

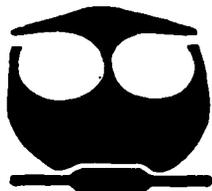


# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ACTIVACION DEL FRAGMENTO  $-Mn(CO)_3$  CON FENILMERCAPTANO FRENTE A DERIVADOS FOSFORADOS

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
Q U I M I C A  
P R E S E N T A :  
BLANCA ESTELA CHAN VAZQUEZ



MEXICO, D. F.



2002

EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

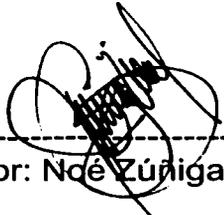
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

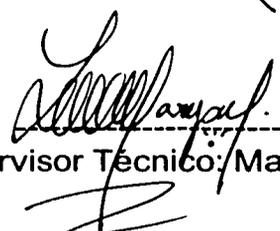
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## Jurado Asignado

Presidenta:	Dra. Laura María Gasque Silva
Vocal:	Dra. Erika Martín Arrieta
Secretario:	Dr. Noé Zúñiga Villarreal
Primer Suplente:	Dr. Jesús Gracia Mora
Segundo Suplente:	Dra. Leticia Flores Santos

La presente Tesis se realizó en el Laboratorio 3 de la U. I. P. M. del Instituto de Química, UNAM.

  
-----  
Asesor: Noé Zúñiga Villarreal

  
-----  
Supervisor Técnico: Marisol Reyes Lezama

  
-----  
Sustentante: Blanca Estela Chan Vazquez

Antes que nada quiero dar las gracias a Dios por permitirme llegar a concluir esta etapa de mi vida.

También quiero agradecerles a mis papás Pedro y Carmen por el apoyo que me brindan durante la carrera y me siguen brindando.

A mis hermanos Esther, Aleida, Roció, Mónica, Benjamín y Pepe los cuales espero contar con ellos siempre.

A mí Esposo Ángel y mí hijo Eduardo por el apoyo que me dan, sin olvidar a mamá Mari y a papá Chino.

A mis compañeros de laboratorio Adela, Cruz, Nidia y Luis.

Y por último pero de ninguna manera menos importante a Noé y Marisol por darme la oportunidad de conocerlos así como el asesoramiento que me dieron en esta tesis.

Agradezco a todas las personas que de una u otra forma hicieron posible esta tesis; en especial a Guadalupe Anaya, Sandra Ramírez Servín y a Luz del Carmen Zárraga Arias, por su gran ayuda en la biblioteca del Instituto de Química, UNAM. También deseo agradecer a los técnicos académicos; a Rocío Patiño Maya por los espectros de Infrarrojo. En espectrometría de Masas a Luis Velasco Ibarra. Para las determinaciones de las estructuras de Rayos-X a Georgina Espinosa Pérez y a Alfredo Toscano. Y por último la espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear a Isabel Chávez Uribe y a María de los Angeles Peña González.

Agradezco el apoyo económico otorgado para la realización de esta tesis a través del proyecto DGAPA-PAPIIT IN101300.

---

## CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES.....	2
3. OBJETIVO.....	6
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	7
4.1. EQUIPOS.....	7
4.2. RELACIÓN DE COMPLEJOS.....	8
4.3. MÉTODO EXPERIMENTAL.....	9
4.3.1. PURIFICACIÓN.....	10
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	12
5.1. ESPECTROMETRÍA DE MASAS.....	12
5.2. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.....	14
5.3. ESPECTROSCOPIA DE RMN- <sup>1</sup> H.....	21
5.4. ESPECTROSCOPIA DE RMN- <sup>13</sup> C.....	24
5.5. ESPECTROSCOPIA DE RMN- <sup>31</sup> P.....	31
5.6. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.....	34
5.7. MECANISMO PROPUESTO.....	41
6. CONCLUSIONES.....	44
7. DATOS CRISTALOGRAFICOS.....	45
8. REFERENCIAS Y NOTAS.....	47

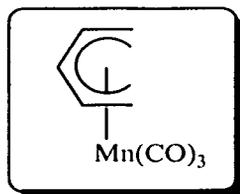
## 1. INTRODUCCIÓN

En julio de 1951, en un laboratorio de la Universidad Duquesne en Pittsburgh, Estados Unidos de Norteamérica, Peter L. Pauson y su estudiante de maestría Thomas J. Kealy sintetizan un compuesto que marcó un hito dentro de la química: el ferroceno. Si bien es cierto que la fecha de la publicación que da fe de dicho descubrimiento (15 de diciembre de 1951), es anterior a la fecha de publicación de la síntesis del mismo compuesto (febrero de 1952), llevada a cabo de forma diferente por el grupo de investigación de la compañía British Oxygen Co., formado por S. A. Miller, J. A. Tebboth y J. F. Tremaine, también es cierto que la fecha de recepción del artículo de estos últimos (11 de julio de 1951) es anterior a la de Pauson y Kealy (7 de agosto de 1951). Al parecer no hubo problemas de prioridad sobre la paternidad de este compuesto; y sin embargo, causó que se estableciera una de las más productivas competencias en la síntesis de compuestos análogos al ferroceno. Esta vez Geoffrey Wilkinson, a la cabeza de un grupo de investigación en la Universidad de Harvard y Ernst O. Fischer del Instituto de Química Inorgánica de la Universidad Técnica de Munich, Alemania, protagonizaron tal competencia, que comenzó con el establecimiento de la estructura del ferroceno, por ambos grupos de investigación, en 1952. La interacción de los anillos ciclopentadienilo con el átomo de hierro supuso un tipo de enlace que no se había observado con anterioridad; el esclarecimiento de las interacciones del ciclopentadienilo (Cp,  $C_5H_5$ ) con los metales, tanto de transición, como de grupos representativos, ha sido la piedra angular para que se haya desarrollado una química muy rica que ha incidido en la investigación básica y aplicada. Como ejemplo de esto último se tienen los procesos industriales con los catalizadores de Ziegler-Natta, el proceso Wacker, o la hidrogenación con el catalizador de Wilkinson, entre otros. Obviamente la puerta que ha permitido la entrada a dichas aplicaciones tiene sus fundamentos en la investigación básica; es por esto que a 50 años de la efervescencia causada por el bis(ciclopentadienil)hierro, es muy significativo para mí entregar una tesis donde se estudia el comportamiento del ligante pentadienilo ( $C_5H_7$ ), análogo abierto del ciclopentadienilo ( $C_5H_5$ ), y que constituye una aportación al conocimiento básico del fascinante mundo de la Química Organometálica de los metales de Transición.

## 2. ANTECEDENTES

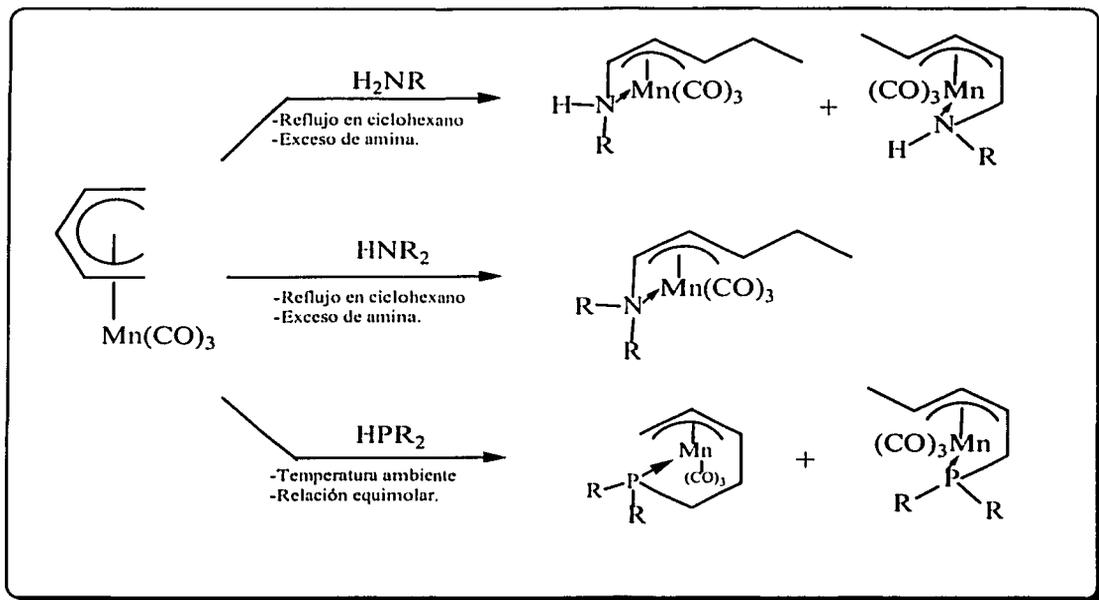
La gran variedad de los complejos ciclopentadienilicos que se sintetizaron a partir del ferroceno son conocidos como metallocenos. Una de las clasificaciones que se han hecho de estos compuestos es la que propone Okuda<sup>1</sup> quien los considera como: metallocenos paralelos a los que pertenece el ferroceno ( $\text{Cp}_2\text{Fe}$ ), metallocenos angulares en los que aparte de los dos ligantes Cp hay ligantes auxiliares ( $\text{Cp}_2\text{ML}_n$ ; L=Ligante auxiliar) y por último esta clasificación considera a los metallocenos mixtos ( $\text{CpML}_n$ ; L=Ligante auxiliar), este último tipo de compuesto se conoce también como semimetallocenos (pues contiene únicamente un anillo Cp) y han sido ampliamente estudiados lo que ha llevado a la generación de los semimetallocenos abiertos un ejemplo de estos es el tricarbonilpentadienilmanganeso [ $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3$ ] ver Esquema 1.

Esquema 1



El tricarbonilpentadienilmanganeso [ $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3$ ], sintetizado en 1981<sup>2</sup>, ha sido extensamente estudiado. Debido a la variedad de formas de enlace que puede presentar el ligante pentadienilo  $\text{C}_5\text{H}_7$  ( $\eta^5$ ,  $\eta^3$ ,  $\eta^1$ )<sup>3</sup>, se espera que la reactividad de este complejo sea muy amplia. Algunas de las reacciones que han sido estudiadas son las que involucran bases de Lewis neutras con las funciones -NH (aminas primarias<sup>4a</sup> y secundarias<sup>4b</sup>), -PH (fosfinas secundarias)<sup>5</sup> y -SH (mercaptanos)<sup>6a,b</sup>. En el Esquema 2 se muestra un resumen de las reacciones del tricarbonilpentadienilmanganeso [ $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3$ ] frente a compuestos con las funciones -NH y -PH.

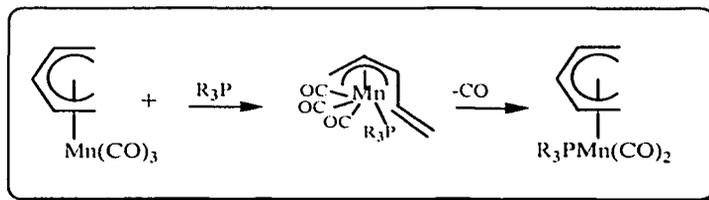
Esquema 2



Como se puede ver, en todos los casos se conserva el fragmento  $-\text{Mn}(\text{CO})_3$ ; la coordinación del átomo de fósforo o nitrógeno al manganeso propicia un cambio en hapticidad del ligante pentadienilo, de  $\eta^5$  a  $\eta^3$ , para formar el sistema alílico; así mismo el heteroátomo (P o N) se enlaza simultáneamente al ligante pentadienilo.

También se ha estudiado la reactividad frente a fosfinas y fosfitos terciarios ( $\text{PR}_3$ ,  $\text{P}(\text{OR})_3$ )<sup>7</sup>, en este caso el ligante fosforado se intercambia por un grupo carbonilo y el ligante pentadienilo se mantiene como un ligante  $\eta^5$  (pasando por un intermediario con hapticidad de 3), como se muestra en el Esquema 3 para las fosfinas terciarias.

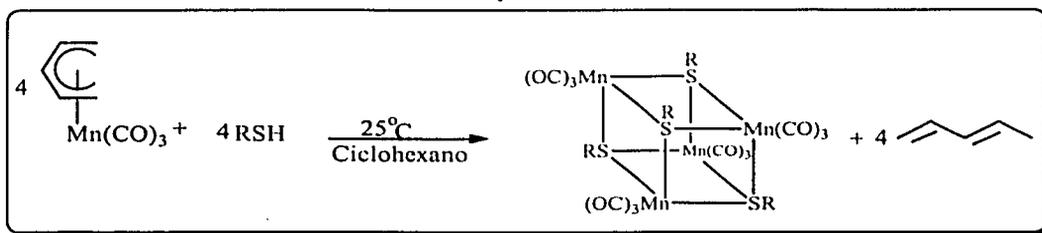
Esquema 3



Esta reacción se lleva en condiciones térmicas y con largos tiempos de reacción, por ejemplo, si el radical del ligante fosforado ( $\text{PR}_3$ ) es un grupo metilo, el tiempo es de 4 horas, si  $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$  de 11 horas; para  $\text{R}=\text{OCH}_2\text{CH}_3$  el tiempo de reacción es de 19 horas y con  $\text{R}=\text{OCH}_3$  de 20 horas.

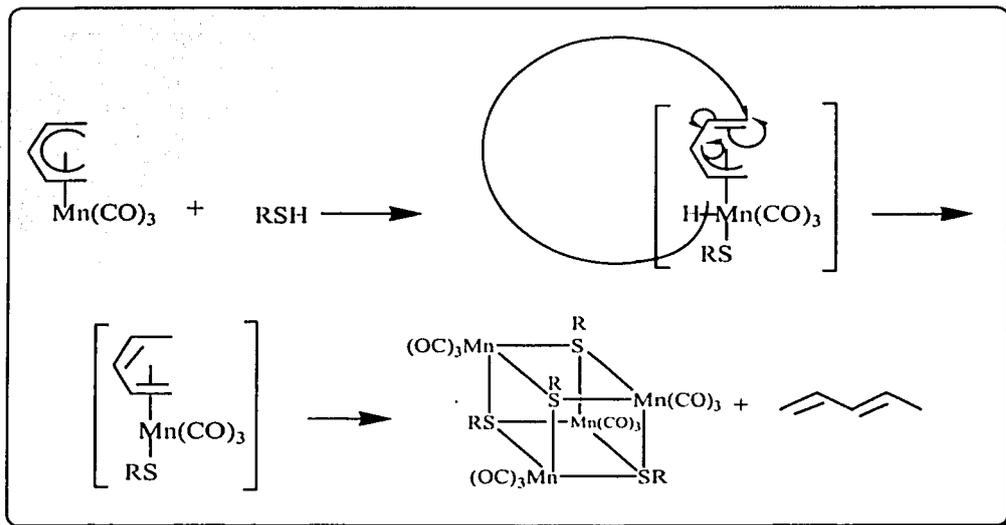
Por otro lado el tricarbonilpentadienilmanganeso reacciona frente a mercaptanos, a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ), en cantidades equimolares<sup>6a,b</sup>. En este tipo de reacción se observa la pérdida del ligante pentadienilo como 1,3-pentadieno y la generación de un complejo organometálico tetranuclear en el que se forman puentes tiolato enlazados a tres centros metálicos; también se observa que cada átomo de manganeso conserva sus tres grupos carbonilo, como se ve en el Esquema 4.

Esquema 4



El mecanismo propuesto para la formación de estas especies tetraméricas se ilustra en el Esquema 5. En primer lugar se propone una adición oxidante del mercaptano a través del enlace S-H al centro metálico del tricarbonilpentadienilmanganeso, lo que provoca un cambio de hapticidad en el ligante pentadienilo, de  $\eta^5$  a  $\eta^3$ . Enseguida se plantea la migración del átomo de hidrógeno a una posición terminal del ligante orgánico con cambio de hapticidad de  $\eta^3$  a  $\eta^4$ . De esta forma se genera el 1,3-pentadieno, coordinado al fragmento  $\text{RSMn}(\text{CO})_3$ , y la pérdida del dieno lleva a la formación de un heterocubano.

Esquema 5



Como puede observarse el proceso completo involucra la pérdida del ligante pentadienilo, conservándose el fragmento  $-\text{Mn}(\text{CO})_3$  en el producto de reacción, de aquí la propuesta de ver este proceso como la activación del enlace manganeso-pentadienilo, o dicho de otra forma, activación del fragmento  $-\text{Mn}(\text{CO})_3$ . En el último paso del mecanismo de reacción mostrado en el Esquema 5, se observa la pérdida del 1,3-pentadieno, con la consecuente unión de cuatro fragmentos  $[-\text{Mn}(\text{CO})_3]$  a través de puentes tiolato. Se puede considerar que los fragmentos  $[-\text{Mn}(\text{CO})_3\text{RS}]$  funcionan como ácidos de Lewis en el metal y, al mismo tiempo, como bases de Lewis en los átomos de azufre. Con esto en mente se propone el estudio de este proceso con bases de Lewis fosforadas en el medio de reacción.

### 3. OBJETIVO

El objetivo de este trabajo es estudiar la reactividad del tricarbonilpentadienilmanganeso con fenil mercaptano en presencia de derivados fosforados  $PR_3$  y  $P(OR)_3$ .

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

Todas las reacciones y manipulaciones se hicieron bajo atmósfera de nitrógeno, usando técnicas Schlenk y línea de vacío. Los disolventes que se emplearon fueron purificados y secados de acuerdo a procedimientos descritos en la literatura<sup>8</sup> desoxigenándolos, al menos cuatro veces, con ciclos de vacío-nitrógeno. Los derivados fosforados y el fenil mercaptano son de Aldrich Company, Inc. y se trabajó con ellos sin mayor purificación. El tricarbonilpentadienilmanganeso se sintetizó de acuerdo con la literatura<sup>9</sup>.

### 3.1. Equipos

#### \*Espectroscopía de Infrarrojo

Los espectros de Infrarrojo se hicieron en el espectrofotómetro Magna Nicolet-IR 750. El disolvente usado para la determinación de los espectros en disolución se encuentra indicado junto a los valores de las frecuencias.

#### \*Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear se obtuvieron en un equipo Varian Unity 300. Los desplazamientos químicos para el  $^1\text{H}$  y el  $^{13}\text{C}$  están referidos a tetrametilsilano  $[\text{Si}(\text{CH}_3)_4]$  como referencia interna ( $\delta=0$  ppm), y se utilizó  $\text{H}_3\text{PO}_4$  al 85% para los espectros de  $^{31}\text{P}$  como referencia externa. Para el núcleo de  $^{13}\text{C}$  se empleó una frecuencia de 75 MHz, para  $^1\text{H}$  de 300 MHz y para el núcleo de  $^{31}\text{P}$  121 MHz. Algunos experimentos de resonancia magnética nuclear de protón se hicieron en un equipo Varian Unity 200.

#### \*Espectrometría de Masas

Se realizó por la técnica de bombardeo de átomos rápido (FAB<sup>+</sup>); utilizando el equipo Jeol JMS-SX102A con voltaje de 10 Kv, y como matriz alcohol *meta*-nitrobencílico.

#### \*Difracción de Rayos-X

Se obtuvieron en el difractómetro Nicolet P3/PC, con fuente de radiación de  $\text{Cu-}\alpha(\lambda=1.54178 \text{ \AA})$  y  $\text{Mo-}\alpha(\lambda=0.71073 \text{ \AA})$  el programa que se utilizó para resolver la estructura es SHELXTL PLUS versión para PC.

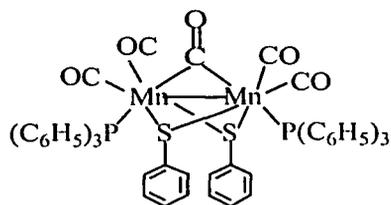
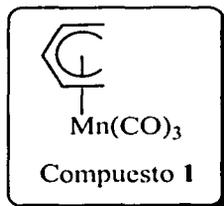
#### \*Puntos de Fusión

Se determinaron en un fusiómetro Fisher-Johns y están sin corregir.

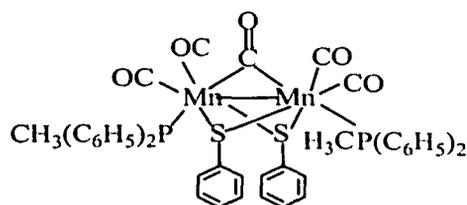
#### \*Análisis Elemental

Se realizaron en los laboratorios Galbraith, Knoxville, Tennessee, E.U.

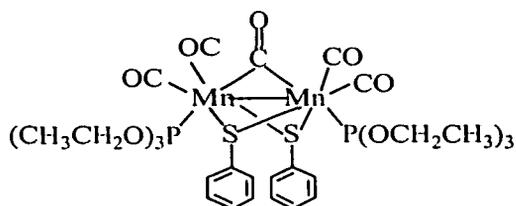
4.2. RELACIÓN DE COMPLEJOS



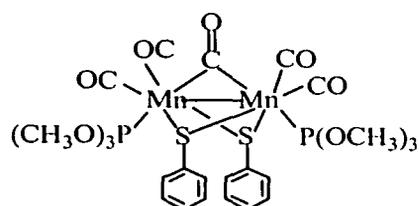
Compuesto 2



Compuesto 3



Compuesto 4

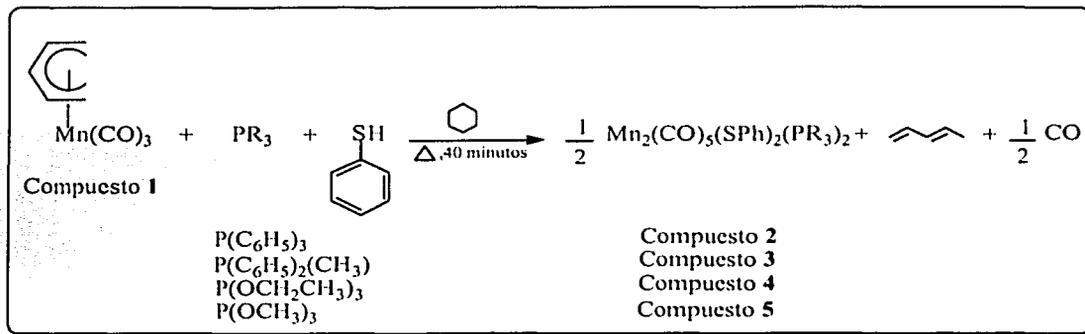


Compuesto 5

### 4.3. Método Experimental

#### Método General de Síntesis

#### Reacción general



En un matraz redondo de 100 mL con una salida lateral, se disuelve el compuesto **1** [ $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3$ ] (ver la Tabla 1 para las cantidades de cada reacción), en 60 mL de ciclohexano con agitación magnética y corriente de nitrógeno a temperatura ambiente. Enseguida se adiciona el derivado fosforado y por último el fenil mercaptano en relación molar 1:1:2 respectivamente. Esta mezcla se coloca a reflujo. El seguimiento del avance de la reacción se llevó a cabo por espectroscopía de infrarrojo analizando la región de  $\nu(\text{CO})$ .

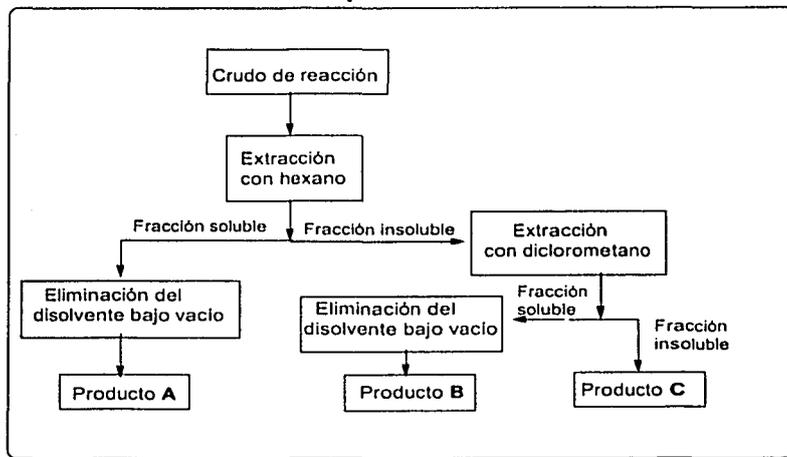
El color que se observa al inicio de la reacción (cuando se mezcla el compuesto **1** y el derivado fosforado), es amarillo brillante. Al adicionar el fenil mercaptano en los compuestos **2** y **3** hay un cambio de color inmediato (al caer la primera gota de fenil mercaptano), de amarillo brillante a guinda. En cambio, para las reacciones con los compuestos **4** y **5**, a los seis minutos de haber comenzado la ebullición, se observa que la solución pasa lentamente de amarillo brillante a amarillo limón; este color amarillo se oscurece poco a poco hasta un color guinda. Con todos los derivados fosforados usados en este trabajo se aprecia la formación de un precipitado color café muy oscuro en las paredes del matraz, en pequeñas cantidades (presumiblemente  $\text{MnO}_2$ ). Cuando termina la reacción se retira el disolvente bajo vacío y se le introduce nitrógeno. El crudo de reacción es un sólido de color guinda que se purifica de acuerdo al Esquema 6.

**Tabla 1**

Compuesto	Compuesto 1 [ $\eta$ <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> Mn(CO) <sub>3</sub> ] mmol (mg)	PR <sub>3</sub> mmol (mg)	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )SH mmol (mg)
<b>2</b>	0.485 (100)	0.485 (127)	0.974 (107)
<b>3</b>	0.485 (100)	0.485 (97)	0.974 (107)
<b>4</b>	0.485 (100)	0.485 (80)	0.974(107)
<b>5</b>	0.485 (100)	0.485 (60)	0.974(107)

### 4.3.1. Purificación

**Esquema 6**



**Producto A:**

Es un líquido aceitoso de color amarillo fuerte, que por cromatografía en capa fina [hexano/AcOEt (90:10)] muestra varias manchas, las cuales se identificaron como materias primas: compuesto 1, fenil mercaptano y fosfina o fosfito respectivamente.

**Producto B:**

Es un sólido de color guinda que por cromatografía en placa fina se observa un solo componente. El sistema de elución que usado para la cromatografía es hexano/AcOEt (90:10). La caracterización de estos compuestos se discute a lo largo de esta tesis. En la Tabla 3 se consignan los puntos de fusión y rendimientos para estos compuestos (2, 3, 4 y 5).

**Producto C:**

Es un sólido de color café oscuro casi negro insoluble en los disolventes comunes utilizados en el laboratorio, por lo que no se analizó. Se puede proponer que se trata del óxido de manganeso,  $MnO_2$ .<sup>10</sup>

**Tabla 3**

Compuesto	P f (°C)	Rendimiento %
<b>2</b>	154-157	73.90
<b>3</b>	112-115	82.62
<b>4</b>	115-118	80.34
<b>5</b>	115-120	81.60

La reacción también se hizo en relación equimolar 1:1:1. Este cambio lleva a un aumento en el tiempo de reacción (en promedio 3.5 horas de tiempo de reacción total) y disminución en los rendimientos, ver Tabla 2.

**Tabla 2**

Compuesto	Compuesto 1 [ $\eta^5$ -C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> Mn(CO) <sub>3</sub> ] mmol (mg)	PR <sub>3</sub> mmol (mg)	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )SH mmol (mg)	Rendimiento %
<b>2</b>	0.485 (100)	0.485 (127)	0.485 (107)	28.23
<b>3</b>	0.121 (250)	0.121 (243)	0.121 (133)	51.33
<b>4</b>	0.970 (200)	0.970 (160)	0.970 (107)	40.87
<b>5</b>	0.728 (150)	0.728 (90.3)	0.728 (80)	59.61

Todos los compuestos sintetizados son sólidos estables por largos períodos de tiempo a temperatura ambiente (25°C).

**Análisis Elementales**

Compuesto **2** no se mandó analizar debido a que ya fue reportado<sup>11</sup>.

Compuesto **3**, calculado, C<sub>43</sub>H<sub>36</sub>O<sub>5</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>, C, 59.45%; H, 4.17%; encontrado C, 58.69%; H, 4.48%.

Compuesto **4**, calculado, C<sub>29</sub>H<sub>40</sub>O<sub>11</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>, C, 41.75%; H, 5.15%; encontrado C, 41.89%; H, 5.01%.

Compuesto **5**, calculado, C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>11</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>, C, 38.55%; H, 3.91%; encontrado C, 37.86%; H, 4.06%.

## 5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 5.1. Espectrometría de Masas

Los pesos moleculares de los compuestos sintetizados se determinaron por espectrometría de masas con el experimento de FAB catiónico; para el compuesto **2** se observa el ión molecular en 992 m/e, 868 m/e para el complejo **3**, para el complejo **4** es de 800 m/e y 716 m/e para el compuesto **5**. Se estableció que se trata de moléculas dinucleares que contienen cinco grupos carbonilo. En el caso del compuesto **2**,  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_5(\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{PR}_3)_2)]^+$  donde  $\text{PR}_3 = (\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , y compuesto **5** en el cual  $\text{PR}_3 = \text{P}(\text{OCH}_3)_3$ , se observa que el pico base se encuentra en el fragmento correspondiente al ión en  $m/e = 154.00$  el que se puede asignar al fragmento  $(\text{C}_6\text{H}_5)-(\text{C}_6\text{H}_5)^+$ ; para el compuesto **3**,  $\text{PR}_3 = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)$  el pico base se detecta en  $m/e = 728.00$ ; se trata del fragmento  $\text{Mn}_2(\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3)_2)^+$  y el compuesto **4**  $\text{PR}_3 = \text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$  el pico base en  $m/e = 494.00$ ; se asigna al fragmento  $\text{Mn}_2(\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3))^+$ .

En la Tabla 4 se muestran los principales fragmentos de los compuestos **2**, **3**, **4** y **5**.

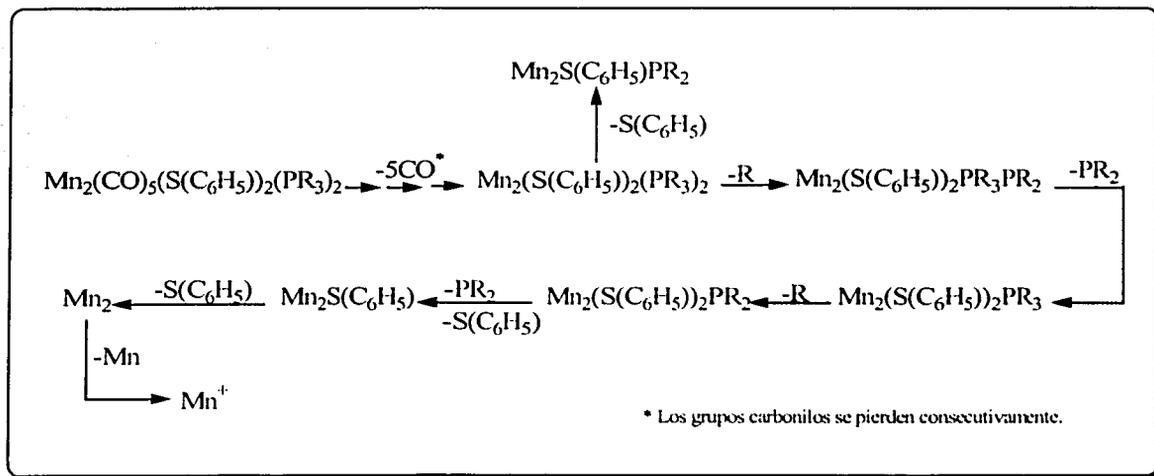
Tabla 4

Fragmentos	Compuesto 2 (m/e)	Compuesto 3 (m/e)	Compuesto 4 (m/e)	Compuesto 5 (m/e)
$\text{Mn}_2(\text{CO})_5(\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{PR}_3)_2)^+$	992	868	800	716
$\text{Mn}_2(\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{PR}_3)_2)^+$	852	728	660	576
$\text{Mn}_2(\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PR}_3\text{PR}_2)^+$	775	651	615	545
$\text{Mn}_2(\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PR}_3)^+$	590	528	494	452
$\text{Mn}_2(\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PR}_2)^+$	513	451	449	421
$\text{Mn}_2(\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5))(\text{PR}_3)_2)^+$	743	619	551	467

Para todos los compuestos se observan los fragmentos  $\text{Mn}_2\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)^+$   $m/e = 219.00$ ,  $\text{Mn}_2^+$   $m/e = 110.00$  y  $\text{Mn}^+$   $m/e = 55.00$ .

Con base en estos fragmentos y los de la Tabla 4 se hace evidente que los compuestos sintetizados en este trabajo se fragmentan por la pérdida consecutiva de los grupos carbonilo<sup>12</sup>, después la pérdida de los grupos orgánicos de los ligantes fosforados ( $\text{PR}_3$ ), el último fragmento de éste se da con un grupo tiolato enseguida se pierde el otro grupo tiolato  $-\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)$  hasta llegar al fragmento  $\text{Mn}^+$ . Otra ruta corta es la pérdida de los grupos carbonilo y enseguida un grupo tiolato. Ambas rutas se muestra en el Esquema 7.

**Esquema 7**



## 5.2. Espectroscopía de Infrarrojo

Las reacciones de las síntesis de los compuestos reportados en esta tesis se siguieron por espectroscopía de infrarrojo. Se tomaron muestras cada 15 minutos observando la región de alargamiento y acortamiento de los carbonilos metálicos ( $1800\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$ ).

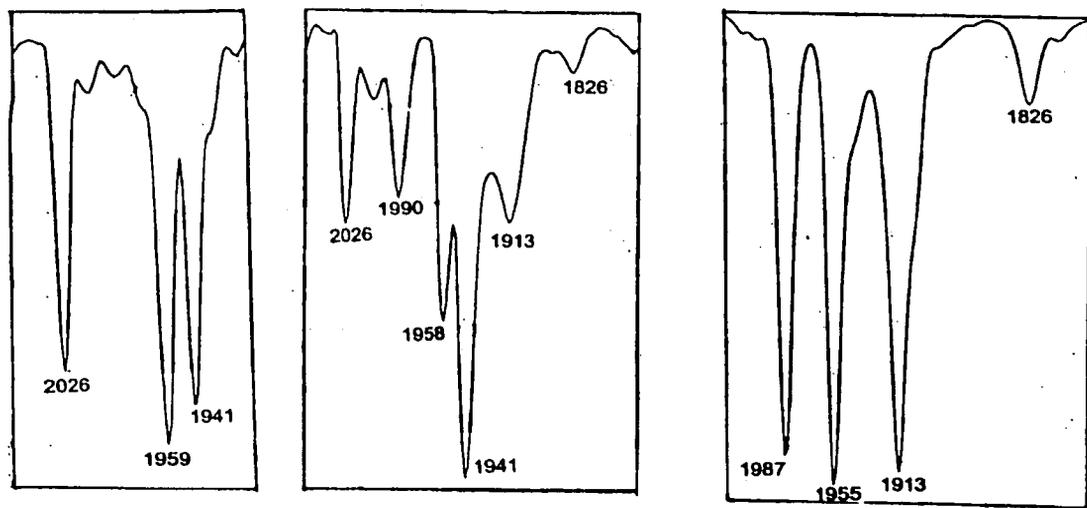
En la Figura 1 se muestra el seguimiento de reacción del compuesto **3**. En el tiempo cero aparecen las señales características del compuesto **1** [ $\text{C}_5\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3$ ], materia prima en disolución de ciclohexano:  $2026\text{ (f)}$ ,  $1959\text{ (mf)}$  y  $1941\text{ (f)}\text{ cm}^{-1}$ , ver Figura 1 (A). Después de 15 minutos de reacción se observa la disminución de la banda en  $2026\text{ cm}^{-1}$  y el crecimiento de la banda en  $1941$  así como la aparición de las bandas en  $1990$ ,  $1958$ ,  $1913\text{ cm}^{-1}$  y  $1826\text{ cm}^{-1}$  [Figura 1 (B)]. Después de 40 minutos de reacción las bandas características del complejo **1** desaparecieron y se observó un aumento en intensidad de las bandas que se formaron a los 15 minutos de reacción, ver Figura 1 (C). A los 60 minutos de reacción no se detecta cambio sustancial en el patrón de las bandas a los 40 minutos, por lo que se determinó a éste como tiempo final de reacción.

En la Figura 2 se muestra el espectro completo de Infrarrojo en disolución de cloroformo del compuesto **3** aislado y purificado.

Los seguimientos de reacción de los compuestos restantes presentan comportamientos semejantes. En la Tabla 5 se muestran los valores de las bandas de  $\nu(\text{CO})\text{ cm}^{-1}$  en solución de cloroformo y pastilla de KBr de cada uno de los compuestos sintetizados.

Si la reacción se hace en relación molar 1:1:1 (como ya se mencionó en la parte experimental sección 4.3.1, página 11) la reacción se lleva a cabo en 3.5 horas y en la Figura 3 se muestra el seguimiento de reacción en estas condiciones para el complejo **5**.

**Figura 1.-** Seguimiento de reacción por Espectroscopía de Infrarrojo  $\nu(\text{CO})$  para el compuesto **3**, en ciclohexano.

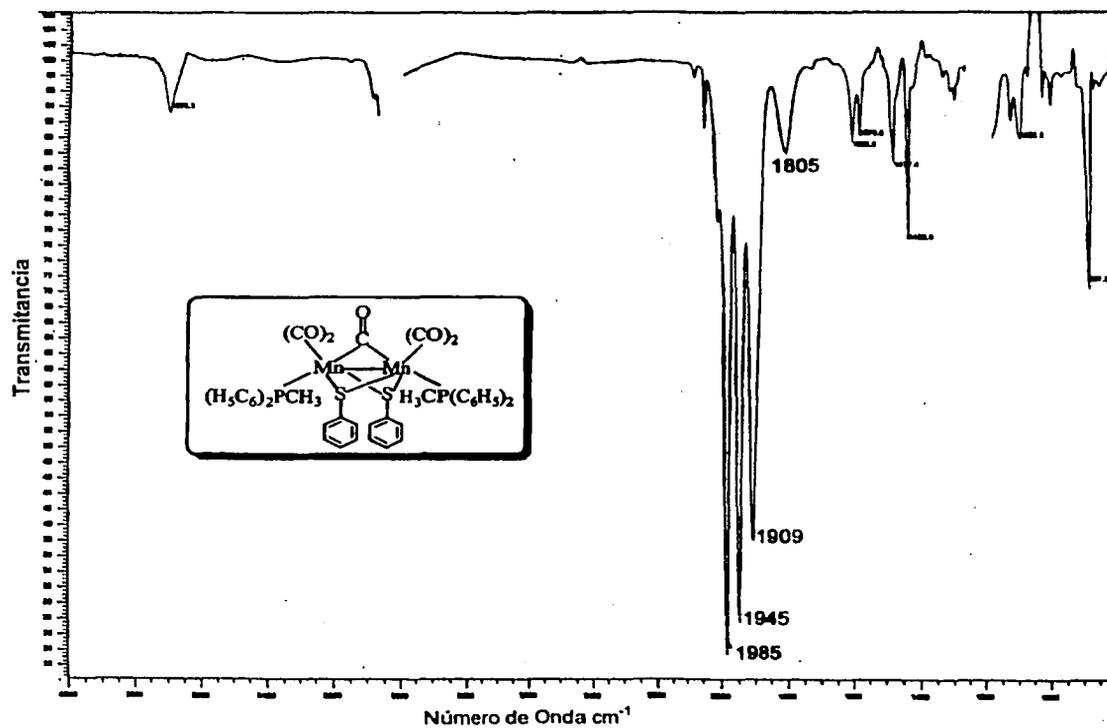


a) Tiempo Cero

b) 15 minutos  
de reacción

c) 40 minutos  
de reacción

**Figura 2.-** Espectro de Infrarrojo  $\nu(\text{CO})$  para el compuesto **3**, en disolución de cloroformo.



**Figura 3.-** Seguimiento de reacción por Espectroscopia de Infrarrojo  $\nu(\text{CO})$  para el compuesto **5**, en ciclohexano.

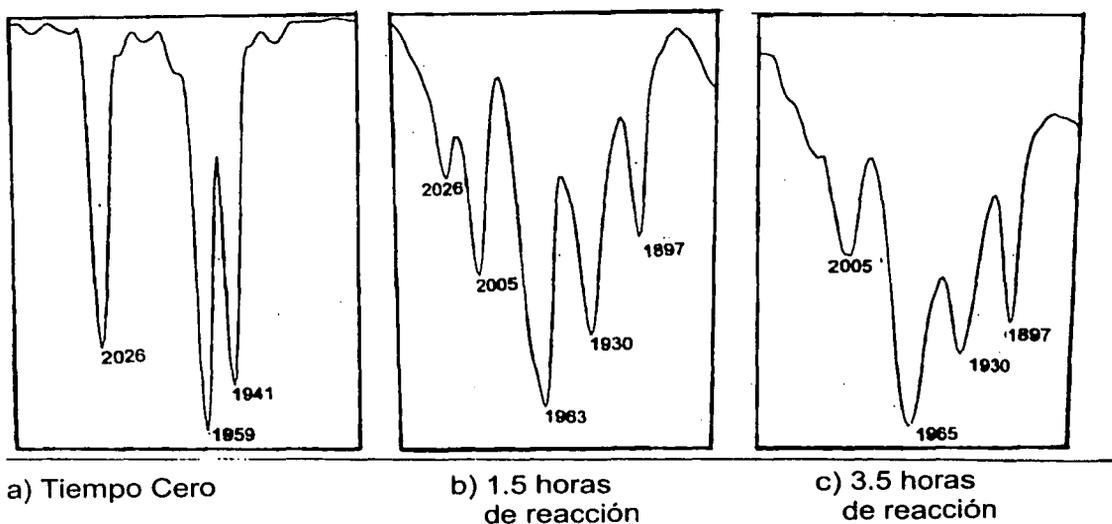


Tabla 5

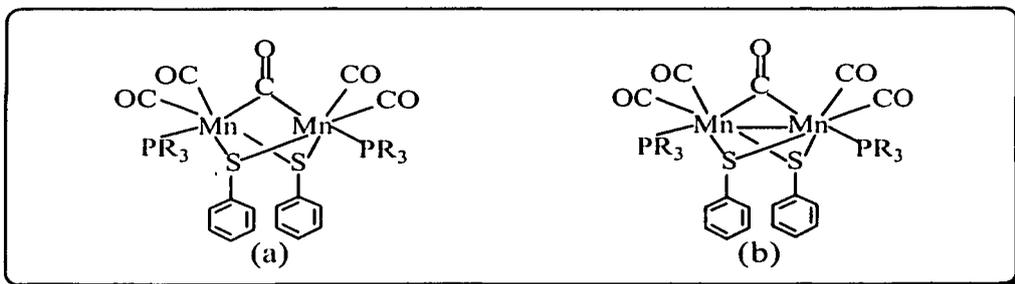
Compuesto	Bandas $\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$	
	Sol. Cloroformo	Pastilla KBr
<b>2</b>	1987 mf	1982 f
	1952 f	1948 f
	1909 f	1903 mf
	1803 m	1795 m
<b>3</b>	1985 mf	1978 f
	1945 f	1944 f
	1909 f	1908 mf
	1805 m	1786 m
<b>4</b>	2011 mf	1996 f
	1962 f	1964 f
	1921 f	1914 mf
	1826 m	1808 m
<b>5</b>	2004 mf	1994 f
	1965 f	1962 f
	1930 f	1912 mf
	1830 m	1808 m

(mf) muy fuerte, (f) fuerte, (m) mediana.

Como se muestra en la Tabla 5 los compuestos organometálicos sintetizados presentan, en pastilla de KBr, cuatro bandas: tres aparecen en la región de 1996-1903  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a carbonilos metálicos terminales, y la banda que se encuentra en 1795 para el complejo **2**, 1786 para **3**, 1808  $\text{cm}^{-1}$  para **4** y **5** puede ser asignada a la vibración (alargamiento y acortamiento) de un carbonilo puente a dos centros metálicos<sup>13</sup>.

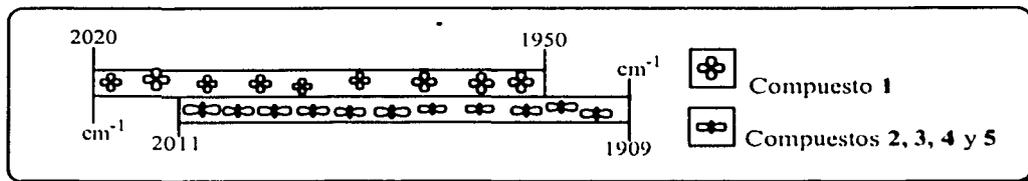
El análisis elemental y la espectrometría de masas muestran que los compuestos **2**, **3**, **4** y **5** están conformados por cinco grupos carbonilo, dos átomos de manganeso, dos ligantes fosforados y dos grupos feniltiolato,  $[(\text{CO})_5\text{Mn}_2(\text{PR}_3)_2(\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5))_2]$ . Con esta información y la obtenida por espectroscopia de infrarrojo se puede proponer una estructura, donde se tiene un compuesto dinuclear, en el cual los grupos tiolato se unen como puentes a los dos metales [ver Esquema 8(a)]. Este compuesto dinuclear cumple con lo establecido por la espectroscopia; sin embargo, cada núcleo metálico presenta 17 electrones a su alrededor y como se sabe los compuestos organometálicos de manganeso generalmente cumplen con la regla de los 18 electrones, por lo que se propone un enlace metal-metal como se muestra en la Esquema 8(b).

Esquema 8



Si observamos los intervalos de los valores de las bandas de los grupos carbonilo del compuesto **1** (2020 y 1950  $\text{cm}^{-1}$  en cloroformo) con los valores de los compuestos sintetizados, como se muestra en el Esquema 9<sup>14</sup>, se observa que los grupos carbonilo terminales de los compuestos sintetizados vibran a menores frecuencias respecto a las del compuesto **1**.

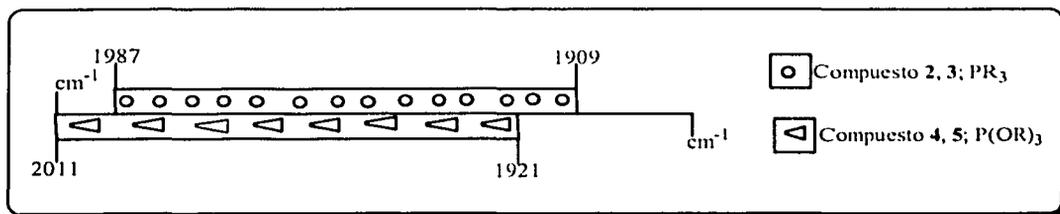
Esquema 9



Como se sabe, las vibraciones de los grupos carbonilo están relacionadas con la fuerza del enlace C-O y, a su vez, son una medida de la fuerza de enlace M-C. El corrimiento a frecuencias menores en los compuestos sintetizados en este trabajo con respecto a la materia prima podría deberse al aumento de la densidad electrónica en los centros metálicos de los compuestos **2**, **3**, **4** y **5**, la cual sería aportada por los ligandos fosforados y los puentes feniltiolato (donación sigma, en ambos casos) y a la incapacidad poca o nula de los puentes tiolato para recibir densidad electrónica,  $\pi$  aunado a la menor habilidad aceptora  $\pi$  de las  $\text{PR}_3$  o  $\text{P}(\text{OR})_3$  con respecto al grupo carbonilo; aunque la disminución del número de carbonilos también podría explicar este corrimiento.

Si se hace una comparación entre la capacidad aceptora  $\pi$  entre los fosfitos y las fosfinas, como se muestra en el Esquema 10, donde se representan los rangos de valores  $\nu(\text{CO})$  de los dos tipos de compuestos. Se observa que los carbonilos en los complejos con fosfito (compuestos **4** y **5**) vibran a mayor frecuencia que los que tienen fosfina (compuestos **2** y **3**), lo que confirma que los fosfitos  $\text{P}(\text{OR})_3$  son mejores aceptores  $\pi$  que las fosfinas<sup>15a,b</sup>.

**Esquema 10**



### 5.3. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Protón

La asignación de los protones de los compuestos **2**, **3**, **4** y **5** se realizó por experimentos de resonancia magnética nuclear de protón en una dimensión, así como por comparación con los espectros de los ligantes libres.

El espectro de protón del compuesto **2** muestra una señal múltiple en 7.12 ppm, que corresponde a los protones de los anillos aromáticos de las fosfinas y de los puentes feniltiolato [ver Esquema del compuesto 11(a) y Tabla 6 con la asignación de las señales RMN <sup>1</sup>H].

En el espectro del compuesto **3** [Esquema 11(b), Tabla 7], se observan dos señales, una en 2.17 ppm, y una señal ancha en la zona de protones aromáticos en 7.27 ppm. La señal de 2.17 ppm corresponde al grupo metilo, ésta se asigna al comparar con el valor del desplazamiento en la fosfina libre (difenilmetilfosfina, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)) que aparece como una señal doble en 1.61 ppm <sup>2</sup>J<sub>PH</sub>=3.3 Hz, al coordinarse al metal sólo aparece una señal ancha, en la que no se aprecia el acoplamiento (ancho de línea 26.7 Hz), esta señal se desplaza 0.56 ppm a bajo campo con respecto a la fosfina libre, lo que indica una desprotección de grupo metilo en el compuesto **3**, por la interacción al centro metálico. Para los compuestos **2** y **3** la asignación total en la región de los aromáticos no se puede llevar a cabo debido al traslape de las señales de los anillos aromáticos de las fosfinas (trifenilfosfina complejo **2** y difenilmetilfosfina complejo **3**) y de los anillos de los puentes feniltiolato. En los ligantes libres las señales de los grupos aromáticos de la trifenilfosfina<sup>16</sup> y del fenilmercaptano<sup>17</sup>, aparecen en 7.3 y 7.2 ppm, respectivamente.

Esquema 11

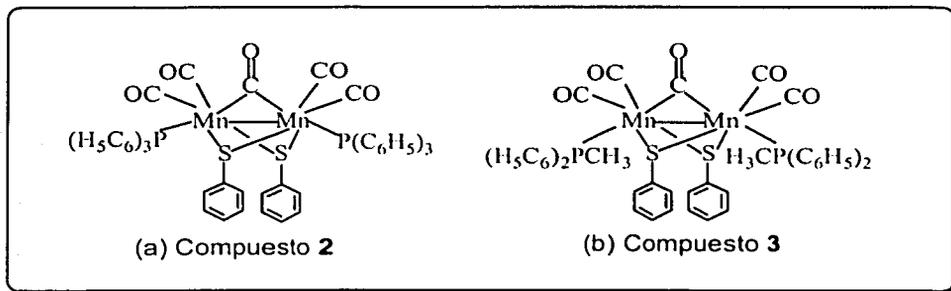


Tabla 6

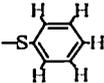
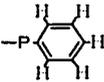
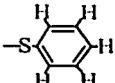
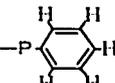
Protones	Desplazamiento del ligante libre (ppm)	Desplazamiento del ligante enlazado (ppm) compuesto 2
	7.2	7.12
	7.3	7.12

Tabla 7

Protones	Desplazamiento del ligante libre (ppm)	Desplazamiento del ligante enlazado (ppm) compuesto 3
-CH <sub>3</sub>	1.61 <sup>2</sup> J <sub>PH</sub> =3.3 Hz	2.17 J <sub>PH</sub> (no se observa)
	7.2	7.27
	7.3	7.27

En el espectro del compuesto **4** [Esquema 12(c), Tabla 8], se ven cuatro grupos de señales; una señal triple en 1.23 ppm con una <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.5 Hz, la cual integra para tres protones y se asignó a los grupos -CH<sub>3</sub>; la señal cuádruple en 3.98 ppm con una <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7.5 Hz que integra para dos protones corresponde al grupo -CH<sub>2</sub>-. En la zona de aromáticos aparecen dos señales múltiples, las cuales se asignan al grupo tiolato una señal en 7.4 ppm que integra para dos protones y se asigna a los protones *orto* y la otra aparece en 7.1 ppm e integra para tres hidrógenos se asigna a los protones *meta* y *para*.

En el espectro del compuesto **5** [Esquema 12(d), Tabla 9], se pueden observar tres señales anchas, una señal en 3.63 ppm que integra para tres protones y se asignó al grupo metilo y dos señales anchas una en 7.4 ppm integra para dos protones y se asigna a los protones *orto* y la otra aparece en 7.1 ppm e integra

para tres hidrógenos por lo que se asignó a los protones *meta* y *para* de los anillos aromáticos, de los grupos fenil tiolato.

## Esquema 12

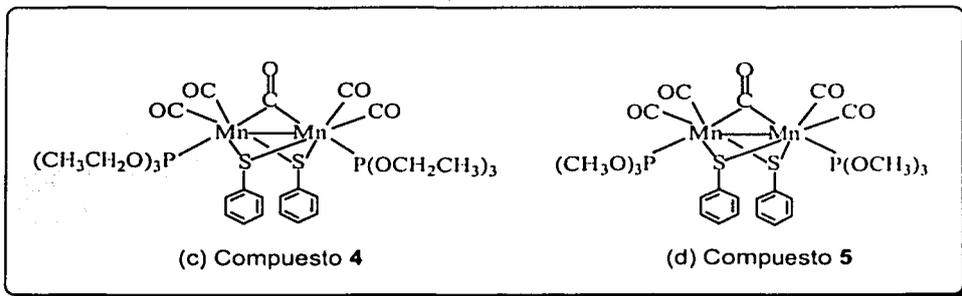


Tabla 8

Protones	Desplazamiento del ligante libre (ppm)	Desplazamiento del ligante enlazado (ppm) compuesto 4
-CH <sub>3</sub>	1.21 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =6.6 Hz	1.23 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.5 Hz
-CH <sub>2</sub> -	3.80 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =6.6 Hz	3.98 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =7.5 Hz
	7.3	7.4 protones <i>orto</i> 7.1 protones <i>meta</i> y <i>para</i>

Tabla 9

Protones	Desplazamiento del ligante libre (ppm)	Desplazamiento del ligante enlazado compuesto 5 (ppm)
-CH <sub>3</sub>	3.5 <sup>2</sup> J <sub>PH</sub> =12 Hz	3.63 <sup>2</sup> J <sub>PH</sub> (no se observa)
	7.3	7.4 protones <i>orto</i> 7.1 protones <i>meta</i> y <i>para</i>

Una vez que se forman las especies diméricas organometálicas con puente tiolato ( $\mu^2$ -RS) la señal del protón unido al fenil mercaptano<sup>17</sup> [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)SH] (3.4 ppm) desaparece lo que indica la coordinación de este al centro metálico.

Los protones aromáticos en los complejos sintetizados aparecen en el mismo desplazamiento en el que resuenan los protones de los ligantes libres, sin embargo debido a que en los compuestos sintetizados las señales de estos

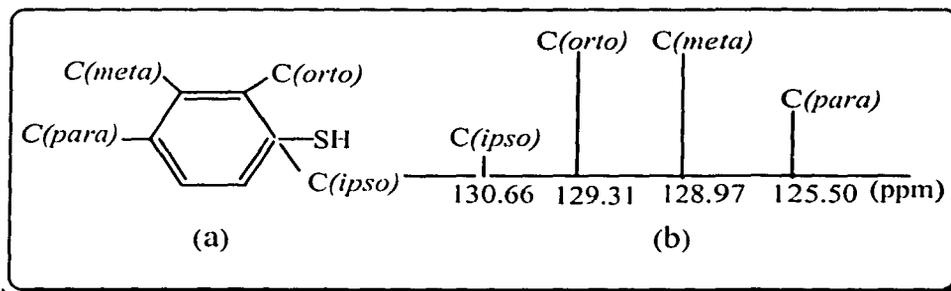
protones son muy anchas no se puede asegurar que la coordinación de los ligantes al átomo de manganeso no manifieste ningún efecto pues no se puede apreciar la multiplicidad. En el caso de los protones alifáticos el efecto de la coordinación con los átomos metálicos sí se puede observar.

#### 5.4. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Carbono-13

Las asignaciones de RMN-<sup>13</sup>C para los compuestos sintetizados se realizaron por comparación con las señales de los ligantes libres.

En la Figura 4 aparece el espectro completo de RMN de carbono-13 del compuesto **5** [Figura 4(a)] y una ampliación de la zona de aromáticos [Figura 4(b)]. En el espectro completo aparecen seis señales; una señal múltiple en 219 ppm que corresponde a los carbonilos metálicos terminales de la molécula, otras cuatro señales en la zona de aromáticos y una a alto campo, en 52.82 ppm. Esta última se asignó al grupo metilo del fosfito que, al comparar con el desplazamiento del ligante libre [P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (43.03 ppm con una <sup>2</sup>J<sub>PC</sub>=10.51 Hz), se observa que al formarse el complejo dinuclear organometálico la señal de este grupo metilo se desplaza 9.79 ppm a bajo campo. Además, la presencia del metal hace que la señal se ensanche y no se observe la constante de acoplamiento (ancho de línea de la señal 75 Hz). Las cuatro señales que aparecen en la zona de los carbonos aromáticos corresponden al anillo aromático del grupo feniltiolato como se ve en la Figura 4(b). Con el objeto de asignar estas señales, en el Esquema 13 se muestran los desplazamientos e intensidades aproximadas de los carbonos del anillo aromático del fenil mercaptano [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)SH]<sup>18</sup>.

Esquema 13



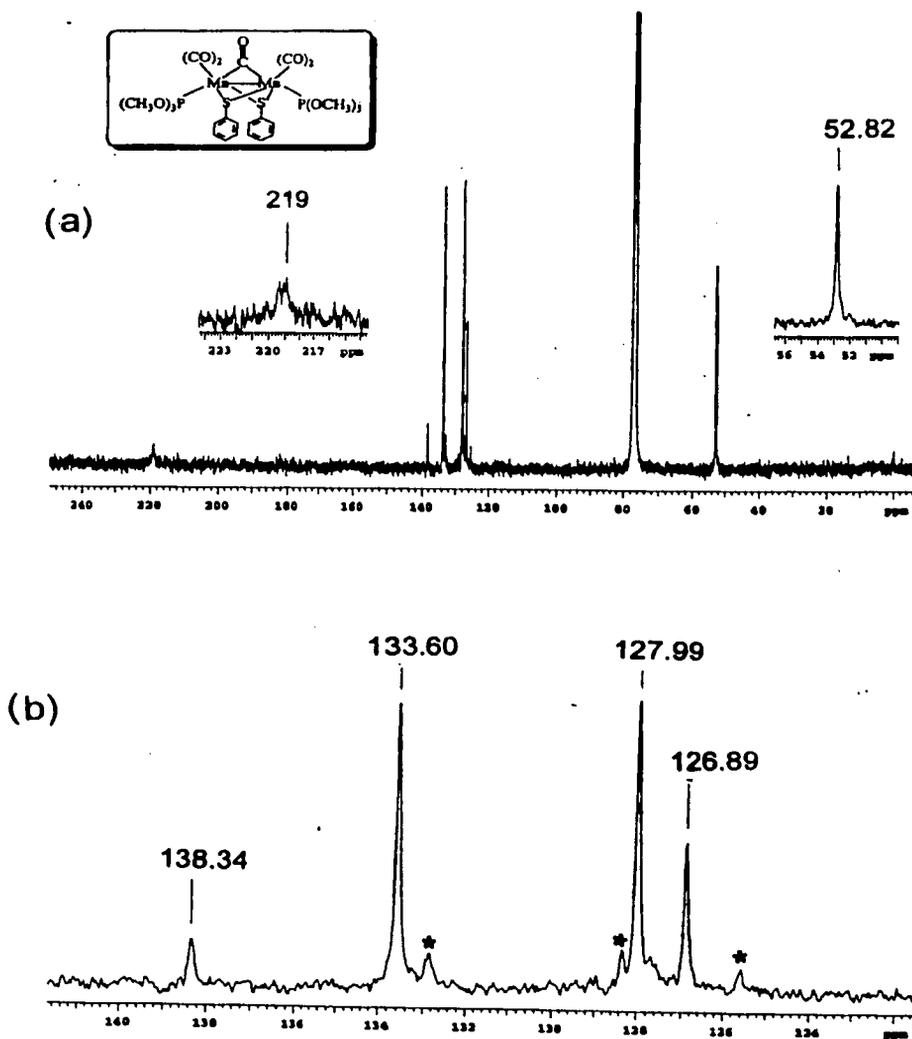
En el espectro de la Figura 4(b) se observa que el patrón es semejante al mostrado en el Esquema 13(b) por lo que las asignaciones se hacen directamente. En la Tabla 10 se resume la información anteriormente mencionada.

Tabla 10

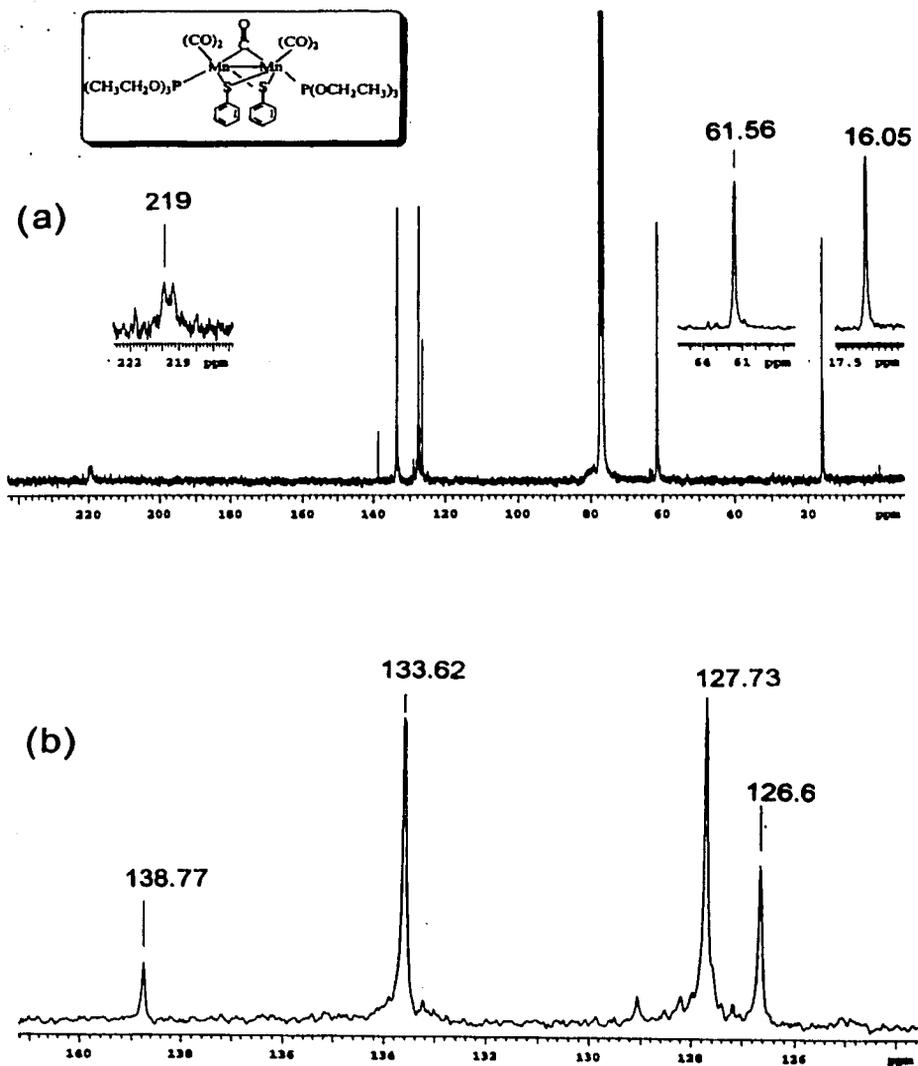
Carbonos	Desplazamientos del ligante libre (ppm)	Desplazamientos del ligante enlazado (ppm) compuesto 5
	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )SH	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )S-
C( <i>ipso</i> )	130.66	138.34
C( <i>orto</i> )	129.31	133.60
C( <i>meta</i> )	128.97	127.99
C( <i>para</i> )	125.50	126.89
	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>19</sup>	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
-CH <sub>3</sub>	43.03 <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 10.51 Hz	52.82 J <sub>PC</sub> (no se observa)

En la Figura 5(a) se presenta el espectro completo del compuesto **4**, al igual que su expansión en la zona de aromáticos. Figura 5(b)

En este caso el espectro completo presenta siete señales; una señal múltiple a bajo campo (219 ppm), cuatro en la zona de aromáticos y dos en la zona de alifáticos. La señal múltiple que aparece en 219 ppm se asignó a los carbonilos terminales como se mencionó para el compuesto **5**; al igual que en el compuesto anterior las señales de los carbonos en la zona de aromáticos corresponden a los carbonos del grupo feniltiolato [Figura 5(b)], las que corresponden al patrón mostrado en el Esquema 13. Las dos señales que aparecen a campo alto se asignaron al grupo metilo y metileno del trietilfosfito coordinado, la que aparece en 16.04 ppm se asigna al grupo metilo, que al igual que en caso del complejo **5**, no se observa la constante de acoplamiento. (Ancho de línea 56.25 Hz). Lo mismo sucede para la otra señal en 61.59 ppm asignada al grupo metileno (ancho de línea 60 Hz). En la Tabla 11 se muestran los valores de los desplazamientos del complejo **4**.



**FIGURA 4.** - Espectro de RMN-<sup>13</sup>C para el compuesto **5** en solución de CDCl<sub>3</sub>  
 (a) Espectro completo.  
 (b) Expansión de la zona de carbonos aromáticos.  
 (\*) Impurezas.



**FIGURA 5.** - Espectro de RMN-<sup>13</sup>C para el compuesto **5** en solución de CDCl<sub>3</sub>  
(c) Espectro completo.  
(d) Expansión de la zona de carbonos aromáticos.

Tabla 11

Carbonos	Desplazamientos del ligante libre (ppm)	Desplazamientos del ligante enlazado (ppm) compuesto 4
	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )SH	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )S-
C( <i>ipso</i> )	130.66	138.77
C( <i>orto</i> )	129.31	133.62
C( <i>meta</i> )	128.97	127.73
C( <i>para</i> )	125.50	126.6
	P(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>20</sup>	P(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
-CH <sub>2</sub> -	57.9 <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> =10.5 Hz	61.56 J <sub>PC</sub> (no se observa)
-CH <sub>3</sub>	17.0 <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =4.5 Hz	16.05 J <sub>PC</sub> (no se observa)

Para el compuesto **3** se observa en su espectro de RMN-<sup>13</sup>C una señal múltiple a campo bajo en 222 ppm que se asigna a los grupos carbonilo terminales. En la zona de los carbonos aromáticos se observan once señales. La región de aromáticos de los complejos **2** y **3** muestran patrones complejos ya que en estos casos en la zona de aromáticos aparecen los carbonos de los grupos feniltiolato y de los anillos aromáticos de la trifenilfosfina para el compuesto **2** y difenilmetilfosfina para el compuesto **3**. Las señales del grupo tiolato para este último compuesto se pueden asignar, nuevamente, tomando en cuenta el Esquema 13, mientras que las señales de los carbonos aromáticos de la difenilmetilfosfina se asignan con respecto a las señales del ligante libre [P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)]. En lo que respecta al grupo metilo de esta fosfina se observa que aparece como una señal doble en 18.53 ppm con <sup>1</sup>J<sub>PC</sub>=30 Hz y en el ligante libre esta señal aparece en 12.5 ppm con <sup>1</sup>J<sub>PC</sub>=13.5 Hz, como se ve el grupo metilo se desprotege aproximadamente 6 ppm al coordinarse la fosfina al metal y la constante de acoplamiento aumenta en 16.5 Hz. Los desplazamientos del ligante libre y del ligante coordinado se presentan en la Tabla 12.

Tabla 12

Carbonos	Desplazamientos del ligante libre (ppm)	Desplazamientos del ligante enlazado (ppm) compuesto 3
	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )SH	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )S-
C( <i>ipso</i> )	130.66	138.14
C( <i>orto</i> )	129.31	134.05
C( <i>meta</i> )	128.97	127.58
C( <i>para</i> )	125.50	126.62
	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sup>21</sup>	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )
C( <i>ipso</i> )	140.08 <sup>1</sup> J <sub>PC</sub> =12.0 Hz	136.56 <sup>1</sup> J <sub>PC</sub> =40.5 Hz
C( <i>orto</i> )	132.01 <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> =18.75 Hz	131.94 <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> =9 Hz
C( <i>meta</i> )	128.25 <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =1.5 Hz	127.99 <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =9.75 Hz
C( <i>para</i> )	128.31	129.47
-CH <sub>3</sub>	12.5 <sup>1</sup> J <sub>PC</sub> =13.5 Hz	18.53 <sup>1</sup> J <sub>PC</sub> =30 Hz

En el espectro de RMN-<sup>13</sup>C del compuesto **2** aparece una señal múltiple en 222 ppm que se asigna a los grupos carbonilo terminales. El resto de las señales se encuentran en la zona de carbonos aromáticos: las de la trifenílfosfina y las del grupo tiolato. La asignación del grupo tiolato se hizo de manera semejante al compuesto [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)SH] con ayuda del patrón del Esquema 13, y las señales restantes se asignaron a los carbonos de la trifenílfosfina como se muestra en la Tabla 13.

Tabla 13

Carbonos	Desplazamientos del ligante libre (ppm)	Desplazamientos del ligante enlazado (ppm) compuesto 2
	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )SH	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )S-
C( <i>ipso</i> )	130.66	138.00
C( <i>orto</i> )	129.31	134.42
C( <i>meta</i> )	128.97	127.11
C( <i>para</i> )	125.50	126.4
	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> <sup>14</sup>	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
C( <i>ipso</i> )	137.19 <sup>1</sup> J <sub>PC</sub> =12.25 Hz	La señal no se observa
C( <i>orto</i> )	133.66 <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> =19.50 Hz	133.41 <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> =10.65 Hz
C( <i>meta</i> )	128.52 <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =12.00 Hz	128.57 <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =12.00 Hz
C( <i>para</i> )	128.35	129.01

Los desplazamientos de los carbonos aromáticos de los compuestos sintetizados indican la coordinación de los grupos tiolato a los centros metálicos. Los carbonos C(*ipso*) de los grupos tiolato son los que sufren mayor desprotección al formarse los complejos organometálicos; en todos los casos se desplazan aproximadamente 8 ppm a bajo campo. El carbono C(*orto*) se mueve alrededor de 5 ppm también a bajo campo; por su parte los carbonos C(*para*) se desplazan en promedio 1 ppm a bajo campo. Esto pudiera sugerir que el responsable del corrimiento a campo bajo fuera un efecto inductivo, sin embargo, los carbonos C(*meta*) se corren en promedio 1.2 ppm a campo alto, por lo que se tiene que concluir que no es sólo un efecto inductivo el que se está manifestando. Con respecto a los carbonos aromáticos de las fosfinas en los compuestos 2 y 3 las señales de carbono no presenta cambio apreciable en sus desplazamientos, a excepción del carbono *ipso* (del fenil tiolato) en el caso del complejo 3 el cual una vez formado el compuesto dinuclear se protege (se mueve 3.52 ppm a alto campo) en el caso de este carbono de la trifenil fosfina en el complejo 2 esta señal no se observa. Esto sugiere que los radicales aromáticos unidos al átomo de fósforo no están sufriendo un fenómeno de tipo inductivo.

Por otro lado los grupos carbonilo puente de las moléculas no se detectaron, aunque la ventana espectral se abrió hasta 300 ppm ya que de acuerdo a la literatura el rango en que éstos aparecen es entre 230 y 280 ppm<sup>22</sup>.

### 5.5. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de <sup>31</sup>P

Los compuestos **2**, **3**, **4** y **5** presentan una sola señal en el espectro RMN <sup>31</sup>P, lo que indica que los dos átomos de fósforo son equivalentes, como fue propuesto en la discusión de espectroscopía de infrarrojo [página 19, Esquema 8(b)].

En la Tabla 14 se muestran los desplazamientos de RMN <sup>31</sup>P de los compuestos sintetizados en este trabajo, el desplazamiento de los ligantes fosforados libres y los valores de  $\Delta\delta$ 's de los desplazamientos de fósforo los cuales se calcularon de acuerdo con la siguiente fórmula.

$$\Delta\delta = (\text{DLC} - \text{DLL}) \text{ ppm}$$

DLC= Desplazamiento del ligante coordinado

DLL= Desplazamiento del ligante libre

**Tabla 14**

Compuesto	RMN <sup>31</sup> P CDCl <sub>3</sub> (ppm)	Ligante fosforado libre	RMN <sup>31</sup> P CDCl <sub>3</sub> (ppm)	$\Delta\delta$ (ppm)
<b>2</b> [Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>5</sub> (S(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )) <sub>2</sub> (P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	66	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-6	72
<b>3</b> [Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>5</sub> (S(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )) <sub>2</sub> (P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )) <sub>2</sub> ]	49	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )	-26	75
<b>4</b> [Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>5</sub> (S(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )) <sub>2</sub> (P(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	175	P(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	137 <sup>23</sup>	38
<b>5</b> [Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>5</sub> (S(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )) <sub>2</sub> (P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	181	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	141 <sup>21</sup>	40

Los desplazamientos de los ligantes coordinados aparecen a campo bajo respecto a los ligantes libres, esto se debe a la coordinación del ligante fosforado al centro metálico. Los complejos que se sintetizaron con fosfinas **2** y **3** son los que presentan mayor  $\Delta\delta$ 's (presentan mayor desprotección) lo que se puede explicar por una gran donación electrónica hacia el metal por parte del átomo de fósforo y la baja capacidad aceptora  $\pi$  de estos como se mencionó en la discusión de infrarrojo (página 20 Esquema 10). Los compuestos con fosfitos **4** y **5** presentan menores  $\Delta\delta$ 's, lo cual implica menor desprotección de éstos átomos de fósforo. Esto se puede explicar en función de que los fosfitos son mejores aceptores  $\pi$ , que las fosfinas<sup>15a,b</sup>.

En la Figura 6 se muestra el seguimiento de reacción por RMN <sup>31</sup>P para el compuesto **2** [Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>5</sub>(S(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>))<sub>2</sub>(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. En este seguimiento, la reacción se llevó a cabo en el tubo de resonancia y se usó ciclohexano-d<sub>12</sub> como disolvente, manteniendo la relación molar 1:1:1 (tricarbonilpentadienilmanganeso: fosfina: fenil mercaptano). El espectro de la Figura 6(a) corresponde a la señal de la trifenilfosfina, al adicionar el complejo **1** [C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>Mn(CO)<sub>3</sub>] y el fenil mercaptano [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)SH] la señal de la trifenilfosfina [P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] aparece como una señal ancha en -4 ppm (tiempo cero) [Figura 6(b)], ambos espectros se determinaron a temperatura ambiente (25°C). Enseguida se aumentó la temperatura a 30 °C y se mantuvo así por 15 minutos: el espectro mostró tres señales [Figura 6(c)], la de mayor proporción aparece en -4 ppm corresponde a la señal de trifenilfosfina libre, en menor proporción aparece una señal en 67 ppm que corresponde al fósforo del complejo **2** y la tercera señal aparece en 55 ppm. En la Figura 6(d) se muestra el espectro a 40°C en el que se ve la disminución de la señal de la trifenilfosfina libre y el incremento de la señal de fósforo del compuesto **2** así también el incremento de la señal en 55 ppm y la aparición de dos señales más, una en 44 ppm en proporción semejante a la señal del compuesto **2** y otra pequeña en 48 ppm. Estas dos últimas señales y la de 55 ppm se pueden atribuir a compuestos fosforados y, por lo tanto, sin grupos carbonilos ya que durante el seguimiento de reacción por espectroscopía de infrarrojo estos no se detectaron. Debido a que hubo formación de precipitado en el tubo de resonancia el experimento no se pudo continuar.

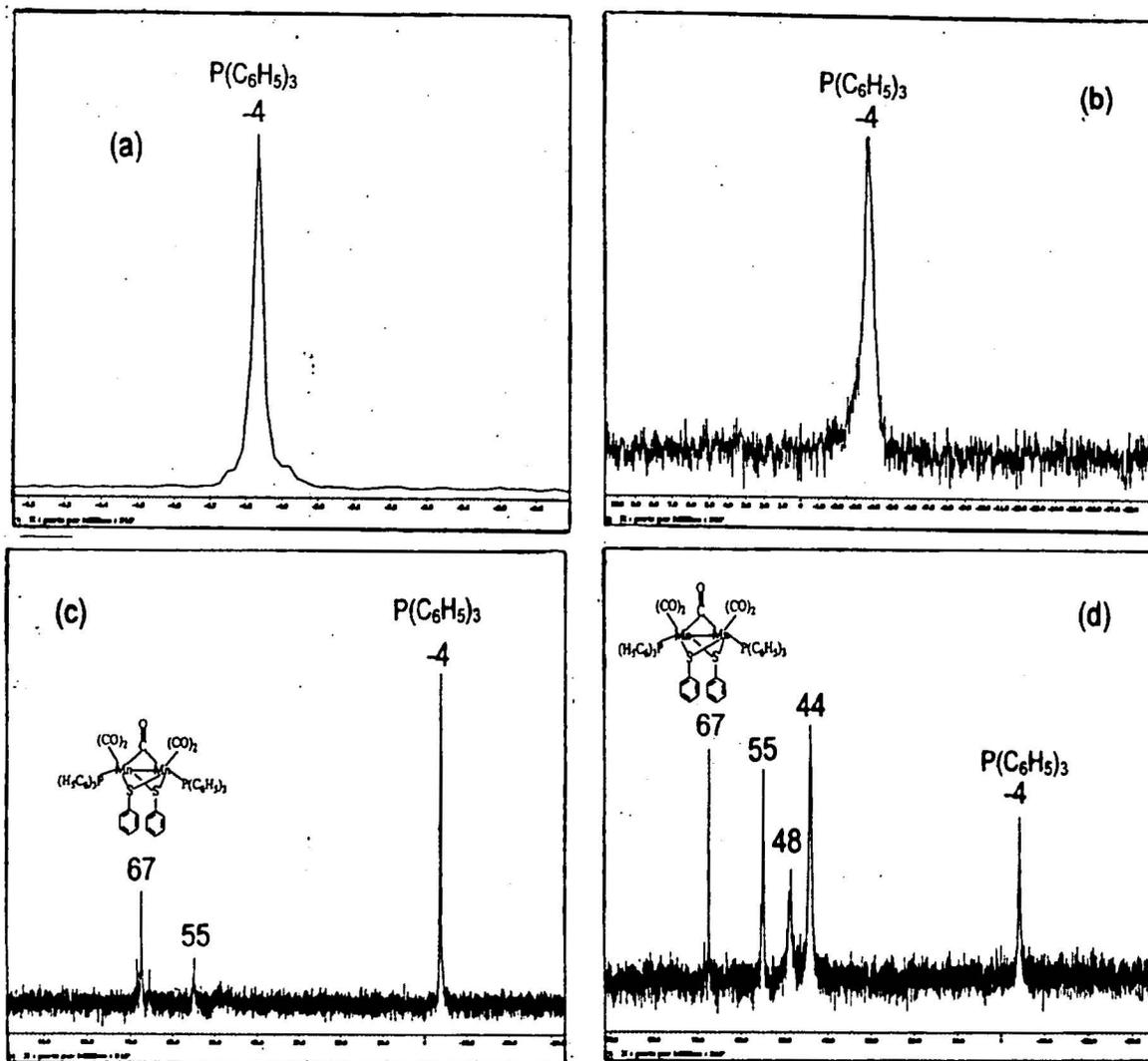


FIGURA 6.- Seguimiento de Reacción por RMN- $^{31}P$  para el compuesto 2 en ciclohexano- $d_{12}$ .

(a)  $P(C_6H_5)_3$  (b) Tiempo cero  
temperatura: 25°C

(c) Tiempo 15 min.  
Temperatura: 30°C

(d) Tiempo 30 min.  
Temperatura: 40°C

## 5.5. Difracción de Rayos-X

### Procedimiento para la obtención de cristales

Los cristales adecuados para la determinación de la estructura por difracción de rayos-X de monocristal del compuesto **2**, se obtuvieron de cloroformo con un tiempo de cristalización de cinco días a 5°C aproximadamente. Para el compuesto **4** los cristales se obtuvieron del sistema diclorometano/etanol con una relación 4:1, en un tiempo de seis semanas a baja temperatura (5°C aproximadamente).

Para los compuestos **3** y **5** no se obtuvieron cristales aunque se usaron los siguientes sistemas de cristalización: hexano, etanol, tolueno, acetato de etilo, cloroformo y tetrahidrofurano seco, y estos mismos en los sistemas de par de disolventes con diclorometano en relación 4:1 (cuatro partes de diclorometano). Después de una semana, aunque los sistemas se mantuvieron a baja temperatura se observó descomposición (formación un precipitado café oscuro, probablemente óxido de manganeso,  $\text{MnO}_2^{10}$ ).

### Análisis de la Estructura de Rayos-X

En la Figura 7 se muestra la estructura de rayos-X del compuesto **2**; como se observa, es una molécula simétrica que contiene dos átomos de manganeso, dos grupos tiolato puente, un carbonilo puente, dos grupos fosforados y cuatro carbonilos terminales. Los ligantes fosforados se encuentran en posición *transoide* al grupo carbonilo puente. La geometría alrededor de los átomos de manganeso es la de un octaedro distorsionado, en el que el eje axial está formado por los átomos C3-Mn1-S2 con un ángulo de 173.6(2)°, este valor es el mismo para los dos átomos de manganeso ya que la mitad de la molécula se genera por simetría. La distorsión del octaedro se puede apreciar en el valor de los ángulos que se forman alrededor del átomo de manganeso como se muestra en la Tabla 15. Se espera que en un octaedro regular todos estos ángulos sean de 90°.

La distancia de enlace metal-metal para el compuesto **2** es de 2.669(2) Å, esta distancia es menor a la observada en el complejo  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}^{24}$  [2.923(3)Å] en donde no existen puentes de ningún tipo. La presencia de puentes hace que se acorte la distancia entre los centros metálicos en el caso de los compuestos reportados en este trabajo, ya que estos puentes de los grupos tiolato son sistemas de tres centros cuatro electrones (enlaces formales de dos centros dos electrones), pues en el caso de los sistemas de tres centros dos electrones el comportamiento es contrario como se ve en el compuesto  $[\text{Mn}(\mu\text{-H})(\text{CO})_4]_3$  en el que la distancia de enlace metal-metal es de 3.11(2)Å<sup>25</sup>. Las distancias Mn-C de los carbonilos terminales son iguales entre sí dentro del error experimental, promedio 1.785(8) Å, y son menores que la distancia Mn-C del grupo carbonilo puente, 2.014(7) Å, ver Tabla 16, lo que indica la mayor interacción entre los carbonilos terminales y el metal con respecto al carbonilo puente, pues en este último debe compartir su densidad electrónica entre dos metales, esto también se

refleja en las distancias C-O de los grupos carbonilo terminales, ya que son menores, promedio 1.156(8) Å, que la observada en el carbonilo puente, 1.18(1) Å este efecto se observa en la espectroscopía de infrarrojo, donde la banda de los carbonilos puente aparece a menores frecuencias que la de los carbonilos terminales ver página18, Tabla 5. Es interesante comparar el promedio de las distancias de los carbonilos terminales C-O con la distancia C-O en el monóxido de carbono (1.156(8) Å y 1.13 Å<sup>26</sup>, respectivamente) ya que se puede observar una tendencia al triple enlace en el enlace C-O de los carbonilos terminales (el alargamiento se puede atribuir a la retrodonación) mientras que en el carbonilo puente la distancia C-O, 1.18(1) Å, tiende al doble enlace, (distancia C=O, 1.21 Å<sup>27</sup>).

Los átomos de azufre forman tres enlaces: uno de coordinación a un átomo de manganeso, y dos enlaces covalentes, uno con el sustituyente orgánico y el otro con el centro metálico. Se propone que el átomo de azufre presenta una hibridación sp<sup>3</sup>, con un par electrónico libre. Lo anterior conduce a la posibilidad de la existencia de confórmeros, en la estructura del complejo **2** se observa el estereoisómero con los grupos fenilo de los puentes tiolato en disposición *syn* ver Figura 8 y en la Figura 9 se presenta la celda cristalina.



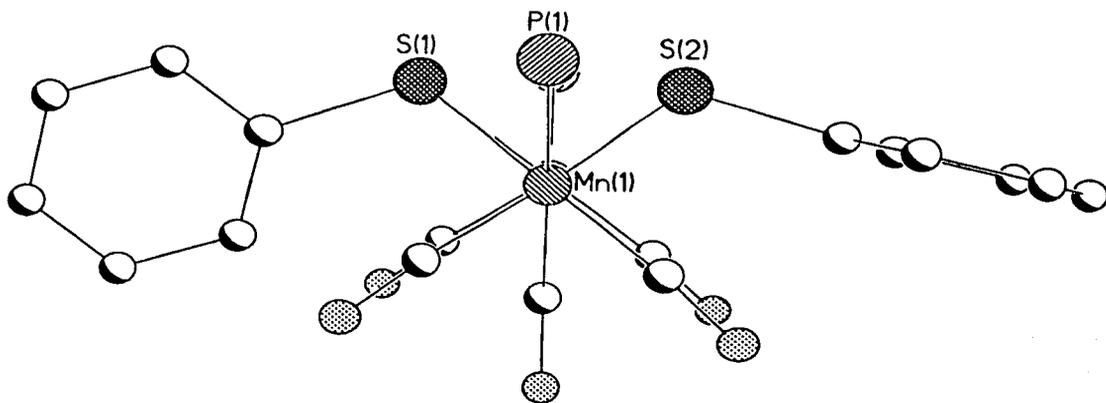
**Tabla 15**  
**Ángulos de enlace seleccionados para el compuesto 2**

Átomos	Ángulos de enlace (°)
Mn1a-C1-Mn1	83.0(4)
Mn1a-S1-Mn1	69.32(8)
Mn1a-S2-Mn1	69.87(2)
C3-Mn1-P1	86.7(2)
C3-Mn1-S1	96.7(2)
C3-Mn1-C1	86.1(3)
C3-Mn1-C2	89.2(3)
S2-Mn1-C2	96.2(2)
S2-Mn1-P1	96.47(7)
S2-Mn1-S1	77.44(7)
S2-Mn1-C1	91.3(2)
P1-Mn1-C2	93.2(2)
P1-Mn1-S1	95.26(7)
S1-Mn1-C1	91.0(2)
C1-Mn1-C2	81.3(3)

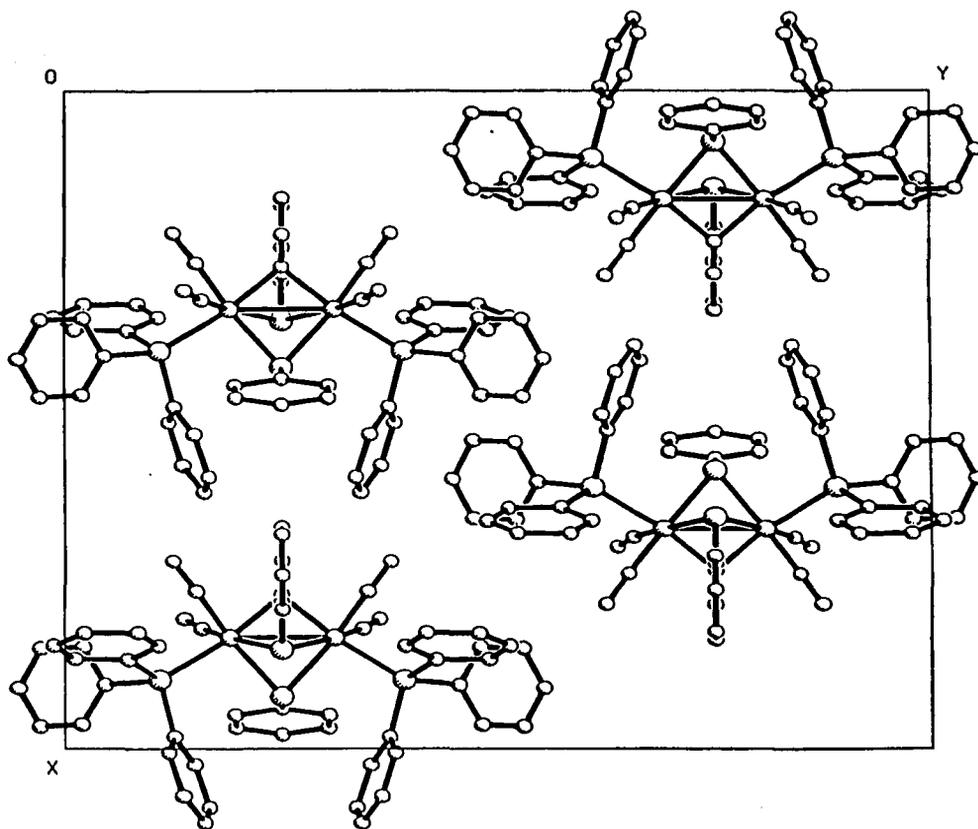
**Tabla 16**  
**Distancias de enlace seleccionadas para el compuesto 2**

Átomos	Distancias de enlace (Å)	Átomos	Distancias de enlace (Å)
Mn1-Mn1a	2.669(2)	Mn1a-S2	2.330(2)
Mn1-C1	2.014(7)	Mn1-S2	2.330(2)
Mn1-C2	1.779(8)	Mn1-P1	2.358(2)
Mn1-C3	1.790(7)	O1-C1	1.18(1)
Mn1-S1	2.346(2)	O2-C2	1.152(8)
Mn1a-S1	2.346(2)	O3-C3	1.160(7)

**FIGURA 8.** - Compuesto 2 [ $\text{Mn}_2(\text{CO})_5(\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5))_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ ], para mayor claridad se eliminaron los sustituyentes en los átomos de fósforo



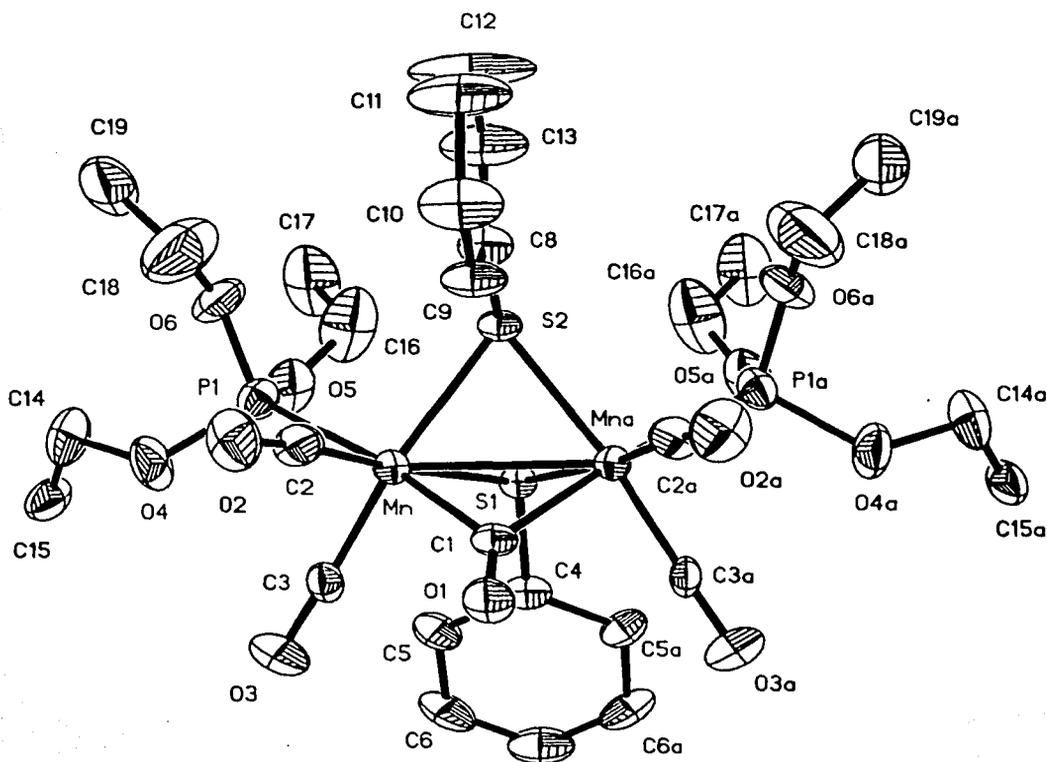
**FIGURA 9. - Celda Unitaria para el compuesto 2.**



ESTA TESIS NO SE  
DE LA BIBLIOTECA

En la Figura 10 se muestra la estructura del complejo **4**, cuyo grupo fosforado es el trietilfosfito  $[P(OCH_2CH_3)_3]$ ; se observa que es semejante a la del complejo **2**, sin embargo, el desarreglo electrónico causado por el radical  $-OCH_2CH_3$  no permitió una buena refinación. No obstante, se pudo establecer la conectividad entre los átomos de la molécula. Debido a esto no se hará la discusión de los datos de distancias y ángulos de enlace.

**FIGURA 10.** - Estructura de Rayos-X para el compuesto **4** con numeración atómica



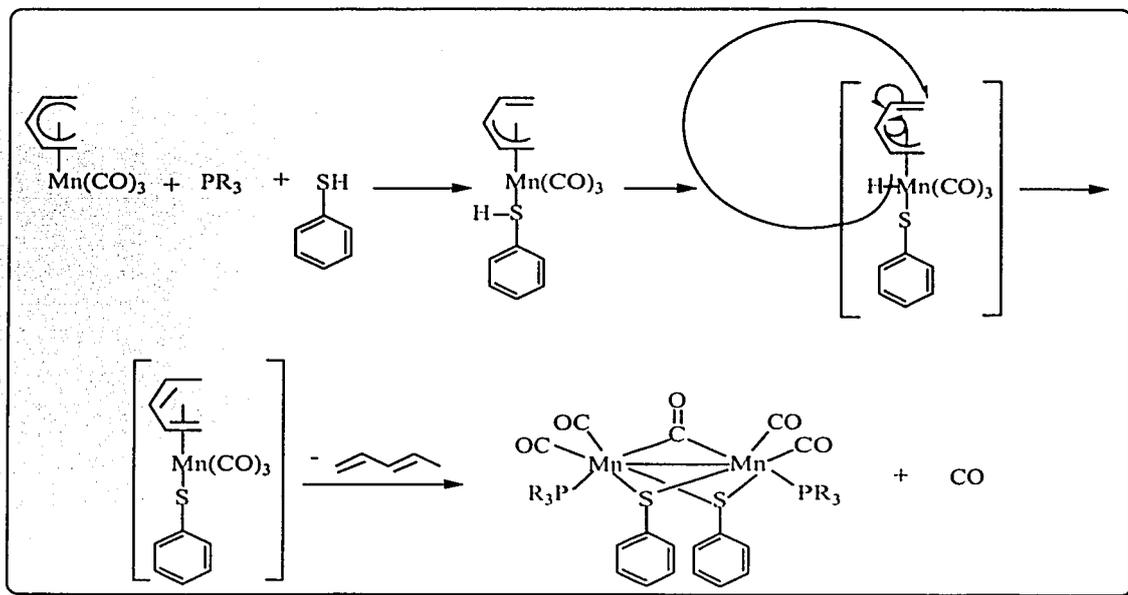
### 5.7. Mecanismo Propuesto

El mecanismo que se propone para la formación de las especies diméricas sintetizadas en este trabajo se basa en el propuesto para la formación de las especies tetraméricas  $[(\text{MnSR}(\text{CO})_3)_4]^{5a, b}$ , como se mencionó en los antecedentes (página 5, Esquema 5). Este mecanismo consta básicamente de tres pasos:

- (1) Adición oxidante al tricarbonilpentadienilmanganeso, previa coordinación del mercaptano al átomo de manganeso.
- (2) Migración del átomo de hidrógeno que está unido al manganeso al ligante pentadienilo.
- (3) Ataque nucleofílico por una base de Lewis  $[\text{RSMn}(\text{CO})_3]$  con eliminación de 1,3-pentadieno.

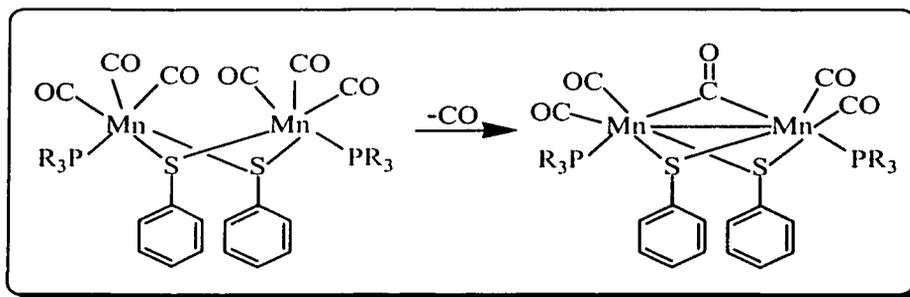
En el caso de los compuestos diméricos sintetizados para este trabajo, el cambio efectuado consiste en la introducción de la base fosforada, es decir, la presencia de ésta impide la formación del tetrámero mencionado en los antecedentes. Este proceso se ilustra en el Esquema 14.

Esquema 14



No se observaron intermediarios de reacción por las espectroscopía utilizadas. La presencia de intermediarios de reacción ha sido postulada para especies diméricas del tipo tratado en este trabajo; sin embargo, se ha reportado que las especies diméricas con  $\mu$ -CO provienen de compuestos con puentes tiolato, como se muestra a continuación (Esquema 15).

Esquema 15



Las condiciones de reacción para la formación del dimero con enlace metal-metal varían, desde eliminación de CO a temperatura ambiente (con la consecuente formación de  $\mu$ -CO y el enlace Mn-Mn) por dos horas o en tres días, hasta reflujo de acetona, acetonitrilo o THF por dos horas, pasando por calentamiento a 40°C en benceno por cuatro horas. En este trabajo, como se mencionó con anterioridad, no se detectaron intermediarios de reacción.

Es importante mencionar que el compuesto **2** ya ha sido reportado en la literatura y también se han encontrado compuestos similares a los de este trabajo como se muestra en la siguiente tabla.

Como se puede observar en esta tabla los compuestos que se sintetizaron en esta tesis G<sup>v</sup> se realizaron con un método más directo y con mejores rendimientos.

Método Sintético <sup>a</sup>	PR <sub>3</sub> /SR'	Relación Molar	Condiciones de Reacción	Rendimiento (%)
A <sup>i</sup>	PPh <sub>3</sub> /SMe	1:1.1	Reflujo de 1,2-dimetoxietano, 1 h de reacción.	75.0
B <sup>i</sup>	PPh <sub>3</sub> /SMe	1:1.1	Reflujo de 1,2-dimetoxietano, 3 h de reacción.	42.0
C <sup>ii</sup>	PPh <sub>3</sub> /SMe	1:1.5	Reflujo de THF, 3 h de reacción.	51.0
	PPh <sub>3</sub> /SPh	1:1.5	Reflujo de THF, 3 h de reacción.	46.0
D <sup>ii</sup>	PMe <sub>3</sub> /SMe	1:2.9	Reflujo de THF, 2 h de reacción.	82.0
	PMe <sub>3</sub> /SPh	1:2.9	Reflujo de THF, 2 h de reacción.	85.0
	PMe <sub>3</sub> /SBu <sup>o</sup>	1:2.9	Reflujo de THF, 4 h de reacción.	68.0
E <sup>iii</sup>	PMe <sub>3</sub> /SMe	1:4.2	Benceno 40°C, 4 h de reacción.	22.0
F <sup>iv</sup>	PMe <sub>3</sub> /SPh	(a) 1:1.1:2	(a) Diclorometano 25°C, 50 min.	(a) 28.0
			(b) acetona, MeCN o THF. Reflujo por 2 h.	(b) 85.0
	PMe <sub>3</sub> /SBu <sup>o</sup>	(a) 1:1.1:2	(a) Diclorometano 25°C, 50 min.	(a) 59.0
			(b) acetona, MeCN o THF. Reflujo por 2 h.	(b) no reportado
	PMe <sub>3</sub> /SMe	(a) 1:1.1:2	(a) Diclorometano 25°C, 50 min.	(a) 36.0
			(b) acetona, MeCN o THF. Reflujo por 2 h.	(b) 82.0
G <sup>v</sup>	PPh <sub>3</sub> /SPh	1:1:2	Reflujo de ciclohexano. 40 min. de reacción.	73.9
	PMePh <sub>2</sub> /SPh	1:1:2	Reflujo de ciclohexano. 40 min. de reacción.	82.6

<sup>a</sup>Métodos: A: MnBr(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>/Me<sub>3</sub>SnSR'. B: MnCl(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>/Me<sub>3</sub>SnSR'. C: MnBr(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>/nBu<sub>3</sub>SnSR'. D: Mn<sub>2</sub>(μ-SR')<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>/PR<sub>3</sub>.

E: Mn<sub>2</sub>(μ-SR')<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>/PR<sub>3</sub>. F(a): Et<sub>4</sub>N[Mn<sub>2</sub>(μ-SR')<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>]/[Me<sub>3</sub>O]BF<sub>4</sub>/PR<sub>3</sub>. F(b) cis-[Mn<sub>2</sub>(μ-SR')<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>](PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. G: C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>Mn(CO)<sub>3</sub>/PR<sub>3</sub>/PhSH.

<sup>i</sup> Abel, E. W.; Atkins, A. M.; Crosse, B. C., y Hutson, G.V., *J. Chem. Soc. (A)*, 1968, 687.

<sup>ii</sup> Lyons, L. J.; Tegen, H. M.; Haller, K. J.; Evans, D. H. y Treichel, P. M., *Organometallics* 1988, 7, 357.

<sup>iii</sup> Küllmer, V. y Vahrenkamp, H., *Chem. Ber.* 1977, 110, 3799.

<sup>iv</sup> Treichel, P. M. y Tegen, M. H., *J. Organomet. Chem.* 1985, 292, 385.

<sup>v</sup> Este trabajo.

## 6. CONCLUSIONES

- ✓ De acuerdo con el objetivo de este trabajo se encontró que la activación se lleva a cabo en el compuesto organometálico tricarbonilpentadienilmanganeso con la incorporación de las bases de Lewis presentes en la reacción para formar las especies diméricas reportadas en este trabajo.
  
- ✓ Es importante hacer notar que la presencia de las bases de Lewis, en el caso de este trabajo, bases de Lewis fosforadas, permite el control de la nuclearidad de los complejos resultantes; considerando que en la reacción que se hace en ausencia de bases de Lewis, es decir, únicamente el tricarbonilpentadienilmanganeso y el fenil mercaptano se generan especies tetráméricas.
  
- ✓ Se encontró un nuevo método de síntesis para los compuestos aquí reportados en un solo paso de reacción, partiendo de una especie mononuclear, se incorporan dos diferentes bases de Lewis. Además de que en la literatura no se han encontrado complejos análogos a los complejos 4 y 5.

## 7. -DATOS CRISTALGRÁFICOS

Datos Cristalográficos de la estructura del compuesto 2  
 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4(\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5))_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]$

Table 1. Crystal data and structure refinement for  $[\text{Ph}_3\text{PMn}(\text{CO})_2]_2[(\text{PhS})_2\text{CO}]$

Identification code	mnco3rat (Refined by: R. A. Toscano)
Empirical formula	$\text{C}_{53}\text{H}_{40}\text{Mn}_2\text{O}_5\text{P}_2\text{S}_2$
Formula weight	992.79
Temperature	293(2) K
Wavelength	1.54178 Å Cu
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pnma
Unit cell dimensions	$a = 20.359(8)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 22.365(4)$ Å $\beta = 90^\circ$ $c = 10.283(1)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	$4682(2)$ Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.408 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	6.254 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2040
Crystal size	0.24 x 0.10 x 0.05 mm dark-brown plate
$\theta$ range for data collection	1.50 to 55.00°
Index ranges	$0 \leq h \leq 21$ , $0 \leq k \leq 23$ , $0 \leq l \leq 10$
Reflections collected	3024
Independent reflections	3024 ( $R_{\text{int}} = 0.0000$ )
Absorption correction	Empirical
Max. and min. transmission	0.7450 and 0.3152
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	3024 / 0 / 308
Goodness-of-fit on $F^2$	1.018
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0563$ , $wR_2 = 0.1218$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0979$ , $wR_2 = 0.1426$
Extinction coefficient	0.00011(4)

Datos Cristalográficos de la estructura del compuesto 4  
 $[\text{Mn}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4(\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3)_2]$

Table 1. Crystal data and structure refinement for z0056s.

Identification code	z0056s
Empirical formula	$\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{Mn}_2\text{O}_{11}\text{P}_2\text{S}_2$
Formula weight	800.55
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Prima
Unit cell dimensions	$a = 18.079(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 21.510(3) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 9.912(1) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$3854.6(8) \text{ \AA}^3$
Z	4
Density (calculated)	$1.379 \text{ Mg/m}^3$
Absorption coefficient	$0.897 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1656
Crystal size	0.40 x 0.36 x 0.14 mm red arrow-head
$\theta$ range for data collection	1.50 to $25.00^\circ$
Index ranges	$0 \leq h \leq 21, 0 \leq k \leq 25, 0 \leq l \leq 11$
Reflections collected	3257
Independent reflections	3257 ( $R_{\text{int}} = 0.0000$ )
Absorption correction	Psi-scans
Max. and min. transmission	0.942 and 0.770
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	3257 / 0 / 271
Goodness-of-fit on $F^2$	1.009
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0896, wR2 = 0.1914$
R indices (all data)	$R1 = 0.2040, wR2 = 0.2503$
Extinction coefficient	0.0096(11)

## 8. REFERENCIAS Y NOTAS

- <sup>1</sup> Okuda, J. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, 418.
2. Seyferth, D.; Goldman, W. E. y Pornet, J. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 208, 189.
3. Powell, P. *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, 26, 125.
4. (a) Paz-Sandoval, M. A.; Sánchez-Coyotzi, R. y Zúñiga-Villarreal, N. *Organometallics* **1995**, 14, 1044.  
(b) Zúñiga-Villarreal, N.; Paz-Sandoval, M. A.; Joseph-Nathan, P. y Esquivel, R. *Organometallics*, **1991**, 10, 2616.
5. Ma. Paz-Sandoval, Patricia Juárez Saavedra, Noé Zúñiga-Villarreal, Ma. Jesús Rosales Hoz y Pedro Joseph-Nathan. *Organometallics*, **1992**, 11, 2469.
6. (a) Reyes-Lezama, M.; Toscano, R. A. y Zúñiga-Villarreal, N. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 517, 19.  
(b) Marisol Reyes Lezama. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM. México, 2000.
7. Paz-Sandoval, M. A.; Powell, P.; Drew, M. G. B. y Perutz, R. N. *Organometallics* **1984**, 3, 1026.
8. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*; Oxford Inglaterra, 1998.
9. Paz-Sandoval, M. A. Tesis de Doctorado. Universidad de Londres Inglaterra, 1983.
10. Kirk-Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology*; 1981, pp 847, 864-865.
11. Lyons, L. J.; Tegen, M. H.; Haller, K.J.; Evans, D. H. y Treichel, P. M. *Organometallics*, **1988**, 7, 357.
12. Litzow, M. R.; Spalding, T. R. *Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds*; Elsevier London, 1973; Chapter 2, pp 475-500.
13. Elschenbroich, C; Salzer, A. *Organometallics: a Concise Introduction*; 2ª Ed., Milwaukee Wisconsin, 1992, pp 229.

14. En este esquema se consignan la mayor y la menor frecuencia  $\nu(\text{CO})$  de los compuestos reportados en este trabajo. No se incluyen las frecuencias de los carbonilos puente.
15. a) Huheey, J. E; *Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad*; 2 Ed., México, 1981, pp 434-443.  
b) Spenssard, G. O.; Miessler, G. L.; *Organometallic Chemistry*; 1 Ed., New Jersey, USA. 1997, pp 131-135.
16. Pouchert, C. J.; Behnke, J. A. *The Aldrich Library of NMR Spectra*; 1 Ed., Milwaukee Wisconsin, 1993, Vol. 1, p 1653.
17. Pouchert, C. J.; Behnke, J. A. *The Aldrich Library of NMR Spectra*; 1 Ed., Milwaukee Wisconsin, 1993, Vol. 1, p 415.
18. *Standard Spectra, Sadtler Research Laboratories NMR-<sup>13</sup>C Collection*; Researcher, Editors and Publishers: 1981-1988, 72C.
19. Pouchert, C. J.; Behnke, J. A. *The Aldrich Library of NMR Spectra*; 1 Ed., Milwaukee Wisconsin, 1993, Vol. 1, p 1465.
20. *Standard Spectra, Sadtler Research Laboratories NMR-<sup>13</sup>C Collection*; Researcher, Editors and Publishers: 1981-1988, 4611C.
21. *Standard Spectra, Sadtler Research Laboratories NMR-<sup>13</sup>C Collection*; Researcher, Editors and Publishers: 1981-1988, 8902C.
22. Elschenbroich, C.; Salzer, A. *Organometallics: a Concise Introduction*; 2<sup>a</sup> Ed., Milwaukee Wisconsin, 1992, pp 298.
23. Gorenstein, D. G. *Phosphorus-31 NMR Principles and Applications*; Orlando Florida, USA, 1984, pp 551-591.
24. Almenningen, A.; Jacobsen, G. G.; Seip, H. M. *Acta. Chem. Scand.* **1969**, 23, 685.
25. Kirtley, S. W.; Olsen, J. P.; Bau, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 4532.
26. Elschenbroich, C.; Salzer, A. *Organometallics: a Concise Introduction*; 2<sup>a</sup> Ed., Milwaukee Wisconsin, pp 226, 1992.
27. Smith, M. B.; Jerry, M. *Advanced Organic Chemistry: Reactions Mechanisms and Structure*; 5<sup>a</sup> Ed., New York, 2001, Chapter 1, pp 20.