamental prolongado su tiempo de relajación [18].

En la Figura 3.12 se muestran los espectros RPE en banda X en muestra

sólida para los compuestos (a) QJMnSD2 y (b) QJMnSD_1. Podemos notar en la Figura 3.12(b) el espectro con la resolución de señales intermedias correspondientes al acoplamiento hiperfino para QJMnSD_1.

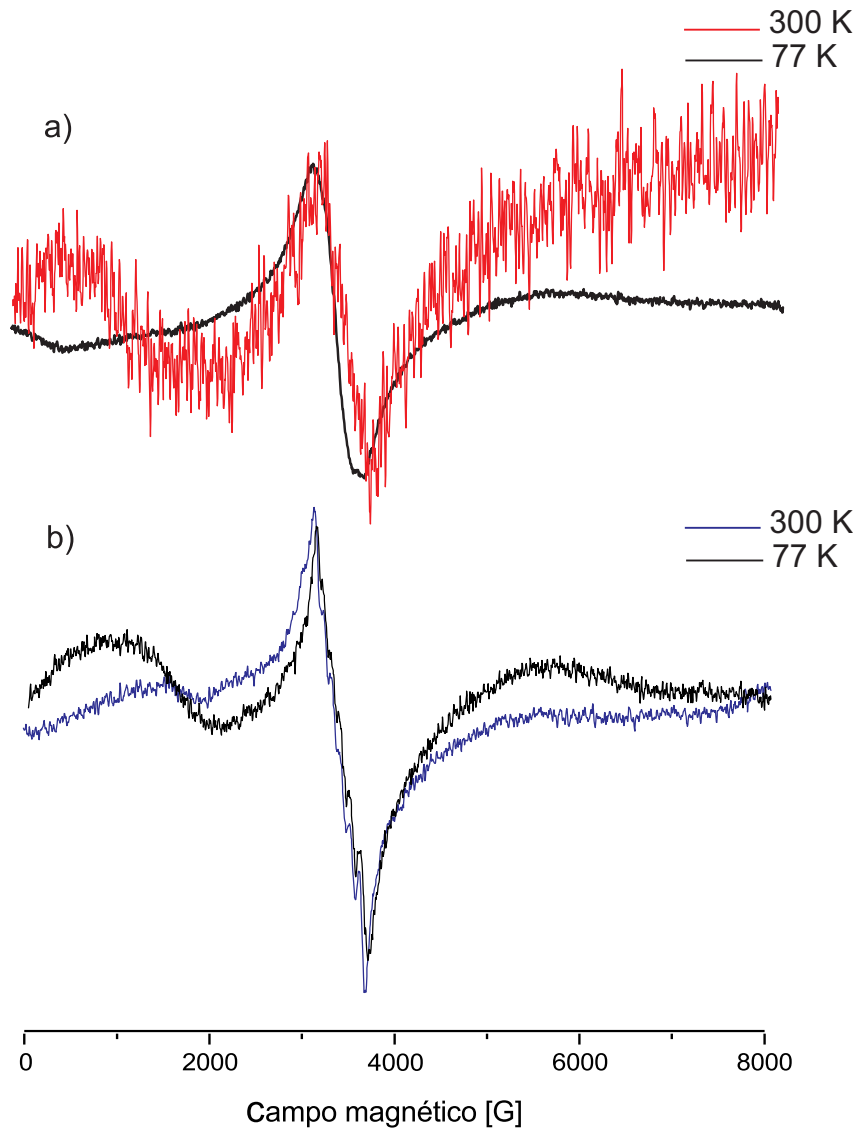


Figura 3.12: Espectros RPE en sólido de a) QJMnSD2 a 300 K (línea roja) y 77 K (línea negra), b) QJMnSD_1 a 300 K (línea azul) y 77 K (línea negra).

En la Figura 3.13 se presentan los espectros en banda X de (a) QJMnSD2 y (b) QJMnSD_1 comparándolos con los tomados a 300 K, cuya forma se debe a la presencia de cationes del manganeso, de acuerdo con el momento angular nuclear $I = 5/2$, el cual nos da $2I + 1 = 6$ señales principales correspondientes al isótopo estable ^{55}Mn , el cual tiene una abundancia natural del 100%. En el espectro de la Figura 3.13(a) para QJMnSD2 se muestran los valores de g y los valores de interacción hiperfinos A en $g = 2.0111$, $A = 8.695 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ (92.6 G) y $g = 1.9811$, $A = 8.384 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ (90.7 G). Estos valores indican la presencia de dos tipos de iones de manganeso. El valor de $g = 1.9811$ es típico de iones de Mn(III) mientras que, $g = 2.0111$ es un valor típico para iones de Mn(II) [36]. Para QJMnSD_1 los valores de g y de interacción hiperfinos son $g = 2.0086$, $A = 8.468 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ (92.4 G), $g = 1.9838$, $A = 9.243 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ (100 G) y $g = 7.5701$, Figura 3.14. Nuevamente estos valores indican la presencia de iones de Mn(II) y Mn(III). La posición y forma de la señal débil en $g = 7.5701$ es cercana a las señales observadas para manganeso(III) [36], [37]. La última señal notable a variación de concentración, es congruente con estudios de RPE para compuestos de Mn(III) con tres especies presentes en el compuesto, como se muestra en la Figura 3.14 en espectros con dos acumulaciones.

Para el compuesto QJMnSD2 los espectros en variación de concentración son mostrados en la Figura 3.15, donde se puede notar el grupo de señales presentes correspondientes al acoplamiento hiperfino del espín nuclear, finalmente cabe resaltar que los valores $g = 2.0111$ y $g = 2.0086$, presentes en los espectros de ambos compuestos son característicos de un ion de Mn(II), por lo cual se propone la presencia de impurezas correspondientes a la sal cloruro de manganeso, la cual contiene iones de Mn(II). Es posible que debido al bajo rendimiento en las reacciones de síntesis de ambos compuestos, dichas impurezas sean detectables en RPE y este hecho es referido en varios artículos para la presencia de un ion de Mn(II), que se ve favorecido debido a su valor de espín electrónico $S = 5/2$ [36], [38].

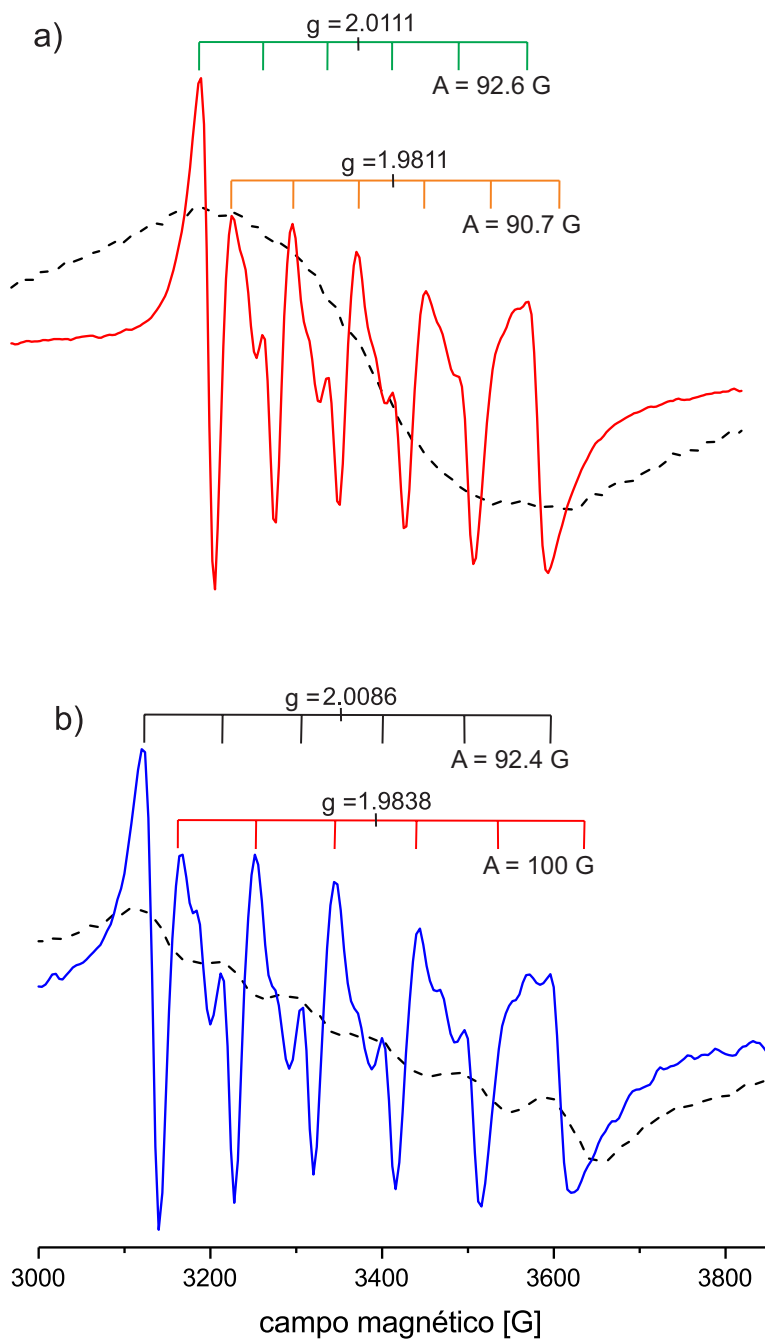


Figura 3.13: Espectros de RPE de a) QJMnSD2 a 77 K en disolución (línea roja) y 300 K en sólido (línea punteada negra), b) QJMnSD_1 a 77 K en disolución (línea azul) a 300 K en sólido (línea punteada negra).

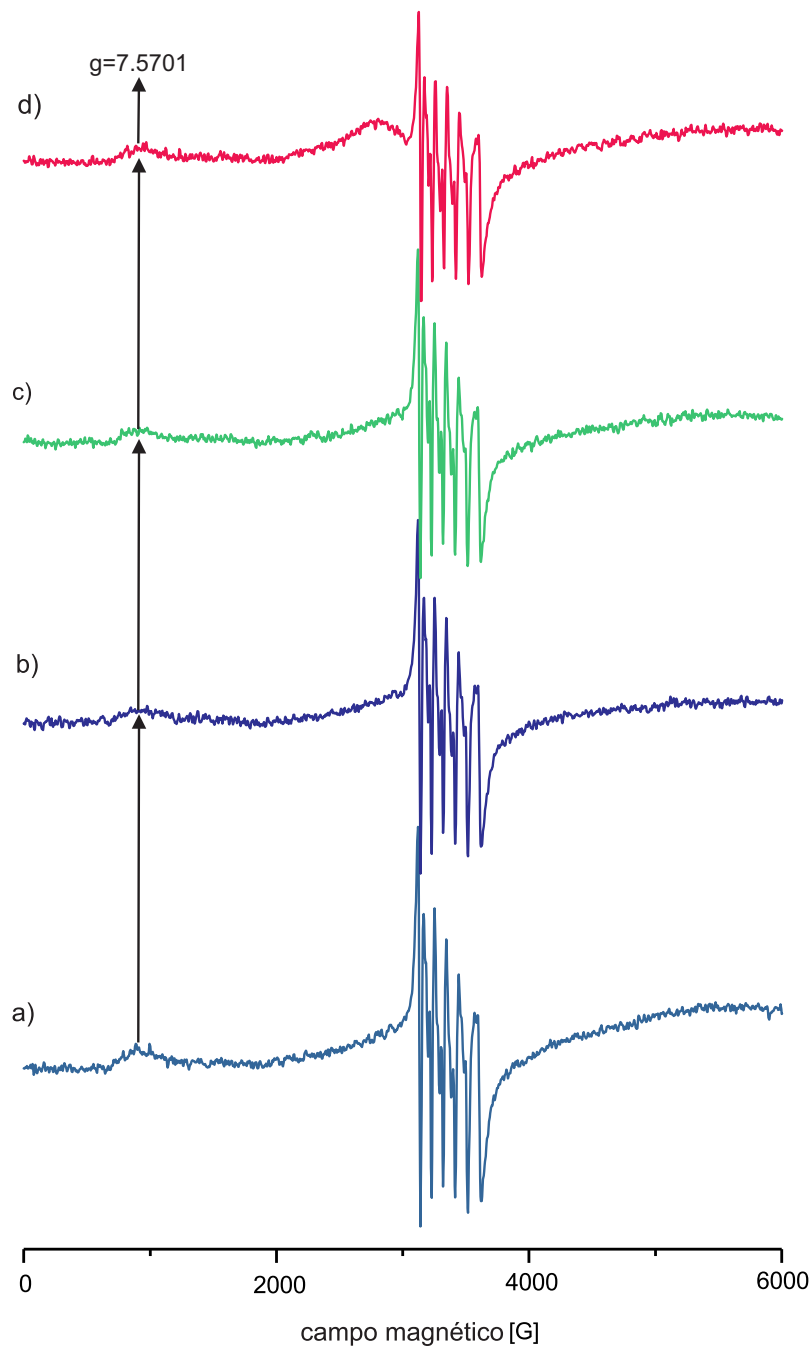


Figura 3.14: Espectros de RPE de QJMnSD.1 a 77 K en disoluciones de DMSO variando concentraciones de a) 15.46 mM, b) 13.914 mM, c) 12.368 mM y d) 10.822 mM.

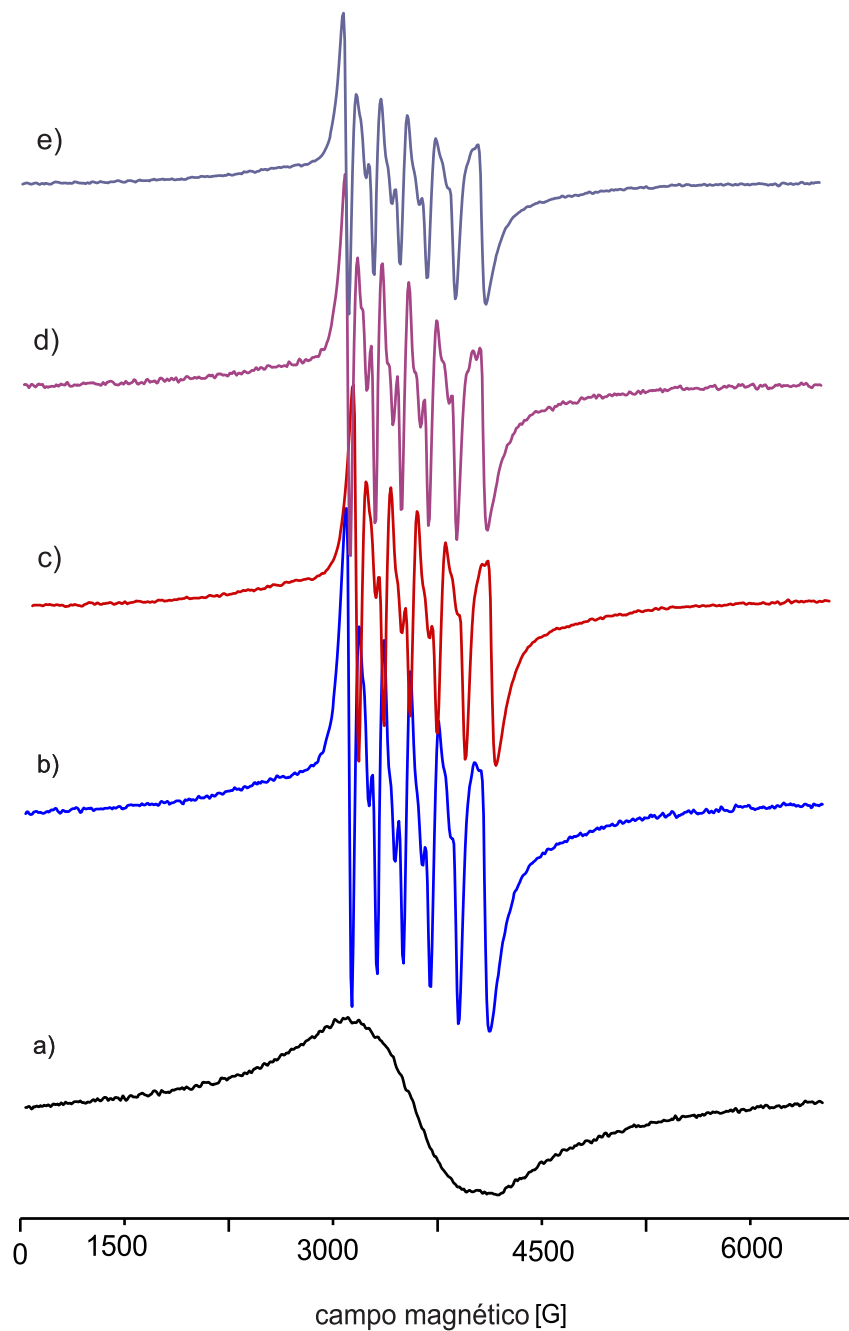


Figura 3.15: Espectros de RPE de QJMnSD2 a 77 K en disoluciones de DMSO variando concentraciones de a) 16.021 mM, b) 13.234 mM, c) 12.518 mM, d) 10.645 mM y e) 8.267 mM.

Capítulo 4

Conclusiones

Se establecieron las condiciones óptimas de reacción para la obtención de dos compuestos de manganeso, a saber, QJMnSD2 y QJMnSD_1 por síntesis tradicional utilizando dietilentriamina y salicilaldehído como ligantes orgánicos.

El compuesto QJMnSD2 contiene un ion de Mn(III) mononuclear con fórmula abreviada $C_{16}H_{16}ClMnN_2O_3 \cdot H_2O$ nombrado: *Trans*-aqua-clorido-[*N,N* etilenbis(salicilideneiminato)- $\kappa^4 N, N', O, O'$]-manganeso(III)monohidrato con geometría local octaédrica alrededor del ion de manganeso(III). El compuesto QJMnSD_1 es dinuclear, formado por dos unidades de las cuales la primera es hexacoordinada alrededor del ion Mn1 de fórmula $[C_{18}H_{20}ClMnN_2O_3S] \cdot H_2O$ y la segunda pentacoordinada de fórmula $[C_{16}H_{14}ClMnN_2O_2]$ con geometría local de PBC alrededor del ion Mn3. El nombre del compuesto es Clorido-[*N,N'*-etilenbis(salicilideneiminato)- $\kappa^4 N, N', O, O'$]-manganeso(III)-*trans*-clorido-dimetilsulfóxido- κO -[*N,N'*-etilenbis(salicilideneiminato)- $\kappa^4 N, N', O, O'$]-manganeso(III)monohidrato.

De acuerdo a los resultados del punto de fusión, se determinó que QJMnSD2 es un compuesto puro con un punto de fusión de 174 °C y QJMnSD_1 se descompone a 340 °C. La correlación e integración de los resultados mediante UV-Vis, IR, rayos X y RPE son congruentes entre sí. Del análisis de los resultados por difracción de rayos X se determinó que la molécula QJMnSD_1 es una molécula nueva no reportada, mientras que QJMnSD2 corresponde a un polimorfo de una estructura previamente reportada. Desde el punto de vista cristalográfico es importante la determinación de cómo una molécula

puede cristalizar en dos celdas unitarias diferentes y grupos espaciales diferentes. Dado que QJMnSD2 tiene como grupo espacial al $P2_1$, mientras que la molécula obtenida por Panja en 2003, tiene grupo espacial $P2_1/n$ y el doble de volumen que QJMnSD2 así como un valor doble de ocupación de moléculas en la celda unitaria, se considera que el proceso lento de cristalización y a baja temperatura son las posibles razones de esta diferencia y se confirma el polimorfismo a través del patrón de difracción en el plano $[0, k, l]$.

Para QJMnSD_1, los resultados de rayos X indican que se trata de un complejo de coordinación en un sistema monoclinico con una esfera de coordinación de Mn(III) de geometría octaédrica hexacoordinada, y otra esfera de coordinación Mn(III) de geometría PBC pentacoordinada.

Los resultados de RPE, confirman que el compuesto QJMnSD2 es un compuesto de Mn(III) en una configuración de alto espín, mostrando las señales características del acoplamiento hiperfino. La molécula QJMnSD_1 es un compuesto con iones Mn(III)/Mn(III) en una configuración de alto espín con la resolución de una señal asociada a un valor de $g = 7.5701$ determinada a través de la variación de concentración en diluciones de DMSO.

Apéndice A

Datos cristalográficos

Tabla A.1: Ángulos de enlace entre átomos de la estructura cristalina del compuesto QJMnSD2.

Ángulos de enlace (°)							
C12-Mn1-O22	94.91(7)	N10-C9-C3	125.8(4)	C14-C15-C16	122.1(3)	N13-C12-H12B	110.1
C12-Mn1-O21	95.28(8)	N10-C9-H9	117	C14-C15-C20	118.8(3)	C11-C12-H12A	110.1
C12-Mn1-N13	89.06(9)	C3-C9-H9	117.2	C16-C15-C20	119.1(3)	C11-C12-H12B	110.2
C12-Mn1-N10	86.69(9)	C16-C17-H17	119.4	Mn1-N10-C9	125.8(3)	H12A-C12-H12B	108.4
C12-Mn1-O24	173.27(8)	C16-C17-C18	121.2(3)	Mn1-N10-C11	113.3(2)	C15-C20-C19	121.6(4)
O22-Mn1-O21	93.4(1)	H17-C17-C18	119.4	C9-N10-C11	120.6(3)	C15-C20-H20	119.2
O22-Mn1-N13	173.6(1)	H7-C7-C8	120.6	O22-C4-C3	124.2(3)	C19-C20-H20	119.2
O22-Mn1-N10	92.7(1)	H7-C7-C6	120.6	O22-C4-C5	118.2(3)	C3-C8-C7	121.9(4)
O22-Mn1-O24	88.1(1)	C8-C7-C6	118.7(5)	C3-C4-C5	117.7(3)	C3-C8-H8	119.1
O21-Mn1-N13	91.3(1)	N10-C11-H11A	110.1	H19-C19-C20	120.4	C7-C8-H8	119
O21-Mn1-N10	173.5(1)	N10-C11-H11B	110	H19-C19-C18	120.4	C7-C6-H6	119.2
O21-Mn1-O24	90.6(1)	N10-C11-C12	108.4(3)	C20-C19-C18	119.2(4)	C7-C6-C5	121.4(4)
N13-Mn1-N10	82.5(1)	H11A-C11-H11B	108.3	N13-C14-C15	125.6(3)	H6-C6-C5	119.4
N13-Mn1-O24	87.4(1)	H11A-C11-C12	110	N13-C14-H14	117.2	C4-C5-C6	121.0(4)
N10-Mn1-O24	87.2(1)	H11B-C11-C12	110	C15-C14-H14	117.2	C4-C5-H5	119.5
Mn1-O22-C4	128.3(2)	Mn1-O24-H24A	109.4	C4-C3-C9	123.1(3)	C6-C5-H5	119.5
Mn1-O21-C16	127.8(2)	Mn1-O24-H24B	109.3	C4-C3-C8	119.3(4)	C19-C18-C17	120.5(4)
Mn1-N13-C14	125.1(2)	H24A-O24-H24B	109.3	C9-C3-C8	117.5(4)	C19-C18-H18	119.8
Mn1-N13-C12	113.1(2)	N13-C12-C11	107.9(3)	O21-C16-C15	123.3(3)	C17-C18-H18	119.7
C14-N13-C12	121.8(3)	N13-C12-H12A	110.1	O21-C16-C17	118.3(3)	H23A-O23-H23B	109.5

APÉNDICE A. DATOS CRISTALOGRAFICOS

Tabla A.2: Ángulos de torsión entre átomos de la estructura cristalina del compuesto QJMnSD2.

Ángulos de torsión (°)					
Cl2-Mn1-O22-C4	-82.9(3)	Mn1-O21-C16-C17	-163.1(2)	C18-C19-C20-C15	-1.5(6)
O21-Mn1-O22-C4	-178.5(3)	Mn1-N13-C14-C15	-6.7(5)	C18-C19-C20-H20	178.5
N13-Mn1-O22-C4	45(1)	Mn1-N13-C14-H14	173.2	H19-C19-C18-C17	-179.9
N10-Mn1-O22-C4	4.0(3)	C12-N13-C14-C15	175.0(3)	H19-C19-C18-H18	0.1
O24-Mn1-O22-C4	91.0(3)	C12-N13-C14-H14	-5.1	C20-C19-C18-C17	0.1(6)
Cl2-Mn1-O21-C16	65.0(3)	Mn1-N13-C12-C11	-34.8(3)	C20-C19-C18-H18	-179.9
O22-Mn1-O21-C16	160.2(3)	Mn1-N13-C12-H12A	-155	C4-C3-C9-N10	1.3(6)
N13-Mn1-O21-C16	-24.2(3)	Mn1-N13-C12-H12B	85.5	C4-C3-C9-H9	-178.6
N10-Mn1-O21-C16	-42(1)	C14-N13-C12-C11	143.7(3)	C8-C3-C9-N10	-176.1(4)
O24-Mn1-O21-C16	-111.7(3)	C14-N13-C12-H12A	23.5	C8-C3-C9-H9	4
Cl2-Mn1-N13-C14	-77.2(3)	C14-N13-C12-H12B	-96	C4-C3-C8-C7	0.6(7)
Cl2-Mn1-N13-C12	101.2(2)	C16-C15-C14-N13	-6.5(6)	C4-C3-C8-H8	-179.5
O22-Mn1-N13-C14	154.5(9)	C16-C15-C14-H14	173.5	C9-C3-C8-C7	178.1(4)
O22-Mn1-N13-C12	-27(1)	C20-C15-C14-N13	176.0(4)	C9-C3-C8-H8	-2
O21-Mn1-N13-C14	18.0(3)	C20-C15-C14-H14	-3.9	O21-C16-C17-H17	0.3
O21-Mn1-N13-C12	-163.5(2)	C14-C15-C16-O21	0.8(6)	O21-C16-C17-C18	-179.7(3)
N10-Mn1-N13-C14	-164.0(3)	C14-C15-C16-C17	-177.0(3)	C15-C16-C17-H17	178.2
N10-Mn1-N13-C12	14.4(2)	C20-C15-C16-O21	178.2(3)	C15-C16-C17-C18	-1.8(5)
O24-Mn1-N13-C14	108.5(3)	C20-C15-C16-C17	0.4(5)	C16-C17-C18-C19	1.5(6)
O24-Mn1-N13-C12	-73.0(2)	C14-C15-C20-C19	178.8(4)	C16-C17-C18-H18	-178.4
Cl2-Mn1-N10-C9	93.4(3)	C14-C15-C20-H20	-1.3	H17-C17-C18-C19	-178.5
Cl2-Mn1-N10-C11	-79.7(2)	C16-C15-C20-C19	1.2(6)	H17-C17-C18-H18	1.6
O22-Mn1-N10-C9	-1.3(3)	C16-C15-C20-H20	-178.8	H7-C7-C8-C3	-180
O22-Mn1-N10-C11	-174.5(2)	Mn1-N10-C9-C3	-0.8(6)	H7-C7-C8-H8	0.1
O21-Mn1-N10-C9	-158.8(9)	Mn1-N10-C9-H9	179.2	C6-C7-C8-C3	0.0(7)
O21-Mn1-N10-C11	28(1)	C11-N10-C9-C3	171.9(4)	C6-C7-C8-H8	-179.9
N13-Mn1-N10-C9	-177.1(3)	C11-N10-C9-H9	-8.2	H7-C7-C6-H6	0.7
N13-Mn1-N10-C11	9.8(2)	Mn1-N10-C11-H11A	-151.5	H7-C7-C6-C5	-179.2
O24-Mn1-N10-C9	-89.3(3)	Mn1-N10-C11-H11B	89.3	C8-C7-C6-H6	-179.3
O24-Mn1-N10-C11	97.6(2)	Mn1-N10-C11-C12	-31.1(4)	C8-C7-C6-C5	0.7(7)
Cl2-Mn1-O24-H24A	176.4	C9-N10-C11-H11A	35	N10-C11-C12-N13	41.4(4)
Cl2-Mn1-O24-H24B	56.7	C9-N10-C11-H11B	-84.3	N10-C11-C12-H12A	161.6
O22-Mn1-O24-H24A	59.8	C9-N10-C11-C12	155.3(4)	N10-C11-C12-H12B	-78.8
O22-Mn1-O24-H24B	-59.9	O22-C4-C3-C9	1.4(6)	H11A-C11-C12-N13	161.8
O21-Mn1-O24-H24A	-33.5	O22-C4-C3-C8	178.8(4)	H11A-C11-C12-H12A	-78
O21-Mn1-O24-H24B	-153.2	C5-C4-C3-C9	-179.2(4)	H11A-C11-C12-H12B	41.5
N13-Mn1-O24-H24A	-124.8	C5-C4-C3-C8	-1.8(5)	H11B-C11-C12-N13	-78.9
N13-Mn1-O24-H24B	115.5	O22-C4-C5-C6	-178.0(4)	H11B-C11-C12-H12A	41.2
N10-Mn1-O24-H24A	152.6	O22-C4-C5-H5	2.1	H11B-C11-C12-H12B	160.8
N10-Mn1-O24-H24B	32.9	C3-C4-C5-C6	2.6(6)	C7-C6-C5-C4	-2.1(7)
Mn1-O22-C4-C3	-4.5(5)	C3-C4-C5-H5	-177.4	C7-C6-C5-H5	177.8
Mn1-O22-C4-C5	176.1(2)	H19-C19-C20-C15	178.5	H6-C6-C5-C4	177.9
Mn1-O21-C16-C15	19.0(5)	H19-C19-C20-H20	-1.5	H6-C6-C5-H5	-2.1

APÉNDICE A. DATOS CRISTALOGRAFICOS

Tabla A.3: Longitudes de enlace entorno al manganeso para el compuesto QJMnSD_1.

Longitudes de enlace (Å)		
Atom1	Atom2	Distancias
Mn1	Cl2	2.5616(7)
Mn1	O24	1.886(1)
Mn1	N12	1.977(2)
Mn1	N15	1.986(2)
Mn1	O23	1.888(2)
Mn1	O48	2.339(2)
Mn3	Cl4	2.4114(6)
Mn3	O43	1.882(2)
Mn3	N35	1.987(2)
Mn3	N32	1.981(2)
Mn3	O44	1.872(1)
O48	S1	1.455(2)

Tabla A.4: Ángulos de enlace teniendo como vértice al manganeso para el compuesto QJMnSD_1.

Ángulos de enlace (°)			
Atom1	Atom2	Atom3	Ángulos
Cl2	Mn1	O24	93.72(5)
Cl2	Mn1	N12	86.56(5)
Cl2	Mn1	N15	91.01(5)
Cl2	Mn1	O23	95.95(5)
O48	Mn1	O24	85.92(6)
O48	Mn1	N12	85.85(6)
O48	Mn1	N15	88.68(6)
O48	Mn1	O23	91.67(6)
O23	Mn1	O24	93.72(6)
O24	Mn1	N12	92.67(7)
N12	Mn1	N15	82.27(7)
N15	Mn1	O23	91.10(7)
Mn1	O48	S1	123.6(1)
Cl4	Mn3	O43	98.31(5)
Cl4	Mn3	N35	94.98(5)
Cl4	Mn3	N32	99.02(5)
Cl4	Mn3	O44	100.99(5)
O44	Mn3	N35	163.50(7)
O43	Mn3	N32	161.45(7)
O44	Mn3	O43	91.76(7)
O43	Mn3	N35	89.98(7)
N35	Mn3	N32	82.00(7)
N32	Mn3	O44	91.37(7)

APÉNDICE A. DATOS CRISTALOGRAFICOS

Tabla A.5: Ángulos de enlace entre átomos de la estructura cristalina del compuesto QJMnSD_1.

Ángulos de enlace (°)							
Cl2-Mn1-O24	93.72(5)	C18-C19-H19	119.5	S1-C4-H4AC	109.5	C25-C26-C27	121.2(2)
Cl2-Mn1-N15	91.01(5)	C18-C19-C20	121.0(2)	H4AA-C4-H4AB	109.4	H26-C26-C27	119.3
Cl2-Mn1-O48	172.37(5)	H19-C19-C20	119.5	H4AA-C4-H4AC	109.4	N32-C33-H33A	110.2
Cl2-Mn1-O23	95.95(5)	N15-C14-H14A	110.3	H4AB-C4-H4AC	109.6	N32-C33-H33B	110.2
Cl2-Mn1-N12	86.56(5)	N15-C14-H14B	110.2	S1-C1AA-H1AA	109.4	N32-C33-C34	107.5(2)
O24-Mn1-N15	172.86(7)	N15-C14-C13	107.4(2)	S1-C1AA-H1AB	109.5	H33A-C33-H33B	108.6
O24-Mn1-O48	85.92(6)	H14A-C14-H14B	108.5	S1-C1AA-H1AC	109.5	H33A-C33-C34	110.1
O24-Mn1-O23	93.72(6)	H14A-C14-C13	110.2	H1AA-C1AA-H1AB	109.5	H33B-C33-C34	110.2
O24-Mn1-N12	92.67(7)	H14B-C14-C13	110.2	H1AA-C1AA-H1AC	109.5	C38-C37-C36	122.5(2)
N15-Mn1-O48	88.68(6)	C16-C17-C18	122.5(2)	H1AB-C1AA-H1AC	109.4	C38-C37-C42	119.0(2)
N15-Mn1-O23	91.10(7)	C16-C17-C22	118.1(2)	C14-Mn3-O44	100.99(5)	C36-C37-C42	118.4(2)
N15-Mn1-N12	82.27(7)	C18-C17-C22	119.4(2)	C14-Mn3-N35	94.98(5)	C30-C29-H29	119.5
O48-Mn1-O23	91.67(6)	N12-C13-C14	107.5(2)	C14-Mn3-O43	98.31(5)	C30-C29-C28	121.1(2)
O48-Mn1-N12	85.85(6)	N12-C13-H13A	110.2	C14-Mn3-N32	99.02(5)	H29-C29-C28	119.4
O23-Mn1-N12	172.97(7)	N12-C13-H13B	110.2	O44-Mn3-N35	163.50(7)	C26-C27-H27	120.5
Mn1-O24-C10	128.6(1)	C14-C13-H13A	110.3	O44-Mn3-O43	91.76(7)	C26-C27-C28	119.1(2)
Mn1-N15-C16	126.0(1)	C14-C13-H13B	110.2	O44-Mn3-N32	91.37(7)	H27-C27-C28	120.4
Mn1-N15-C14	113.5(1)	H13A-C13-H13B	108.5	N35-Mn3-O43	89.98(7)	C29-C28-C27	121.1(2)
C16-N15-C14	120.5(2)	C10-C9-H9	119.4	N35-Mn3-N32	82.00(7)	C29-C28-H28	119.5
Mn1-O48-S1	123.6(1)	C10-C9-C8	121.3(2)	O43-Mn3-N32	161.45(7)	C27-C28-H28	119.5
Mn1-O23-C18	127.6(1)	H9-C9-C8	119.3	Mn3-O44-C30	130.4(1)	N35-C36-C37	124.4(2)
N15-C16-H16	117.6	C17-C22-H22	119.3	Mn3-N35-C36	124.9(2)	N35-C36-H36	117.8
N15-C16-C17	124.8(2)	C17-C22-C21	121.4(2)	Mn3-N35-C34	114.2(1)	C37-C36-H36	117.8
H16-C16-C17	117.7	H22-C22-C21	119.3	C36-N35-C34	120.9(2)	H40-C40-C39	119.6
Mn1-N12-C11	126.1(1)	C19-C20-H20	119.4	Mn3-O43-C38	124.3(1)	H40-C40-C41	119.7
Mn1-N12-C13	113.3(1)	C19-C20-C21	121.2(2)	Mn3-N32-C31	126.5(1)	C39-C40-C41	120.7(3)
C11-N12-C13	120.4(2)	H20-C20-C21	119.4	Mn3-N32-C33	112.8(1)	N35-C34-C33	107.4(2)
C10-C5-C11	123.0(2)	C9-C8-H8	119.4	C31-N32-C33	120.6(2)	N35-C34-H34A	110.2
C10-C5-C6	120.1(2)	C9-C8-C7	121.1(2)	C30-C25-C31	122.7(2)	N35-C34-H34B	110.3
C11-C5-C6	116.8(2)	H8-C8-C7	119.4	C30-C25-C26	119.4(2)	C33-C34-H34A	110.2
O24-C10-C5	124.3(2)	C6-C7-C8	119.2(2)	C31-C25-C26	117.9(2)	C33-C34-H34B	110.3
O24-C10-C9	118.4(2)	C6-C7-H7	120.4	O44-C30-C25	123.4(2)	H34A-C34-H34B	108.4
C5-C10-C9	117.3(2)	C8-C7-H7	120.4	O44-C30-C29	118.6(2)	C38-C39-C40	120.5(2)
O23-C18-C19	118.3(2)	C22-C21-C20	119.1(2)	C25-C30-C29	118.0(2)	C38-C39-H39	119.8
O23-C18-C17	123.9(2)	C22-C21-H21	120.5	N32-C31-C25	125.3(2)	C40-C39-H39	119.7
C19-C18-C17	117.8(2)	C20-C21-H21	120.4	N32-C31-H31	117.3	C37-C42-H42	119.4
N12-C11-C5	125.1(2)	O48-S1-C4	111.3(1)	C25-C31-H31	117.3	C37-C42-C41	121.4(3)
N12-C11-H11	117.4	O48-S1-C1AA	106.8(1)	O43-C38-C37	122.7(2)	H42-C42-C41	119.3
C5-C11-H11	117.5	C4-S1-C1AA	97.8(1)	O43-C38-C39	118.6(2)	C40-C41-C42	119.7(3)
C5-C6-H6	119.5	S1-C4-H4AA	109.4	C37-C38-C39	118.7(2)	C40-C41-H41	120.2
C5-C6-C7	121.0(2)	S1-C4-H4AB	109.5	C25-C26-H26	119.4	C42-C41-H41	120.1
H6-C6-C7	119.5					H50A-O50-H50B	109.5

APÉNDICE A. DATOS CRISTALOGRAFICOS

Tabla A.6: Ángulos de torsión entre átomos de la estructura cristalina del compuesto QJMnSD_1.

Ángulos de torsión (°)					
Cl2-Mn1-O24-C10	-91.1(2)	C16-N15-C14-H14A	24.4	C19-C18-C17-C22	0.7(3)
N15-Mn1-O24-C10	40.3(6)	C16-N15-C14-H14B	-95.5	C5-C6-C7-C8	1.5(4)
O48-Mn1-O24-C10	81.2(2)	C16-N15-C14-C13	144.5(2)	C5-C6-C7-H7	-178.5
O23-Mn1-O24-C10	172.7(2)	Mn1-O48-S1-C4	-56.1(2)	H6-C6-C7-C8	-178.6
N12-Mn1-O24-C10	-4.4(2)	Mn1-O48-S1-C1AA	-161.7(1)	H6-C6-C7-H7	1.4
Cl2-Mn1-N15-C16	-79.7(2)	Mn1-O23-C18-C19	-163.1(2)	C18-C19-C20-H20	-178.3
Cl2-Mn1-N15-C14	98.1(1)	Mn1-O23-C18-C17	16.4(3)	C18-C19-C20-C21	1.8(4)
O24-Mn1-N15-C16	148.8(5)	N15-C16-C17-C18	-8.8(3)	H19-C19-C20-H20	1.7
O24-Mn1-N15-C14	-33.4(6)	N15-C16-C17-C22	173.0(2)	H19-C19-C20-C21	-178.3
O48-Mn1-N15-C16	107.9(2)	H16-C16-C17-C18	171.1	N15-C14-C13-N12	42.8(2)
O48-Mn1-N15-C14	-74.3(1)	H16-C16-C17-C22	-7	N15-C14-C13-H13A	163
O23-Mn1-N15-C16	16.3(2)	Mn1-N12-C11-C5	-2.7(3)	N15-C14-C13-H13B	-77.3
O23-Mn1-N15-C14	-165.9(1)	Mn1-N12-C11-H11	177.3	H14A-C14-C13-N12	163
N12-Mn1-N15-C16	-166.1(2)	C13-N12-C11-C5	172.0(2)	H14A-C14-C13-H13A	-76.9
N12-Mn1-N15-C14	11.7(1)	C13-N12-C11-H11	-8	H14A-C14-C13-H13B	42.9
Cl2-Mn1-O48-S1	167.1(3)	Mn1-N12-C13-C14	-35.1(2)	H14B-C14-C13-N12	-77.3
O24-Mn1-O48-S1	79.6(1)	Mn1-N12-C13-H13A	-155.3	H14B-C14-C13-H13A	42.9
N15-Mn1-O48-S1	-105.1(1)	Mn1-N12-C13-H13B	85	H14B-C14-C13-H13B	162.6
O23-Mn1-O48-S1	-14.0(1)	C11-N12-C13-C14	149.5(2)	C16-C17-C22-H22	-1
N12-Mn1-O48-S1	172.6(1)	C11-N12-C13-H13A	29.4	C16-C17-C22-C21	179.0(2)
Cl2-Mn1-O23-C18	69.1(2)	C11-N12-C13-H13B	-90.3	C18-C17-C22-H22	-179.2
O24-Mn1-O23-C18	163.2(2)	C11-C5-C10-O24	-1.7(3)	C18-C17-C22-C21	0.8(4)
N15-Mn1-O23-C18	-22.1(2)	C11-C5-C10-C9	179.4(2)	C10-C9-C8-H8	178.9
O48-Mn1-O23-C18	-110.8(2)	C6-C5-C10-O24	176.5(2)	C10-C9-C8-C7	-1.2(4)
N12-Mn1-O23-C18	-41.6(6)	C6-C5-C10-C9	-2.5(3)	H9-C9-C8-H8	-1
Cl2-Mn1-N12-C11	97.2(2)	C10-C5-C11-N12	1.0(3)	H9-C9-C8-C7	178.9
Cl2-Mn1-N12-C13	-77.8(1)	C10-C5-C11-H11	-179	C17-C22-C21-C20	-1.0(4)
O24-Mn1-N12-C11	3.7(2)	C6-C5-C11-N12	-177.2(2)	C17-C22-C21-H21	178.9
O24-Mn1-N12-C13	-171.4(1)	C6-C5-C11-H11	2.8	H22-C22-C21-C20	178.9
N15-Mn1-N12-C11	-171.3(2)	C10-C5-C6-H6	-179.6	H22-C22-C21-H21	-1.2
N15-Mn1-N12-C13	13.7(1)	C10-C5-C6-C7	0.3(3)	C19-C20-C21-C22	-0.2(4)
O48-Mn1-N12-C11	-82.0(2)	C11-C5-C6-H6	-1.4	C19-C20-C21-H21	179.9
O48-Mn1-N12-C13	102.9(1)	C11-C5-C6-C7	178.6(2)	H20-C20-C21-C22	179.8
O23-Mn1-N12-C11	-151.6(5)	O24-C10-C9-H9	3.8	H20-C20-C21-H21	-0.1
O23-Mn1-N12-C13	33.3(6)	O24-C10-C9-C8	-176.1(2)	C9-C8-C7-C6	-1.1(4)
Mn1-O24-C10-C5	4.2(3)	C5-C10-C9-H9	-177.2	C9-C8-C7-H7	178.9
Mn1-O24-C10-C9	-176.9(2)	C5-C10-C9-C8	2.9(3)	H8-C8-C7-C6	178.9
Mn1-N15-C16-H16	175.4	O23-C18-C19-H19	-2.4	H8-C8-C7-H7	-1.1
Mn1-N15-C16-C17	-4.6(3)	O23-C18-C19-C20	177.6(2)	O48-S1-C4-H4AA	-49.1
C14-N15-C16-H16	-2.2	C17-C18-C19-H19	178.1	O48-S1-C4-H4AB	-169
C14-N15-C16-C17	177.7(2)	C17-C18-C19-C20	-2.0(3)	O48-S1-C4-H4AC	70.8
Mn1-N15-C14-H14A	-153.6	O23-C18-C17-C16	3.1(3)	C1AA-S1-C4-H4AA	62.4
Mn1-N15-C14-H14B	86.6	O23-C18-C17-C22	-178.8(2)	C1AA-S1-C4-H4AB	-57.6
Mn1-N15-C14-C13	-33.5(2)	C19-C18-C17-C16	-177.4(2)	C1AA-S1-C4-H4AC	-177.7

APÉNDICE A. DATOS CRISTALOGRAFICOS

Tabla A.7: Ángulos de torsión entre átomos de la estructura cristalina del compuesto QJMnSD_1.

Ángulos de torsión (°)					
O48-S1-C1AA-H1AA	-66.8	C36-N35-C34-H34A	88.7	H26-C26-C27-H27	-0.2
O48-S1-C1AA-H1AB	173.1	C36-N35-C34-H34B	-31	H26-C26-C27-C28	179.7
O48-S1-C1AA-H1AC	53.1	Mn3-O43-C38-C37	-31.4(3)	N32-C33-C34-N35	-42.5(2)
C4-S1-C1AA-H1AA	178.1	Mn3-O43-C38-C39	151.6(2)	N32-C33-C34-H34A	77.6
C4-S1-C1AA-H1AB	58	Mn3-N32-C31-C25	5.1(3)	N32-C33-C34-H34B	-162.7
C4-S1-C1AA-H1AC	-62	Mn3-N32-C31-H31	-174.9	H33A-C33-C34-N35	77.6
Cl4-Mn3-O44-C30	100.4(2)	C33-N32-C31-C25	-177.7(2)	H33A-C33-C34-H34A	-162.3
N35-Mn3-O44-C30	-64.8(3)	C33-N32-C31-H31	2.3	H33A-C33-C34-H34B	-42.6
O43-Mn3-O44-C30	-160.7(2)	Mn3-N32-C33-H33A	-82.1	H33B-C33-C34-N35	-162.6
N32-Mn3-O44-C30	1.0(2)	Mn3-N32-C33-H33B	158.2	H33B-C33-C34-H34A	-42.5
Cl4-Mn3-N35-C36	75.0(2)	Mn3-N32-C33-C34	38.0(2)	H33B-C33-C34-H34B	77.2
Cl4-Mn3-N35-C34	-106.3(1)	C31-N32-C33-H33A	100.4	C38-C37-C36-N35	13.9(4)
O44-Mn3-N35-C36	-119.5(3)	C31-N32-C33-H33B	-19.4	C38-C37-C36-H36	-166.2
O44-Mn3-N35-C34	59.2(3)	C31-N32-C33-C34	-139.5(2)	C42-C37-C36-N35	-169.1(2)
O43-Mn3-N35-C36	-23.3(2)	C31-C25-C30-O44	-4.0(3)	C42-C37-C36-H36	10.8
O43-Mn3-N35-C34	155.4(2)	C31-C25-C30-C29	177.9(2)	C38-C37-C42-H42	178.3
N32-Mn3-N35-C36	173.5(2)	C26-C25-C30-O44	176.2(2)	C38-C37-C42-C41	-1.7(4)
N32-Mn3-N35-C34	-7.8(1)	C26-C25-C30-C29	-1.9(3)	C36-C37-C42-H42	1.2
Cl4-Mn3-O43-C38	-58.4(2)	C30-C25-C31-N32	-0.2(3)	C36-C37-C42-C41	-178.8(3)
O44-Mn3-O43-C38	-159.7(2)	C30-C25-C31-H31	179.8	C30-C29-C28-C27	-0.9(4)
N35-Mn3-O43-C38	36.7(2)	C26-C25-C31-N32	179.6(2)	C30-C29-C28-H28	179.2
N32-Mn3-O43-C38	100.7(3)	C26-C25-C31-H31	-0.4	H29-C29-C28-C27	179.1
Cl4-Mn3-N32-C31	-106.2(2)	C30-C25-C26-H26	-178.8	H29-C29-C28-H28	-0.9
Cl4-Mn3-N32-C33	76.4(1)	C30-C25-C26-C27	1.3(3)	C26-C27-C28-C29	0.2(4)
O44-Mn3-N32-C31	-4.9(2)	C31-C25-C26-H26	1.4	C26-C27-C28-H28	-179.9
O44-Mn3-N32-C33	177.8(1)	C31-C25-C26-C27	-178.6(2)	H27-C27-C28-C29	-179.9
N35-Mn3-N32-C31	160.0(2)	O44-C30-C29-H29	3.6	H27-C27-C28-H28	0
N35-Mn3-N32-C33	-17.4(1)	O44-C30-C29-C28	-176.4(2)	H40-C40-C39-C38	179.1
O43-Mn3-N32-C31	94.8(3)	C25-C30-C29-H29	-178.2	H40-C40-C39-H39	-0.8
O43-Mn3-N32-C33	-82.6(3)	C25-C30-C29-C28	1.8(3)	C41-C40-C39-C38	-1.0(4)
Mn3-O44-C30-C25	2.9(3)	O43-C38-C37-C36	0.2(4)	C41-C40-C39-H39	179.1
Mn3-O44-C30-C29	-179.0(2)	O43-C38-C37-C42	-176.7(2)	H40-C40-C41-C42	179.5
Mn3-N35-C36-C37	3.6(3)	C39-C38-C37-C36	177.3(2)	H40-C40-C41-H41	-0.5
Mn3-N35-C36-H36	-176.4	C39-C38-C37-C42	0.3(3)	C39-C40-C41-C42	-0.5(4)
C34-N35-C36-C37	-175.0(2)	O43-C38-C39-C40	178.2(2)	C39-C40-C41-H41	179.5
C34-N35-C36-H36	5	O43-C38-C39-H39	-1.9	C37-C42-C41-C40	1.8(4)
Mn3-N35-C34-C33	30.1(2)	C37-C38-C39-C40	1.0(4)	C37-C42-C41-H41	-178.2
Mn3-N35-C34-H34A	-90.1	C37-C38-C39-H39	-179.1	H42-C42-C41-C40	-178.2
Mn3-N35-C34-H34B	150.2	C25-C26-C27-H27	179.7		
C36-N35-C34-C33	-151.2(2)	C25-C26-C27-C28	-0.4(4)	H42-C42-C41-H41	1.8

Bibliografía

- [1] HASSAN HOSSEINI-MONFARED, SOHAILA ALAVI and PETER MAYER. *Inorganica Chimica Acta*. 419, 34, 89-95, 2014.
- [2] M.G. QUINTERO-TÉLLEZ, ALCÁNTARA-FLORES, J.L., BERNÈS S., ARROYO CARRASCO M.L., MÉNDEZ OTERO M.M. and REYES-ORTEGA, Y. *Inorg. Chem. Comm.* 70, 41-46, 2016.
- [3] A.A. ABOU-HUSSEIN, W. LINERT. *Spectrochim. Acta, Part A*. 141, 223, 2016.
- [4] SARKAR, DAS, CHATTOPADHYAY. *Inorganica Chimica Acta*. 457, 19 28, 2017.
- [5] CRUZ LASO, CESAR DE LA. *Fundamentos atómicos de espectroscopia*. Xalapa, Ver. Universidad Veracruzana, 1996.
- [6] J. MICHAEL HOLLAS. *Modern spectroscopy*. Fourth Edition, John Wiley & Sons, River Street, Hoboken, U.S.A., 2004.
- [7] RAYNER-CANHAM, G GEOFF. *Química inorgánica descriptiva*, 2da. edición. Pearson Educación México, 2000.
- [8] D. F. SHRIVER, P. W. ATKINS and C. H. LANGFORD. *Química Inorgánica*. Reverté, España, 1997.
- [9] R. T. MORRISON and R. N. BOYD. *Principles of Inorganic Materials Design*. Pearson Educación, Hoboken, New Jersey, U.S.A., 1998.
- [10] AHMED M. ABU DIEF, IBRAHIM M.A. MOHAMED. *Beni suef university journal of basic and applied sciences*. 4, 119-133 , 2015.

- [11] TONY OWEN. *Fundamentos de la espectroscopia UV-Visible moderna*. Conceptos básicos, Agilent Technologies. Alemania, 2000.
- [12] PETER F. BERNATH. *Spectra of atoms and molecules*. Second Edition, Oxford University Press, 2005.
- [13] R. S. DRAGO. *Physical Methods for Chemists*. Second Edition, Saunders College Publishing. U.S.A., 1992.
- [14] MANFRED HESSE, HERBERT MEIER and BERND ZEEH. *Métodos Espectroscópicos en Química Orgánica*. 2nd Edition, Síntesis S. A., España, 1999.
- [15] GORDON .M BARROW. *Introduction to Molecular Spectroscopy*. Mc Graw-Hill, New York, U.S.A., 1964.
- [16] E. PRETSCH, P.BÜHLMANN and C. AFFOLTER. *Structure determination of organic compounds. Tables of spectral data*. Third Edition, Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [17] RAYMOND CHANG. *Principios básicos de espectroscopia*. McGraw-Hill, Inc. New York, U.S.A., 1971.
- [18] FERNANDO J. LÓPEZ *Espectroscopia de Resonancia Magnética. Facultad de ciencias*. Universidad Autónoma de Madrid, 1998.
- [19] CLAIRE MANTEL, CHRISTIAN PHILOUZE, MARIE-NOËLLE COLLOMB and CAROLE DUBOC. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 19, 3880–3886, 2004.
- [20] D. GARNOVSKII, B. I. KHARISOV, G. GOJON-ZORRILLA and D. A. RUSS GARNOVSKII. *Chem. Rev.* 64, 201–221, 1995.
- [21] . CRYSA LISPRO, RIGAKU OXFORD DIFFRACTION, 2015.
- [22] DOLOMANOV, O.V., BOURHIS, L.J., GILDEA, R.J., HOWARD, J.A.K. & PUSCHMANN, H. *J. Appl. Cryst.* 42, 339-341, 2009.
- [23] SHELDRIK, G.M. *Acta Cryst.* A64, 112-122, 2008.
- [24] SHELDRIK, G.M. *Acta Cryst.* C71, 3-8, 2015.
- [25] DAVID MARTÍNEZ, MAJID MOTEVALLI and WATKINSON. *Acta Cryst.* C58, m258–m260, 2002.

- [26] ANANGAMOHAN PANJA, NIZAMUDDIN SHAIKH, MAHAMMAD ALI, PAVEL VOJTÍSEK and PRADYOT BANERJEE. *Polyhedron*. 22, 1191-1198, 2003.
- [27] EMILIANA D'ORIA, MARCAL CAPDEVILA CORTADA, JUAN J. NOVOA. *Farmespaña Industrial.*, 36-41, 2010.
- [28] A. W. ADDISON, T. NAGESWARA RAO LAMPORT, JAN REEDIJK, JACOBUS VAN RIJN and GERRIT C. VERSCHOOR. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1349-1356, 1984.
- [29] HASSAN HOSSEINI-MONFARED, SOHAILA ALAVI and MIŁOSZ-SICZEK. *Chinese Journal of Catalysis*, 34, 1456-1461, 2013.
- [30] ROCHA, JULIO C., GIORDANO PONETI, JANAINA G. FERREIRA, RONNY R. RIBEIROA and FÁBIO S. NUNES. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 25, No. 8, 1528-1535, 2014.
- [31] SHI WANG, WEN-RUI HE, MARILENA FERBINTEANU, YONG-HUA LI, WEI HUANG. *Polyhedron* 52, 1199-1205, 2013.
- [32] LEON SEGAL and F. V. EGGERTON. *Applied Spectroscopy*. 15, 5, 148-150, 1961.
- [33] MUHAMMED M. RADHI and M. F. EL-BERMANI. *Spectrochimica Acta*, 46A, 1, 33-42, 1989.
- [34] REDA A. AMMAR, ABDEL-NASSER M.A. ALAGHAZ, MOHAMED E. ZAYED, LAMIA A. AL-BEDAIR. *Journal of Molecular Structure*, 1141, 368-381, 2017.
- [35] SUZANA CAKIC, CASLAV LACNJEVAC, GORAN NIKOLIC, JAKOV STAMENKOVIC, MIŁOS B. RAJKOVIC, MILADIN GLIGORIC and MIROLJUB BARAC. *Sensors*. 6, 1708-1720, 2006.
- [36] KONSTANTIN P. BRYLIAKOV, DMITRII E. BABUSHKIN and EVGENII P. TALSII. *Mendeleev Commun.* 9(1), 29-31, 1999.
- [37] S. L. DEXHEIMER, J. W. GOHDES, M. K. CHAN, K. S. HAGEN, W. H. ARMSTRONG and M. P. KLEIN, *J. Am. Chem. Soc.* 1111, 8923-8925, 1989.

- [38] IBANPHYLLA SYIEMLEH, ARVIND KUMAR, SUNSHINE D. KURBAH, ARJUNE K. DE and RAM A. LAL. *Journal of Molecular Structure*. 1151, 343-352, 2018.