



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DEL
TRICARBONILTRIMETILFOSFINO- η^3 -
PENTADIENILMANGANESO FRENTE A FENIL
MERCAPTANOS FLUORADOS

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO

PRESENTA:

JESÚS ISAAC CASTILLO SÁNCHEZ



MÉXICO, D.F.

2009



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. Verónica García Montalvo
Vocal Q. Katia Solorzano Maldonado
Secretario Dr. Noé Zúñiga Villarreal
1er Suplente Dra. Marisol Reyes Lezama
2º Suplente Dr. Luis Fernando Rascón Cruz

La presente Tesis se realizó en el laboratorio 3 del edificio C del
Instituto de Química, UNAM.

Asesor: Dr. Noé Zúñiga Villarreal

Supervisor Técnico: Dra. Marisol Reyes Lezama

Sustentante: Jesús Isaac Castillo Sánchez

Doy gracias a Dios, al Absoluto y al Infinito por haber creado todo lo visible e invisible de este universo y que nos permite a los seres humanos seguir explorándolo.

Gracias a mis papás que me dieron la oportunidad de estar en este planeta tierra y que además me siguen acompañando en este camino llamado vida. Seguiré honrándolos por siempre. Los quiero mucho. Muchas gracias papá y muchas gracias mamá.

Gracias a mi hermano toño por enseñarme una manera diferente de ver, mirar, sentir y hacer las cosas en esta vida. Te quiero mucho.

Expreso mi más sincero reconocimiento y gratitud a todos mis familiares y parientes cercanos y lejanos (abuelos, tíos, tías, primos, primas, sobrinos, medios hermanos) por ayudarme en todo lo que me han ayudado; y también por ser buenos compañeros de viaje en esta vida.

A Karlita, gracias por todo a ti y a tu familia.

A mi amigo toñín y a su familia; eres mi hermano, gracias por todo.

A Noé, no solo por aceptar ser mi asesor de tesis, sino por expresar sin más y con la más pura devoción, sinceridad y empatía lo que todo ser humano debemos llegar a ser en nuestro proceso evolutivo, amorosos, compasivos, comprensibles, empáticos, que no juzgamos, que no etiquetamos, que simplemente Es, y que con sus acciones y su calor humano se ha convertido en un gran maestro para todos aquellos que tenemos la dicha de estar ante él. Gracias por abrirme las puertas de tu SER.

A Marisoliwis, por ser tan noble, leal y por darme su tiempo, y por enseñarme que en la vida tenemos que ser muy intensos y no quedarnos con nada, tenemos que darlo todo. Muchísimas Gracias por todo lo que has hecho por mi.

A todos mis compañeros del laboratorio por soportar mis bromas y mis chistines, gracias por todo, a Lucila, Richard, Pausiwiniwis, Nidis, Efraín, Jorge, Diego, Angye, Robert, Jesús, Alfredo, Ramón, les agradezco el haber compartido conmigo experiencias muy gratas para mí. Gracias.

Mi vida estaría incompleta si no hubiese existido mi maestra Ena por enseñarme que las cosas en la vida se tienen que hacer bien, y con mucha pasión e intensidad, no solo en lo deportivo, sino en todas las empresas que iniciemos en nuestra vida. Gracias maestra.

A mi coach Manuel Rentería le agradezco su enorme preparación, dedicación, empeño, vocación por enseñar a los jóvenes, su intensidad, su honestidad, su tiempo, su entrega, sus ideales, su paternalismo, su ayuda y su ejemplo de que en la vida todo es posible. Gracias por todo coach.

A todos mis amigos del futbol americano de CU y de Acatlán, a todos mis coaches, a todos mis preparadores físicos, al profe Wally, etc., etc., etc. por haberme enseñado que la vida tiene muchísimos más secretos que los que nos podemos imaginar, y que si los vamos descubriendo en equipo todo sabe mucho mejor. Gracias a todos ustedes, los quiero con toda mi alma.

Ofrezco gracias a la vida por haberme puesto en mi camino a seres maravillosos que han sido mis maestros espirituales y de todo mi ser, a ti Norma León y a ti ponchilingas, por ponerme frente a frente con mi ser, con mi espíritu, con mi esencia, con mi alma, con mis emociones, con mis pensamientos; me han obligado a dar un paso más en mi proceso de evolución. Sin sus enseñanzas no hubiera recordado cómo es que se debe disfrutar la vida., amar y servir a los demás. Gracias por haberme ayudado a sanar mi alma.

Estoy en deuda con todos mis maestros, compañeros y laboratoristas de la facultad de química, que dedicaron largas horas de su vida para que yo pudiera terminar la carrera de química. Gracias a todos ustedes.

Mi más cordial agradecimiento a todos los técnicos que hicieron posible la obtención de mis resultados en esta tesis; a Isabel Chávez Uribe (RMN), a Simón Hernández y Herbert Höpfl (rayos-X), Luis Velasco Ibarra (espectrometría de masas), Rocío Maya Patiño (infrarrojo), Gladis Cortés Romero (cómputo) y a Eréndira García Ríos (análisis elemental) por su valiosa ayuda y cooperación para el desarrollo de esta tesis, muchas gracias.

Quiero extender mis agradecimientos a todo el personal del Instituto de Química que me han ayudado y han hecho mi estancia más agradable, a Arturo, Erika, Manolo del almacén. Así como también al personal del taller, de intendencia y de la dirección.

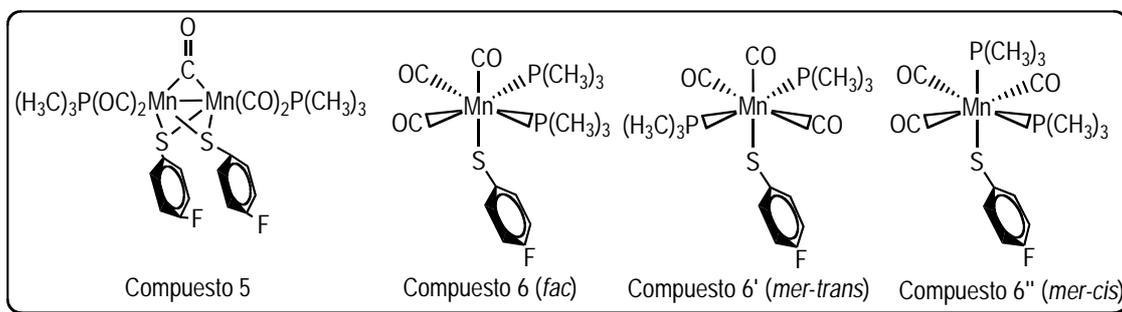
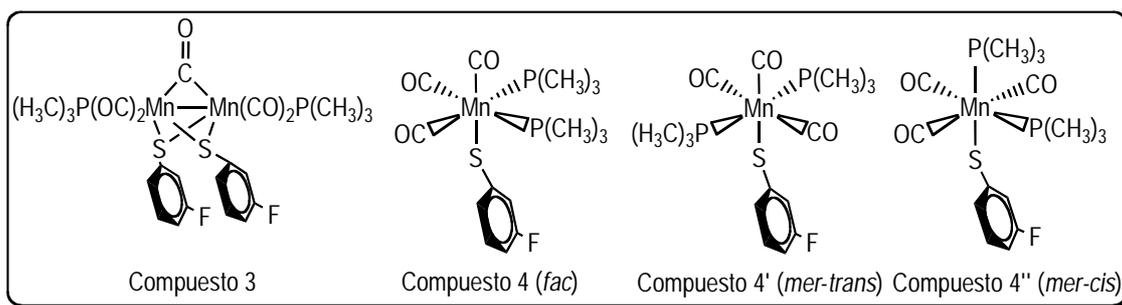
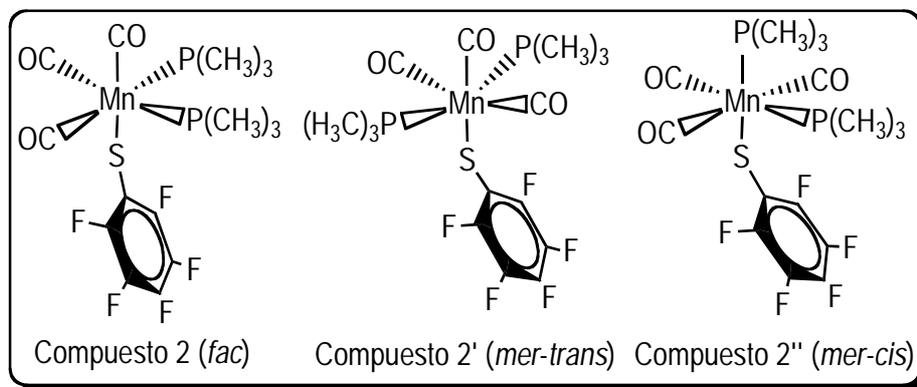
Además deseo expresar particularmente mi agradecimiento a la güerita, a Mari Toña, a Chucho, a Emilia, a Priscila y a Gerardo por su amistad y apoyo que me han brindado. Muchas gracias.

Agradezco a CONACYT por el apoyo recibido a través del proyecto P47263-Q para la realización de mi tesis.

Índice

1. Introducción.....	1
2. Antecedentes.....	3
3. Objetivo.....	15
4. Apartado Experimental.....	16
4.1. Aparatos empleados.....	16
4.2. Enumeración de los compuestos.....	18
4.3. Reacción general de síntesis.....	19
4.4. Procedimientos de síntesis y caracterizaciones.....	20
4.4.1. Procedimiento de síntesis y caracterización del η^3 -trimetilfosfinotricarbonilpentadienilmanganeso con pentafluorotiofenol.....	20
4.4.2. Procedimiento de síntesis y caracterización del η^3 -trimetilfosfinotricarbonilpentadienilmanganeso con <i>m</i> -fluorotiofenol.....	23
4.4.3. Reacción de síntesis del η^3 -trimetilfosfinotricarbonilpentadienilmanganeso con el <i>p</i> -fluorotiofenol.....	25
4.5. Purificación.....	27
4.5.1. Purificación de los Compuestos 2, 2' y 2''.....	27
4.5.2. Purificación de los Compuestos 3, 4, 4', 4'', 5, 6, 6' y 6''.....	28
5. Discusión y Análisis de Resultados.....	30
5.1. Reactividad del η^3 -trimetilfosfinotricarbonilpentadienilmanganeso frente a pentafluorotiofenol.....	30
Espectrometría de masas.....	31
Espectroscopía de Infrarrojo.....	32
Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de los núcleos ^1H , ^{13}C , ^{31}P y ^{19}F	36
Difracción de rayos-X.....	42
Mecanismo de reacción propuesto para la formación de los compuestos 2, 2' y 2''.....	44
5.2. Reactividad del η^3 -trimetilfosfinotricarbonilpentadienilmanganeso frente a <i>m</i> -fluorotiofenol.....	47
Espectrometría de masas.....	47
Espectroscopía de Infrarrojo.....	49
Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de los núcleos ^1H , ^{13}C , ^{31}P y ^{19}F	52
Difracción de rayos-X.....	63
Mecanismo de reacción propuesto para la formación de los compuestos 3, 4, 4' y 4''.....	66
5.3. Reactividad del η^3 -trimetilfosfinotricarbonilpentadienilmanganeso frente a <i>p</i> -fluorotiofenol.....	69
Espectrometría de masas.....	69
Espectroscopía de Infrarrojo.....	72
Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de los núcleos ^1H , ^{13}C , ^{31}P y ^{19}F	75
Difracción de rayos-X.....	83
Mecanismo de reacción propuesto para la formación de los compuestos 5, 6, 6' y 6''.....	88
6. Conclusiones.....	90
7. Datos Cristalográficos.....	91
9. Referencias.....	104

Relación de Complejos



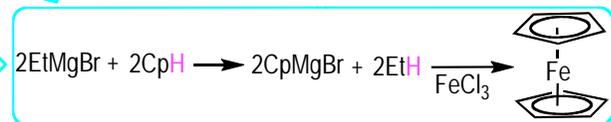
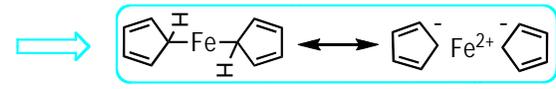
1. INTRODUCCIÓN

La química organometálica de transición adquiere un gran auge en los primeros años de la década de los cincuenta a raíz del descubrimiento de un compuesto inusual de hierro: bisciclopentadienilhierro, mejor conocido como ferroceno. Lo reportan casi simultáneamente dos grupos de investigación independientes. Al parecer el grupo estadounidense, formado por Peter L. Pauson y su alumno de maestría Thomas J. Kealy de la Universidad de Duquesne en Pittsburgh, E. U., tendría precedencia sobre el descubrimiento, pues se publica el 15 de Diciembre de 1951 en la revista científica *Nature*; no obstante, el grupo inglés de Miller, Tebboth y Tremaine somete a consideración su investigación antes que el grupo estadounidense al *Journal of the Chemical Society* donde se publica en febrero de 1952 (para más detalles cronológicos y de la historia del ferroceno ver el Esquema 1). Pero es el grupo de Wilkinson (Harvard, EU) y el de Fischer (*Technische Hochschule* Munich, Alemania) que con una fructífera e intensa competencia elucidan la estructura del Ferroceno. Además descubren la gran estabilidad que tienen el hierro y otros metales de transición con el ligante ciclopentadienilo, encontrando una nueva forma de enlace. Pero la carrera no termina ahí; sintetizan los análogos del ferroceno con otros metales de transición. En nuestros días se publican cerca de 400 artículos de investigación anualmente en revistas científicas sobre el ferroceno y sus derivados¹. Cuando Fischer y Jira sintetizaron $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$, $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ y $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$, así como el $[\text{MnCp}_2]$ de Wilkinson² se inicia la química organometálica del manganeso. El cimantreno, $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$, se convierte entonces en el antecesor directo de su análogo "abierto" conocido como η^5 -tricarbonilpentadienilmanganeso reportado por el grupo de Dietmar Seyferth en 1981³. Al estudio ininterrumpido de la síntesis y reactividad de los complejos de manganeso arriba mencionados se suma esta tesis, donde se explora una nueva estrategia sintética para obtener complejos carbonílicos de manganeso con ligantes fluoroazufrados y fosforados.

Peter L. Pauson^{4, 5}

-De origen alemán
 -Hizo sus estudios de doctorado en la Universidad de Sheffield, Inglaterra, en 1946
 -En 1949, en la Universidad de Duquesne, en Pittsburgh, E.U., intentó la síntesis del fulvaleno para refutar el artículo de R.D. Brown (Nature, 1950) en donde sugería propiedades aromáticas para dicho compuesto, entonces Pauson sugirió, junto con su alumno Thomas J. Kealy (estadounidense), la siguiente reacción:

-No sabían qué compuesto era
 -Era altamente estable, nuevo e inesperado
 -Les recibieron su nota en la revista Nature el 7 de Agosto de 1951 y se publicó el 15 de diciembre de 1951 reportando el hallazgo
 -Y propusieron el compuesto:



Geoffrey Wilkinson, Myron Rosenblum, Mark C. Whiting, R. Bob Woodward y F. Albert Cotton

-Grupo que trabajó en la universidad de Harvard
 -Demostraron sus típicas propiedades aromáticas a través de reacciones de acilación de Friedel-Crafts, y por ello propusieron el nombre de "Ferroceno" (con la terminación "eno" implicando aromaticidad) para enfatizar su similitud en cuanto a reactividad con el benceno⁵
 -También hicieron mediciones físicas para proponer la estructura de tipo "sandwich", citando la frecuencia de "stretching" en el IR del enlace C-H^{4, 6} así como su diamagnetismo⁴
 -Junto con el grupo de Fischer, comenzaron a preparar bis-ciclopentadienilos con diferentes metales de transición
 -Así también prepararon el níqueloceno y algunos derivados benzo del ferroceno y del catión cobaltocinio⁴

ESTADOUNIDENSES

ALEMANES

FERROCENO

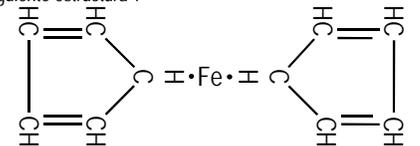
INGLESES

Ernst Otto Fischer, Reinhard Jira y Wolfgang Pfab²

-Trabajaron en la entonces Technische Hochschule München, actualmente Technische Universität München en Alemania²
 -A través de estudios de difracción de Rayos-X y de mediciones físicas propusieron la estructura antiprismática del ferroceno⁵, así como su centrosimetría⁴
 -Llamaron a la estructura del ferroceno "Doppelkegel"
 -AL igual que el grupo de Wilkinson, sintetizaron análogos del ferroceno con diferentes metales de transición, tal como el catión amarillo muy estable dicitriclopentadienilcobalto(III), con geometría octaédrica, con configuración del kriptón parecida al complejo isoelectrónico de Fe(II)²
 -Walter Hafner, sintetizó los compuestos de bis-ciclopentadienil cromo y vanadio; así mismo Dietlinde Seus sintetizó los compuestos bis-indenil de hierro y cobalto²

Samuel A. Miller, John A. Tebboth, and John F. Tremaine^{4, 5}

-Este grupo de investigación un poco antes que Pauson y Kealy habían ya descubierto el ferroceno
 -Ellos trabajaban para la British Oxygen Co., Ltd. y en un reporte interno hecho en esa compañía en 1948 ya señalaban el descubrimiento del ferroceno
 -Su método de síntesis era totalmente diferente al de Pauson y Kealy, puesto que ellos hacían reaccionar el hierro reducido (con un catalizador Haber⁶) con la mezcla de vapores de ciclopentadieno y su dímero en atmósfera de nitrógeno a 300°C
 -Propusieron la siguiente estructura⁷:



-Les recibieron su trabajo en la Journal Chemical Society el 11 de Julio de 1951, casi un mes antes que Pauson y Kealy
 -La publicación apareció hasta febrero de 1952 debido al método de publicación más rápido de Nature
 -Aunque E. O. Brimm de Linde Air Products cuenta que al estar trabajando con carbonilos metálicos y otros organometálicos entonces le pidió ciclopentadieno a un colega de él de la Union Carbide y éste le dijo que desde hacía ya varios años (en la década de los 30⁵) habían dejado de trabajar con el cracking del Cp debido a que un lodo de color amarillo tapaba las tuberías⁴

2. ANTECEDENTES

Metalocenos es el grupo de complejos bisciclopentadienílicos análogos del ferroceno. Los compuestos del tipo $CpML_n$ (L = Ligante auxiliar) se han clasificado como metalocenos mixtos o semimetalocenos⁸; de aquí surgen los semimetalocenos abiertos que han atraído un enorme interés por su reactividad. Un ejemplo de estos últimos es el $[Mn(\eta^5-C_5H_7)(CO)_3]$, sintetizado en 1981³, Fig. 1 y es el que abre las puertas para el presente trabajo de investigación.

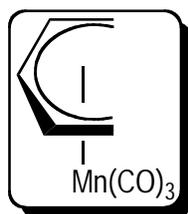


Figura 1. Estructura molecular del η^5 -pentadieniltricarbonilmanganeso

Dadas las versátiles formas de enlace del ligante pentadienilo al centro metálico como η^5 , η^3 y η^1 , es posible que además adopte diferentes conformaciones como puede apreciarse en la Figura 2⁹; estas dos características hacen que la reactividad de este ligante sea muy variada: existen al menos catorce diferentes formas de enlace y conformaciones del ligante pentadienilo. Así mismo, de la Figura 2, podemos hacer una comparación del pentadienilo con el Cp. Este último únicamente presenta cuatro formas de enlace, lo que indica que el ligante pentadienilo puede proporcionar una mucho mayor versatilidad, y sobre todo posibilidades de reactividad más variadas cuando se coordina a un centro metálico.

Formas de enlace de los ligantes pentadienilo y Cp	Tipos de Enlace			
	Iónico	η^1	η^3	η^5
Forma W del pentadienilo				
Forma S del pentadienilo				
Forma U del pentadienilo				
Ciclopentadienilo				

Figura 2. Tipos y formas de enlace de los ligantes pentadienilo y Cp

El ataque nucleofílico es una de las reacciones más investigadas¹⁰ que sufren los compuestos organometálicos de los metales de transición con el ligante pentadienilo. Aunque existen reacciones poco exploradas, como aquellas que involucran la pérdida del ligante pentadienilo. Al respecto John R. Bleeke y su equipo de trabajo han estudiado la química del $(\eta^5\text{-2,4-dimetilpentadienil})\text{Co}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ frente a fosfinas terciarias y fosfitos, Figura 3. El ligante 2,4-dimetilpentadienilo sufre cambios en su hapticidad conforme avanza la reacción y, al finalizar ésta, se desprende del centro metálico como 2,4-dimetilpentadieno¹¹.

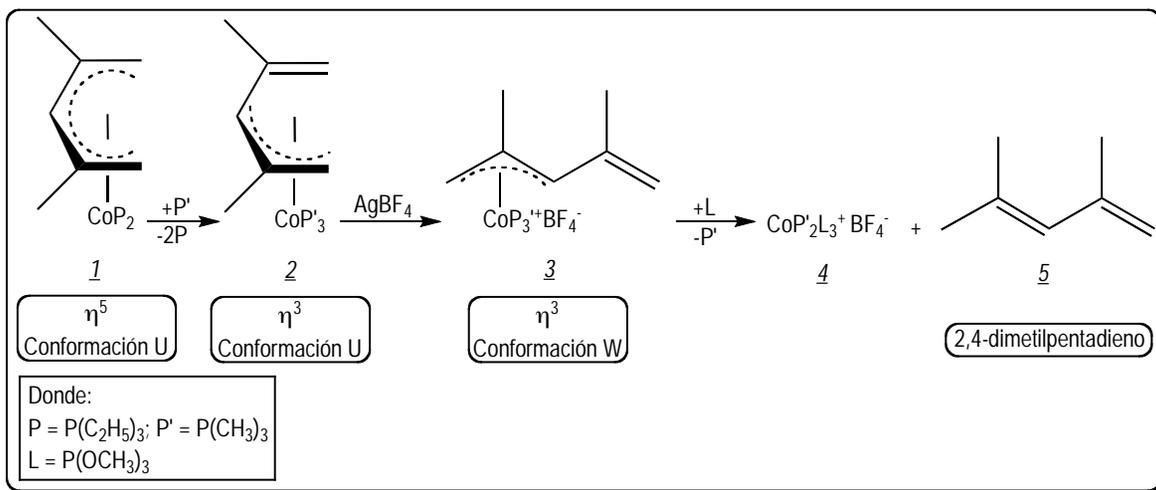


Figura 3. Pérdida del pentadienilo

Es importante resaltar que la formación del compuesto **4** de la Figura 3 se debió a la salida del pentadieno.

La química del $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ es distinta a la del cimantreno $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$: (a) el compuesto $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ reacciona en condiciones térmicas frente a bases neutras de Lewis (como por ejemplo las fosfinas y fosfitos) coordinándose al átomo de manganeso¹², y dichas bases neutras pueden sustituir a los carbonilos¹² y (b) estas bases también pueden sustituir al ligante pentadienilo¹³.

Las aminas, fosfinas y mercaptanos (bases neutras de Lewis), se han probado para estudiar su reactividad frente a centros metálicos pentadienílicos, como por ejemplo con compuestos de cobalto^{11,14}, zirconio¹⁵, niobio^{15,16}, molibdeno¹⁵, vanadio¹⁷, manganeso^{10(b),11,12,13,18,19,20,21} y algunos otros metales de transición más. De estos estudios es preciso remarcar que la reacción del η^5 -tricarbonilpentadienilmanganeso ante fosfitos y fosfinas terciarias ($\text{P}(\text{OR})_3$, PR_3)¹², ocurre con cambio de forma de coordinación del pentadienilo, pasando de $\eta^5 \rightarrow \eta^3 \rightarrow \eta^5$. El complejo η^3 es un intermediario de reacción. La reacción neta consta del intercambio de un ligante carbonilo por uno fosforado, como se muestra en la Figura 4. No obstante, según la literatura²², se esperaría que los complejos hexacoordinados presentan reacciones de sustitución gracias a mecanismos de tipo disociativo.

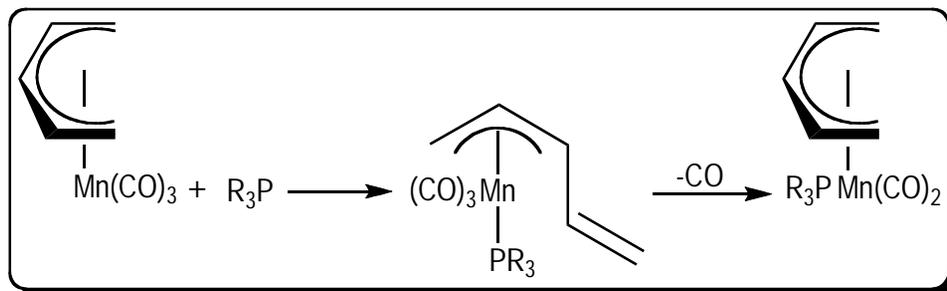


Figura 4. Reacción del $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ frente a fosfinas terciarias

Cuando se utilizan aminas primarias, como la ciclohexilamina¹⁹, y se hacen reaccionar con $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3]$ los productos de reacción son dos isómeros; la relación estequiométrica empleada fue 1:6 (con exceso de amina); este proceso se muestra en la Figura 5.

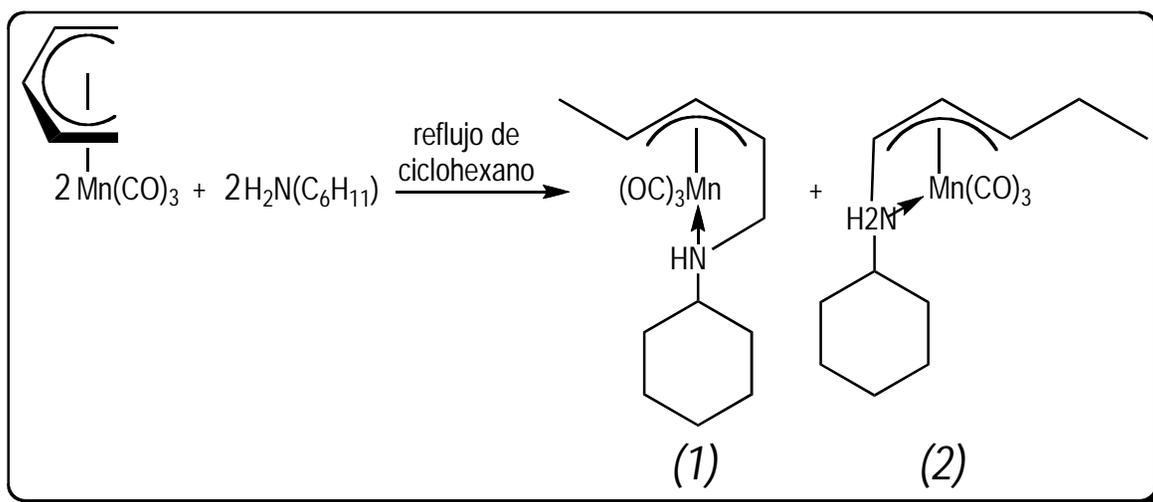


Figura 5. Reacción del $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ con ciclohexilamina

Se propone que el complejo (1) (de la Figura 5) se obtiene por el ataque nucleofílico del nitrógeno de la amina a uno de los carbonos terminales del ligante pentadienilo (el átomo de nitrógeno se adiciona regioselectivamente al átomo de carbono terminal del pentadienilo para luego coordinarse al átomo de manganeso), posteriormente uno de los hidrógenos de la amina se adiciona al otro grupo $-\text{CH}_2$ terminal saturándolo. Para la formación del complejo (2), cuando la amina primaria es isopropil- ($i\text{-C}_3\text{H}_7$) o *ter*-butilamina ($t\text{-C}_4\text{H}_9$) únicamente se obtiene un solo producto de reacción (ver Figura 6).

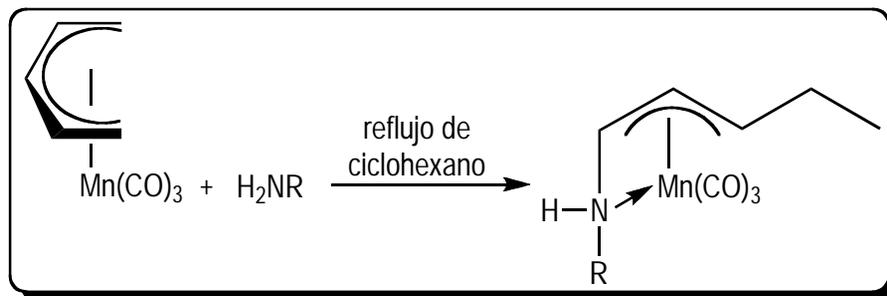


Figura 6. Reacción de $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ con isopropil- y *ter*-butilamina

Cuando el η^5 -pentadieniltricarbonilmanganeso se hace reaccionar con aminas primarias bifuncionalizadas²³ se obtiene un compuesto dinuclear de manganeso y el *cis*-1,3-pentadieno, dicha reacción se representa en la Figura 7.

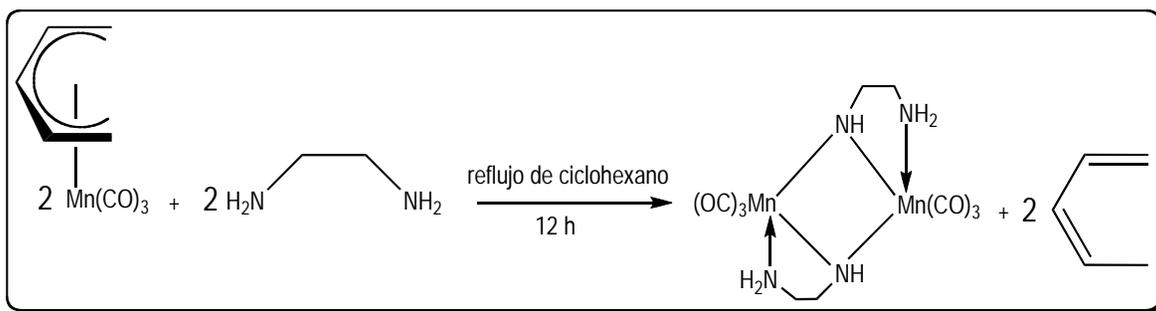


Figura 7. Reacción de aminas primarias bifuncionalizadas con $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$

De la Figura 7 se advierte que la etilendiamina quelata a los dos átomos de manganeso, por un lado uno de los nitrógenos se enlaza a dos átomos de manganeso mientras que el otro nitrógeno se coordina a un solo átomo de manganeso; la otra amina bifuncionalizada se coordina de la misma forma, y al final se forma el complejo mostrado en dicha figura.

Si la reacción se lleva a cabo con aminas secundarias^{10(b), 19} y $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ se forma un tipo de compuesto como el presentado en la Figura 8.

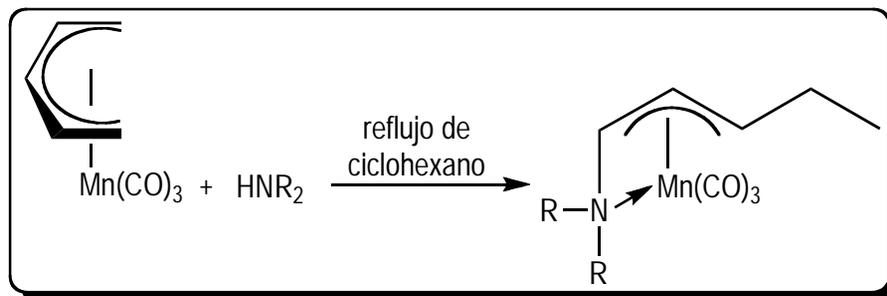


Figura 8. Reacciones de $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ con aminas secundarias

Al igual que en las reacciones anteriores con aminas primarias, con las aminas secundarias también se emplea un exceso de la mismas y reflujo de ciclohexano para formar el ligante aminopenteniilo coordinado al centro metálico.

El compuesto $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ también reacciona con fosfinas secundarias, como la difenilfosfina^{18,19}. Como producto de la reacción se generan dos isómeros como se ve en la Figura 9; uno de ellos es el análogo del complejo (1) presentado en la Figura 5. En este ejemplo se aprecia la formación de un enlace fosfapenteniilo y el enlace fósforo-metal, todo este proceso gracias a la existencia del grupo -PH, además de que la aparición de los dos isómeros es producto de una adición estereoselectiva del fósforo a uno de los dos átomos de carbono terminal del pentadienilo y del hidrógeno al otro carbono terminal.

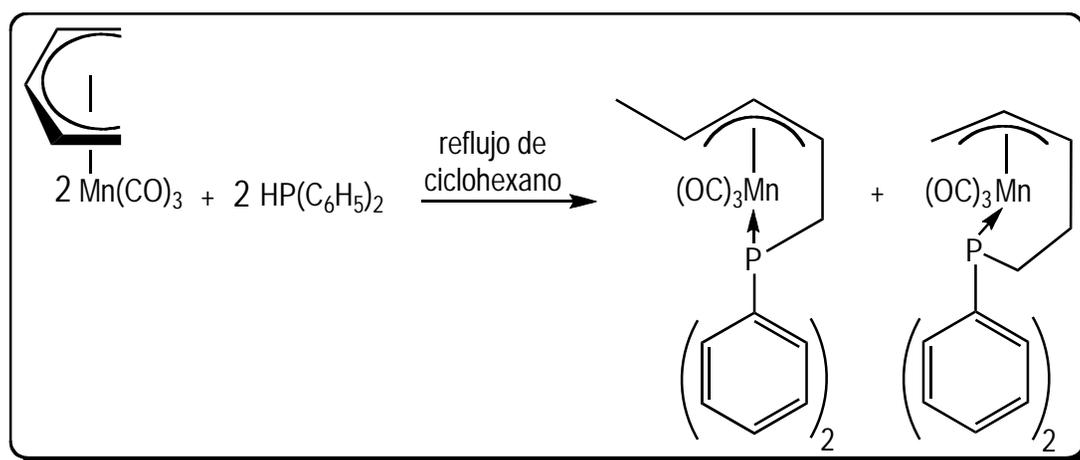


Figura 9. Reacción del $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ con difenilfosfina

Las aminas primarias y secundarias (ver Figuras 5, 6, 7 y 8) y las fosfinas secundarias (Figura 9) forman complejos cuyo origen es debido a la regioselectividad y estereoespecificidad de los átomos de nitrógeno y de fósforo respectivamente cuando se adicionan al ligante pentadienilo del compuesto $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$, y este proceso genera distintas formas de deslocalización electrónica del pentadienilo, las cuales vienen a ser los precursores de todos los productos e isómeros presentados en las Figuras 5-9; todo este procedimiento se ilustra en la Figura 10, en donde además se puede apreciar una adición 1,5 al ligante pentadienilo por parte de la especie L-H (donde L = N o P) para formar el enlace aminopentenilo y fosfapentenilo.

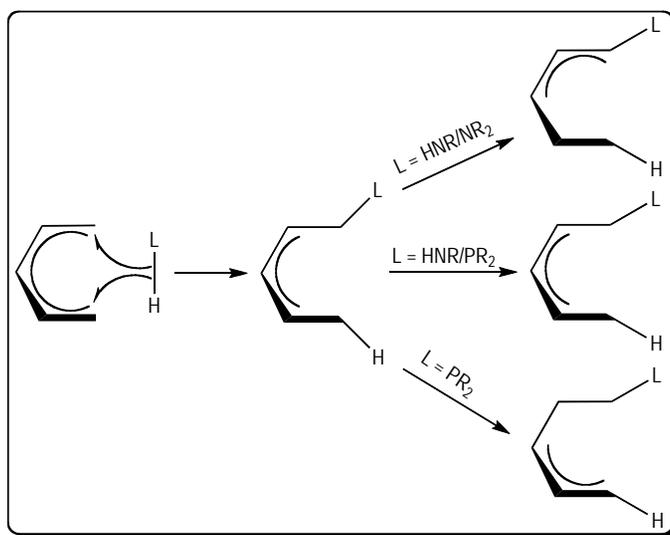


Figura 10. Adición 1,5 regioselectiva y estereoespecífica de la función L-H al pentadienilo

De manera simultánea a la adición 1,5 sucede la coordinación del N o P al centro metálico, como se aprecia en la Figura 11.

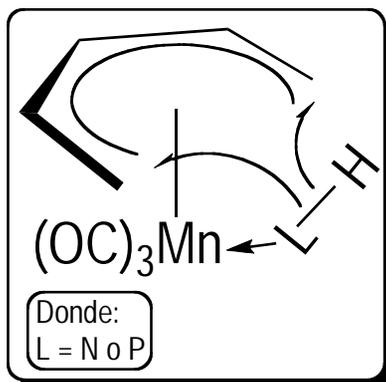


Figura 11. Adición 1,5 y coordinación de L al centro metálico (donde L = N o P)

El fragmento tricarbonylmanganeso, $-\text{Mn}(\text{CO})_3$, a lo largo de todas las reacciones con aminas primarias y secundarias y fosfinas secundarias permanece constante, lo que implica que no existe descarboxilación. Además, el sistema alílico, η^3 , se forma debido al cambio de hapticidad del pentadienilo de $\eta^5 \rightarrow \eta^3$, propiciado este fenómeno por la adición 1,5 al pentadienilo y la coordinación al átomo de manganeso por parte de los heteroátomos N o P.

Ahora bien, si el compuesto pentadienílico de manganeso se hace reaccionar con especies nucleofílicas heteroatómicas de azufre tales como los mercaptanos, entonces se pueden obtener especies tetaméricas organometálicas a temperatura ambiente y estequiometría equimolar^{13,24} (ver Figura 12). Los cubanos de manganeso (especies tetaméricas) están conformados por puentes alquiltiolato en donde cada uno de ellos une tres átomos de manganeso. Además se forma *cis*-1,3-pentadieno. El fragmento tricarbonylmanganeso, $-\text{Mn}(\text{CO})_3$, también permanece intacto en esta clase de reacciones.

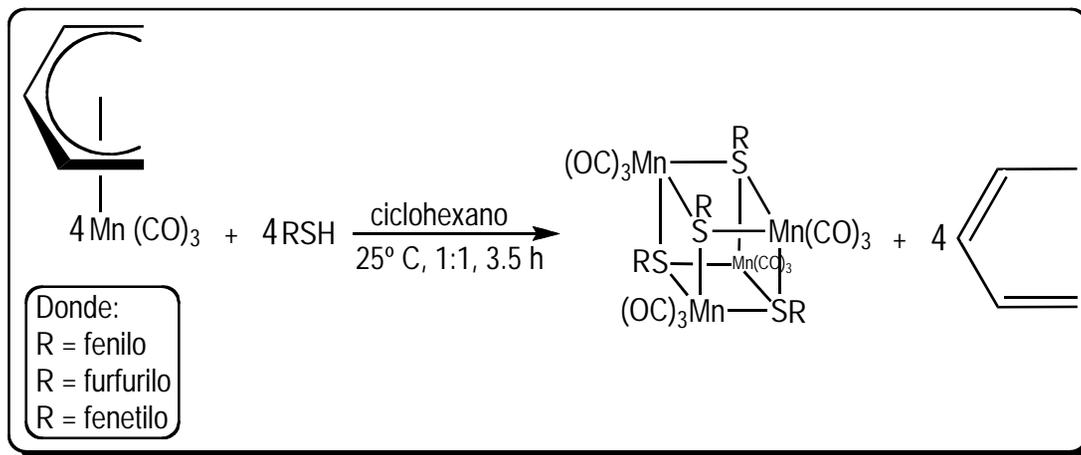


Figura 12. Reacción del $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ con tioles

Se propone que esta reacción opera de acuerdo al mecanismo de reacción que se presenta en la Figura 13, en donde puede apreciarse la formación de los heterocubanos (especies tetraméricas).

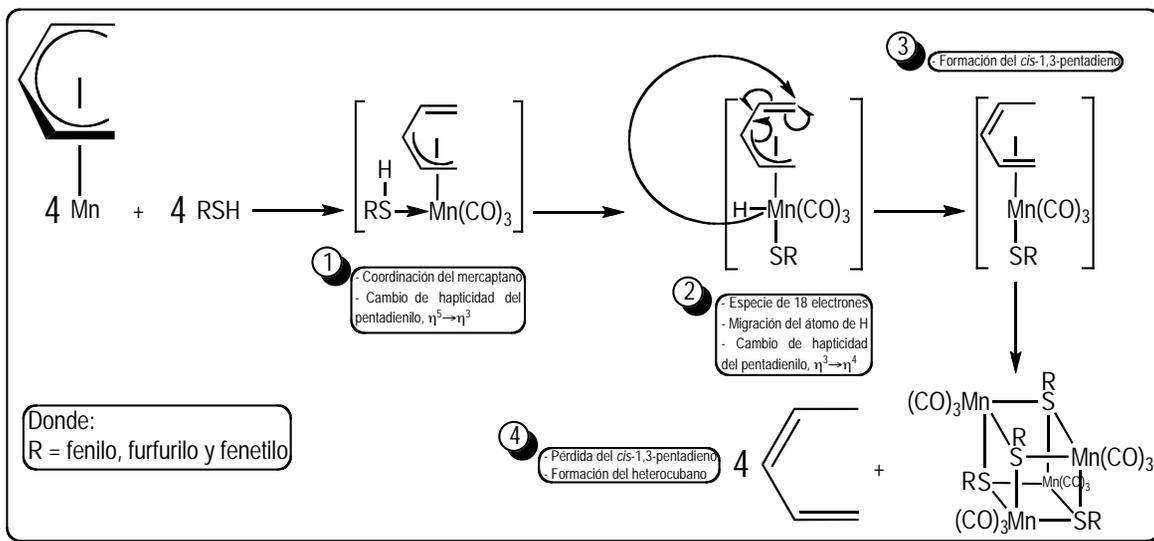


Figura 13. Mecanismo propuesto para la formación de heterocubanos

De la Figura 13 puede apreciarse que cuando el átomo de hidrógeno del Mn migra a una posición terminal del ligante orgánico, ver paso ③. El proceso mediante el cual el *cis*-1,3-pentadieno (especie volátil detectada por espectroscopía de $\text{RMN-}^1\text{H}^{29}$) se forma (paso ③) y cuando se

descoordina del centro metálico (paso ④) da como resultado el compuesto tetramérico²³ (heterocubano).

Ahora bien, si el compuesto $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ al reaccionar con tioles (como en la Figura 13) se adicionan al medio de reacción fosfinas o fosfitos se generan especies dinucleares o mononucleares de manganeso, las cuales se muestran en la Figura 14. El tipo de complejo a formarse variará en función del tipo de ligante azufrado y fosforado que se emplee. Los tiempos de reacción varían en función de: (a) la basicidad relativa de las bases con S y con P, (b) los equivalentes empleados de base azufrada y fosforada, (c) la temperatura a la cual se lleve a cabo la reacción: ambiente o reflujo de ciclohexano; por ejemplo, el tiempo de reacción de $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3] + \text{P}(\text{CH}_3)_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ es de 125 h a t.a. y los reactivos no reaccionan completamente; mientras que a reflujo de ciclohexano la reacción se lleva a cabo completamente en 1.5 h²⁶.

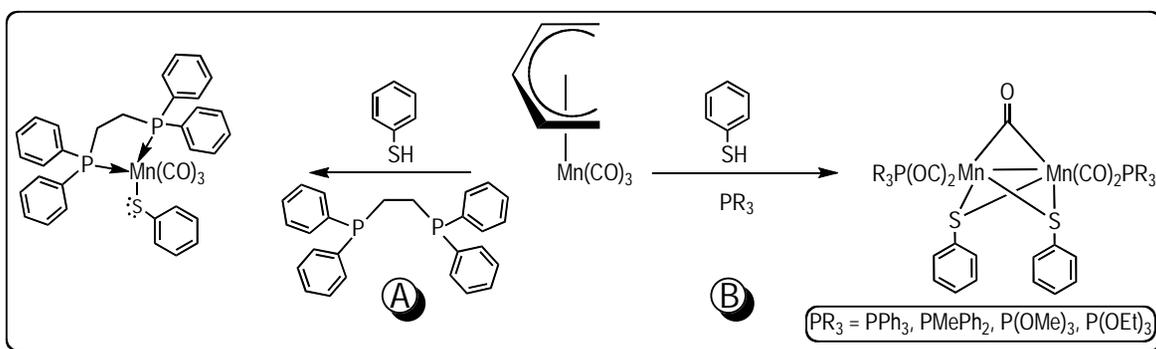


Figura 14. Reacciones del $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ en presencia de bases azufradas y fosforadas

En la reacción mostrada en la Figura 14 ① es posible apreciar la formación de un complejo mononuclear de manganeso con un tiolato terminal y el bis(difenil)fosfinoetano coordinado como quelato. Por otro lado, en la Figura 14 ② se muestra la síntesis de compuestos dinucleares de manganeso agregando tiofenol, fosfinas terciarias o fosfitos.

También se han hecho reacciones con tiofenoles y etilendiamina²³ obteniéndose un complejo mononuclear de manganeso como producto principal, dicha reacción se presenta en la Figura 15.

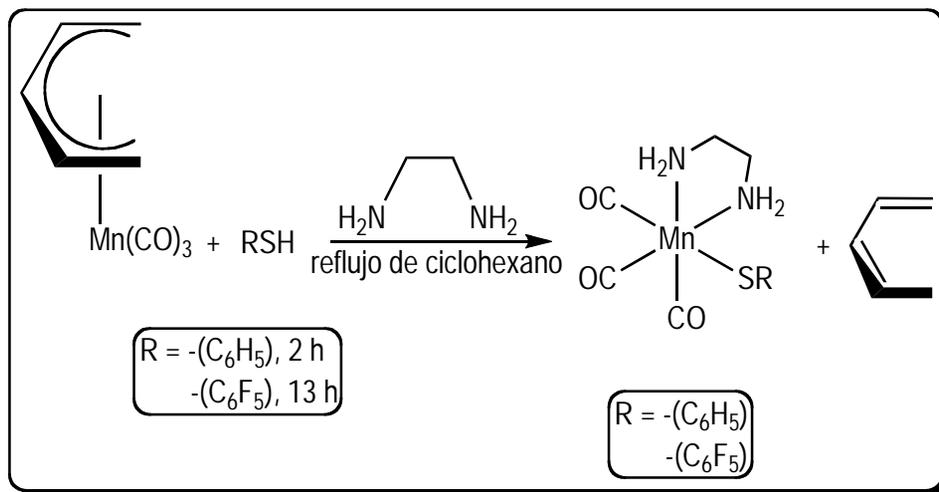


Figura 15. Reacciones del $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ con tiofenoles y etilendiamina

Aquí es posible apreciar la formación de un tiolato terminal en la molécula, así como la quelatación del centro metálico por la diamina²³.

Otro antecedente de esta tesis, se encuentra en el estudio de una nueva estrategia sintética para generar compuestos de tri y dicarbonilmanganeso a partir de fosfinas con 2-mercaptobenzoxazol²⁷. En dichas reacciones se obtienen complejos mononucleares de manganeso. Este tipo de reacciones se presentan en la Figura 16.

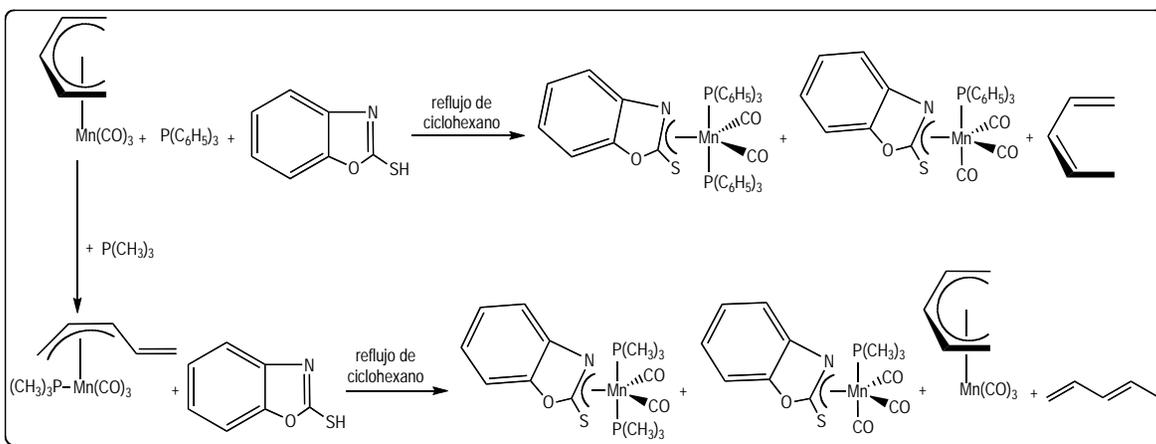


Figura 16. Reacciones del tricarbonilpentadienilmanganeso frente a mercaptanos y fosfinas

En la primera reacción de la Figura 16 se utiliza el η^5 -pentadieniltricarbonilmanganeso, trifenilfosfina y 2-mercaptobenzoxazol y da como productos $[\text{Mn}(\eta^3\text{-bzoxs})(\text{P(C}_6\text{H}_5)_3)_2(\text{CO})_2]$, $[\text{Mn}(\eta^3\text{-$

bzoxs)(P(C₆H₅)₃)(CO)₃] y *cis*-1,3-pentadieno. Por otra parte, en la segunda reacción se emplea el η^3 -pentadieniltrimetilfosfotricarbonilmanganeso y 2-mercaptobenzoxazol y da origen a 4 productos: [Mn(η^3 -bzoxs)(P(CH₃)₃)₂(CO)₂], [Mn(η^3 -bzoxs)(P(C₆H₅)₃)(CO)₃], [Mn(η^5 -C₅H₇)(CO)₃] y *trans*-1,3-pentadieno. En todas las reacciones hasta aquí presentadas el fragmento -Mn(CO)₃ aparece en todos los productos es por ello que al compuesto [Mn(η^5 -C₅H₇)(CO)₃] se le considera como un agente de transferencia²⁸ del fragmento -Mn(CO)₃.

3. OBJETIVO

El presente trabajo de investigación tiene por objetivo el estudio de la reactividad del tricarboniltrimetilfosfino- η^3 -pentadienilmanganeso frente a fenil mercaptanos fluorados, con el objeto de observar la influencia de los fluoros de los fenilmercaptanos en la nuclearidad de los compuestos organometálicos formados.

4. APARTADO EXPERIMENTAL

El tratamiento experimental que se hizo en las reacciones y manipulaciones fue bajo atmósfera inerte de nitrógeno, y en ocasiones de argón, empleando técnicas Schlenk. Los disolventes utilizados se secaron y se purificaron de acuerdo a las técnicas señaladas en la literatura²⁹. Al momento de utilizar los disolventes se desoxigenan, al menos 3 veces, con ciclos de vacío-nitrógeno. El disolvente empleado para todas las reacciones fue ciclohexano grado anhidro, al 99.5%, de la compañía Sigma-Aldrich. Los tiofenoles empleados en las reacciones, así como la trimetilfosfina, se adquirieron de Sigma-Aldrich Co. por lo que no se requirió ningún tratamiento adicional para su uso.

La síntesis del η^5 -tricarbonilpentadienilmanganeso³⁰ seguida de la del η^3 -trimetilfosfotricarbonilpentadienilmanganeso¹², se hizo conforme a la literatura; el compuesto η^3 (Compuesto 1, ver sección 4.2) es la materia prima que se empleó en las diferentes reacciones con los fenilmercaptanos fluorados.

4.1 Aparatos empleados

- Espectroscopía de Infrarrojo

La espectroscopía de infrarrojo se hizo con un aparato Bruker Tensor 27 (que trabaja por transformadas de Fourier). Se obtuvieron espectros en disolución y pastilla. Los seguimientos de reacción se hicieron con esta espectroscopía analizando la región de alargamiento y acortamiento de los carbonilos metálicos [$\nu(\text{CO})$] (1600-2100 cm^{-1}).

Se utiliza la siguiente nomenclatura para hacer referencia al tipo de intensidad relativa de las señales presentadas en los espectros de IR de los compuestos: (h) hombro, (md) muy débil, (d) débil, (m) mediana, (f) fuerte y (mf) muy fuerte.

- Difracción de Rayos-X

El análisis por difracción de rayos-X del Compuesto 2 se hizo en un difractómetro BRUKER-AXS APEX con un detector de área CCD; el software empleado para coleccionar los datos fue el Bruker Smart, para el refinamiento de la celda se empleó el Bruker Saint y para la solución y refinamiento de la estructura se usó el SHELXS-97 (Sheldrick, 1990 y 1997 respectivamente). Por otra parte, para analizar los Compuestos 4, 5 y 6 se utilizó un difractómetro Bruker Smart APEX AXS CCD area detector/ omega scans, y el software que se empleó para hacer la colección de datos fue SMART V 5.625 (Bruker, 1999) y para realizar la solución y refinamiento de la estructura fue el programa para PC llamado SHELXTL V 6.14 (Sheldrick, 2006). Ambos aparatos con fuente de radiación de Mo- k_{α} ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

- Puntos de Fusión

Para la determinación de los puntos de fusión se utilizó un aparato Fisher-Johns (para 115V y 50/60Hz, No. de Cat. 12-144) de la marca Fisher Scientific.

- Análisis Elemental

El análisis elemental se realizó con un analizador elemental de la marca Exeter Analytical, modelo CE-440, con una Temperatura de Combustión de 900°C y una Temperatura de Reducción de 700°C.

- Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

Los aparatos usados para obtener los espectros de resonancia magnética nuclear fueron un Jeol Eclipse-300 y un equipo Varian Unity-300. Se utilizó como disolvente el cloroformo-d a temperatura ambiente. Para los núcleos de ^1H y de ^{13}C se empleó la referencia interna de tetrametilsilano $[\text{Si}(\text{CH}_3)_4]$ con un $\delta = 0 \text{ ppm}$. El núcleo de ^{19}F emplea una referencia externa de hexafluorobenceno (C_6F_6) y con un $\delta = -162.9 \text{ ppm}$, y el núcleo de ^{31}P también emplea una referencia externa y es de ácido fosfórico (H_3PO_4) al 85% con un $\delta = 0 \text{ ppm}$. Por otro lado las frecuencias observadas para los

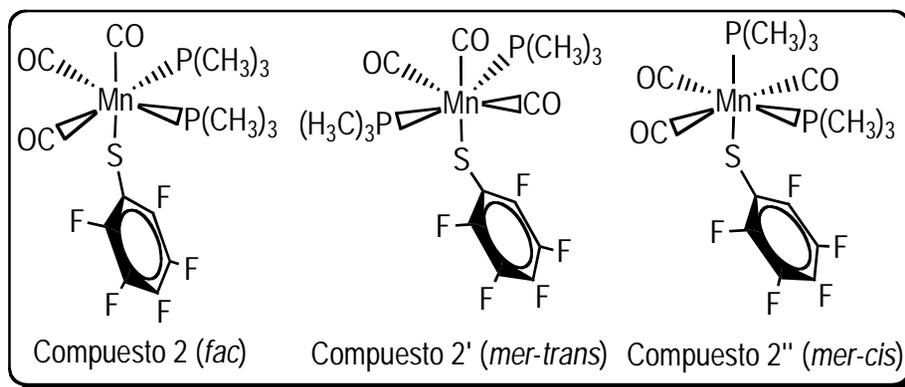
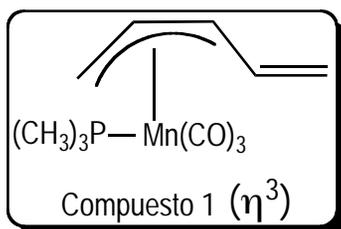
diferentes núcleos y experimentos son para el ^1H de 300 MHz, ^{13}C de 75 MHz, ^{31}P de 121 MHz, ^{19}F de 282 MHz, HETCOR de 75 MHz y para el COSY de 300 MHz.

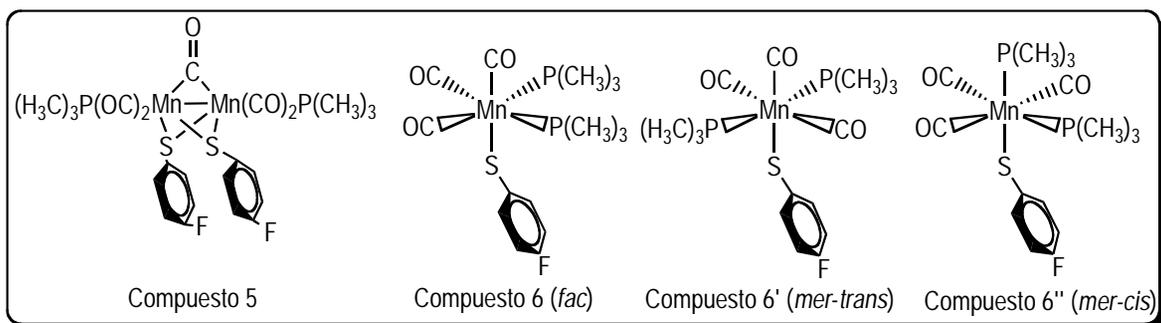
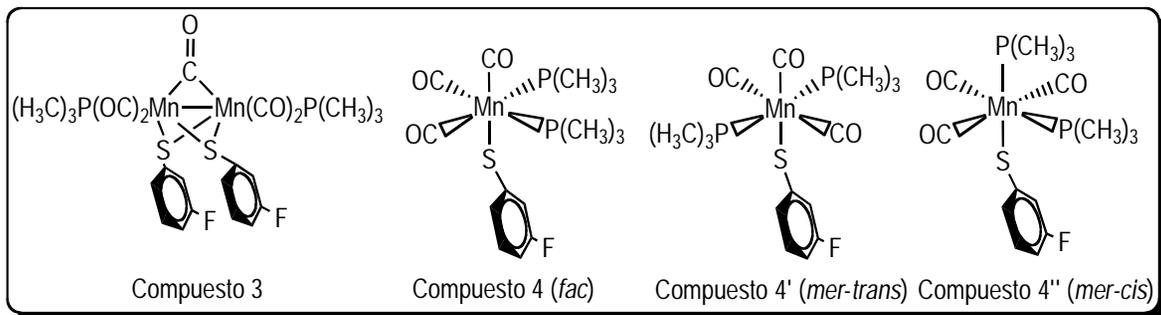
La nomenclatura referida para explicar las señales de los espectros de RMN son: ca = cuádruple ancha, t = triple, ta = triple ancha, d = doble, da = doble ancha, s = simple, sa = simple ancha, s(bi) = simple baja intensidad, m = múltiple, ma = múltiple ancha. Además los desplazamientos (δ) son expresados en partes por millón (ppm).

- Espectrometría de Masas

Esta determinación espectrométrica se realizó en un aparato Jeol JMS-SX102A el cual tiene un voltaje de 10 Kv y la técnica empleada es la de bombardeo rápido de átomos (FAB+). El alcohol *m*-nitrobencílico se empleó como matriz.

4.2 Enumeración de los compuestos





4.3 Reacción general de síntesis

En la Figura 17 se presenta la reacción general de síntesis, la cual se siguió para hacer el estudio de la reacción entre la materia prima, η^3 , con las tres diferentes bases azufradas empleadas en este estudio de reactividad, y que son las reacciones que se presentan en esta tesis.

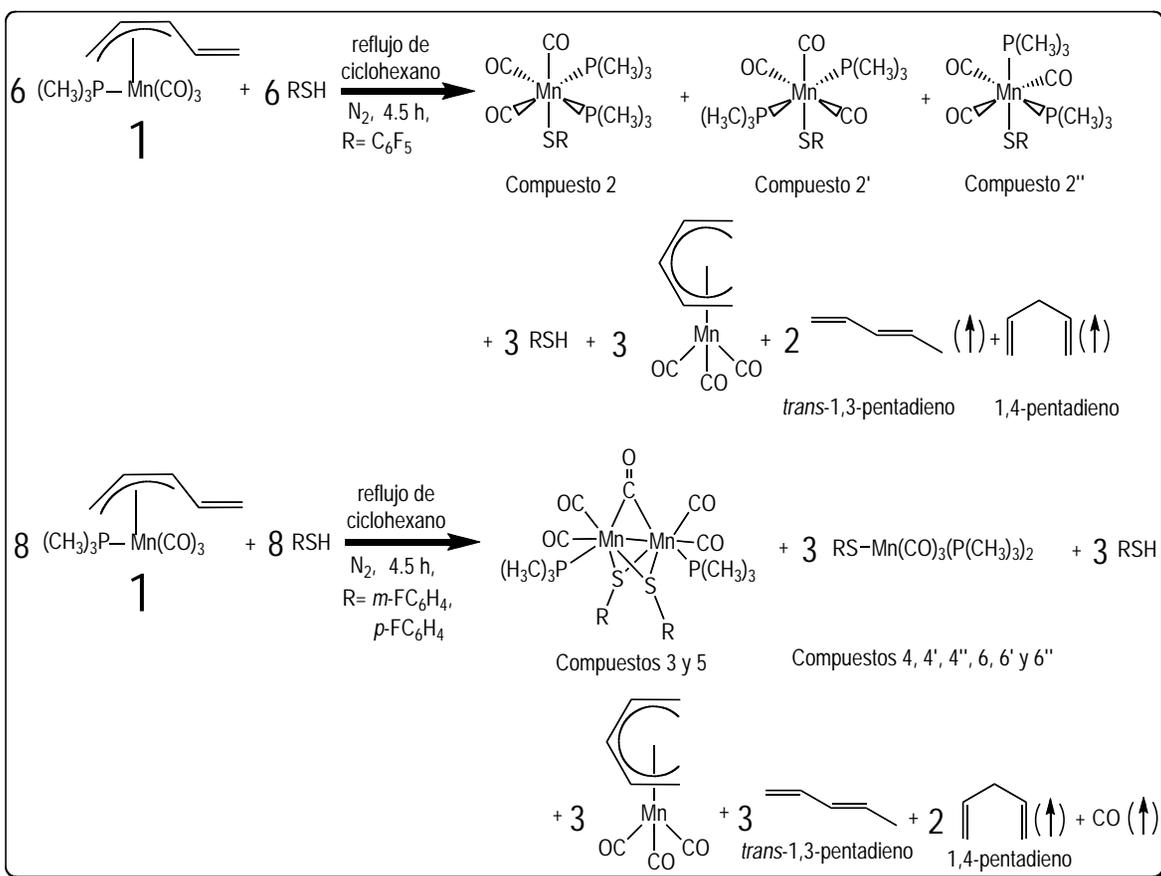
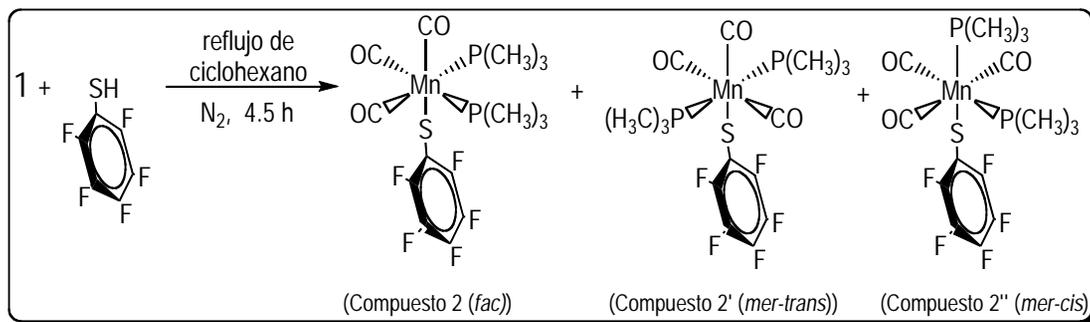


Figura 17. Reacción general de síntesis

4.4 Procedimientos de síntesis y caracterizaciones

4.4.1 Procedimiento de síntesis y caracterización del η^3 -trimetilfosfinotricarbonilpentadienilmanganeso con pentafluorotiofenol

Reacción 1:



Una vez sintetizado el Compuesto 1, $[\text{Mn}(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3(\text{P}(\text{CH}_3)_3)]$, se pesan 100 mg (0.36 mmol) de éste en un matraz de bola con salida lateral de 250 mL y con barra magnética. Puesto que se hizo una reacción con estequiometría 1:1, y de acuerdo a los cálculos, se agregaron a dicho matraz 0.0470 ml (0.36 mmol) de $\text{C}_6\text{F}_5\text{-SH}$ en 80 mL de ciclohexano anhidro, todo esto se lleva a temperatura de reflujo, atmósfera de nitrógeno y agitación magnética durante 4.5 h. La reacción se monitorea por la técnica de espectroscopía de infrarrojo en la región de los carbonilos $[\nu(\text{CO})]$ ($1600\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$) tomando muestras cada 30 min. El color de la mezcla de reacción al inicio es amarillo limón y a partir de que inicia el calentamiento la mezcla va adquiriendo un color café y gradualmente se torna más intensa y oscura; a los 60 min la solución es de color café-mostaza, a las 2 h la solución es color café oscuro y así permanece hasta las 4.5 h. Se presenta un precipitado color café pegado a las paredes del matraz (se propone que son productos de descomposición insolubles en ciclohexano, entre ellos el óxido de la trimetil fosfina, decacarbonilmanganeso y el óxido de manganeso). Después de este tiempo la reacción se detiene (porque ya no hay cambio en el patrón de IR en la región de los carbonilos) y se enfría con corriente de nitrógeno, posteriormente el disolvente se evapora a presión reducida. El crudo de reacción es un sólido color amarillo-huevo, el cual se extrae del matraz de bola, lavándolo con hexano seco (ver el Esquema 2 de purificación en la sección 4.5.1), después se coloca en un vial para ser cristalizado (cristalización de hexano), el vial se mete al refrigerador (aproximadamente a 0°C), y a los 2 días, conforme el hexano se va evaporando lentamente, se obtienen cristales color amarillo en forma de aguja (ver Tabla 1, para ver resumen de los resultados analíticos) que corresponden a los Compuestos 2, 2' y 2''.

4.4.1.1 Compuesto 2 [*fac*-Mn(CO)₃(P(CH₃)₃)₂S(C₆F₅)]

28% de rendimiento, p.f. 117-119° C (con descomposición). Anal. Cal. para C₁₅H₁₈O₃P₂MnS: C, 36.74; H, 3.67%. Encontrado: C, 38.58; H, 4.78%. IR (KBr): ν (CO) 1954 (m), 1943 (f), 1912 (f) cm⁻¹. IR (Hexano): ν (CO) 1944 (mf), 1913 (f) cm⁻¹. RMN-¹H (cloroformo-d, 300 MHz): δ /ppm: 1.56 [sa, -(P(CH₃)₃)₂]. RMN-¹³C (cloroformo-d, 75 MHz): δ /ppm: 218.8 y 218.0 [s, -CO], 149.62 [d, J_{C-F} = 238.9 Hz, C_o, -S(C₆F₅)], 137.44 [d, J_{C-F} = 249 Hz, C_m, -S(C₆F₅)], 18.3 y 17.6 [t, J_{C-P-P} = 13.8 Hz, C1, -(P(CH₃)₃)₂], 120.5 [s, C_i, -S(C₆F₅)]. RMN-³¹P (cloroformo-d, 121 MHz): δ /ppm: 17.18 [s, *cis*-P(CH₃)₃]. RMN-¹⁹F (cloroformo-d, 282 MHz): δ /ppm: -131.29 [d, J_{F-F_m} = 22.71 Hz, J_{F-F_p} = 4.23 Hz, F_o, -S(C₆F₅)], -162.04 [t, J_{F-F_m} = 23.69 Hz, F_p, -S(C₆F₅)], -165.32 [t, F_m, -S(C₆F₅)]. EM (m/e): 490 [M]⁺, 406 [- 3CO], 330 [- P(CH₃)₃] y 164 [- F₅C₆].

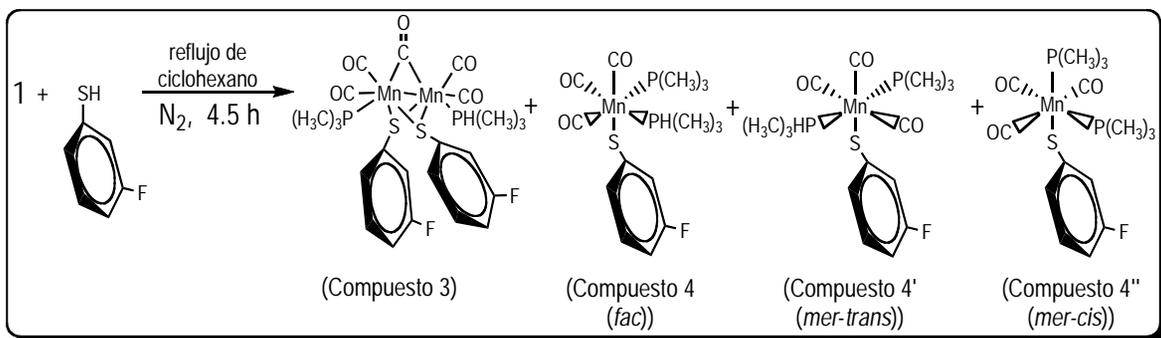
4.4.1.2 Compuesto 2' [*mer-trans*-Mn(CO)₃(P(CH₃)₃)₂S(C₆F₅)]

28% de rendimiento, p.f. 117-119° C (con descomposición). Anal. Cal. para C₁₅H₁₈O₃P₂MnS: C, 36.74; H, 3.67%. Encontrado: C, 38.58; H, 4.78%. IR (KBr): ν (CO) 2045 (d), 2019 (f), 2010 (m) cm⁻¹. IR (Hexano): ν (CO) 2020 (mf), 1956 (mf) cm⁻¹. RMN-¹H (cloroformo-d, 300 MHz): δ /ppm: 1.56 [sa, -(P(CH₃)₃)₂]. RMN-¹³C (cloroformo-d, 75 MHz): δ /ppm: 218.8 y 218.0 [s, -CO], 149.62 [d, J_{C-F} = 238.9 Hz, C_o, -S(C₆F₅)], 137.44 [d, J_{C-F} = 249 Hz, C_m, -S(C₆F₅)], 18.3 y 17.6 [t, J_{C-P-P} = 13.8 Hz, C1, -(P(CH₃)₃)₂], 120.5 [s, C_i, -S(C₆F₅)]. RMN-³¹P (cloroformo-d, 121 MHz): δ /ppm: 6.58 [s, *trans*-P(CH₃)₃]. RMN-¹⁹F (cloroformo-d, 282 MHz): δ /ppm: -132.44 [d, J_{F-F_m} = 7.33 Hz, J_{F-F_p} = 26.79 Hz, F_o, -S(C₆F₅)], -162.39 [t, J_{F-F_m} = 19.32 Hz, F_p, -S(C₆F₅)], -165.4 [t, F_m, -S(C₆F₅)]. EM (m/e): 490 [M]⁺, 406 [- 3CO], 330 [- P(CH₃)₃] y 164 [- F₅C₆].

La presencia de 2'' se identificó espectroscópicamente (ver texto).

4.4.2 Procedimiento de síntesis y caracterización del η^3 -trimetilfosfotricarbonilpentadienilmanganeso con *m*-fluorotiofenol

Reacción 2:



Se pesan 300 mg de $[\text{Mn}(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3(\text{P}(\text{CH}_3)_3)]$ (1.06 mmol) en un matraz de bola de 250 ml con salida lateral y con barra magnética; y puesto que la reacción se hizo con estequiometría 1:1, se adicionó 1.06 mmol (89.85 μl) de *m*-fluorotiofenol. El procedimiento mediante el cual se trabaja la mezcla de reacción es exactamente análogo al del pentafluorotiofenol, descrito en la sección anterior, salvo por las siguientes observaciones: al inicio de la reacción la solución es color amarillo translúcido, a los 15 min de calentamiento la solución se torna color verde-limón translúcido, a los 50 min se vuelve amarilla, a los 65 min café claro, a los 78 min café oscuro y se va obscureciendo cada vez más hasta llegar a un color café oscuro casi negro a las 4.5 h (que es lo que dura la reacción). De esta mezcla de reacción se obtuvieron los Compuestos 3, 4, 4' y 4'' (ver diagrama de purificación mostrado en el Esquema 2 y Tabla 1) después de haber evaporado a presión reducida el disolvente (ciclohexano) y puestos a cristalizar en el congelador los dos viales, los cuales contenían en uno al compuesto 3 en diclorometano y el otro vial a los compuestos 4, 4' y 4'' en ciclohexano; se dejaron 4 semanas en el congelador, y al término de las mismas, conforme se va evaporando lentamente el disolvente, los cristales comienzan a aparecer en el fondo de los viales.

4.4.2.1 Compuesto 3 [$\text{Mn}_2(\mu\text{-CO})(\text{CO})_4(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{S}(m\text{-FC}_6\text{H}_4))_2$]

28%, p.f. Líquido a temperatura ambiente (únicamente cristaliza a 0° C aprox.). Anal. Cal. para $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{P}_2\text{Mn}_2\text{S}_2$: C, 42.07; H, 3.96%. Encontrado: C, 35.16; H, 3.87%. IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1996 (mf), 1936 (f), 1908 (m) cm^{-1} . IR (Diclorometano): $\nu(\text{CO})$ 1985 (f), 1947 (mf), 1906 (f), 1813 (md) cm^{-1} . RMN- ^1H (cloroformo-d, 300 MHz): δ/ppm : 1.59 [s(a), $-\text{P}(\text{CH}_3)_3$], 6.89 [s(a), $-\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4(d))$] y 7.2 [s(a), $-\text{C}_6\text{H}_4(a,b,c)$]. RMN- ^{13}C (cloroformo-d, 75 MHz): δ/ppm : 217.35 [s(bi), $-\text{CO}$], 162.93 [d, $J_{\text{C-F}} = 248.4$ Hz, C_f , $-\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})$], 138.67 [s, C_e , $-\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})$], 130.38 [d, $J_{\text{C-b-F}} = 7.9$ Hz, C_b , $-\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})$], 122.51 [d, $J_{\text{C-a-F}} = 3.52$ Hz, C_a , $\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})$], 114.25 [d, $J_{\text{C-d-F}} = 21$ Hz, C_d , $-\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})$], 113.87 [d, $J_{\text{C-c-F}} = 24.9$ Hz, C_c , $-\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})$], 22.51 [s, $-\text{P}(\text{CH}_3)_3$]. RMN- ^{31}P (cloroformo-d, 121 MHz): δ/ppm : 27.8 [s(a), $-\text{P}(\text{CH}_3)_3$]. RMN- ^{19}F (cloroformo-d, 282 MHz): δ/ppm : -112.18 [s, $m\text{-FC}_6\text{H}_4$]. EM (m/e): 656 [M] $^+$, 561 [- F_6H_4], 506 [- 2CO], 490 [- CH_3], 414 [- $\text{P}(\text{CH}_3)_3$], 398 [- CH_3], 366 [- S].

4.4.2.2 Compuesto 4 [*fac*- $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_2\text{S}(m\text{-FC}_6\text{H}_4)$]

27%, p.f. 109-110°C (con descomposición). Anal. Cal. para $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{P}_2\text{MnS}$: C, 43.0; H, 5.3%. Encontrado: C, 39.16; H, 4.97%. IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1931 (f), 1902 (f) cm^{-1} . IR (Hexano): $\nu(\text{CO})$ 1937 (mf), 1910 (f) cm^{-1} . RMN- ^1H (cloroformo-d, 300 MHz): δ/ppm : 1.53 [s(a), $-\text{P}(\text{CH}_3)_3$], 7.27 [m(a), H1 y H4], 7.03 [c(a), $J_{\text{H3-F}} = 7.1$ Hz, H3], 6.69 [t(a), $J_{\text{H2-F}} = 7.7$ Hz, H2]. RMN- ^{13}C (cloroformo-d, 75 MHz): δ/ppm : 206.94 [s(bi), $-\text{CO}$], 162.58 [d, $J_{\text{C-F}} = 277.73$ Hz, C_f , $-\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})$], 138.58 [s, C_e , $-\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})$], 130.33 [s, C_b , $-\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})$], 121.76 [s, C_a , $-\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})$], 113.86 [d, $J_{\text{C-d-F}} = 24$ Hz, C_d , $-\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})$], 113.27 [s, C_c , $-\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})$], 17.87 [m, $-\text{P}(\text{CH}_3)_3$]. RMN- ^{31}P (cloroformo-d, 121 MHz): δ/ppm : 18.77 [s, *cis*- $\text{P}(\text{CH}_3)_3$]. RMN- ^{19}F (cloroformo-d, 282 MHz): δ/ppm : -116.0 [s, $m\text{-FC}_6\text{H}_4$]. EM (m/e): 418 [M] $^+$, 334 [- 3CO].

4.4.2.3 Compuesto 4' [*mer-trans*- $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_2\text{S}(m\text{-FC}_6\text{H}_4)$]

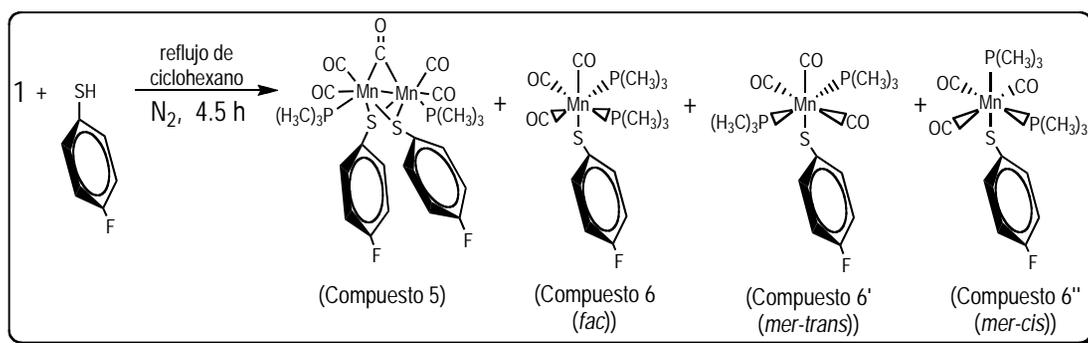
27%, p.f. 109-110°C (con descomposición). Anal. Cal. para $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{P}_2\text{MnS}$: C, 43.0; H, 5.3%. Encontrado: C, 39.16; H, 4.97%. IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 2013-1999 (m), 1931 (f), 1902 (f) cm^{-1} . IR (Hexano): $\nu(\text{CO})$ 2022 (m), 1937 (mf), 1910 (f) cm^{-1} . RMN- ^1H (cloroformo-d, 300 MHz): δ/ppm : 1.53 [s(a), $-\text{P}(\text{CH}_3)_3$], 7.27 [m(a), H1 y H4], 7.03 [c(a), $J_{\text{H3-F}} = 7.1$ Hz, H3], 6.69 [t(a), $J_{\text{H2-F}} = 7.7$ Hz, H2]. RMN- ^{13}C (cloroformo-d, 75 MHz): δ/ppm : 206.94 [s(bi), $-\text{CO}$], 162.93 [d, $J_{\text{C-F}} = 247.05$ Hz, C_f , $-\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})$], 138.67 [s, C_e , $-\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})$], 130.45 [s, C_b , $-\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})$], 122.53 [s, C_a , $-\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})$], 114.25 [d,

$J_{Cd-F} = 22.28$ Hz, $C_d, -S(C_6H_4F)$, 112.99 [s, $C_c, -S(C_6H_4F)$], 17.87 [m, $-P(CH_3)_3$]. RMN- ^{31}P (cloroformo-d, 121 MHz): δ/ppm : 8.19 [s, *trans*- $P(CH_3)_3$]. RMN- ^{19}F (cloroformo-d, 282 MHz): δ/ppm : -116.3 [s, *m*- FC_6H_4]. EM (m/e): 418 [M] $^+$, 334 [- 3CO].

La presencia del 4'' se identificó espectroscópicamente (ver texto).

4.4.3 Reacción de síntesis del η^3 -trimetilfosfinotricarbonilpentadienilmanganeso con el *p*-fluorotiofenol

Reacción 3:



Esta reacción se llevó a cabo de acuerdo al mismo procedimiento señalado en los puntos 4.4.1 y 4.4.2, pero utilizando como base azufrada al *p*-fluorotiofenol, la estequiometría fue 1:1, la cantidad empleada de compuesto 1 fue de 0.88 mmol (250 mg) y de mercaptano se emplearon 0.88 mmol (94.9 μ l); para la extracción de los productos de reacción se realizaron los pasos señalados en el Esquema 3 (ver Tabla 1). Al inicio de la reacción la solución presenta un color amarillo-verdoso, 1 hora después de permanecer en reflujo presenta un color amarillo-huevo, a las 1.5 h se observa un color amarillo ámbar opaco, a las 4.5 h la solución se torna color café oscuro. Al término de la reacción se evapora el disolvente bajo presión reducida. Los compuestos 5, 6, 6' y 6'' se obtuvieron a partir de esta mezcla de reacción, tal y como se indica en el Esquema 3. Los cristales de estos compuestos se obtuvieron al dejar en un vial, y disuelto en cloroformo, la mezcla de reacción que contenía al compuesto 5, y en hexano la que contenía los compuestos 6, 6' y 6''. Estos dos viales se

pusieron en el congelador (0° C aprox.), y aproximadamente después de 4 semanas, justo cuando ya el disolvente desapareció casi por completo, van apareciendo en el fondo de los viales los cristales.

4.4.3.1 Compuesto 5 [Mn₂(μ-CO)(CO)₄(P(CH₃)₃)₂(S(*p*-FC₆H₄))₂]

33%, p.f. 170-179° C (descompone sin fundir). Anal. Cal. para C₂₃H₂₆O₅P₂Mn₂S₂: C, 42.07; H, 3.96%. Encontrado: C, 35.77%; H, 4.92%. IR (KBr): ν(CO) 1990 (m), 1937 (m), 1896 (f), 1798 (md) cm⁻¹. IR (Diclorometano): ν(CO) 1982 (f), 1945 (f), 1903 (f), 1809 (md) cm⁻¹. RMN-¹H (cloroformo-d, 300 MHz): δ/ppm: 1.59 [s(a), -(P(CH₃)₃)], 6.89 [s(a), -(S(C₆H₄(*meta*)))] y 7.32 [s(a), -(C₆H₄(*orto*))]. RMN-¹³C (cloroformo-d, 75 MHz): δ/ppm: 134.81 [d(bi), ²J_{C-C-F} = 7.9 Hz, C_c (fenilo)], 131.2 [d (bi), ²J_{C-C-F} = 3.23 Hz, C'_c (fenilo)], 133.0 [c(bi), ⁴J_{C-C-P} = 271 Hz, C_c y C'_c (fenilo)], 116.17 [d(bi), ²J_{C-b-F} = 21 Hz, C_b (fenilo)], 115.1 [d(bi), ²J_{C-b-F} = 21 Hz, C'_b (fenilo)], 115.64 [c(bi), ⁴J_{C-b-P} = 80.2 Hz, C_b y C'_b (fenilo)], 29.6 [t, J_{C-P-P} = 25 Hz, -P(CH₃)₃]. RMN-³¹P (cloroformo-d, 121 MHz): δ/ppm: 28.25 [s(a), -P(CH₃)₃]. RMN-¹⁹F (cloroformo-d, 282 MHz): δ/ppm: -112.59 [s, *p*-FC₆H₄]. EM (m/e): 656 [M]⁺, 600 [- 2CO], 516 [- 3CO], 440 [- P(CH₃)₃], 421 [- F], 345 [- C₆H₅], 269 [- PCH₃].

4.4.3.2 Compuesto 6 [*fac*-Mn(CO)₃(P(CH₃)₃)₂S(*p*-FC₆H₄)]

27%, p.f. 103-107° C. Anal. Cal. para C₁₅H₁₈O₃P₂MnS: C, 43.0; H, 5.3%. Encontrado: C, 39.67; H, 4.75%. IR (KBr): ν(CO) 2016 (mf), 1931 (mf), 1900 (f) cm⁻¹. IR (Hexano): ν(CO) 2016 (d), 1936 (mf), 1909 (f) cm⁻¹. RMN-¹H (cloroformo-d, 300 MHz): δ/ppm: 1.5 [s(a), -(P(CH₃)₃)], 6.6-7.8 [señal múltiple, -(S(C₆H₄))]. RMN-¹³C (cloroformo-d, 75 MHz): δ/ppm: 217.9 [s(bi), -CO], 160.2 [d(bi), J_{Cd} = 240.3 Hz, C_d (fenilo)], 135.27 [d, J_{Cb} = 8.025 Hz, C_b (fenilo)], 114.62 [d, J_{Cc} = 20.1 Hz, C_c (fenilo)], 18.57 [t, J_{C-P-P} = 13.4 Hz, -P(CH₃)₃]. RMN-³¹P (cloroformo-d, 121 MHz): δ/ppm: 18.66 [s(a), -P(CH₃)₃]. RMN-¹⁹F (cloroformo-d, 282 MHz): δ/ppm: -116.12 [s, *p*-FC₆H₄]. EM (m/e): 418 [M]⁺, 334 [- 3CO], 258 [- P(CH₃)₃], 182 [- P(CH₃)₃].

4.4.3.3 Compuesto 6' [*mer-trans*-Mn(CO)₃(P(CH₃)₃)₂S(*p*-FC₆H₄)]

27%, p.f. 103-107° C. Anal. Cal. para C₁₅H₁₈O₃P₂MnS: C, 43.0; H, 5.3%. Encontrado: C, 39.67; H, 4.75%. RMN-¹H (cloroformo-d, 300 MHz): δ/ppm: 1.5 [s(a), -(P(CH₃)₃)], 6.6-7.8 [señal múltiple, -(S(C₆H₄))]. RMN-¹³C (cloroformo-d, 75 MHz): δ/ppm: 217.9 [s(bi), -CO], 162.02 [d(bi), J_{Cd} =

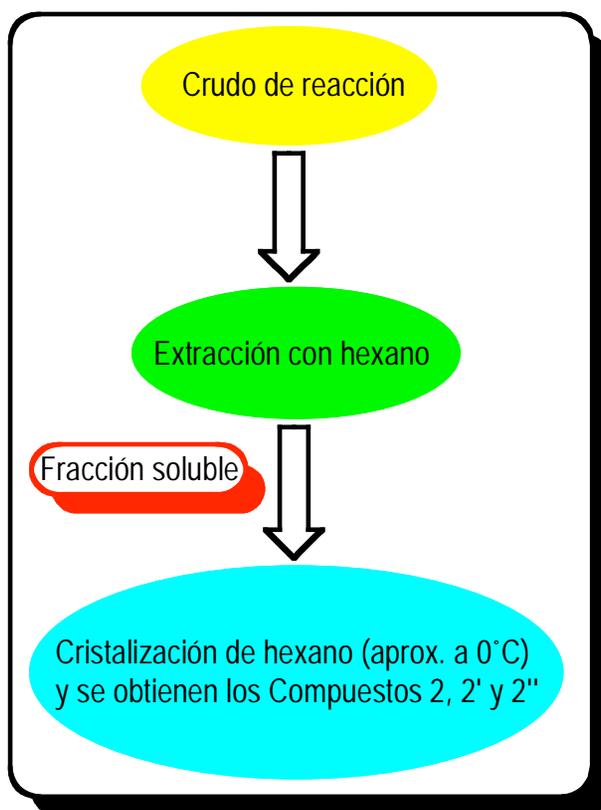
245.7 Hz, C_d (fenilo)], 133.53 [d, $J_{Cb} = 9.38$ Hz, C_b (fenilo)], 115.83 [d, $J_{Cc} = 22.65$ Hz, C_c (fenilo)], 17.89 [t, $J_{C-P-P} = 13.35$ Hz, $-P(CH_3)_3$]. RMN- ^{31}P (cloroformo-d, 121 MHz): δ/ppm : 7.90 [s(a), $-P(CH_3)_3$]. RMN- ^{19}F (cloroformo-d, 282 MHz): δ/ppm : -115.82 [s, $p-FC_6H_4$]. EM (m/e): 418 [M] $^+$, 334 [- 3CO], 258 [- $P(CH_3)_3$], 182 [- $P(CH_3)_3$].

La presencia de 6'' se identificó espectroscópicamente (ver texto).

4.5 Purificación

4.5.1 Purificación de los Compuestos 2, 2' y 2''

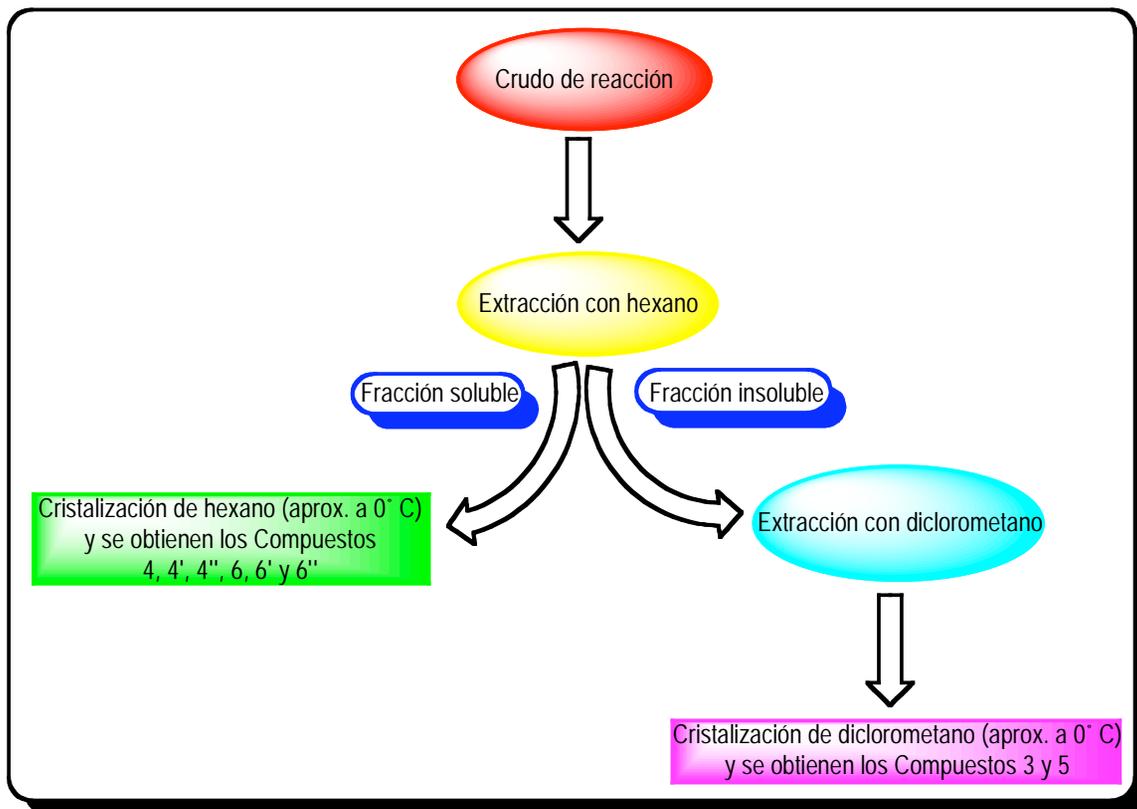
En el Esquema 2 se resume de manera general el mecanismo de purificación y de extracción de los Compuestos 2, 2' y 2''.



Esquema 2. Purificación y extracción de los Compuestos 2, 2' y 2''

4.5.2. Purificación de los Compuestos 3, 4, 4', 4'', 5, 6, 6' y 6''

En el Esquema 3 se resume de manera general el mecanismo de purificación y extracción de los cuatro compuestos obtenidos a partir de las Reacciones 2 y 3 efectuadas en este estudio de reactividad.



Esquema 3. Purificación y extracción de los compuestos de las Reacciones 2 y 3

Los compuestos obtenidos son estables a temperatura ambiente (22° C), y en solución también presentan una estabilidad relativa de al menos 24 h. A continuación (Tabla 1) se presenta un breve resumen de los resultados analíticos de todos los compuestos sintetizados a partir de las Reacciones 1, 2 y 3.

	Compuesto	Características físicas de los sólidos cristalinos obtenidos de las extracciones	p.f.	Rendimiento
Reacción 1	2	Cristales color amarillo en forma de aguja	117-119° C (descomposición)	28%
	2'			28%
	2''			10%
Reacción 2	3	Sólido color café oscuro a 0° C	Líquido a temperatura ambiente	28%
	4	Cristales color café	105-110° C	27%
	4'			
	4''			
Reacción 3	5	Cristales color negro brillante	170-179° C	33%
	6	Cristales color café	103-107° C	27%
	6'			
	6''			

Tabla 1. Resumen de resultados analíticos de los compuestos sintetizados

5. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

 5.1 Reactividad del η^3 -trimetilfosfinotricarbonilpentadienilmanganeso frente a pentafluorotiofenol

De acuerdo a la reacción presentada en la Figura 18, es posible apreciar la formación de cuatro compuestos mononucleares de manganeso.

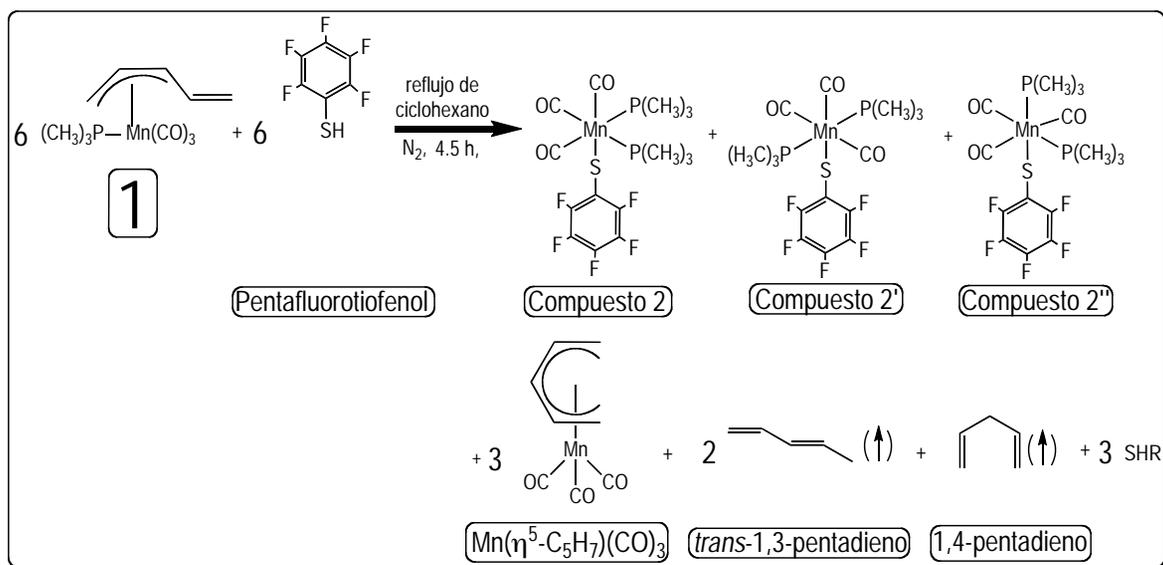


Figura 18. Reacción del $[\text{Mn}(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3(\text{P}(\text{CH}_3)_3)]$ con pentafluorotiofenol

Esta reacción se lleva a cabo con una relación estequiométrica 1:1 (compuesto 1 : pentafluorotiofenol), se emplea esta estequiometría puesto que al emplear una relación 1:2 (compuesto 1 : pentafluorotiofenol) se generan varios productos de reacción detectados por infrarrojo y resonancia magnética nuclear. Esta reacción se llevó a cabo en reflujo de ciclohexano, atmósfera inerte de nitrógeno y durante 4.5 h, en donde al final, y después de haber evaporado el disolvente y extraído los productos, se obtuvo un material cristalino color amarillo, en forma de aguja, relativamente estable a temperatura ambiente, y que al caracterizarlo resultaron ser tres complejos isoméricos (compuestos 2, 2' y 2''). Se obtuvieron rendimientos del 28% para 2 y 2' y del 10% para 2''. Los compuestos 2, 2' y 2'' son solubles en hexano.

Las tres reacciones estudiadas en este trabajo presentan un cambio significativo en su coloración conforme avanza el tiempo de reacción, es decir que al inicio de la reacción la solución presenta un color transparente o translúcido color amarillo-limón y va adquiriendo tonalidades más oscuras hasta llegar a un color café-oscuro después de haber transcurrido las 4.5 h que duran las reacciones. Estos cambios observados en realidad no son un parámetro para determinar en qué momento debe terminar una reacción, pero ayudan para saber que existe la formación de productos en el seno de la reacción. Únicamente con el apoyo del infrarrojo es posible determinar la presencia y formación de productos de reacción, así como el fin de la misma de una manera más precisa.

La espectrometría de masas nos ayuda a determinar el peso molecular de los compuestos estudiados (como 2, 2' y 2'') los que al ser analizados por FAB⁺ produjeron fragmentos que permitieron construir mecanismos de descomposición, y el primero de ellos se presenta en la Figura 19.

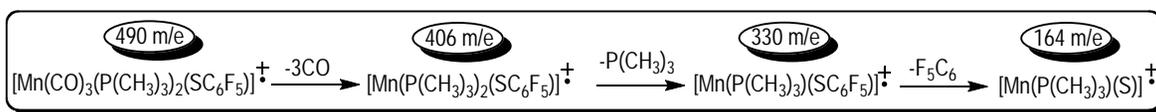


Figura 19. Mecanismo de fragmentación de la especie $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{CH}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_5))]^{\dagger}$ (2, 2' y 2'')

En la figura se aprecia que el ión molecular $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{CH}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_5))]^{\dagger}$ es de 490 m/e, asignándose así el peso molecular de los compuestos 2, 2' y 2'', y el pico base $[\text{Mn}(\text{P}(\text{CH}_3)_2(\text{SC}_6\text{F}_5))]^{\dagger}$ es de 406 m/e. Es preciso apuntar que el mecanismo de fragmentación más estable y/o más observado³¹ opera a través de una descarbonilación. Los resultados de esta espectrometría han arrojado datos interesantes para todos los compuestos analizados, como el hecho de que aparecen otros fragmentos para los cuales se propone un mecanismo alternativo donde el ión molecular en lugar de perder carbonilos pierde la especie $-\text{F}_5\text{C}_6\text{S}$, dicho mecanismo se presenta en la Figura 20.

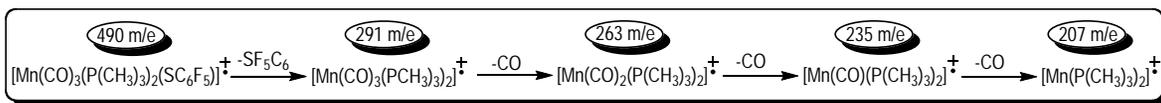


Figura 20. Mecanismo de fragmentación alternativo propuesto para 2, 2' y 2''

Por otra parte los dos mecanismos tienen un fragmento común, el cual puede verse en la Figura 21: $[\text{Mn}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_2]^+$ con un $m/e = 207$.

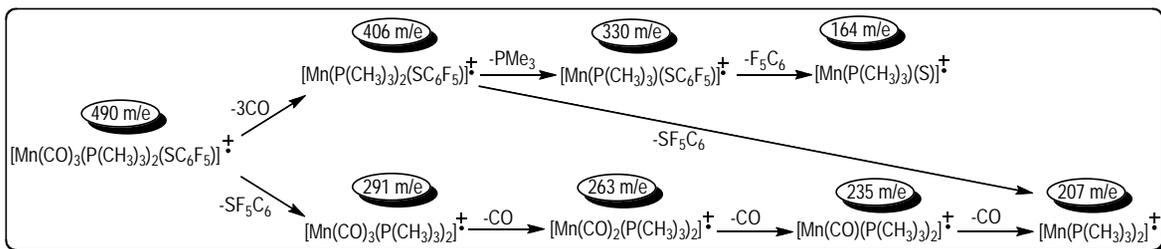


Figura 21. Mecanismos de fragmentación de los compuestos 2, 2' y 2''

Únicamente con la espectrometría de masas no se pueden distinguir los compuestos 2, 2' y 2'', para ello es preciso valerse de otras técnicas espectroscópicas como el infrarrojo o la resonancia magnética nuclear, como se verá más adelante.

Para determinar el tiempo de reacción se considera la región de alargamiento y acortamiento de los carbonilos metálicos $[\nu(\text{CO})]$ ($1600\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$) del espectro de IR; se toman alícuotas del seno de reacción con una jeringa cada 30 min, y se observan los cambios en el patrón de IR. Hay un punto en donde dichos cambios han cesado y es cuando la reacción se detiene; para las tres reacciones estudiadas el tiempo que dura cada una de ellas es de 4.5 h. Como ejemplo de seguimiento de una reacción obsérvese la Figura 22, en la cual pueden apreciarse cómo al inicio de la reacción se tiene únicamente materia prima $[\text{Mn}(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3(\text{P}(\text{CH}_3)_3)]$ ($2005, 1937, 1907$ y 1615 cm^{-1}), a la mitad de la reacción ya han aparecido nuevas bandas en la región de los carbonilos metálicos y a las 4.5 h se tiene un espectro con bandas nuevas y diferentes a las del tiempo = 0.

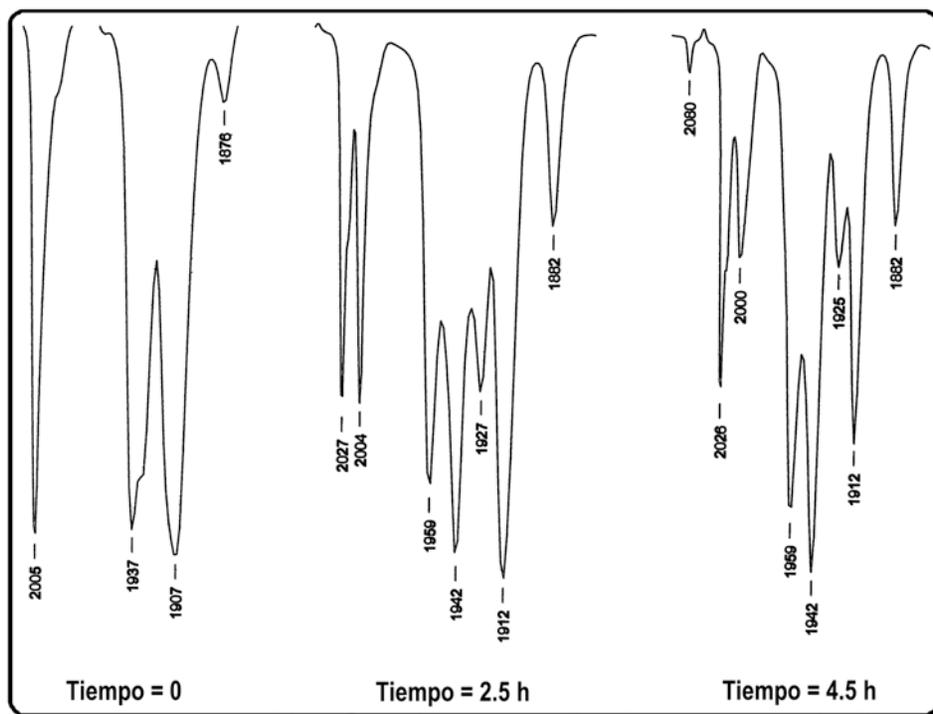


Figura 22. Seguimiento de reacción con IR. Ciclohexano, región $\nu(\text{CO})$

La figura 23 a), muestra la presencia de los complejos 2 y 2' en una proporción 1:1, mientras que en la figura 23 b) se aprecia el patrón característico de 2 con trazas de 2'.

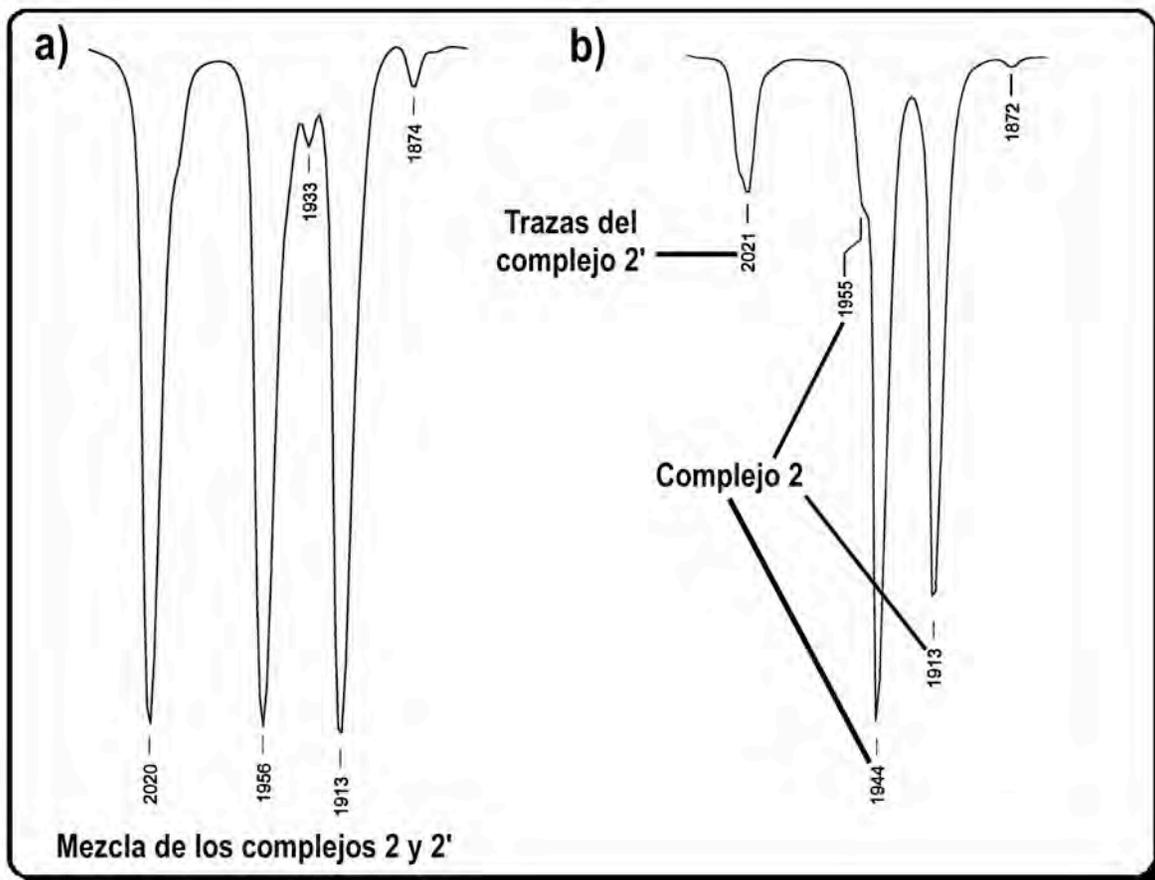


Figura 23. Espectros de IR de los cristales de los compuestos 2 y 2'.
 Solución de hexano, región $[\nu(\text{CO})]$ ($1600\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$).
 [el espectro a) se obtiene a partir de los cristales que crecen en el fondo del vial, y el espectro b) a partir de los cristales que crecen en las paredes del mismo vial]

Cabe mencionar que la asignación del patrón característico de las bandas de IR para los compuestos 2 y 2' se hizo de acuerdo a compuestos similares ya conocidos³³.

Se hizo un estudio para determinar la naturaleza de los dos isómeros obtenidos, y con base en la hipótesis de que uno de los isómeros es más estable (2) que el otro (2') y que además el más estable se genera a partir del menos estable, $2' \rightarrow 2$, entonces dicho estudio consistió en poner a reflujo de ciclohexano al producto purificado de la Reacción 1, y establecer la posible interconversión de uno en otro. Este estudio fue apoyado con un seguimiento de reacción con IR, los espectros se presentan en la Figura 24 y del resultado se puede interpretar que el compuesto 2 se forma de

manera independiente del 2' puesto que el patrón de infrarrojo a lo largo de todo el seguimiento no presentó cambio alguno (la reacción duró 3 h).

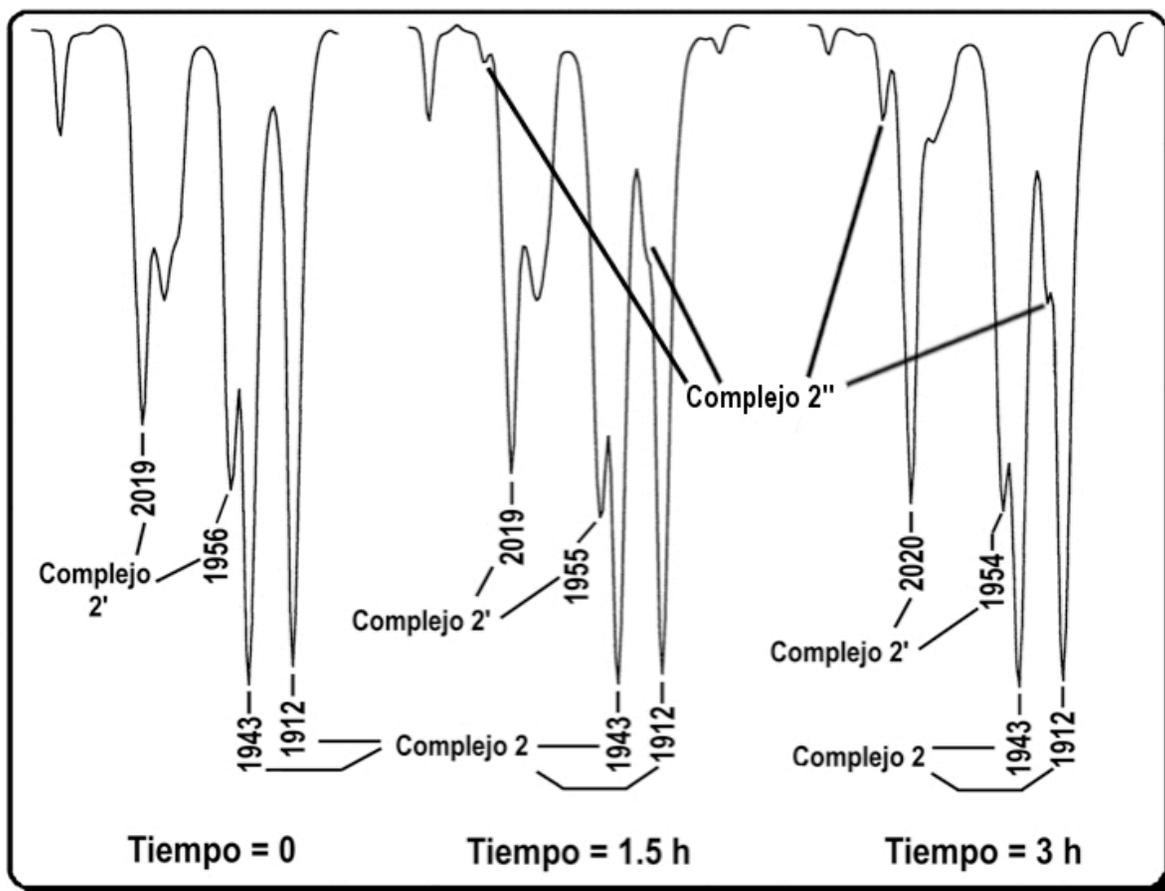


Figura 24. Seguimiento de reacción del estudio de interconversión de 2' en 2 (2' → 2).
Ciclohexano, región $\nu(\text{CO})$

También se observa la presencia de dos bandas, una en 2030 cm^{-1} y la otra en 1920 cm^{-1} que se propone que pertenecen a 2'' (ver más adelante), y en el seno de la reacción aparece dicho complejo al tiempo de 1.5 h; además las bandas que pertenecen a 2' van desapareciendo gradualmente. Así mismo se puede concluir que el compuesto 2' genera y/o se interconvierte en 2'', tal y como puede apreciarse en la Figura 24; deduciéndose, por lo tanto, que 2'' es el compuesto menos estable de los tres complejos estudiados, y que por esto aparece como trazas.

En la Tabla 2 se presentan los valores de los desplazamientos de IR de $\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$ de los compuestos 2 y 2' tanto en solución de hexano como en sólido (en pastilla de KBr).

Compuesto	Bandas $\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$	
	Solución de Hexano	Pastilla de KBr
2	1944 (mf) 1913 (f)	1945 (f) 1894 (f)
2'	2020 (mf) 1956 (mf)	2024 (d) 1945 (f)

Tabla 2. Bandas de los patrones de IR de los compuestos 2 y 2' (en solución de hexano y pastilla de KBr). (mf) muy fuerte, (f) fuerte, (d) débil

Si se sigue este estudio de caracterización de los compuestos 2, 2' y 2'', cuando se utiliza la espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de los núcleos ^1H , ^{13}C , ^{31}P y ^{19}F se obtuvieron resultados que apoyan la existencia de estos tres compuestos.

La asignación de los protones de las fosfinas de 2, 2' y 2'' se hizo con RMN- ^1H y se observa en el espectro de la Figura 25.

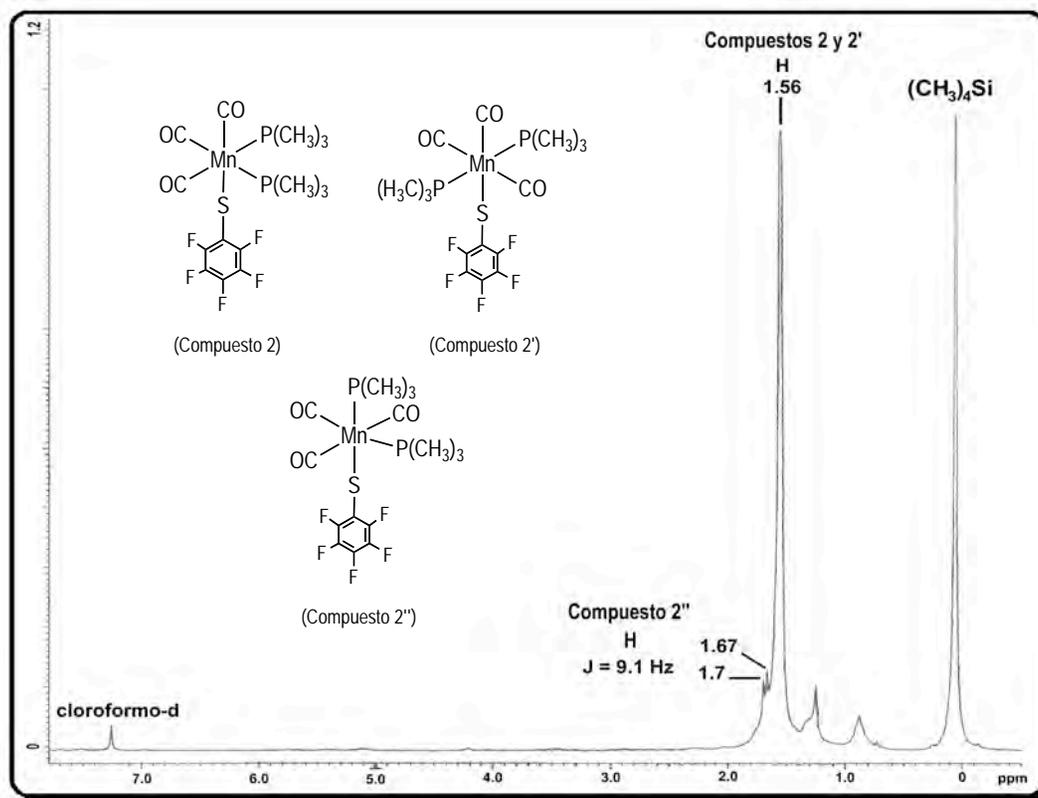


Figura 25. Espectro de RMN-¹H de 2 y 2' con trazas de 2''. Cloroformo-d, 300 MHz

En este espectro aparecen dos señales, una en 1.56 ppm la cual se asigna a los protones de los compuestos 2 y 2', esta señal aparece como un singulete, pero en realidad deberían de ser dos señales en forma de dobletes, una para 2 y otra para 2', y lo que sucede es que el acoplamiento entre los protones y el fósforo de 2 y 2' es muy pequeño y además aparecen en la misma región, y por ello aparece una sola señal ($J = 0$), mientras que para 2'' la señal en 1.69 ppm aparece como un doblete y una $J_{H-P} = 9.1$ Hz, lo cual quiere decir que el acoplamiento de los protones de las fosfinas y el fósforo es mayor que en 2 y 2'. Estas señales (el singulete y el doblete) aparecen con diferentes intensidades, las cuales coinciden con la proporción de la cantidad de compuesto 2 y 2' sintetizado a partir de la reacción misma, es decir que los compuestos 2 y 2' siempre aparecen en una mayor concentración que 2'', tal y como puede apreciarse en la Figura 23 b) en la cual se aprecia la misma proporción de las especies generadas en la reacción.

Ahora se presentará en la Figura 26 el espectro de RMN-¹³C, a partir del cual se hicieron las asignaciones de 4 diferentes tipos de carbonos. La primera asignación fue para los carbonos *orto*

(C_o) en 149.62 ppm, después los carbonos *meta* (C_m) aparecen en 137.44 ppm, los carbonos metílicos de las fosfinas (C1) se asignan en 18.3 y 17.6 ppm como dos tripletes, y por último los carbonos *ipso* (C_i) aparecen en 120.5 ppm.

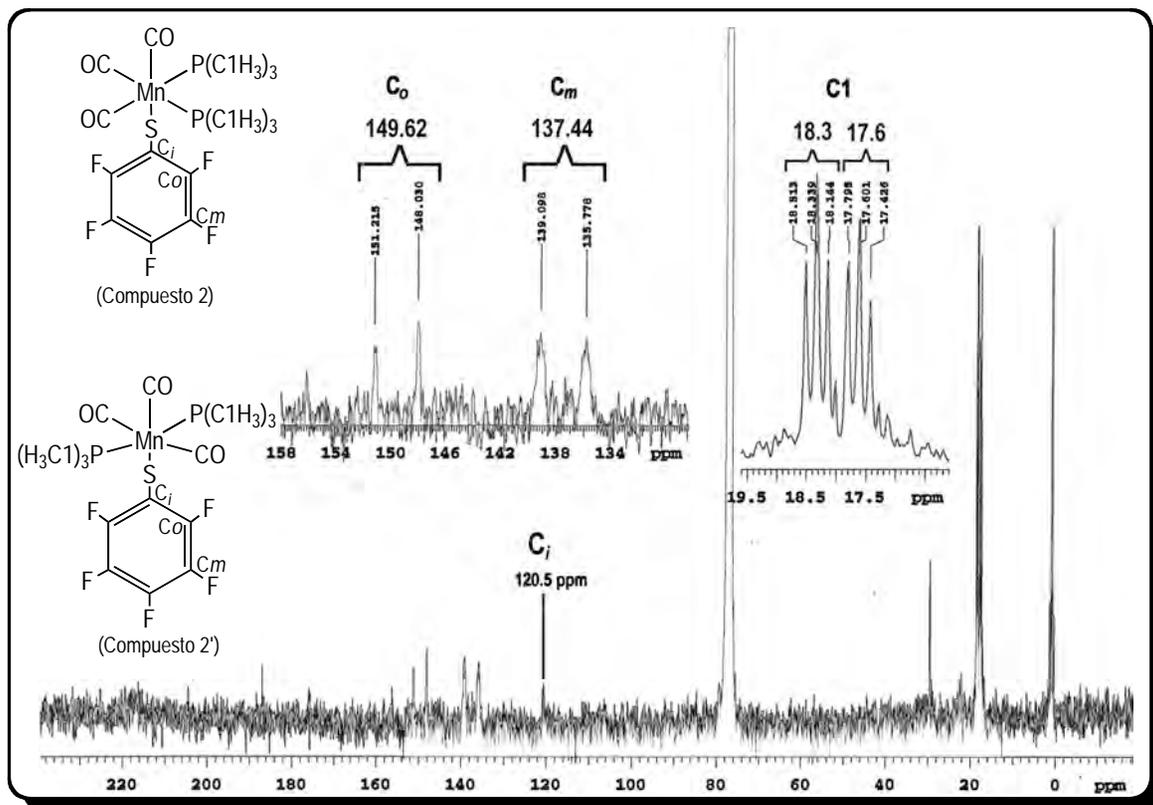


Figura 26. Espectro de RMN- ^{13}C de los compuestos 2 y 2'. Cloroformo-d, 75 MHz

La asignación hecha con base en el espectro de la Figura 26 se hizo a partir del espectro de la materia prima [$\text{SH}(\text{C}_6\text{F}_5)$]. Los carbonos para no pudieron ser asignados debido a que las señales no aparecen. La presencia de dos tripletes en la región de 18.3 y 17.6 ppm se debe a que los carbonos metílicos de las fosfinas se acoplan a los dos núcleos de fósforo.

Los carbonilos metálicos pudieron ser identificados por las señales que aparecen en los desplazamientos del espectro de RMN- ^{13}C mostrado en la Figura 27; pueden apreciarse dos señales, una en 218.8 y la otra en 218.0 ppm. La Figura 27 es una ampliación de la región de los carbonilos metálicos.

Es importante mencionar que debido a la poca cantidad de 2'', no aparecen sus señales en esta espectroscopía.

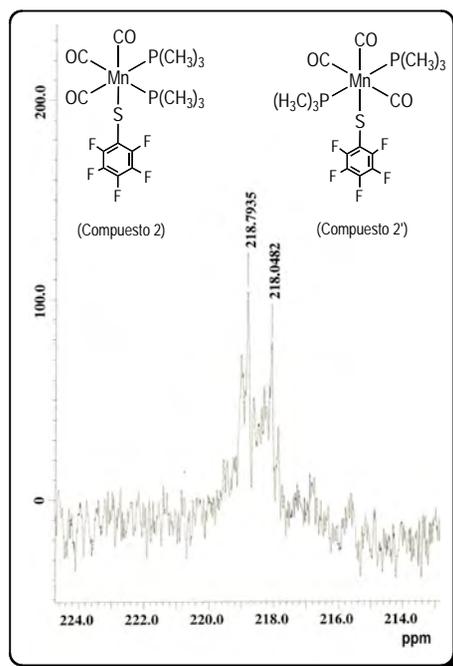


Figura 27. Espectro RMN-¹³C de 2 y 2'. Ampliación de la región de los carbonilos metálicos. Cloroformo-d, 75 MHz

Continuando con la identificación de los compuestos 2, 2' y 2'', se obtuvo el espectro de RMN-³¹P en el cual aparece una señal en 17.18 ppm asignada al compuesto 2 y la otra señal en 6.58 ppm pertenece a 2' (ver Fig. 28 a)). Se hizo la asignación en función de la concentración relativa de 2, 2' y 2'', esto quiere decir que el compuesto 2 es el que aparece en mayor proporción o concentración (señal más intensa en la Figura 28 a)), por lo que se le asignó la señal más intensa y es la que aparece en 17.18 ppm, esto puede corroborarse también observando la Figura 23 b) en la que las bandas más intensas pertenecen precisamente al compuesto 2. En la Fig. 28 a) aparecen trazas del compuesto 2'' (9.71 y 12.33 ppm). Únicamente con la resonancia magnética nuclear de los diferentes núcleos (H, C, P y F) es como se pudo comprobar la presencia del compuesto 2'', puesto que en los demás estudios es casi imposible apreciar su presencia. En RMN-³¹P se asignan dos señales a 2'' puesto que en su esteoquímica se puede apreciar la presencia de dos átomos de fósforo cuyos sustituyentes trans son diferentes, puesto que un átomo de fósforo tiene al ligante azufrado en trans, mientras que el otro átomo de fósforo tiene a un carbonilo también en trans;

mientras que para 2 y 2' los átomos de fósforo tienen respectivamente a un carbonilo o a un átomo de fósforo en trans generando de esta manera una sola señal para cada uno de ellos en esta espectroscopía. El espectro de la Fig. 28 a) se obtiene del compuesto purificado por recristalización del producto purificado de acuerdo al Esquema 2; y el espectro de la Figura 28 b) se obtiene del producto purificado (sin recristalizar) según el Esquema 2. La señal en 38.9 ppm pertenece al óxido de la trimetilfosfina, $OP(CH_3)_3$.

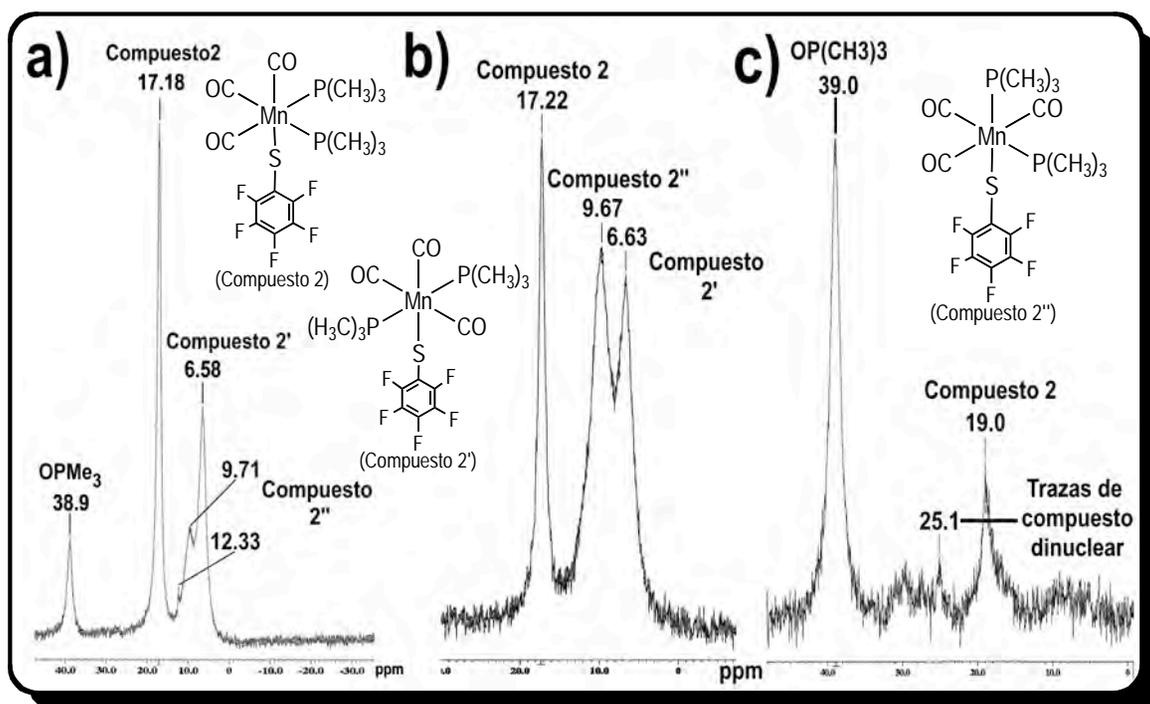


Figura 28. Espectro de RMN- ^{31}P de los compuestos 2, 2' y 2''. Cloroformo-d, 121 MHz. [los espectros a), b) y c) se obtuvieron de los cristales de tres reacciones diferentes con el tiofenol perfluorado (Reacción 1)]

En el espectro de la Figura 28 c) se observa una sola señal en 19.0 ppm la cual pertenece a 2. Es preciso apuntar que la señal que aparece en 25.1 ppm posiblemente pertenece al compuesto dinuclear de manganeso con el ligante azufrado perfluorado; esta hipótesis se sostiene gracias a los resultados obtenidos para los compuestos dinucleares de las Reacciones 2 (*m*-fluorotiofenol) y 3 (*p*-fluorotiofenol) y que se irán presentando a continuación en las siguientes secciones de esta tesis. Dichos resultados señalan que justo en esta región comprendida entre 25 y 30 ppm aparece la señal de los compuestos dinucleares. Esta señal de la Fig. 28 c) en 25.1 ppm aparece porque el

compuesto mononuclear en solución se interconvierte en el compuesto dinuclear de acuerdo con el mecanismo de reacción propuesto en la Figura 47.

Cuando los compuestos 2, 2' y 2'' se analizan por resonancia magnética nuclear de flúor-19, se obtiene el espectro presentado en la Figura 29. Se aprecian los diferentes desplazamientos generados por los cinco fluoros de los anillos aromáticos. Las asignaciones se hicieron con referencia al espectro de RMN-¹⁹F de la materia prima SH-C₆F₅ y de la literatura³², de donde se sabe que los desplazamientos a más bajo campo pertenecen a los fluoros orto, los desplazamientos intermedios a los fluoros para y los fluoros meta se asignan a las señales a más alto campo.

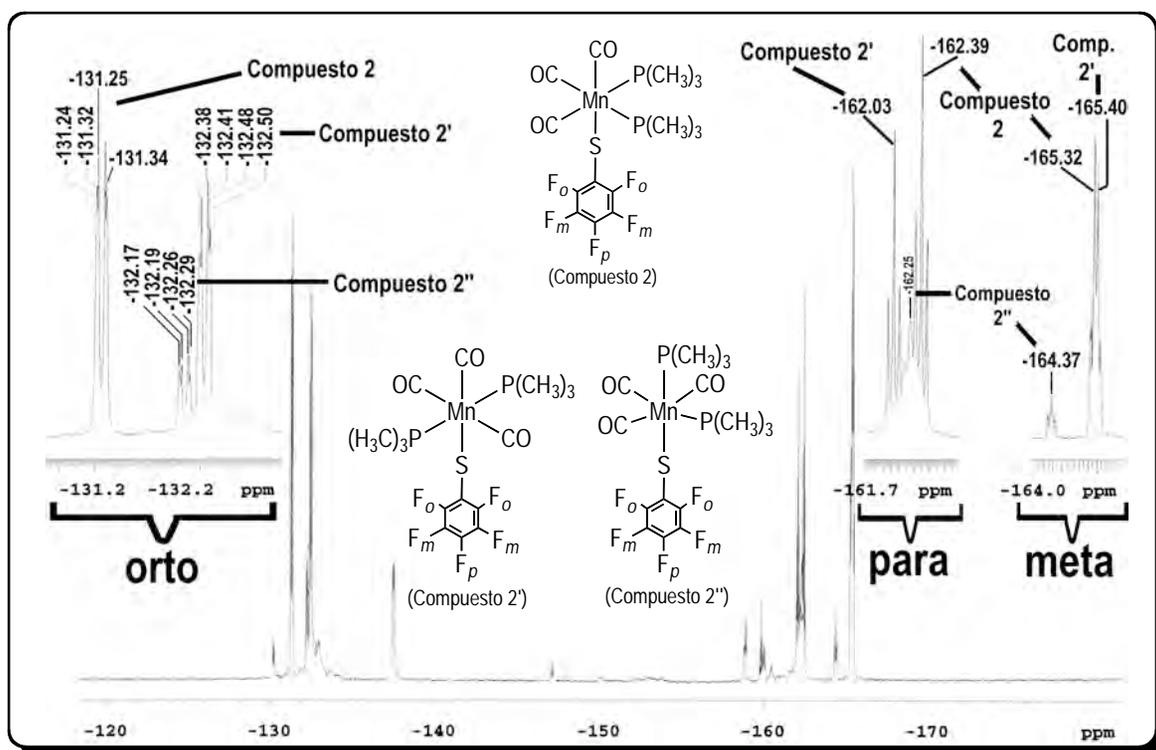


Figura 29. Espectro de RMN-¹⁹F de los compuestos 2, 2' y 2''. Cloroformo-d, 282 MHz

Nos apoyamos en la concentración relativa del compuesto obtenido para hacer las asignaciones, es decir que la señal doble de dobles que aparece en la región de -131.25 ppm y que pertenece al flúor orto (F_o) se asigna al compuesto 2 debido a que aparece en mayor concentración, tal y como puede observarse en el espectro de IR presentado en la Figura 23 b). Las demás señales se asignaron de la misma forma. La señal doble de dobles menos intensa y que aparece en -132.23

ppm pertenece al flúor orto del compuesto 2''; esta señal tiene una constante de acoplamiento con respecto al flúor en meta ($J_{F_o-F_m}$) igual a 7.33 Hz y con respecto al flúor en para ($J_{F_o-F_p}$) es de 26.79 Hz. La señal triple que aparece en -162.25 ppm se traslapa con la señal que pertenece al flúor para del compuesto 2, por lo que no es posible determinar su constante de acoplamiento; esta señal se le asigna al flúor para de 2''. Por último la señal triple en -164.37 ppm pertenece al flúor meta de 2'' y tiene una constante de acoplamiento ($J_{F_m-F_p}$ y $J_{F_m-F_o}$) de 22 Hz. Este espectro de la Figura 29 fue tomado de la muestra de la primer purificación de acuerdo al Esquema 2.

Se hizo también el análisis de difracción de rayos-X. En este experimento se obtuvieron cristales del tamaño adecuado, los cuales crecieron en forma de aguja, son de color amarillo, y se obtienen de la fracción soluble en hexano (ver Esquema 2) a 0° C (aprox.) en el refrigerador. Después comienza a generarse óxido de fosfina ($OP(CH_3)_3$) y óxido de manganeso como productos

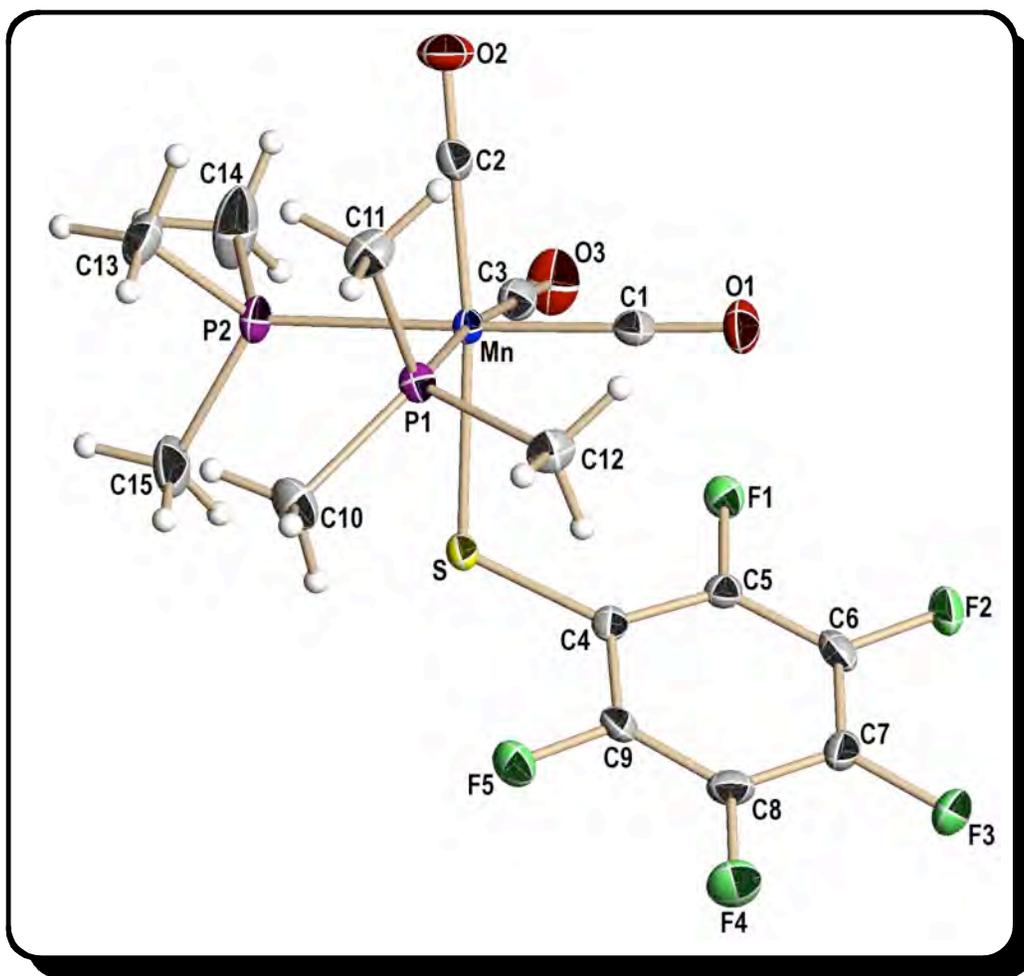


Figura 30. Estructura de rayos-X del compuesto 2 con enumeración atómica

de descomposición. La estructura obtenida por difracción de rayos-X de monocristal es la que se exhibe en la Figura 30, con elipsoides al 50%. Esta estructura pertenece al compuesto 2. Trató de aislarse un cristal de los compuestos 2' y 2'' pero no fue posible obtenerlos.

De acuerdo con la Figura 30 puede advertirse que el compuesto 2 presenta una geometría octaédrica distorsionada. La distorsión octaédrica observada con respecto a un octaedro regular radica en la diferencia de los ángulos de los ejes: C2-Mn-S, C1-Mn-P2 y C3-Mn-P1 los cuales deberían de ser de 180° cada uno pero el promedio es de [174.96° (12)], ver también la Tabla 3 para una mejor comparación. Además también los ángulos internos P1-Mn-C1, C3-Mn-S, P1-Mn-C2 y P2-Mn-C3 deberían de ser de 90° en teoría como en un octaedro regular, pero los valores de sus ángulos son diferentes, ver Tabla 3. El compuesto es mononuclear, con tres carbonilos en posición fac, mientras que las dos fosfinas están en posición cis. El ligante azufrado se encuentra trans a uno de los carbonilos.

Para ver la comparación entre las distancias de enlace Mn-C1, Mn-C3, Mn-C2 y Mn-P(CH₃)₃ es pertinente ver la Tabla 4.

Los valores de los ángulos y distancias para átomos seleccionados se presentan en la Tabla 3 y en la Tabla 4 respectivamente.

Átomos Seleccionados	Ángulos de enlace (°)
C3-Mn-P2	89.48 (11)
P1-Mn-C2	92.35 (12)
C3-Mn-S	88.27 (12)
P1-Mn-C1	88.82 (12)
C1-Mn-C2	92.12 (15)
P2-Mn-P1	93.64 (4)
C1-Mn-S	93.76 (11)

Átomos Seleccionados	Ángulos de enlace (°)
C2-Mn-S	173.91 (12)
C1-Mn-P2	177.47 (12)
C3-Mn-P1	173.50 (12)

Tabla 3. Valores de los ángulos de enlace para átomos seleccionados del compuesto 2

Átomos Seleccionados	Distancias de enlace (Å)
Mn-C1	1.801 (4)
Mn-C2	1.786 (4)
Mn-C3	1.824 (4)
Mn-P1	2.363 (10)
Mn-P2	2.326 (10)
Mn-S	2.403 (10)

Tabla 4. Distancias de enlace para átomos seleccionados del compuesto 2

Al comparar la distancia Mn-S [2.403 (10) Å] con otras distancias similares de otros complejos similares pertenecientes a otros trabajos de investigación²⁵ se encontró que dichas distancias son prácticamente iguales según los cálculos hechos dentro del rango de error experimental. Por ejemplo, la distancia Mn-S sin flúor es de 2.4109 (11) Å, y la distancia Mn-S con flúor es de 2.4154 (7) Å. Esta comparación indica que no existe un efecto directo entre el tipo de ligante azufrado empleado y la distancia Mn-S del complejo.

La propuesta mecanística para la formación de los isómeros 2, 2' y 2'' se presenta en la Figura 31.

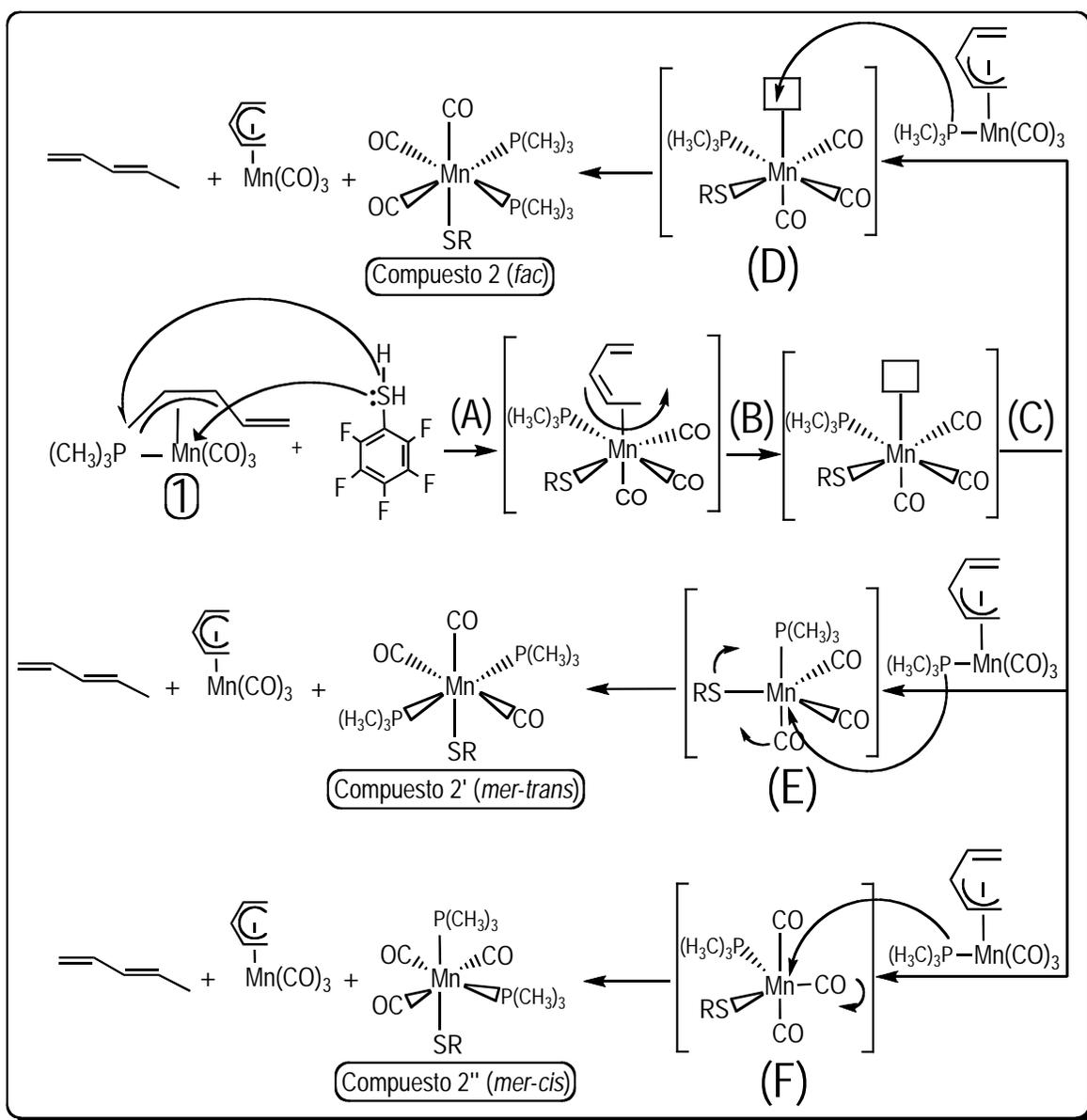


Figura 31. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de los compuestos 2, 2' y 2''

Para este mecanismo de reacción el primer paso que se propone para la formación de los compuestos mononucleares de manganeso es un ataque del azufre del ligante perfluorado al centro metálico y al mismo tiempo el átomo de hidrógeno satura una de las posiciones terminales del ligante pentadienilo. Con este primer paso se genera una especie en la cual el pentadienilo ha cambiado su hapticidad de η^3 a η^2 , y el ligante -SR queda unido al centro metálico. Como un segundo paso (B) se propone la eliminación del pentadienilo como *trans*-1,3-pentadieno generándose una especie pentacoordinada con un sitio vacante de coordinación. En el paso (C) hay

un ataque del ligante trimetilfosfina del compuesto 1 sobre el intermediario formado en el paso anterior; y al incorporarse la fosfina se forma el compuesto 2 así como el compuesto η^5 -pentadieniltrimetilfosfinomanganeso. Para la formación del compuesto 2' es necesario que primero el compuesto con un sitio vacante de coordinación se reorganice y forme un intermediario con una geometría bipirámide trigonal la cual sufre un ataque por parte de la fosfina de una molécula de $[\text{Mn}(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3(\text{P}(\text{CH}_3)_3)]$ que se encuentra en el medio. Para la formación del compuesto 2'' primero se forma una especie con geometría bipirámide trigonal, (F), la cual sufre un ataque de la fosfina perteneciente a la especie $[\text{Mn}(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3(\text{P}(\text{CH}_3)_3)]$. Es así como se forman las tres especies mononucleares de manganeso (2, 2' y 2''), y el compuesto $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)]$. Es pertinente observar que la especie (D) que da lugar a la formación del compuesto 2 es más estable que (E) y (F) puesto que 2 es la especie con mayor concentración según los resultados arrojados por las espectroscopías. Otra posibilidad es que la especie (D) pueda ser más reactiva que (E) y (F).

5.2 Reactividad del η^3 -trimetilfosfinotricarbonilpentadienilmanganeso frente a *m*-fluorotiofenol

Se tomó la decisión de hacer ahora la reacción con un mercaptano más nucleofílico que el perfluorado, para lo cual se utilizó el SH(*m*-FC₆H₄). Así, la reacción puede verse en la Figura 32.

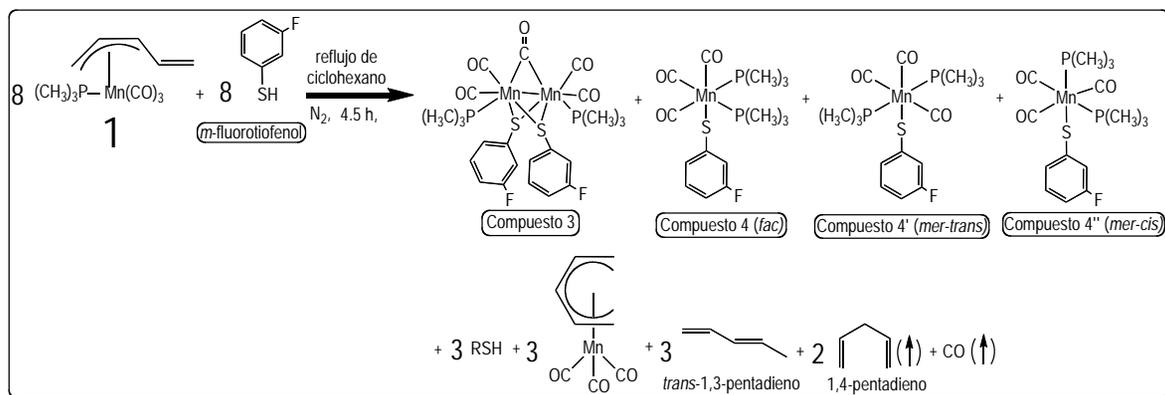


Figura 32. Reacción del $[\text{Mn}(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3(\text{P}(\text{CH}_3)_3)]$ con *m*-fluorotiofenol. Reacción 2

Esta reacción genera cuatro compuestos (3, 4, 4' y 4'') nuevos y uno ya conocido (el $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$) en donde el compuesto 3 es soluble en diclorometano, y los compuestos 4, 4' y 4'' son solubles en hexano (ver el diagrama de purificación en el Esquema 3), como sucede en la Reacción 1 que da 2, 2' y 2''.

Para esta reacción y la siguiente en donde se emplea también un mercaptano monofluorado se hizo un análisis muy similar al presentado en la sección anterior. Para ello se inició el estudio de esta reacción con el análisis de espectrometría de masas, en donde se pudo corroborar el peso molecular de los compuestos estudiados (3, 4, 4' y 4''). Comencemos con el patrón de fragmentación que se pudo observar para el compuesto 3 que puede apreciarse en la Figura 33.

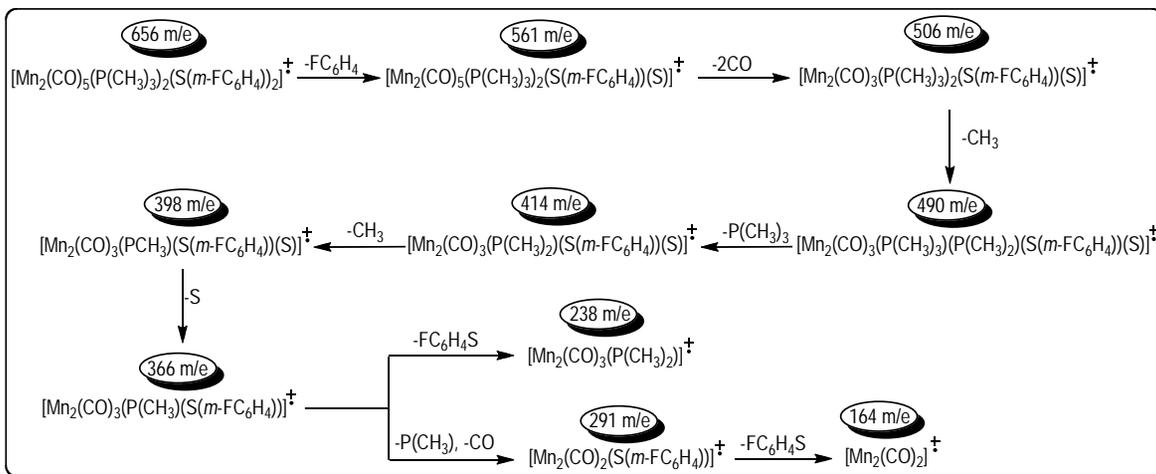


Figura 33. Mecanismo de fragmentación del compuesto 3

De la Figura 33 se observa que el ión molecular $[\text{Mn}_2(\text{CO})_5(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{S}(m\text{-FC}_6\text{H}_4))_2]^+$ es de 656 m/e, asignándose así el peso molecular al compuesto 3, y el pico base $[\text{Mn}_2(\text{CO})_5(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{S}(m\text{-FC}_6\text{H}_4))(\text{S})]^+$ es de 561 m/e. Este patrón de fragmentación presenta un mayor número de especies generadas a partir del experimento de FAB^+ , y es efectivamente lo que se esperaba puesto que el compuesto 3 es una molécula que presenta varios núcleos atómicos así como una dinuclearidad en el átomo metálico de manganeso, lo cual le confiere a la molécula una mayor probabilidad de generar varias especies alternas y/o fragmentos, esto si se compara por ejemplo con el patrón de fragmentación de los compuestos 2, 2' y 2'' en el cual se generan solamente tres especies aparte del ión molecular (ver Fig. 19) contra nueve especies generadas para el compuesto 3.

Este mismo análisis espectrométrico, pero para los compuestos 4, 4' y 4'' [especie $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{S}(m\text{-FC}_6\text{H}_4))$], arrojó los resultados presentados en la Figura 34, en la cual se presenta el mecanismo de descomposición más estable y/o esperado según la literatura³⁴ y es la descarbonilación.

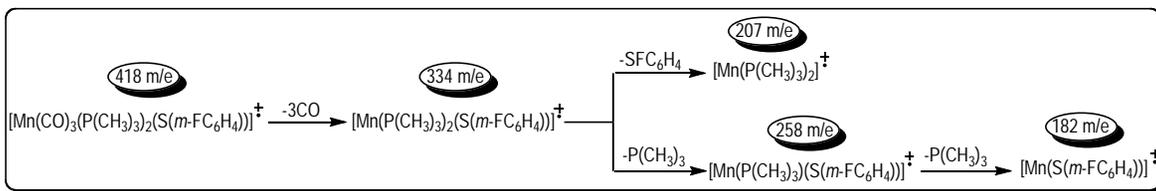


Figura 34. Mecanismo de fragmentación de los compuestos 4, 4' y 4''

De la Figura 34 se puede saber que el ión molecular es $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{S}(\text{m-FC}_6\text{H}_4))]^+$ y tiene un m/e de 418, y el pico base pertenece al fragmento $[\text{Mn}(\text{P}(\text{CH}_3)_2)(\text{S}(\text{m-FC}_6\text{H}_4))]^+$ con un m/e de 334.

Igual que para los compuestos 2, 2' y 2'', para los compuestos 4, 4' y 4'' existe un mecanismo de descomposición semejante, en el cual la pérdida del fragmento $[\text{SFC}_6\text{H}_4]$ inicia la secuencia de fragmentación para dicho mecanismo. Esto puede apreciarse a continuación en la Figura 35; esta secuencia de fragmentación es similar al mostrado en la Figura 20 en donde se plantean secuencias de descomposición que no son las más esperadas y/o estables y que no implican una descarbonilación al inicio del mecanismo tal como se esperaría.

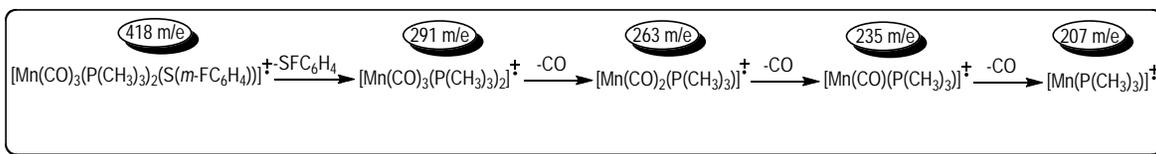


Figura 35. Mecanismo de fragmentación alternativo propuesto para 4, 4' y 4''

En este mecanismo alternativo se plantea como primer paso la pérdida del fragmento $[\text{SFC}_6\text{H}_4]$, posteriormente la descarbonilación como segundo, tercero y cuarto pasos. Existe un fragmento común, tanto para 2, 2', 2'' como para 4, 4' y 4'', es decir que en ambos casos se forma el fragmento $[\text{Mn}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_2]^+$ con un m/e = 207.

Se prosiguió a hacer la determinación de cada uno de los compuestos 3, 4, 4' y 4'' por medio de IR, para lo cual se obtuvieron cuatro espectros, dos de ellos pertenecen a 3 y los otros dos

a 4 y 4', los dos primeros espectros para 3 difieren entre ellos en que uno es del compuesto puro (cristales pequeños) en solución de diclorometano (Fig. 36 a)), y el otro es del compuesto puro en pastilla de KBr (Fig. 36 b)), los mismos dos espectros se obtuvieron para 4 y 4' (Fig. 37).

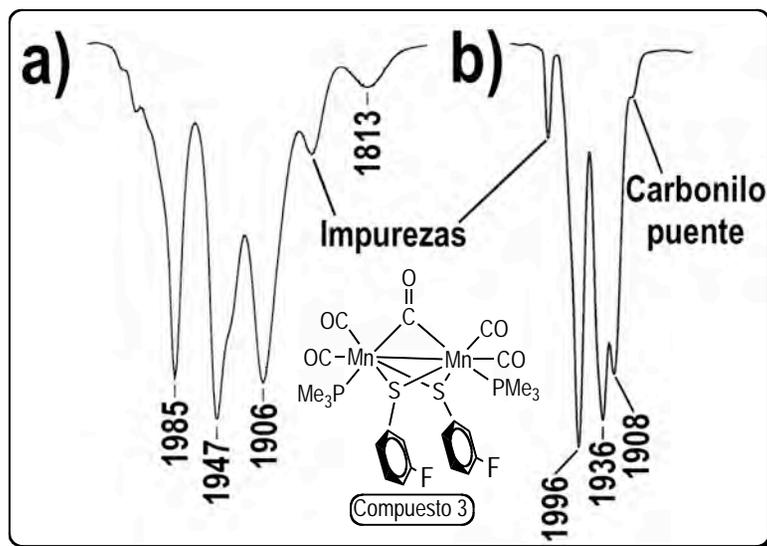


Figura 36. Espectros de IR del compuesto 3 puro. a) En solución de diclorometano, b) en pastilla de KBr. [los espectros a) y b) se obtienen de los cristales de 2]

La Figura 36 a) y b) presenta las bandas características del compuesto 3, en solución de diclorometano y en pastilla de KBr respectivamente; pertenece a la región de alargamiento y acortamiento de los carbonilos metálicos $\nu(\text{CO})$. En la Fig. 36 b) se puede apreciar un pequeño hombro abajo de la señal en 1908 cm^{-1} el cual se propone que pertenece al carbonilo puente del complejo 3.

Mientras tanto, en la Figura 37 a) se presenta el patrón característico en IR del compuesto 4' (*mer-trans*); en la Fig. 37 b) también se aprecia el patrón de 4' en el cual una de las señales se ensanchó y aparece como si fueran dos señales o dos bandas (2013 y 1999 cm^{-1}), este efecto se debe a que el comportamiento de las moléculas en solución y en estado sólido es diferente, de hecho en el estado sólido (pastilla de KBr) todas las señales aparecen a menor longitud de onda en este estudio. Las asignaciones en el IR para 4' se hicieron en función de las asignaciones hechas para 2' (ver Figuras 23 b) y 24) en donde las señales en 1954 , 1943 y 1912 cm^{-1} pertenecen a 2 el cual presenta una estereoquímica fac idéntica al compuesto 4'.

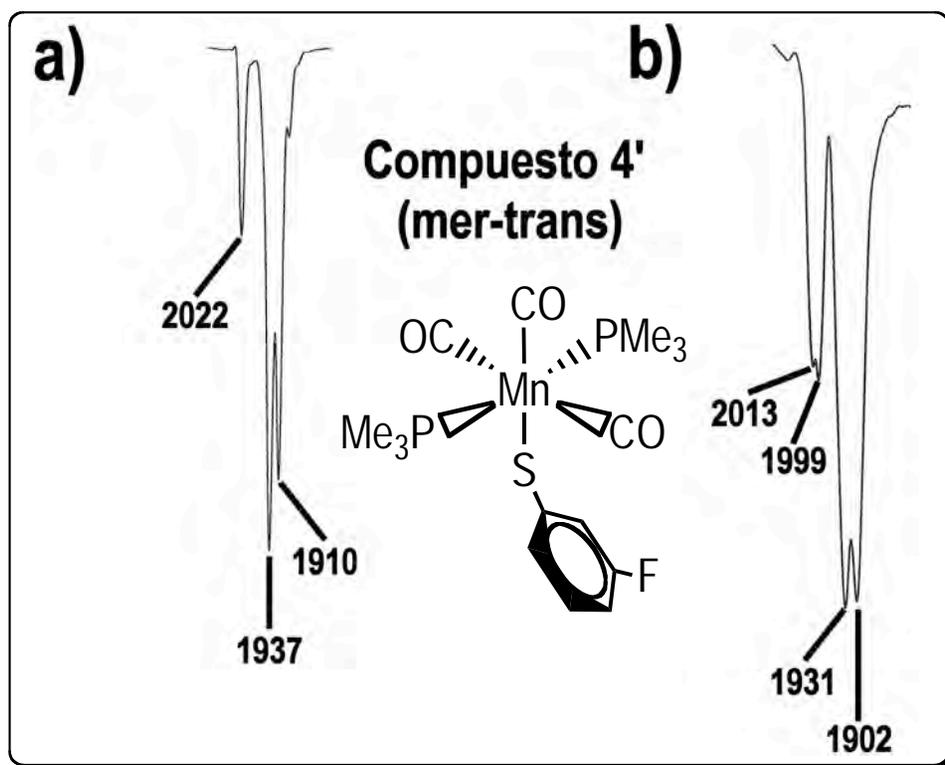


Figura 37. Espectros de IR del compuesto 4' puro. a) En solución de hexano, b) en pastilla de KBr [los espectros de a) y b) se obtuvieron de los cristales del compuesto 4']

Dado que el único compuesto que se pudo aislar es el isómero 4', entonces no se tienen datos de IR ni para 4 ni para 4'' en solución de hexano ni pastilla de KBr; con ello se propone que el compuesto 4' es el más estable de los tres isómeros puesto que es el que cristaliza.

La Tabla 5 presenta los valores de los desplazamientos de IR de $\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$ de los compuestos 3 y 4' tanto en solución como en sólido (en pastilla de KBr).

Compuesto	Bandas $\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$		
	Solución de Diclorometano	Solución de Hexano	Pastilla de KBr
3	1996 (md), 1934 (mf), 1904 (h), 1861 (f)		1995 (mf), 1935 (f), 1908 (m)
4'		2022 (d), 1937 (mf), 1910 (f)	2013-1999 (m), 1931 (mf), 1902 (mf)

Tabla 5. Bandas de los patrones de IR de los compuestos 3 y 4' puros (en solución de diclorometano y hexano y pastilla de KBr). (mf) muy fuerte, (f) fuerte, (m) mediana, (d), débil, (md) muy débil, (h) hombro

La espectroscopía de RMN de ^1H para el compuesto 3 generó un espectro en el que se asignan las señales correspondientes a los protones de las fosfinas $[-(\text{P}(\text{CH}_3)_3)]$ y de los anillos aromáticos $[-(\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4))]$. Este espectro se presenta en la Figura 38.

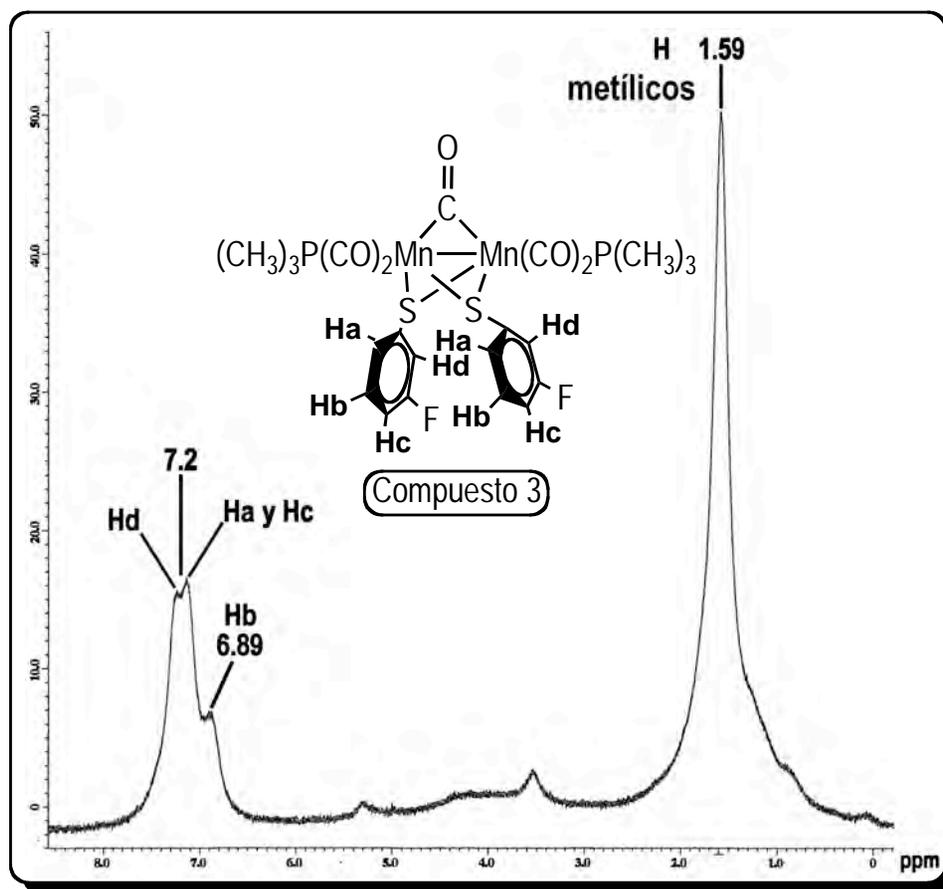


Figura 38. Espectro de RMN- ^1H de 3. Cloroformo-d, 300 MHz

En este espectro la señal a más bajo campo (7.2 ppm) se asigna a los protones que se encuentran más desprotegidos en el anillo aromático, específicamente Hd, Ha y Hc; la señal en 6.89 ppm es para Hb, puesto que este protón está más protegido que los otros tres del anillo aromático. Por otra parte, la señal en 1.59 ppm pertenece a los 18 protones de las fosfinas, por eso en esta región de protones metílicos aparece una sola señal intensa y ancha.

En la Figura 39 se presenta el espectro de RMN- ^1H de los compuestos 4, 4' y 4''. De este espectro cabe destacar algunos puntos: a) la señal que aparece a más bajo campo, 7.27 ppm, es una señal múltiple que se asigna a los protones H1 y H4 de los tres isómeros, puesto que son los protones más desprotegidos del sistema aromático estudiado (esta señal también pertenece al disolvente residual cloroformo-d); b) la señal en 7.03 ppm, que es una señal cuádruple y ancha, pertenece a H3 de los compuestos 4, 4' y 4'', ya que se acopla con los protones en orto y con el flúor

en meta, todo este sistema tiene una constante de acoplamiento de 7.1 Hz; c) la señal triple y ancha que aparece en 6.69 ppm se le asigna a H2, tanto de 4 como de 4' y 4'', puesto que dicho protón es el más protegido del sistema aromático, y es triple porque se está acoplando a H3 y al flúor ($J_{H_2-F} = 7.7$ Hz), el flúor está jugando el papel de donador de densidad electrónica a H2 y por ello lo protege; d) las señales que aparecen alrededor de 1.6 ppm pertenecen a los protones de las fosfinas, la señal

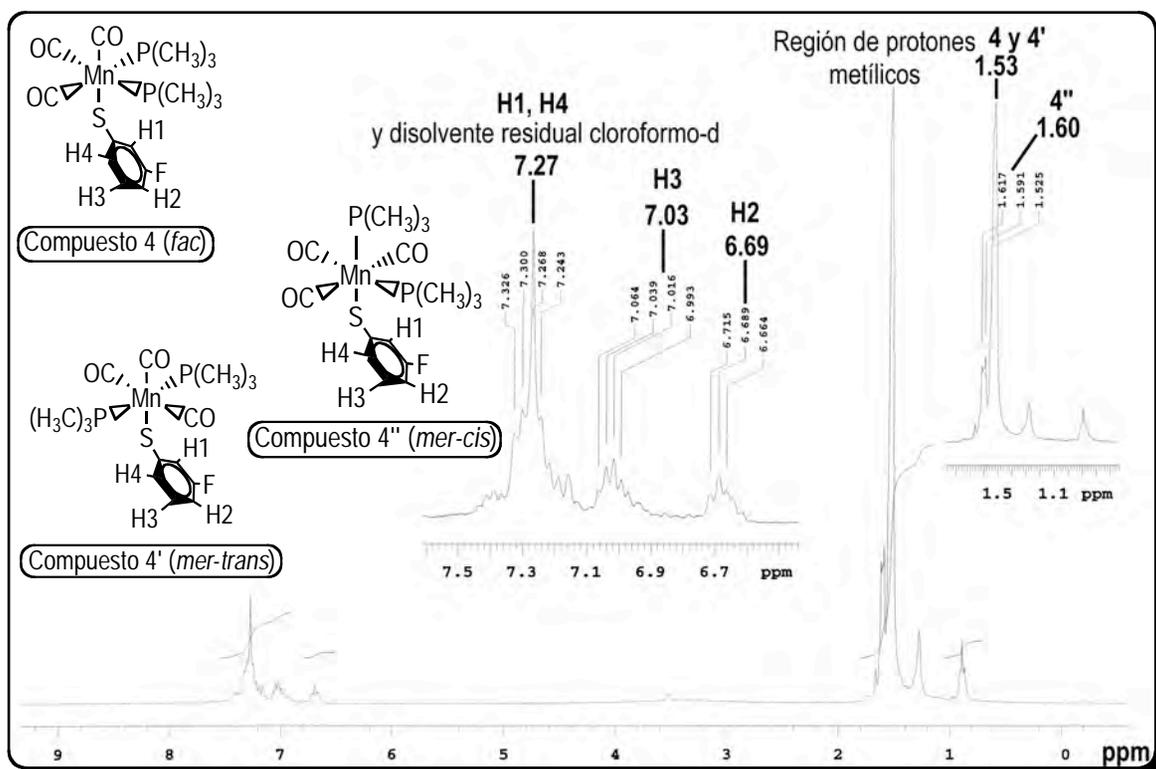


Figura 39. Espectro de RMN- ^1H de 4, 4' y 4''. Cloroformo-d, 300 MHz

en 1.60 ppm es doble y ancha [da, $J_{H-P} = 7.8$ Hz, $-(\text{P}(\text{CH}_3)_3)$] y es asignada al compuesto 4'' y debido a que las fosfinas se encuentran en *mer-cis* entre ellas hacen posible el acoplamiento H-P a través del centro metálico y se genera entonces una señal doble ($J_{H-P} = 7.8$ Hz), por otro lado el singulete en 1.53 ppm es asignado a los compuestos 4 y 4' en el que las fosfinas se encuentran *cis-fac* y *mer-trans* entre ellas respectivamente.

La Figura 40 presenta el espectro de RMN-¹³C del compuesto 3, en el cual se pueden apreciar varios conjuntos de señales las cuales pertenecen a tres diferentes tipos de núcleos de carbono, a saber: carbonílicos, metílicos (de las fosfinas) y aromáticos. La señal en 217.35 ppm se asigna a los 5 carbonos carbonílicos que tiene la molécula. Las señales que pertenecen a los carbonos del anillo aromático presentan señales dobles (excepto el carbono ipso, C_e, que es una señal simple en 138.67 ppm) debidas a su acoplamiento con el átomo de flúor. Así, la señal en 162.93 ppm pertenece a C_f, se encuentra a más bajo campo de todos los carbonos aromáticos, además tiene la constante de acoplamiento más grande de ellos ($J_{C_f-F} = 248.4$ Hz). Siguiendo este análisis, se tiene entonces que la señal en 130.38 ppm pertenece a C_b porque su constante de acoplamiento es de 7.9 Hz que es más grande que la que presenta la señal en 122.51 ppm con $J_{C_a-F} = 3.52$ Hz, por lo que esta señal pertenece a C_a que tiene la constante de acoplamiento más pequeña puesto que es el carbono que se encuentra más alejado del flúor. Por último se tienen dos señales dobles muy juntas, y para distinguir una de otra se toma en cuenta que C_d se encuentra más desprotegido que C_c debido a que a su lado tiene al carbono ipso (C_e) y a C_f quien se encuentra unido al átomo de flúor, dado este ambiente electrónico de C_d entonces la señal doble que le corresponde es el que aparece en 114.25 ppm ($J_{C_d-F} = 21$ Hz) y a C_c se le asigna entonces la señal en 113.87 ppm ($J_{C_c-F} = 24.9$ Hz). La señal que aparece en 22.51 ppm pertenece a los carbonos metílicos de las fosfinas.

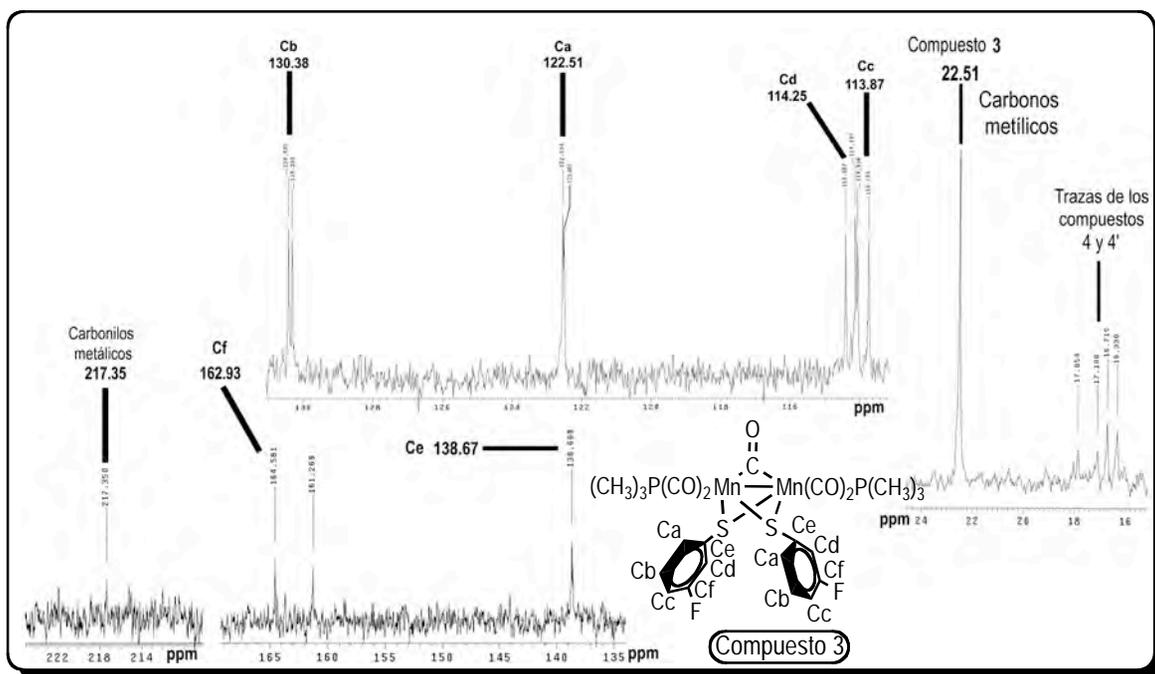


Figura 40. Espectro de RMN- ^{13}C del compuesto 3. Cloroformo-d, 75 MHz

En la Figura 41 se puede ver el espectro de RMN- ^{13}C de los compuestos 4, 4' y 4''. Al igual que con el espectro análogo de 3, en este espectro también pueden apreciarse señales similares, en donde los carbonos carbonílicos (se observan en una de las regiones del espectro), aromáticos (presentes en seis regiones diferentes del espectro, una región para cada uno de los carbonos del anillo aromático) y metílicos (una sola región del espectro) pueden diferenciarse y ser asignados con una señal específica o una región específica según sea el caso. A los carbonos carbonílicos se les asigna³⁴ la señal que aparece en 206.94 ppm la cual es una señal simple.

Los valores reportados para el compuesto 4' son aquellos que pertenecen a las señales que presentan una mayor intensidad, las señales que presentan intensidad intermedia se asignaron al compuesto 4, y las señales más pequeñas o menos intensas pertenecen a 4''; aunque es importante señalar que la diferencia de intensidades para 4 y 4'' no es muy grande, pero se sigue la hipótesis de que la señal más intensa pertenece al compuesto más estable (4) y la menos intensa al menos estable (4''). Hay una señal doble en 162.93 ppm que pertenece a C_f (del compuesto 4'), es decir al carbono que tiene pegado directamente al átomo de flúor, y esto le confiere tener la constante de acoplamiento más grande, $J_{\text{C}_f\text{-F}} = 247.05 \text{ Hz}$, que es prácticamente la misma que para su análoga

del compuesto 3. La señal doble en la misma región, en 162.58 ppm, pertenece a 4' ($J_{C-F} = 277.73$ Hz). Y el doblete en 162.90 ppm pertenece a C_f de 4'' ($J_{C-F} = 170.25$ Hz). El singulete en 138.67 ppm pertenece a C_e de 4', e igual que para el compuesto 3, no existe acoplamiento con el átomo de flúor; los singuletes en 138.58 y 137.84 ppm pertenecen a C_e de 4 y 4'' respectivamente. La señal

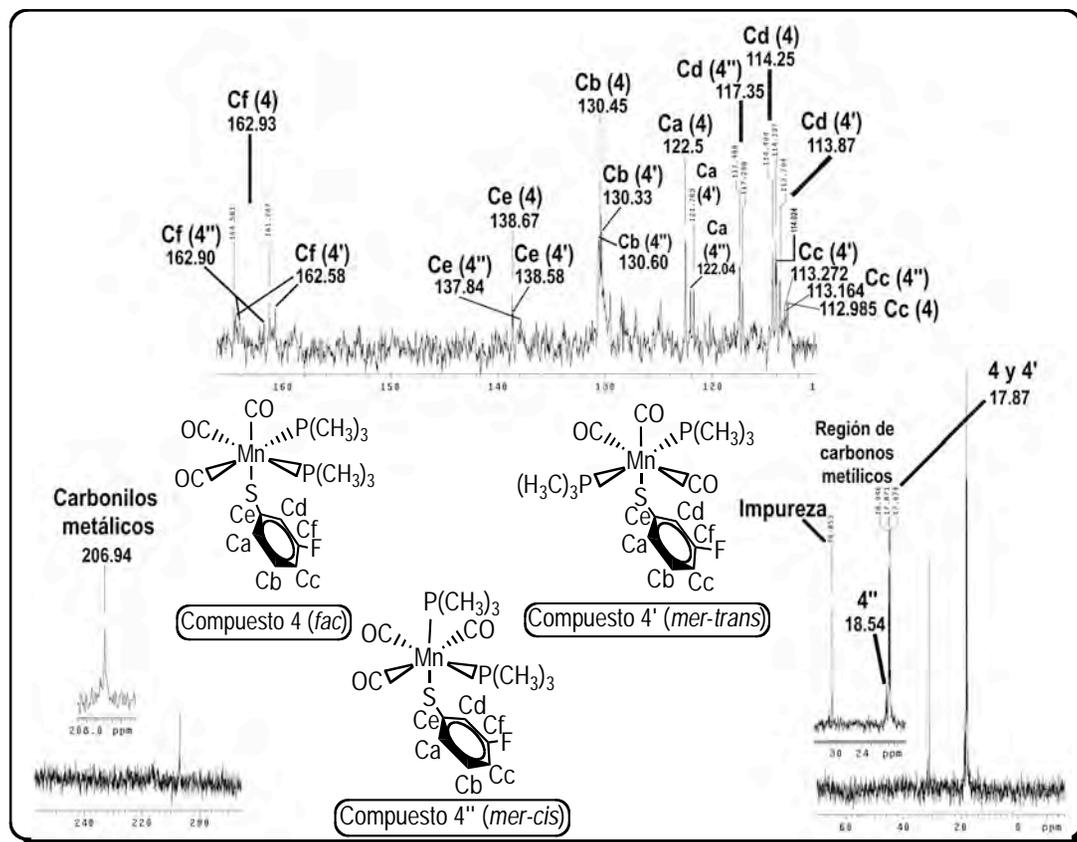


Figura 41. Espectro de RMN- ^{13}C de los compuestos 4, 4' y 4''. Cloroformo-d, 75 MHz

en 130.45 ppm se asigna a C_b la cual pertenece a 4', y las señales en 130.33 y 130.60 ppm pertenecen respectivamente a C_b de 4 y 4''; estos resultados indican que el acoplamiento con el átomo de flúor tienen una $J = 0$, por eso las señales aparecen como singuletes. Para C_a se esperaría un doblete, pero aparece como una señal simple, lo cual se debe a que el acoplamiento con el átomo de flúor es casi nulo y entonces esta señal se aprecia como más ancha que su análoga del compuesto 3, el singulete aparece en 122.5 ppm para 4'; los singuletes en 122.04 y 121.76 ppm pertenecen a C_a de 4'' y 4 respectivamente. La señal doble en 114.25 ppm con $J_{C-d-P} = 22.28$ Hz pertenece a C_d de 4'; el doblete en 113.86 ppm con $J_{C-d-P} = 24$ Hz se le asigna a C_d de 4; mientras

que la señal doble en 117.34 ppm con $J_{C_d-P} = 19.65$ Hz pertenece a C_d de 4''. Por último, la señal en 112.99 ppm es asignada a C_c del compuesto 4', 113.27 ppm al compuesto 4 y 113.16 ppm a 4'', estas asignaciones se hicieron con base en la discusión para sus análogos del compuesto 3, en donde la constante de acoplamiento más pequeña pertenece al carbono que tiene a su lado al carbono ipso, es decir que la señal a más bajo campo pertenece a C_d . La región de los carbonos metílicos se encuentra alrededor de 17 ppm; la señal múltiple en 17.87 ppm se le asigna a 4 y 4'; mientras que la señal en 18.54 es asignada para 4''. Este espectro se tomó de una muestra con el primer proceso de purificación tal y como se señala en el Esquema 3, por lo tanto dicha muestra presenta la mezcla de los tres isómeros (4, 4' y 4').

Una vez obtenidos los resultados de RMN- ^{13}C de los compuestos 3, 4, 4' y 4'', se obtuvieron ahora los resultados correspondientes a RMN- ^{31}P para dichos compuestos, y los resultados se pueden observar en las Figuras 42 y 43.

La Figura 42 exhibe el espectro de RMN- ^{31}P del compuesto 3. Dicho compuesto presenta únicamente un solo tipo de átomo de fósforo, por eso se le asigna una sola señal simple y ancha en 27.8 ppm. Las demás señales que aparecen en este espectro pertenecen a los compuestos 4, 4' y 4'' y a otro compuesto no identificado el cual probablemente sea un producto de descomposición y contiene un átomo de fósforo en su molécula.

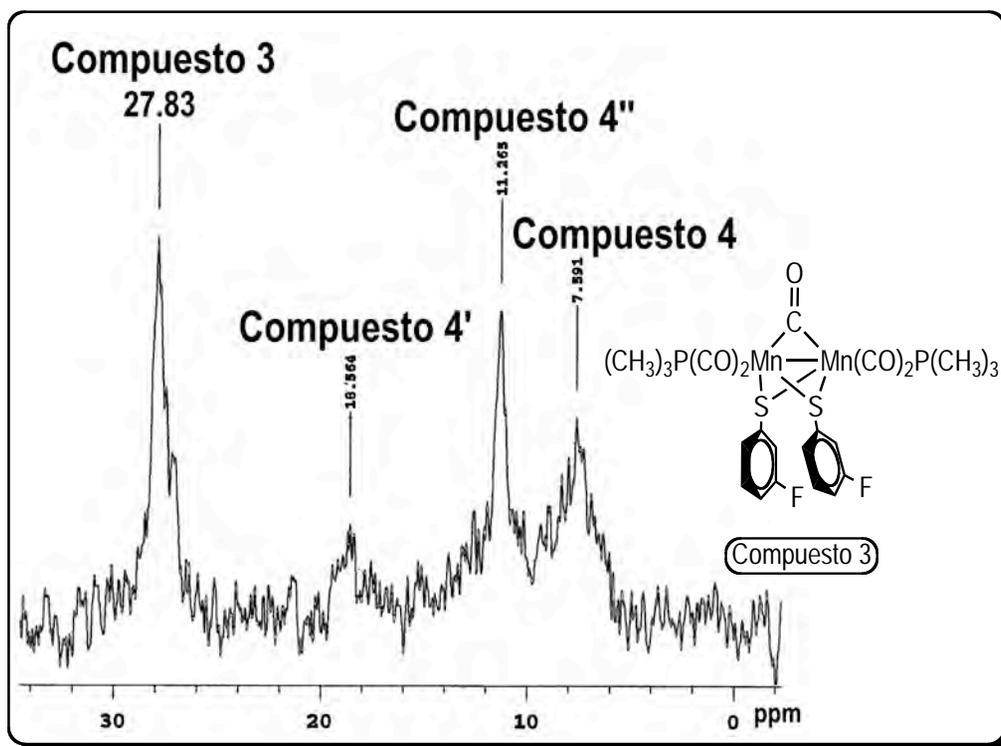


Figura 42. Espectro de $\text{RMN-}^{31}\text{P}$ del compuesto 3. Cloroformo-d, 121 MHz

Este espectro (Fig. 42) se tomó de una muestra de compuesto de la primer extracción de acuerdo al Esquema 3, y es por ello que aparecen los compuestos 4, 4' y 4''.

El espectro de $\text{RMN-}^{31}\text{P}$ de los compuestos 4, 4' y 4'' se presenta en la Figura 43.

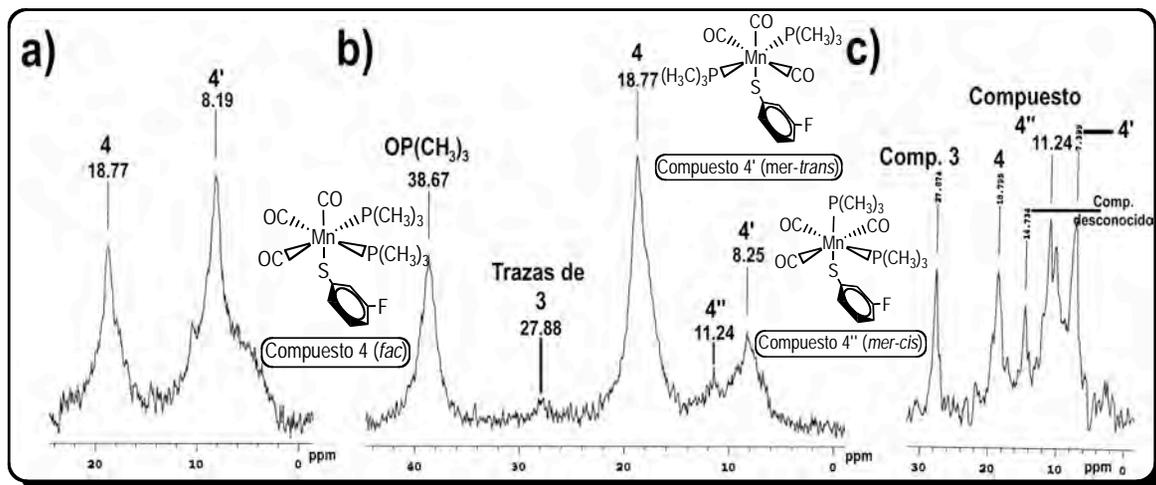


Figura 43. Espectros de RMN- ^{31}P de los compuestos 4, 4' y 4''. Cloroformo-d, 121 MHz [los espectros a), b) y c) se obtuvieron de los cristales de los isómeros 4, 4' y 4'' de tres reacciones diferentes]

En la Fig. 43 a) se pueden observar 2 señales, la que aparece a más bajo campo pertenece al compuesto 4 (18.77 ppm), y la señal que está a su lado a más alto campo (8.19 ppm) pertenece al compuesto 4'; estas asignaciones se hicieron de esta manera respetando el razonamiento y argumentos de la asignación hecha para los compuestos 2, 2' y 2'' (ver Figura 28) puesto que dichos compuestos son semejantes a 4, 4' y 4'', entonces se cree que los desplazamientos deben de guardar el mismo comportamiento; este espectro se obtuvo a partir de solubilizar los cristales puros obtenidos de la recristalización del compuesto obtenido según el Esquema 3. Sin embargo en la Figura 43 b) se aprecia la presencia mayoritaria de 4 (18.77 ppm) y poca presencia de 4' (8.25 ppm), además de trazas del compuesto 4'' (11.24 ppm) y 3 (27.88 ppm), también existe la presencia de óxido de trimetilfosfina en 38.67 ppm; este espectro se obtuvo igual que el de la Fig. 43 a), entonces se puede deducir aquí claramente que la presencia tanto de 4' como de 4 no depende de las condiciones de reacción ni de la manera de cristalizar, quiere esto decir que 4' y 4 presentan una estabilidad relativa muy similar y por lo tanto no existe preferencia para que cristalice uno u otro. El espectro de la Figura 43 c) se obtuvo a partir del compuesto obtenido de la primer purificación de acuerdo al diagrama del Esquema 3, y que pertenece a la fracción soluble en hexano, presenta varias señales las cuales pertenecen a 3, 4, 4', 4'' y a un compuesto no identificado que aparece en 14.7 ppm; también es posible observar que el compuesto 4'' (11.24 ppm) aparece casi en la misma proporción que sus análogos 4 y 4', esta observación reafirma lo dicho anteriormente de que la

formación de los isómeros no depende de las condiciones de reacción, por lo que no hay una preferencia evidente hasta estos momentos para que se forme uno u otro de los tres isómeros.

Para concluir con el análisis de RMN de 3, 4, 4' y 4'' se procedió a realizar la resonancia magnética nuclear de flúor-19 (RMN- ^{19}F), y como resultado se obtuvieron dos espectros, uno para el compuesto 3 y otro para 4, 4' y 4''. Dichos espectros se presentan a continuación en las Figuras 44 y 45.

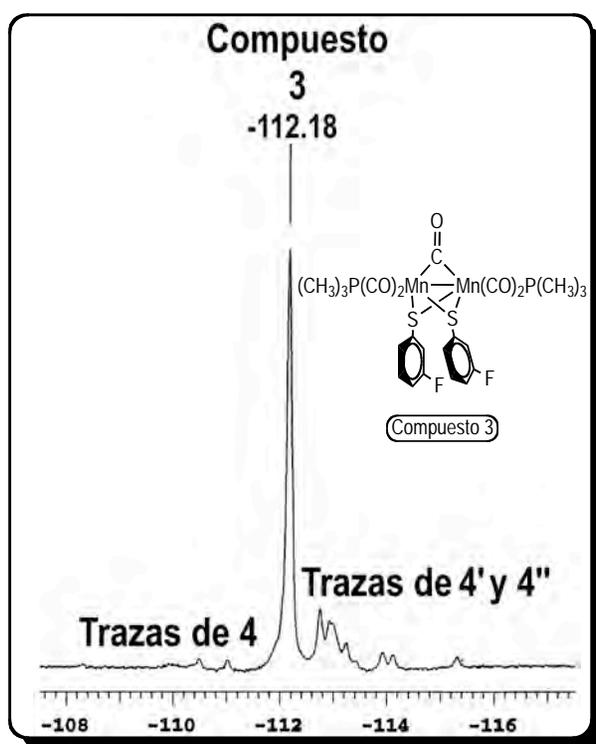


Figura 44. Espectro de RMN- ^{19}F del compuesto 3. Cloroformo-d, 282 MHz

En la Figura 44 puede apreciarse claramente la presencia de una señal simple, la cual es asignada a los dos átomos equivalentes de flúor del compuesto 3, dicha señal aparece en -112.18 ppm. Este espectro fue obtenido de la cristalización obtenida de acuerdo al Esquema 3 en donde la parte soluble en diclorometano generó la especie cristalina y que a temperatura ambiente funde.

A continuación se exponen los espectros de RMN- ^{19}F obtenidos para los compuestos 4, 4' y 4'' (Figura 45). La señal en -116.0 ppm del espectro 45 a) asignada al compuesto 4' es un singulete con intensidad alta, pero esta misma señal aparece con intensidad baja en la Fig. 45 b). Lo mismo sucede con la señal asignada a 4, en donde aparece con menor intensidad en la Figura 45 a) (-116.29 ppm) y más intensidad en la Fig. 45 b) (-116.33 ppm). Este proceso es la diferencia esencial entre 45 a) y 45 b), que además también se observó cuando se hizo el análisis de IR en solución de hexano de los cristales de los compuestos 2 y 2' (ver Figura 23), en ese análisis se pudo constatar que no existe un camino para la formación de alguno de los dos compuestos, es decir que no se sabe si uno de los compuestos va a ser el que predomine sobre el otro. Este mismo fenómeno sucede aquí en el espectro de RMN- ^{19}F de 4, 4' y 4'', no es posible determinar cuál de los dos compuestos (4 y 4') tiende a formarse primero y/o en mayor proporción que el otro, de aquí que se puede concluir que cualquiera de los dos compuestos puede cristalizar, no se tiene en estos momentos evidencia experimental para poder determinar ni poder afirmar quién va a cristalizar primero, ni en qué proporción ni tampoco cuál será la concentración con la que se va a formar uno u otro.

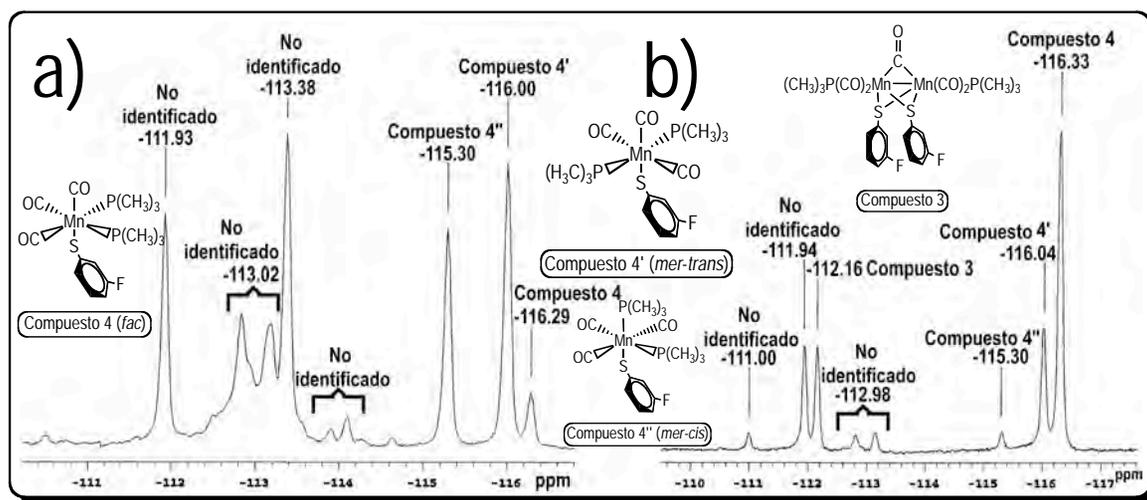


Figura 45. Espectros de RMN- ^{19}F de los compuestos 4, 4' y 4''. Cloroformo-d, 282 MHz [los espectros de a) y b) se obtuvieron de disolver en cloroformo-d los cristales de 4, 4' y 4'' provenientes de dos reacciones diferentes]

En la Figura 45 a) la señal en -115.30 ppm se asigna al compuesto 4'', y en la Fig. 45 b) esta misma señal aparece como trazas. Es muy importante hacer mención de las señales intensas que aparecen en la Fig. 45 a) y que no se pudieron identificar (-111.93, -113.02, -113.38), aun así se tiene

una hipótesis de trabajo en función de estas señales, y es la siguiente: 1) las señales de flúor aparecen acopladas con los átomos de fósforo de la molécula, en promedio a seis enlaces de distancia, 2) este acoplamiento genera señales dobles, 3) la señal doble mas intensa puede ser asignada a 4', la de mediana intensidad a 4 y a 4'' se le asignaría el doblete menos intenso, 4) la señal doble más intensa (señales en -113.38 y -116.00 ppm) tiene una constante de acoplamiento de 738.84 Hz, la señal de mediana intensidad (-111.93 y -115.30 ppm) tiene una $J_{F-P} = 950.34$ Hz y el doblete menos intenso (-113.02 ppm) presenta una constante de acoplamiento de 99.83 Hz, 5) los átomos de flúor del compuesto 3 no presentan acoplamiento con los átomos de fósforo, y por esto presenta una sola señal simple en -112.18 ppm (ver Figura 44).

De esta Reacción 2 (*m*-fluorotiofenol) se obtuvieron resultados de la espectroscopía de rayos-X para el compuesto 4'. Dichos cristales crecieron en forma de prismas rectangulares color amarillo-ámbar. Los cristales se obtuvieron a partir del proceso de purificación de los compuestos 4, 4' y 4'' como se indica en el Esquema 3. Cuando ya se tiene la mezcla de los compuestos 4, 4' y 4'' purificados en solución de hexano, se colocaron a 0° C aprox. en un vial dentro del congelador durante aproximadamente 15 días y se obtuvieron los cristales. Al igual que con los compuestos 2, 2' y 2'', no se pudieron separar los compuestos 4, 4' y 4'', por lo que de la mezcla se pudo saber después del análisis de difracción de rayos-X que cristalizó el compuesto 4'. Se hizo así mismo el procedimiento de cristalización de manera idéntica pero ahora para tratar de cristalizar al compuesto 3, pero ahora en lugar de cristalizar en solución de hexano se hizo en diclorometano puesto que 3 es soluble exclusivamente en éste disolvente; pero al transcurrir aproximadamente 15 días a 0° C en el congelador se pudo obtener un cristal en forma de prisma rectangular color amarillo-ámbar pero al momento de sacarlo del congelador y estar a temperatura ambiente el cristal comenzó a fundirse, y por esta razón no fue posible analizarlo con la espectroscopía de rayos-X.

A continuación se presenta la estructura obtenida por difracción de rayos-X de monocristal, y se presenta en la Figura 46, con elipsoides al 50%.

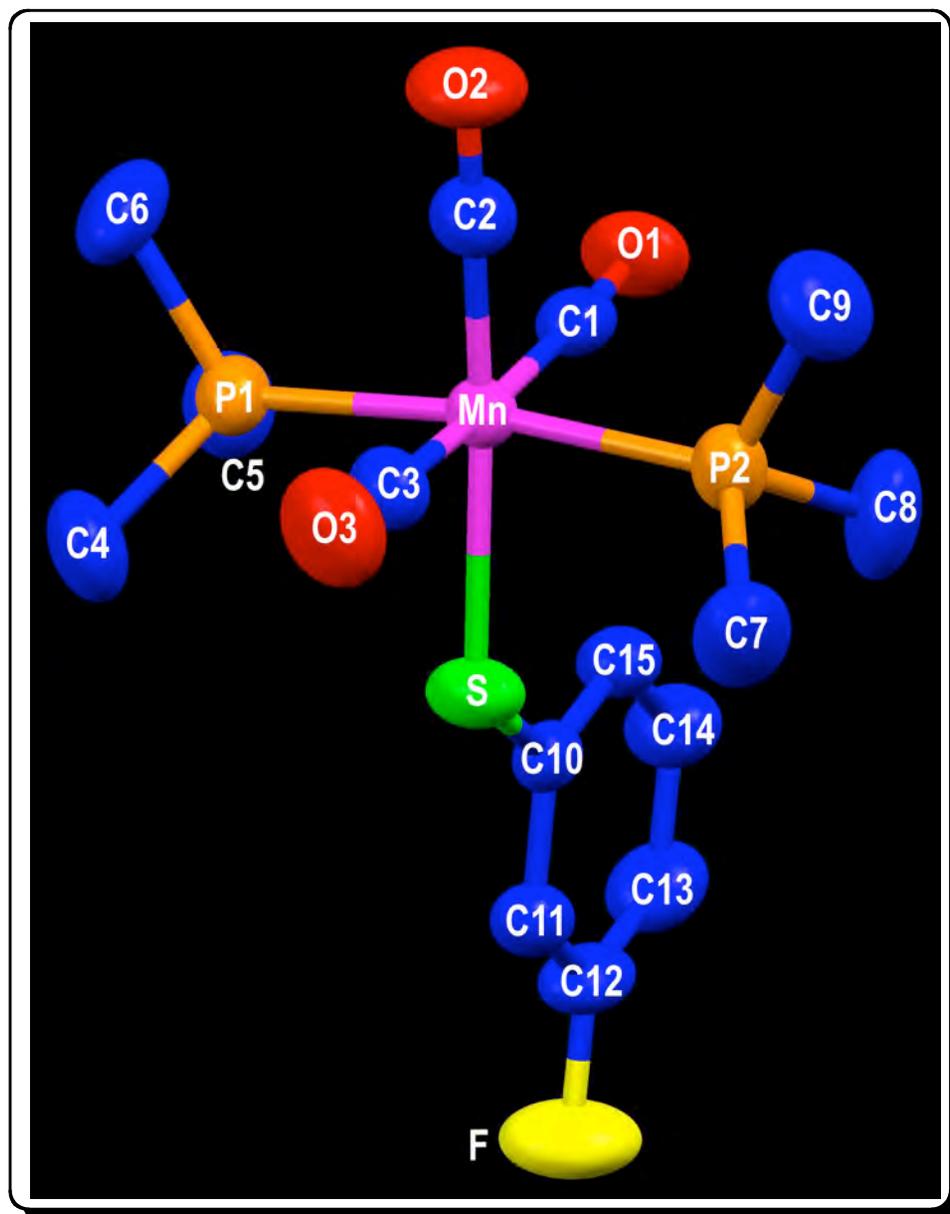


Figura 46. Estructura de rayos-X del compuesto 4' con enumeración atómica

En la Figura 46 se observa que el compuesto 4' presenta una estructura geométrica octaédrica distorsionada. Esta distorsión puede corroborarse de diferentes maneras, una de ellas es conocer los valores de los ángulos que forman sus tres ejes C1-Mn-C3, C2-Mn-S y P1-Mn-P2 que en teoría deberían de ser cada uno de ellos de 180° para que el octaedro fuera perfecto (ver Tabla 7). Además los ángulos internos (como por ejemplo P1-Mn-S, C2-Mn-P2, C3-Mn-S, P2-Mn-S y C1-Mn-C2) en teoría deberían de ser de 90° (ver Tabla 7). Es un compuesto mononuclear de manganeso, análogo al compuesto 2', en donde los carbonilos se encuentran en posición mer y las fosfinas se

hallan trans entre sí en el plano ecuatorial del octaedro. Sobre el eje axial y trans a un carbonilo se localiza el ligante azufrado.

Al igual que en el compuesto 2, la distancias Mn-C1 y Mn-C3 son muy parecidas, pero la distancia Mn-C2 es más pequeña (ver Tabla 8). La distancia Mn-P (2.28 Å (8) en promedio), es pequeña dentro del error experimental que la distancia del compuesto 2 (2.33 Å (10) en promedio) y en donde las fosfinas están en cis (ver Tabla 8), con este resultado podría decirse que el enlace Mn-P en el compuesto 4' es más fuerte que en el compuesto 2, esto debido posiblemente al efecto trans de las fosfinas que a partir de una mayor retrodonación al Mn hace que estén más cerca del metal; o también este fenómeno puede deberse a que espacialmente se encuentran menos impedidas las fosfinas entre sí lo que hace que se acerquen al centro metálico.

Una observación interesante es cuando se compara la distancia de enlace del ligante azufrado del compuesto 2 con la del compuesto 4', la de aquel es de 2.40 Å (10) y la de éste es de 2.42 Å (8), es decir que la distancia es prácticamente igual dentro del error experimental aunque la diferencia entre los dos complejos sea el ligante azufrado el cual solo contiene un átomo de flúor en el anillo aromático y las fosfinas se encuentran en trans para el compuesto 4' contra el ligante azufrado perfluorado y las fosfinas en cis para el complejo 2, esto indica que no hay un efecto observable en las distancias atómicas entre 2 y 4' aun cuando los ligantes y la estereoquímica sean diferentes; hay que recordar que en ambos casos los ligantes azufrados tienen en posición trans a un ligante carbonilo.

Se presenta a continuación en las Tablas 6 y 7 los valores de ángulos y de distancias para átomos seleccionados respectivamente.

Átomos Seleccionados	Ángulos de enlace (°)
P1-Mn-S	85.79 (3)
P2-Mn-C2	94.36 (9)
C3-Mn-S	83.85 (8)

Átomos Seleccionados	Ángulos de enlace (°)
P2-Mn-S	85.98 (3)
C1-Mn-C2	86.51 (11)
P2-Mn-P1	171.77 (3)
C1-Mn-S	100.76 (8)
C1-Mn-C3	175.27 (11)
C2-Mn-S	172.72 (9)

Tabla 6. Valores de los ángulos de enlace para átomos seleccionados del compuesto 4'

Átomos Seleccionados	Distancias de enlace (Å)
Mn-C1	1.827(3)
Mn-C2	1.771(3)
Mn-C3	1.834(3)
Mn-P1	2.2855(8)
Mn-P2	2.2883(8)
Mn-S	2.4205(8)

Tabla 7. Distancias de enlace para átomos seleccionados del compuesto 4'

Con todos los datos obtenidos hasta ahora gracias a las diferentes técnicas espectroscópicas empleadas, es posible no solamente afirmar la presencia de cuatro compuestos para esta Reacción 2 (*m*-fluorotiofenol) analizada, sino que se propone un mecanismo de reacción que lleva a la síntesis de los compuestos 3, 4, 4' y 4''. Este mecanismo se puede ver a continuación en la Figura 47.

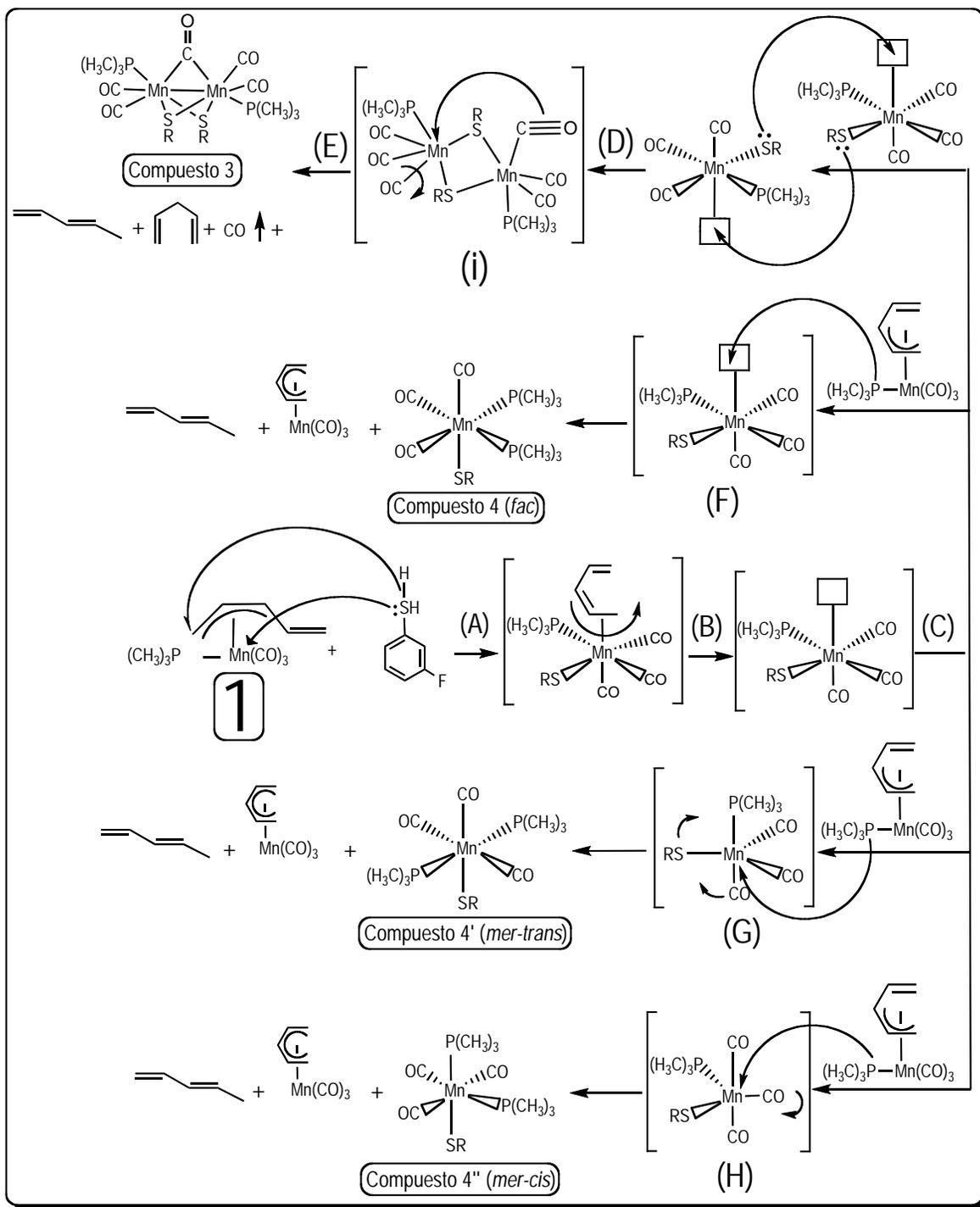


Figura 47. Mecanismo de reacción propuesto para la Reacción 2 (*m*-fluorotiofenol)

Los tres primeros pasos de este mecanismo de reacción propuesto son los mismos que para la formación de 2, 2' y 2'' (ver Figura 31), en donde existe un ataque nucleofílico por parte del átomo de azufre al centro metálico y al mismo tiempo una migración del átomo de hidrógeno del tiolato a

una de las posiciones terminales del ligante pentadienilo (A). Con la incorporación del átomo de hidrógeno al ligante pentadienilo hay un cambio de hapticidad de este ligante de η^3 a η^2 y de esta manera el pentadienilo se convierte en un ligante lábil que fácilmente puede perderse (B). Al perderse el pentadienilo se forma un intermediario de reacción con una geometría pentacoordinada pero con un sitio vacante de coordinación. Este intermediario va a ser el precursor de los cuatro compuestos que se caracterizaron en esta reacción (3, 4, 4' y 4''). Para que se forme el compuesto 3 es necesaria la presencia de dos especies las cuales interactúan (ver paso D) hasta formar la especie dinuclear gracias a un ataque nucleofílico simultáneo de los dos átomos de azufre al sitio vacante de coordinación; este proceso puede ocurrir en esta Reacción 2 (*m*-fluorotiofenol) y en la 3 (*p*-fluorotiofenol) puesto que el ligante azufrado contiene un solo átomo de flúor en el anillo aromático, lo que le confiere la propiedad de ser más nucleofílico que el tiolato perfluorado, es por esta misma razón que en la Reacción 1 (pentafluorotiofenol) únicamente se forman especies mononucleares de manganeso y no existe la formación de algún compuesto dinuclear de manganeso. Una vez formado el intermediario (i) existe la pérdida de un carbonilo y la formación simultánea de un carbonilo puente, y con dicho proceso se forma el compuesto 3.

Para la formación de los compuestos 4, 4' y 4'' a partir del intermediario que se forma en el paso (B) se siguen exactamente los mismos pasos descritos en la página 36, en donde se describe la formación de los compuestos 2, 2' y 2''. Únicamente cabe mencionar que el compuesto análogo de 2 es el 4, el similar a 2' es 4' y los compuestos 2'' y 4'' son equivalentes.

5.3 Reactividad del η^3 -trimetilfosfinotricarbonilpentadienilmanganeso frente a *p*-fluorotiofenol

Una vez estudiadas y analizadas las reacciones con los mercaptanos perfluorado y monofluorado en meta, se emprendió el estudio de otro análogo del mono fluorado, pero ahora en posición para, y la reacción general es presentada a continuación en la Figura 48, ésta será nombrada Reacción 3 (*p*-fluorotiofenol).

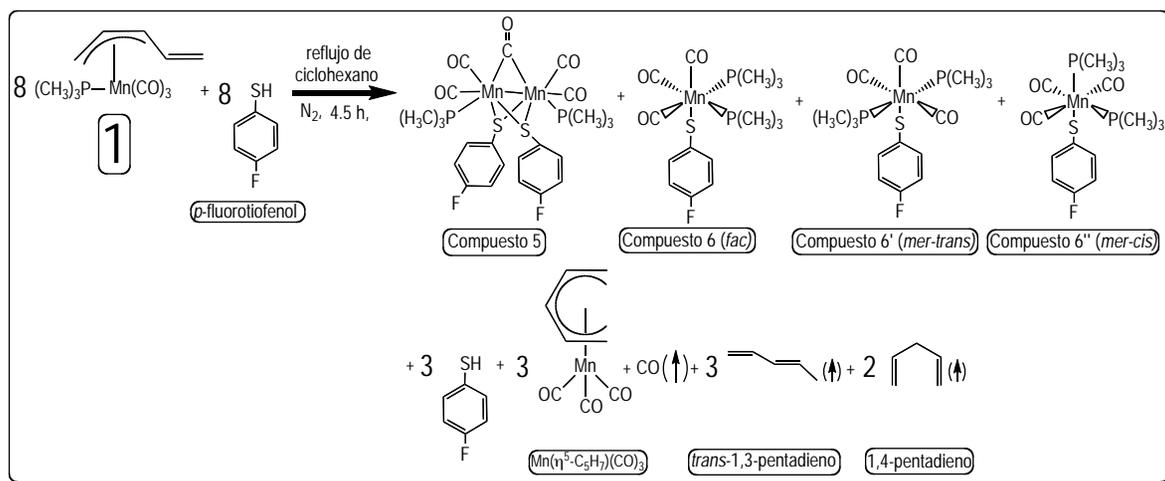


Figura 48. Reacción del $[\text{Mn}(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3(\text{P}(\text{CH}_3)_3)]$ con *para*-fluorotiofenol

El análisis de espectrometría de masas para esta reacción arrojó los datos con los que se pudo determinar el peso molecular de los compuestos 5, 6, 6' y 6''. Los resultados para el compuesto 5 son presentados enseguida en la Figura 49, de donde puede observarse el mecanismo de fragmentación que presentó 5 ante esta espectroscopía.

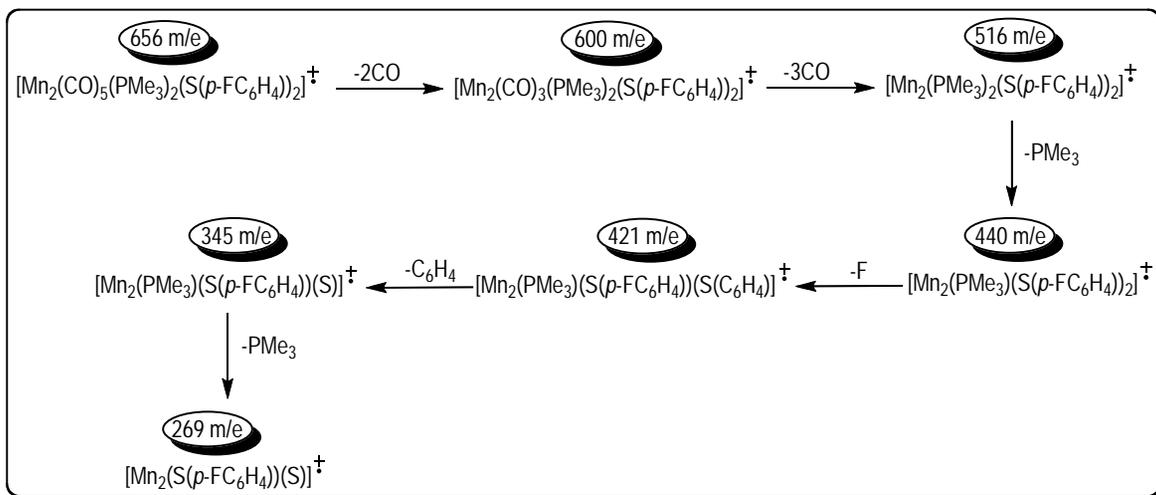


Figura 49. Mecanismo de fragmentación del compuesto 5

En la Figura 49 puede apreciarse que el ión molecular $[\text{Mn}_2(\text{CO})_5(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{S}(p\text{-FC}_6\text{H}_4))_2]^+$ es de 656 m/e siendo este valor el peso molecular del compuesto 5; así mismo, se pudo asignar el valor del pico base $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{S}(p\text{-FC}_6\text{H}_4))_2]^+$ que es de 600 m/e. A pesar de que esta molécula es casi idéntica a 3, este patrón de fragmentación es menos complejo, presenta tan solo seis fragmentos contra nueve que presentó el compuesto 3 (ver Fig. 33) y contra tres especies formadas para 2, 2' y 2'' (ver Fig. 19).

Los compuestos 2, 2', 2'', 4, 4' y 4'' presentaron un mecanismo de fragmentación alterno, es decir que a parte del mecanismo más estable (la descarbonilación) presentaron una vía en la que se perdía primero el ligante azufrado, en este sentido se propone, de acuerdo a los datos arrojados por el patrón de fragmentación un mecanismo alternativo para el compuesto 5, el cual se inicia con la pérdida del fragmento $[\text{FC}_6\text{H}_4]$, dicho mecanismo se puede examinar a continuación en la Figura 50.

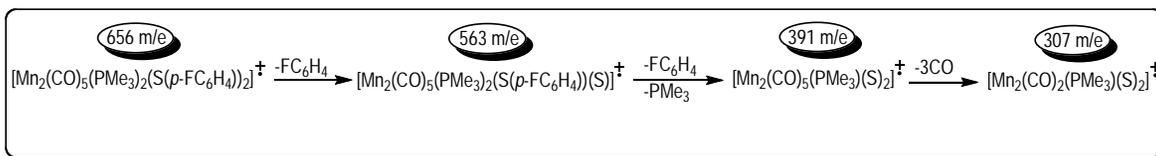


Figura 50. Mecanismo de fragmentación alterno propuesto para el compuesto 5

En el mecanismo alternativo para el compuesto 5 se propuso la presencia de tres especies (ver Fig. 50), y se observa la pérdida de los fragmentos $[\text{FC}_6\text{H}_4]$, $[\text{P}(\text{CH}_3)_3]$ y $[\text{CO}]$.

El experimento de FAB^+ también se hizo para los compuestos 6, 6' y 6'', y los resultados pueden verse en la Figura 51, en la cual se presenta el mecanismo de fragmentación más estable, es decir, la pérdida de los carbonilos como primer paso.

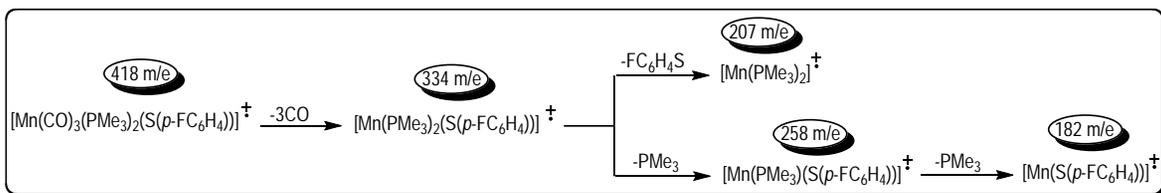


Figura 51. Mecanismo de fragmentación de los compuestos 6, 6' y 6''

De la Figura 51 se puede observar que el ión molecular para los compuestos 6, 6' y 6'' pertenece a la especie $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{S}(\rho\text{-FC}_6\text{H}_4))]^+$ y tiene un valor m/e de 418 siendo éste el peso molecular asignado para 6, 6' y 6''. Además el pico base pertenece a la especie $[\text{Mn}(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_2(\text{S}(\rho\text{-FC}_6\text{H}_4))]^+$ cuyo valor de m/e es de 334.

Para las especies 6, 6' y 6'' se propone un mecanismo de fragmentación alternativo, en donde el fragmento $[\text{SFC}_6\text{H}_4]$ es el que se pierde primero, esto puede visualizarse en la Figura 52.

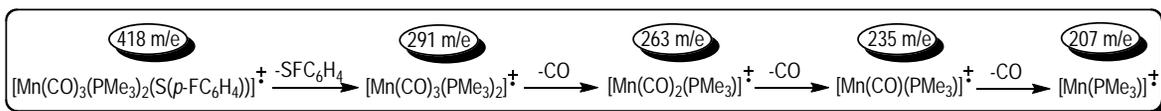


Figura 52. Mecanismo de fragmentación alternativo propuesto para 6, 6' y 6''

El mecanismo alternativo propuesto en la Figura 52 inicia con la pérdida del fragmento $[\text{SFC}_6\text{H}_4]$ que no es un carbonilo como se esperaría para este tipo de sistemas que contienen carbonilos metálicos.

Es muy interesante notar que los mecanismos de fragmentación de las Figuras 51 y 52 son prácticamente iguales a sus análogas Figuras 34 y 35, cambiando únicamente la posición del átomo de flúor en el anillo aromático; esta observación indica por un lado que las especies 4, 4', 4'', 6, 6' y 6'' existen realmente como tales, y por otro, que los comportamientos idénticos ante el experimento de FAB⁺ reafirman la existencia de los compuestos mononucleares de manganeso con tiolatos terminales y con pesos moleculares de 418 m/e.

Una vez analizados los espectros de masas de los compuestos 5, 6, 6' y 6'' se procederá ahora a discutir y analizar la espectroscopía de IR para dichos compuestos. En la Figura 53 se presentan los espectros de IR del compuesto 5 ya purificado. En la Figura 54 se pueden ver los espectros de IR de los compuestos 6 y 6' también purificados. En ambos casos se presentan los espectros tanto en solución como en sólido (pastilla de KBr).

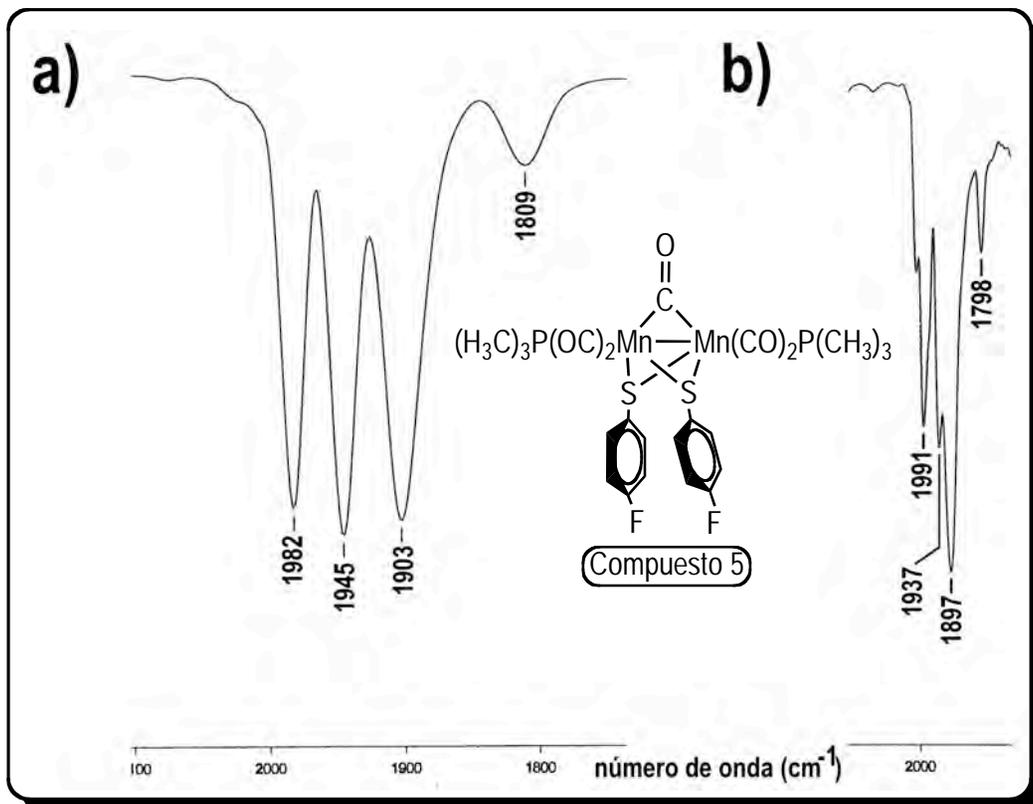


Figura 53. Espectros de IR del compuesto 5 puro. a) En solución de diclorometano, b) en pastilla de KBr
[los espectros de a) y b) se obtienen de los cristales obtenidos de una misma Reacción 3]

En esta Figura se aprecian los patrones de IR característicos del compuesto 5, en la Fig. 53 a) aparece el patrón para el compuesto puro en solución de diclorometano, mientras que la Fig. 53 b) presenta el patrón de 5 en pastilla de KBr. Las bandas en 1809 y 1798 cm^{-1} pertenecen al carbonilo puente del compuesto 5.

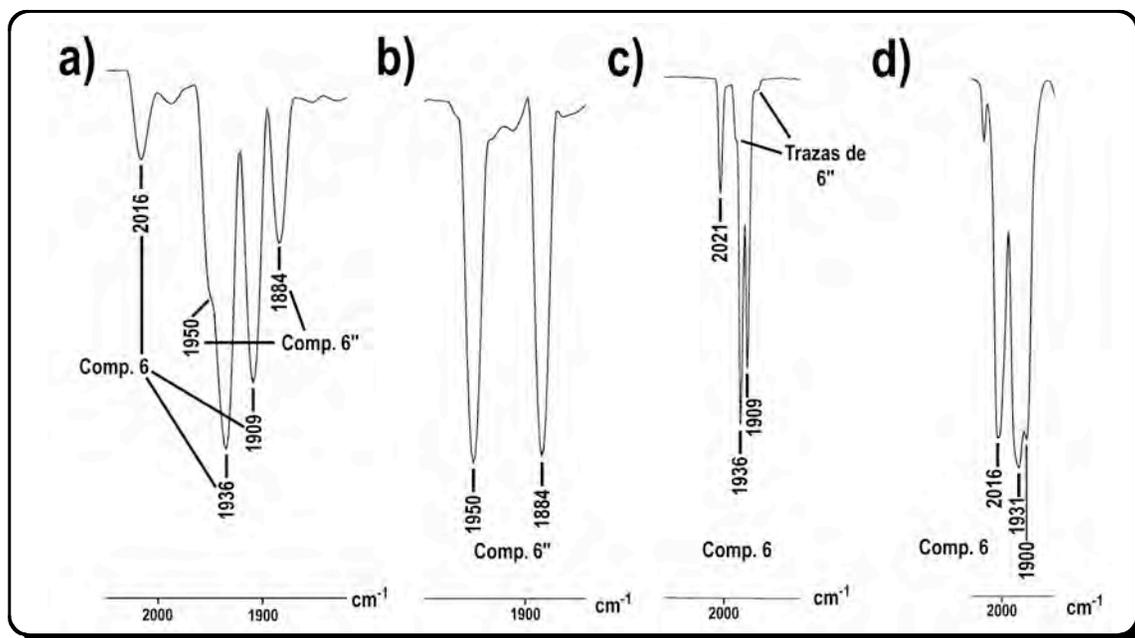


Figura 54. Espectros de IR de los compuestos 6 y 6''. En solución de hexano (a), b) y c)) y en pastilla de KBr (d))
[los espectros a), b), c) y d) se obtuvieron a partir de los cristales de cuatro Reacciones 3 diferentes]

Esta Figura 54 pone en claro la presencia, en solución de hexano, de dos de los tres isómeros, ya que por ejemplo en la Fig. 54 a) se observan cinco bandas, de las cuales las de 2016 , 1936 y 1909 cm^{-1} pertenecen a 6, las bandas en 1884 y 1950 cm^{-1} son asignadas a 6''. Estas asignaciones se hicieron en función de las presentadas para el compuesto 2 (ver Figura 23 b)) por un lado y de acuerdo a la literatura³³ por el otro. Además, en la Fig. 54 a) también puede verse que las bandas más intensas pertenecen a 6, es decir, al compuesto más estable que cristalizó. En la Figura 54 b) se muestra el espectro de IR del compuesto 6'', lo que indica que sí fue posible aislar en solución de hexano únicamente a este isómero; este espectro es de singular importancia porque a partir del proceso de purificación y cristalización no es posible determinar qué isómero es el que se va a obtener, quiere esto decir que es muy probable que exista un equilibrio entre 6, 6' y 6'', y en

este estudio no ha podido determinarse cómo opera dicho equilibrio para dirigirlo y poder aislar a cada uno de los tres isómeros, y un ejemplo de esto se presenta en la Figura 54 c), en la que aparece ahora el patrón característico de 6 y trazas de 6'', pero sin la presencia de 6'. Finalmente la Figura 54 d) presenta el espectro de IR en pastilla de KBr y aparecen las bandas del compuesto 6.

En la Tabla 8 se muestran los valores de las bandas de IR de $\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$ de los compuestos 5, 6, y 6'', en solución de hexano y en pastilla de KBr.

Compuesto	Bandas $\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$		
	Solución de Diclorometano	Solución de Hexano	Pastilla de KBr
5	1982 (f), 1945 (f), 1903 (f), 1809 (md)		1990 (m), 1937 (m), 1896 (f), 1798 (md)
6		2016 (d), 1936 (mf), 1909 (f)	2016 (mf), 1931 (mf), 1900 (f)
6''		1950 (mf), 1884 (mf)	

Tabla 8. Bandas de los patrones de IR de los compuestos 5, 6, y 6'' (en solución de diclorometano y hexano y en pastilla de KBr). (mf) muy fuerte, (f) fuerte, (m) mediana, (md) muy débil

De esta Tabla 8 se pueden comparar las bandas en solución de hexano de 6 y 6'', y se puede deducir que las bandas del compuesto 6'' aparecen a menor frecuencia vibratoria que las de 6, lo cual indica que por ejemplo los movimientos de alargamiento y acortamiento de los carbonilos son más libres en 6'' que en 6; esto podría indicar que las distancias Mn-CO en 6'' son más grandes que en 6.

La espectroscopía de RMN-¹H para los compuestos 5, 6, 6' y 6'' se presentan en los espectros de las figuras 55 y 56, de los que se hicieron las asignaciones correspondientes para los protones metílicos de las fosfinas y aromáticos.

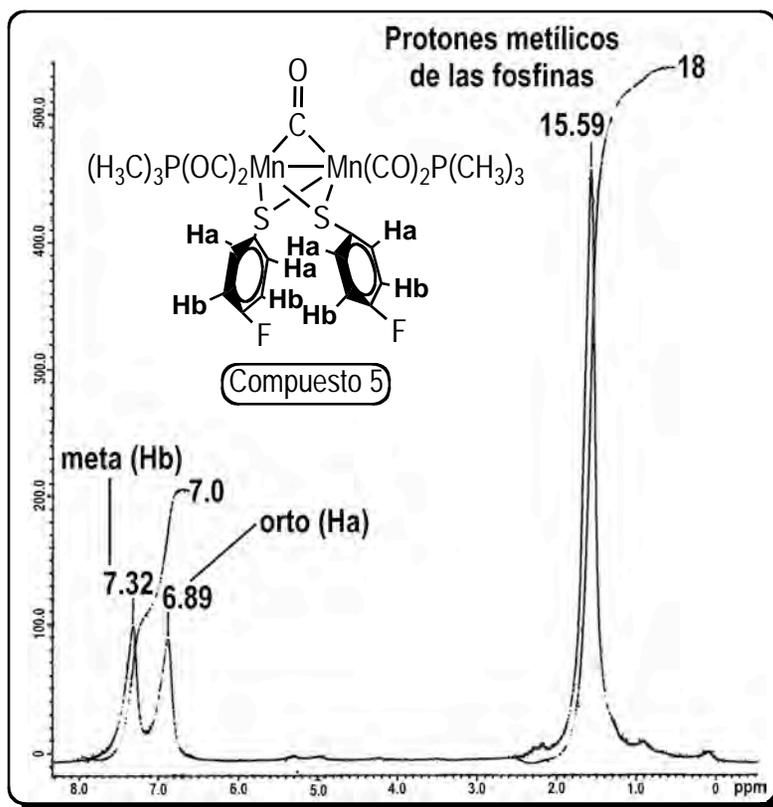


Figura 55. Espectro de RMN-¹H de 5. Cloroformo-d, 300 MHz

Aquí pueden verse las señales características de los protones tanto aromáticos como metílicos, y por lo tanto la señal en 1.59 ppm pertenece a los protones metílicos de las fosfinas del compuesto 3, es una sola señal intensa y ancha asignada a 18 protones. La señal a más bajo campo, en 7.32 ppm pertenece a los protones aromáticos Hb, que son los que se encuentran más desprotegidos que los orto (Ha, 6.89 ppm); la presencia del átomo de flúor a un enlace de distancia produce el efecto de desprotección sobre los protones meta del anillo aromático y es por ello que la señal se encuentra a más bajo campo.

La Figura 56 contiene el espectro de RMN-¹H de los compuestos 6, 6' y 6''.

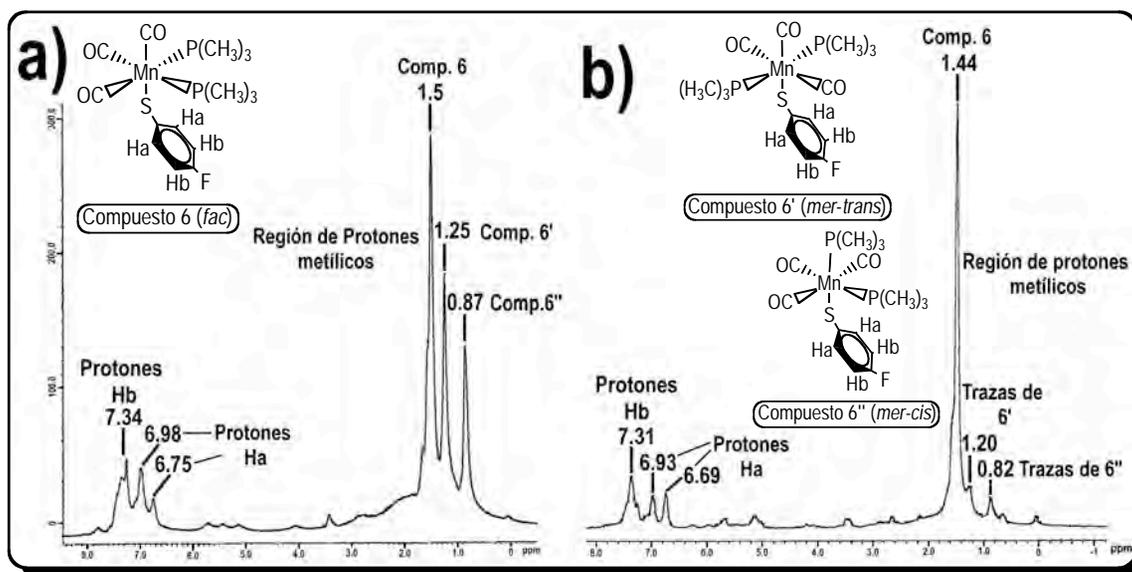


Figura 56. Espectros de RMN- ^1H de 6, 6' y 6''. Cloroformo-d, 300 MHz [los espectros a) y b) se obtuvieron a partir de cristales de dos Reacciones 3 diferentes]

Se advierte la existencia de tres señales (1.5, 1.25 y 0.87 ppm) en la zona de los protones metílicos (Figura 56 a)), y se sugiere que la señal más intensa (1.5 ppm) pertenece al compuesto 6, la señal en 1.25 ppm a 6' y la señal a más alto campo, 0.87 ppm, es asignada a 6'' por ser la de menor intensidad (la trimetilfosfina libre aparece en 1 ppm). El conjunto de señales a más bajo campo (7.34 ppm) son asignadas a los protones aromáticos más desprotegidos (Hb) pertenecientes a 6, 6' y 6''. Las señales en 6.98 y 6.75 ppm pertenecen a los protones Ha de los tres isómeros (tener en cuenta que el desplazamiento de los protones en el *p*-fluorotiofenol libre es prácticamente el mismo, 7.25 y 6.9 ppm). La Figura 56 b) presenta las señales de los protones metílicos y aromáticos del compuesto 6 con trazas de 6' y 6'', siendo más claro aún en la región a más alto campo (protonos metílicos), donde aparece prácticamente una sola señal intensa y ancha perteneciente al compuesto más estable, 6.

La resonancia magnética nuclear de carbono-13 arrojó los espectros de las Figuras 57 y 58, con los cuales se hizo la asignación correspondiente a los carbonos de 5, 6, 6', y 6''.

La Figura 57 contiene el espectro de RMN-¹³C del compuesto 3 y en el que se aprecian las señales correspondientes a los carbonos orto (Cb) y meta (Cc) del anillo aromático, así como los carbonos metílicos de las fosfinas.

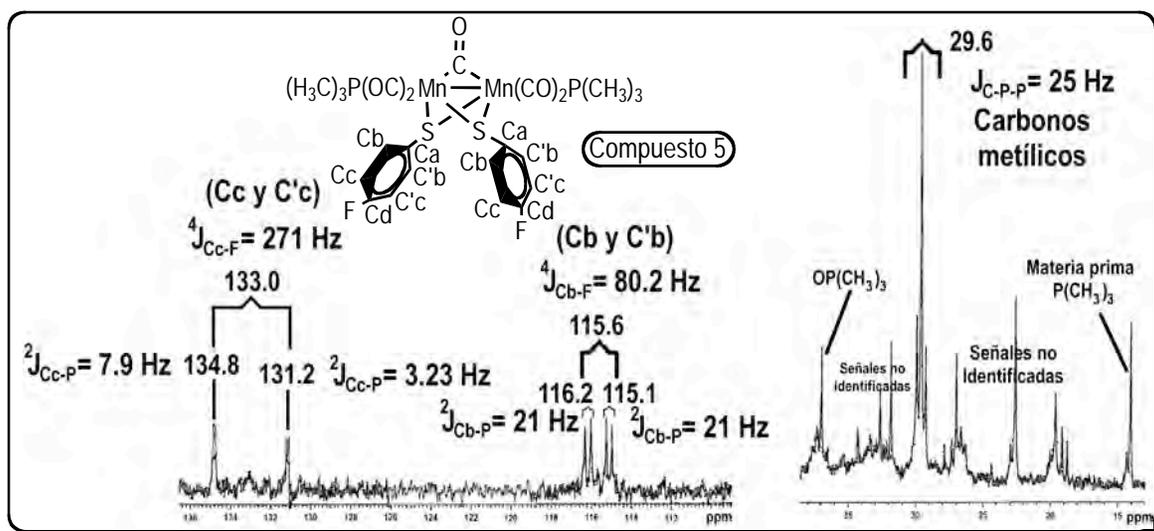


Figura 57. Espectro de RMN-¹³C del compuesto 5. Cloroformo-d, 75 MHz

El espectro presenta dos grupos de señales (dobles de dobles); unas entre 131 y 135 ppm y otras entre 114 y 116 ppm. De estas señales se propone que los carbonos a las cuales pertenecen están acoplados a los átomos de flúor y fósforo generando las señales dobles de dobles. Así, se propone que los acoplamientos con flúor son los más intensos, por lo que las constantes de acoplamiento son las más grandes; y a la inversa sucede con el fósforo, ya que los acoplamientos con éste átomo son menos intensos y presentan las constantes de acoplamiento más pequeñas. Las señales de los carbonos carbonílicos no aparecen y se esperaba que se vieran en 200 ppm aproximadamente como en el compuesto 3 (ver Figura 40). Las señales a más bajo campo (133 ppm) son asignadas a los carbonos C_c ($^4J_{C_c-F} = 271$ Hz, $^2J_{C_c-P} = 7.9$ Hz, $^2J_{C_c-P} = 3.23$ Hz). Por otra parte, las señales a campo más alto son asignadas a los carbonos C_b (115.64 ppm, $^4J_{C_b-F} = 80.2$ Hz, $^2J_{C_b-P} = 21$ Hz). La región comprendida alrededor de las 30 ppm se asigna a los carbonos metílicos de las fosfinas, por lo que la señal más grande e intensa en 29.61 ppm ($J_{C-P-P} = 25$ Hz) se le asigna a 5. Y se cree que las demás señales que aparecen pertenecen a carbonos metílicos de compuestos no identificados, que bien podrían ser productos de descomposición, y/o trazas de compuestos 6, 6' y 6''.

La Figura 58 es el espectro de RMN-¹³C de los compuesto 6, 6' y 6''.

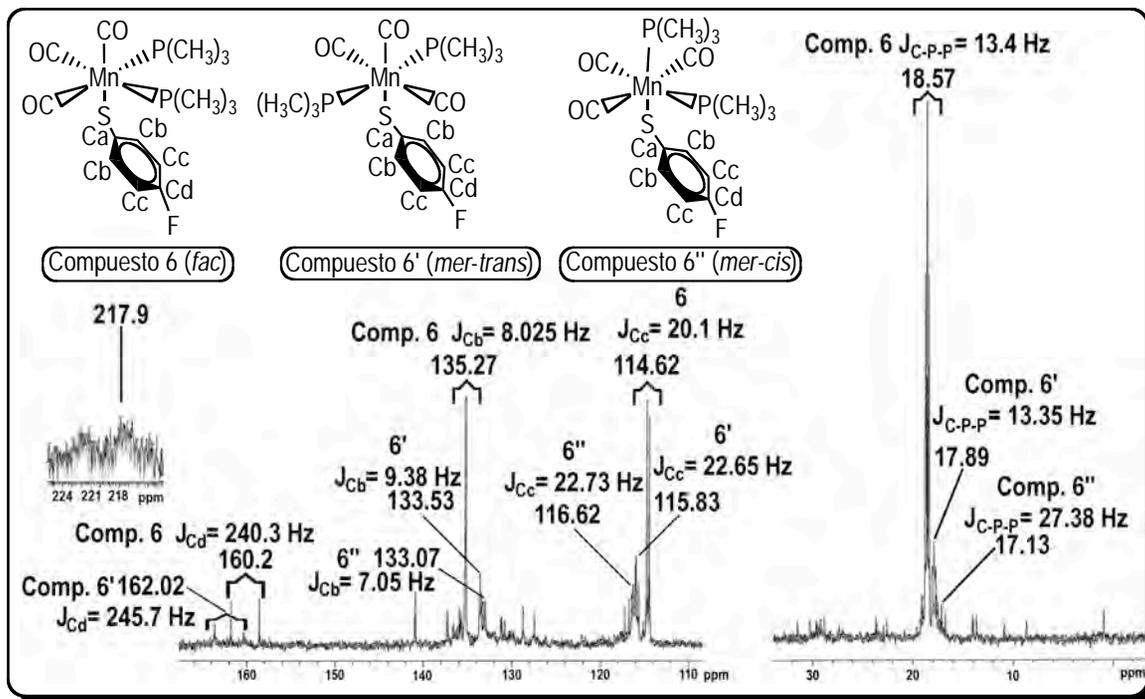


Figura 58. Espectro de RMN-¹³C de los compuestos 6, 6' y 6''. Cloroformo-d, 75 MHz

La señal en 217.9 ppm es asignada a los carbonos carbonílicos. De este espectro se pueden apreciar algunas señales pertenecientes a los carbonos aromáticos, por ejemplo, la señal doble en 160.2 ppm ($J_{Cd}=240.3$ Hz) es asignada a los carbonos tipo C_d (carbonos para, unidos directamente al átomo de flúor) pertenecientes al compuesto 6. Así mismo pueden apreciarse en esta figura señales para los carbonos tipo C_b y C_c tanto para este mismo compuesto 6 como para los compuestos 6' y 6''. Estas asignaciones se hicieron tomando en cuenta el valor de la constante de acoplamiento, así entonces el valor más grande para dicho acoplamiento se le asigna al carbono que se encuentra más cerca del átomo de flúor, que es el carbono C_d , los carbonos C_c tienen un valor intermedio en su constante de acoplamiento (21 Hz) y el valor más pequeño (8 Hz) pertenecen a los carbonos más alejados del flúor, es decir, a los carbonos C_b . Las señales para los tres isómeros sí se aprecian en este espectro, y los valores para 6' y 6'' se asignaron de acuerdo a las intensidades relativas de las señales, es decir, las señales con intensidad intermedia relativa pertenecen a 6' y las señales con intensidad relativa más pequeña se asignaron a 6''. Por otra parte, la señal del carbono ipso no fue posible distinguirla a partir del espectro. Es necesario señalar que las observaciones

hechas a partir de este espectro indican que la reacción y los mecanismos de purificación y cristalización no quedan exentos de la mezcla de los tres isómeros estudiados, pero sí es posible saber que las señales más intensas pertenecen al isómero más estable, 6.

La señal triple en 18.57 ppm ($J_{C-P-P} = 13.4$ Hz) es asignada a los carbonos de los metilos de las fosfinas del compuesto 6, así como las señales en 17.89 y 17.13 ppm las cuales pertenecen a 6' y 6'' respectivamente; dichos carbonos metílicos se acoplan a los dos átomos de fósforo que tiene la molécula.

Las Figuras 59 y 60 presentan los espectros generados por el estudio de resonancia magnética nuclear de fósforo-31.

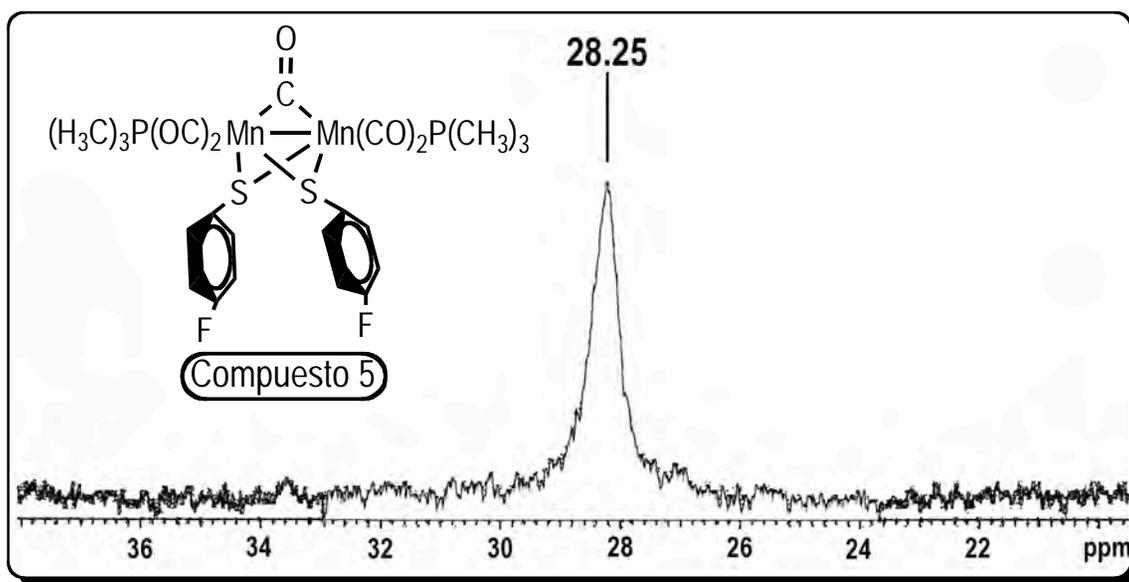


Figura 59. Espectro de RMN-³¹P del compuesto 5. Cloroformo-d, 121 MHz

Esta figura presenta una única señal simple ancha en 28.25 ppm, lo que significa que este es el valor del desplazamiento representativo para los dos átomos de fósforo que contiene la molécula, los cuales son equivalentes dada la simetría espacial que presenta 5. Y el hecho de presentar una sola señal habla de una alta simetría que presenta en solución la molécula del compuesto 5.

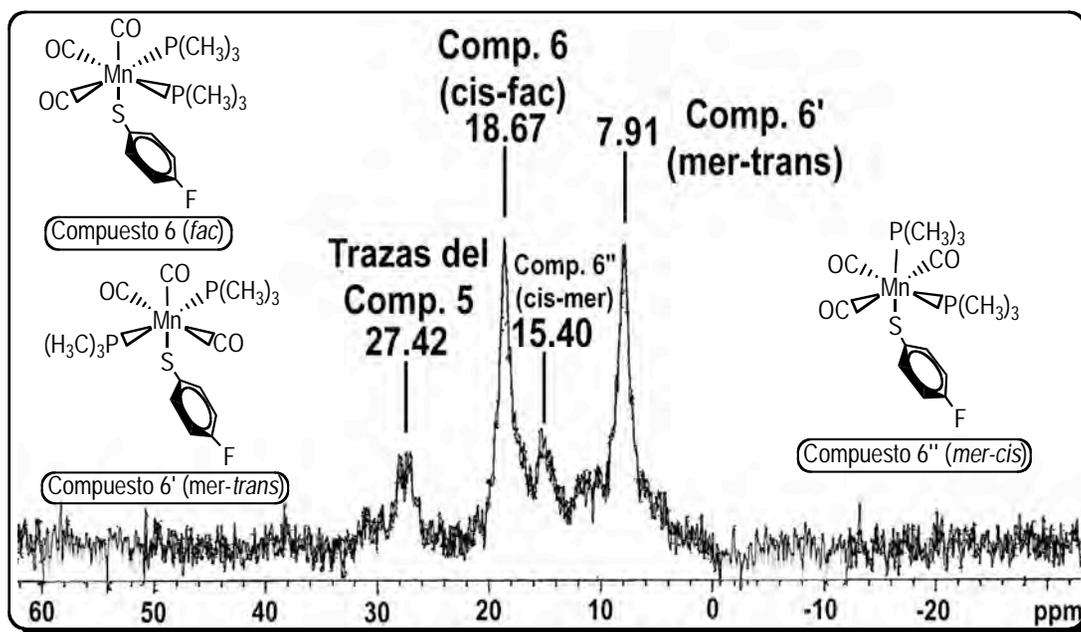


Figura 60. Espectro de RMN- ^{31}P de los compuestos 6, 6' y 6''. Cloroformo-d, 121 MHz

En este espectro se pueden observar claramente los compuestos 5, 6, 6' y 6'' que se generan a partir de la Reacción 3 (*p*-fluorotiofenol). La señal en 27.42 ppm son trazas del compuesto dinuclear (5), la señal en 18.67 ppm es asignada al compuesto 6, que sería equivalente a la asignada a 4' (18.77 ppm, Fig. 43), y dada esta equivalencia y si se observa el valor asignado a 2 en la Figura 28 que es de 17.18, 17.22 ó 19 ppm, se puede asignar a 6 este valor de 18.67 ppm aun con la existencia de la otra señal similar en intensidad, en 7.91 ppm, que podría también ser asignada a 6. Dadas estas señales que son casi idénticas en cuanto a intensidad se puede decir que el compuesto 6 tiene una estabilidad casi igual a la del compuesto 6', por lo que aparece en igual concentración. Como conclusión, las asignaciones se hicieron de esta manera siguiendo los razonamientos y argumentos de la asignación hecha para los compuestos 2, 2' y 2'' (ver Figura 28). Luego entonces, la señal en 15.40 ppm pertenece a 6'', se puede apreciar que es una señal muy pequeña y esto es signo de que este compuesto es el menos estable y se forma en menos concentración. Y la señal en 7.91 ppm pertenece a 6'.

En las Figuras 61 y 62 se exponen los espectros de resonancia magnética nuclear de flúor-19 para 5, 6, 6' y 6''.

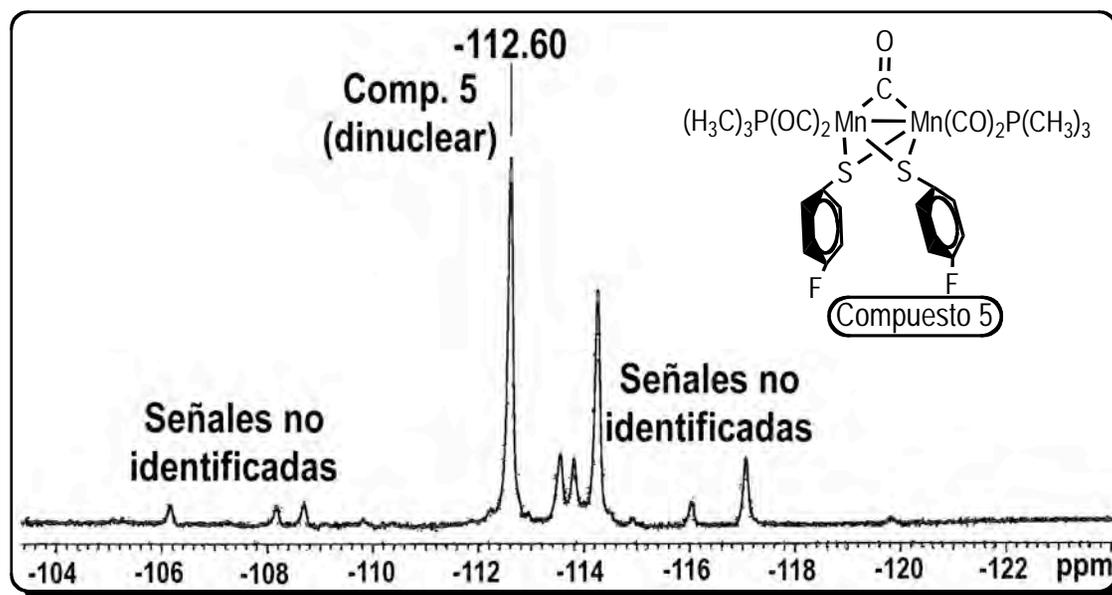


Figura 61. Espectro de RMN- ^{19}F del compuesto 5. Cloroformo-d, 282 MHz

Aquí pueden apreciarse toda una serie de señales de baja, mediana y alta intensidad, dentro de éstas últimas se tiene una señal en -112.6 ppm la cual es asignada al compuesto 5, y que además coincide con el valor de -112.18 ppm asignado para el compuesto 3 (ver Figura 44), entonces podemos estar completamente seguros de que la asignación es correcta. Además hay que señalar que el ligante libre *p*-fluorotiofenol presenta un desplazamiento en -109 ppm. Las demás señales que aparecen en el espectro se cree que son trazas de los compuestos 6, 6' y 6'' y algunos otros productos de descomposición no identificados.

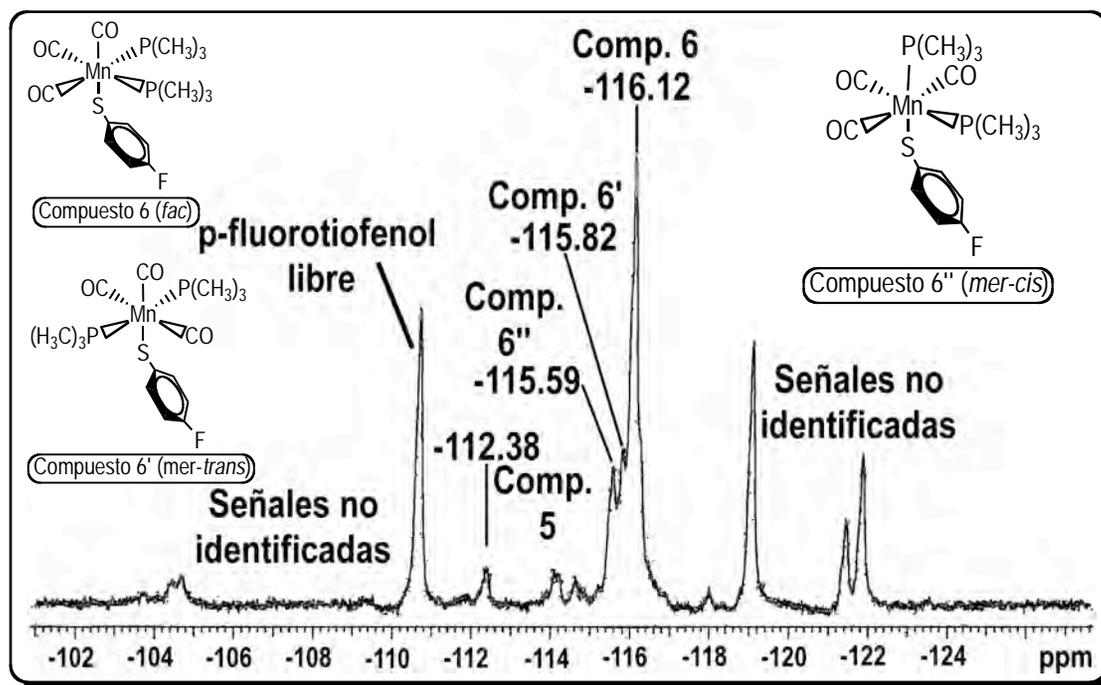


Figura 62. Espectro de RMN- ^{19}F de los compuestos 6, 6' y 6''. Cloroforno-d, 282 MHz

En esta Figura pueden apreciarse varias señales, y las que se asignaron a 6, 6' y 6'' son las siguientes: i) la señal más intensa en -116.12 ppm es asignada al compuesto 6, ii) la señal en -115.82 ppm se asigna a 6' y iii) la señal en -115.59 ppm pertenece a 6''. Estas asignaciones se hicieron en función de los razonamientos y observaciones hechos para 4, 4' y 4'' de acuerdo a la Figura 45, en donde dichos compuestos son prácticamente los mismos que 6, 6' y 6'', por lo que sus señales en RMN- ^{19}F deberían de aparecer en la misma región y con las mismas intensidades relativas. Las señales que aparecen en esta Figura 62 y que no han podido ser identificadas se cree que son acoplamientos generados por los átomos de flúor de las moléculas estudiadas, pero desafortunadamente no se ha podido encontrar un patrón de comportamiento para dichas señales que pueda explicar su aparición y presencia en este espectro, tal y como sucedió para 4, 4' y 4'' en donde sí se enunciaron una serie de hipótesis de trabajo que tratan de explicar la presencia de las señales no identificadas.

Una vez terminado el estudio de resonancia magnética nuclear de los diferentes núcleos, se va pasar ahora al análisis de los resultados obtenidos para rayos-X de esta Reacción 3 (*p*-fluorotiofenol).

En las Figuras 63 y 64 se exhiben las estructuras de rayos-X de los compuestos 5 y 6 respectivamente. Solo pudieron obtenerse cristales del tamaño adecuado para 5 y 6, y dichos cristales se obtuvieron de acuerdo al diagrama de purificación presentado en el Esquema 3; una vez obtenidas las muestras de acuerdo a dicho Esquema, se prosiguió a hacer una recristalización, en la cual al obtener los compuestos sin disolvente se agregan a dos viales, el compuesto 5 en uno y la mezcla de 6, 6' y 6'' en otro, 5 se disuelve en diclorometano, mientras que la mezcla de los isómeros se disuelve en hexano; una vez teniendo los dos viales, no se tapan herméticamente, sino que la tapa de rosca no se aprieta, esto con la intención de que una vez colocados en el congelador (a 0° C aprox.) durante dos semanas aproximadamente el disolvente vaya evaporándose lentamente hasta lograr que los cristales vayan creciendo despacio y adquieran un tamaño adecuado para ser analizado por la técnica de difracción de rayos-X.

Los cristales del compuesto 5 son de color negro brillante, y de acuerdo a los datos arrojados por la difracción de rayos-X, se tienen dos sistemas cristalinos diferentes, es decir, ortorrómbico y monoclinico. La figura obtenida para 5 se presenta en la Figura 63, con elipsoides al 50%.

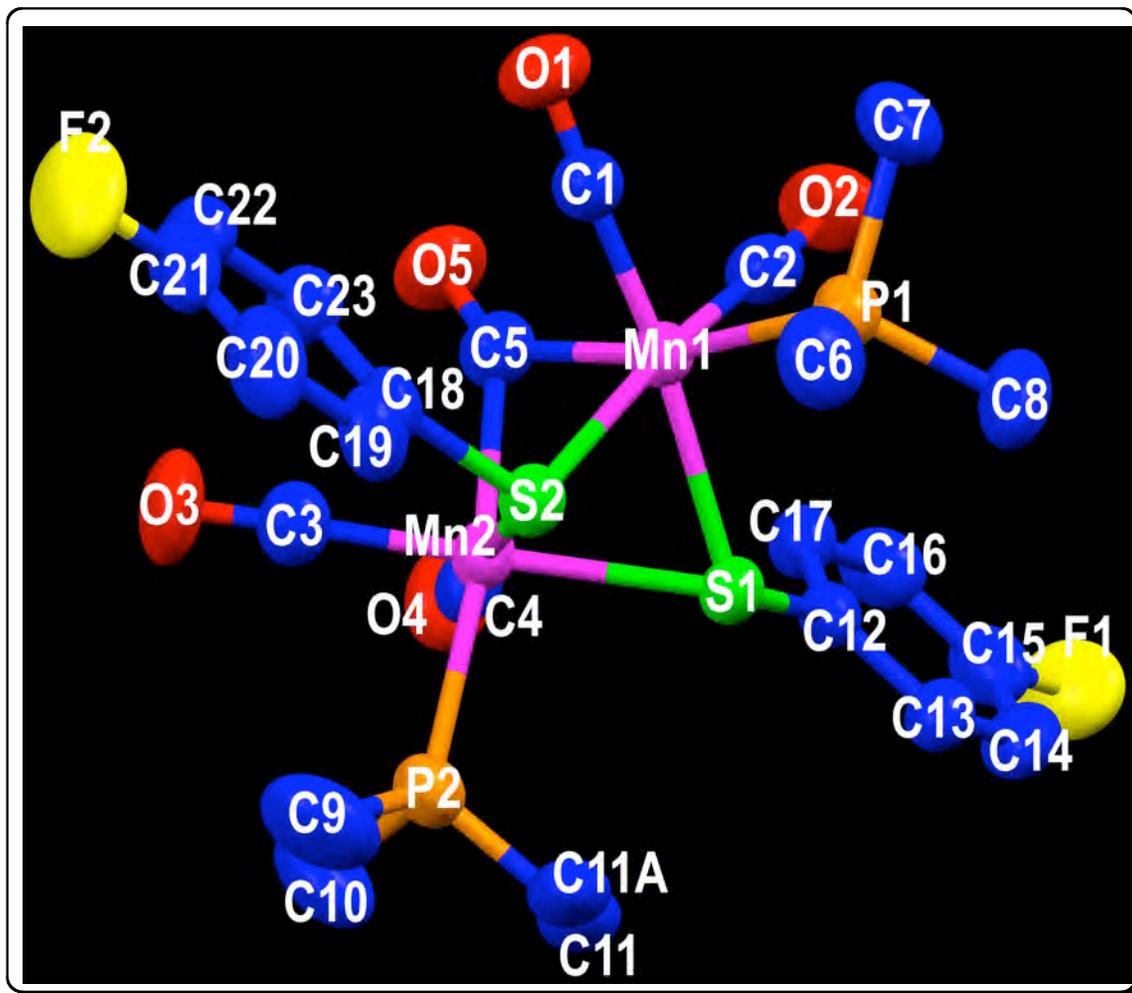


Figura 63. Estructura de rayos-X del compuesto 5 con enumeración atómica

Puede observarse que el compuesto 5 presenta una geometría octaédrica distorsionada alrededor de cada átomo de manganeso, y esto se puede comprobar, por ejemplo, si se toman los valores de los ángulos C1-Mn1-S1, C2-Mn1-S2, C5-Mn1-P1 que en teoría cada uno de ellos debería de ser de 180° , pero son diferentes (ver Tabla 8); además los ángulos internos C1-Mn1-C2, C1-Mn1-P1, S1-Mn1-S2, C1-Mn1-C5 y C2-Mn1-S1 en teoría deberían de ser cada uno de ellos de 90° , pero no es así (ver Tabla 8). Esta molécula presenta dos átomos de manganeso en el centro unidos entre sí por un enlace metálico de 2.6032 \AA (6), y a su vez los átomos de manganeso se encuentran unidos por un carbonilo puente y dos ligantes azufrados también como puentes. Cada átomo de manganeso tiene dos carbonilos y una trimetilfosfina terminal. La molécula en teoría para que fuera simétrica debería tener las distancias de enlace Mn1-P1 y Mn2-P2 iguales, pero son diferentes (ver Tabla 9).

En las Tablas 8 y 9 se presentan algunos valores de átomos seleccionados de ángulos y distancias respectivamente del compuesto 5.

Átomos Seleccionados	Ángulos de enlace (°)
C1-Mn1-S1	172.48 (10)
C2-Mn1-S2	171.26 (11)
C5-Mn1-P1	168.38 (10)
C1-Mn1-C2	90.26 (14)
C1-Mn1-P1	88.06 (11)
S1-Mn1-S2	74.67 (3)
C1-Mn1-C5	82.45 (14)
C2-Mn1-S1	96.84 (10)

Tabla 8. Valores de los ángulos de enlace para átomos seleccionados del compuesto 5

Átomos Seleccionados	Distancias de enlace (Å)
Mn1-P1	2.2734(10)
Mn2-P2	2.2835(10)
Mn1-Mn2	2.6032(6)
Mn1-S1	2.3394(9)
Mn2-S1	2.3492(9)
Mn1-S2	2.3544(9)
Mn2-S2	2.3518(9)

Tabla 9. Distancias de enlace para átomos seleccionados del compuesto 5

El cristal obtenido para el compuesto 6 tiene un color amarillo ámbar, además presenta un sistema cristalino monoclinico. Su estructura de rayos-X se puede observar a continuación en la Figura 64, con elipsoides al 50%.

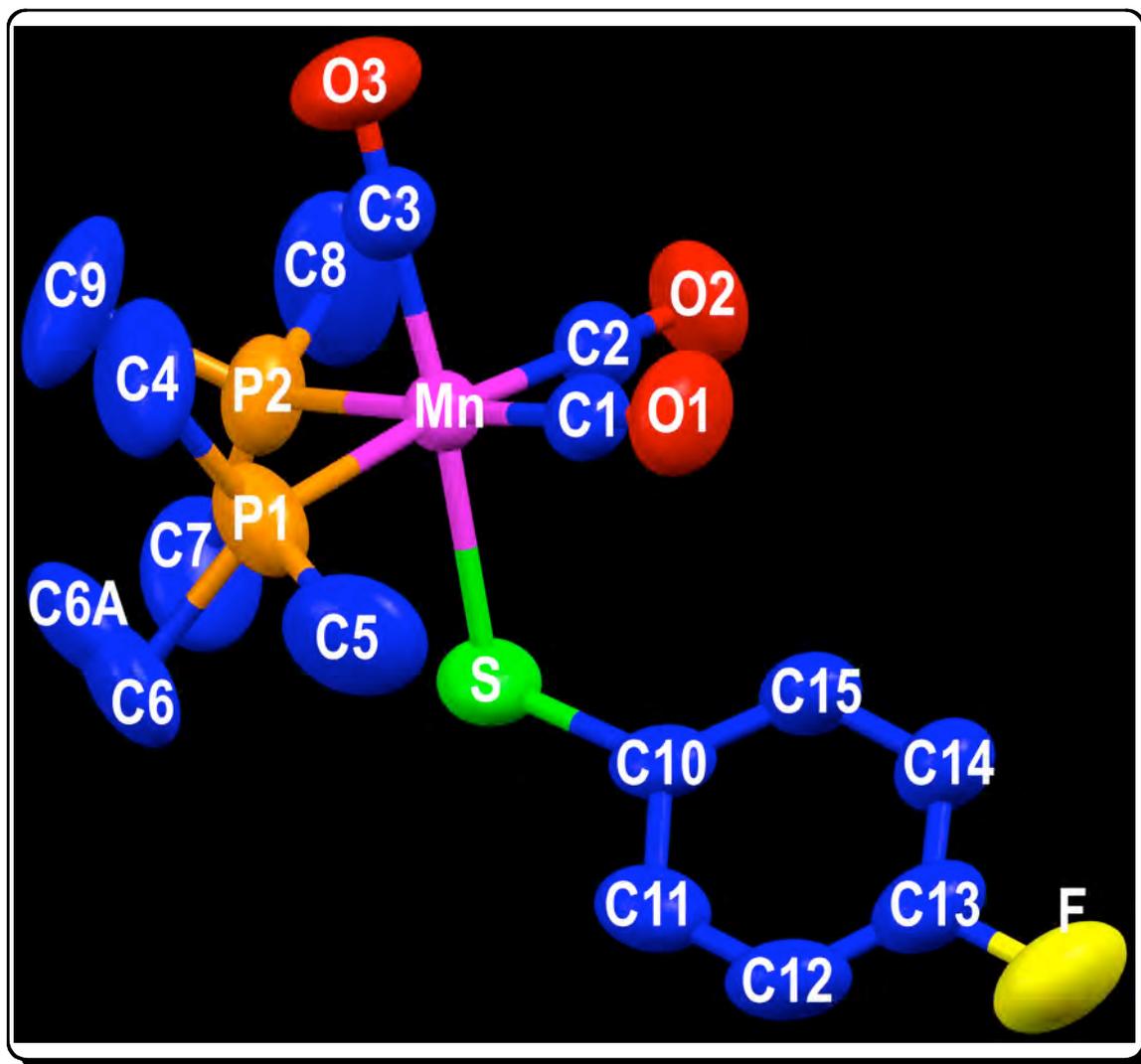


Figura 64. Estructura de rayos-X del compuesto 6 con enumeración atómica

De esta figura se advierte que la geometría de 6 es octaédrica distorsionada, tal y como lo apuntan los ángulos conformados por los ejes C1-Mn-P2, C2-Mn-P1 y C3-Mn-S, que en teoría deberían de ser de 180° cada uno, pero son distintos (ver Tabla 10). Y comprobando aún más la distorsión que presenta el octaedro puede advertirse que la medida de los ángulos internos C1-Mn-S, C1-Mn-C3, S-Mn-P2, S-Mn-P1 y C3-Mn-P2 no es de 90° como se esperaría, sino es diferente (ver

Tabla 10). Este es un compuesto mononuclear de manganeso semejante a los compuestos 2 y 4', en donde los carbonilos terminales se encuentran en posición fac y las fosfinas en cis. Al comparar las distancias de enlace Mn-C1, Mn-C2 y Mn-C3 (1.800 Å (4), 1.807 Å (4) y 1.771 Å (4) respectivamente) con sus distancias análogas del compuesto 2, se puede descubrir que guardan la misma relación; así mismo las distancias Mn-S, Mn-P1 y Mn-P2 son muy parecidas a 2 (ver Tabla 4 y Tabla 11 para comparar) y en efecto es lógico puesto que las moléculas en lo único en que varían es en el ligante azufrado; aunque se hubiese esperado que las distancias Mn-C2 de 2 y Mn-C3 de 6 que pertenecen al carbonilo trans al ligante azufrado deberían de variar por efecto trans puesto que en 2 el ligante azufrado tiene cinco átomos de flúor en el anillo aromático haciendo que el enlace Mn-S se debilite lo que ocasionaría también un debilitamiento del enlace Mn-C2, pero no, no hay un cambio en las distancias de enlace que puedan comprobar esta hipótesis.

A continuación se presentan los valores de ángulos y distancias de átomos seleccionados para el compuesto 6 en las Tablas 10 y 11.

Átomos Seleccionados	Ángulos de enlace (°)
C1-Mn-P2	177.26 (11)
P1-Mn-C2	173.38 (11)
C3-Mn-S	174.35 (12)
P2-Mn-S	87.46 (4)
C1-Mn-C3	91.58 (15)
S-Mn-P1	84.90 (4)
C1-Mn-S	93.60 (11)
C3-Mn-P2	87.47 (12)

Tabla 10. Valores de los ángulos de enlace para átomos seleccionados del compuesto 6

Átomos Seleccionados	Distancias de enlace (Å)
Mn-C1	1.800 (4)
Mn-C2	1.807 (4)
Mn-C3	1.771 (4)
Mn-P1	2.3263 (11)
Mn-P2	2.3236 (11)
Mn-S	2.4009 (10)

Tabla 11. Distancias de enlace para átomos seleccionados del compuesto 4

A continuación se presenta el mecanismo de reacción propuesto para la formación de 5, 6, 6' y 6'', que es prácticamente el mismo que para la formación de 3, 4, 4' y 4'', variando únicamente la posición del átomo de flúor en el anillo aromático del ligante aufrado, así se tiene que el átomo de flúor se encuentra en la posición meta en el caso de la Reacción 2 (*m*-fluorotiofenol) y en posición para en el caso de esta Reacción 3 (*p*-fluorotiofenol); entonces se hace la aclaración de que la discusión de este mecanismo no se hará ya que es la misma que se presenta en la página 67 y 68.

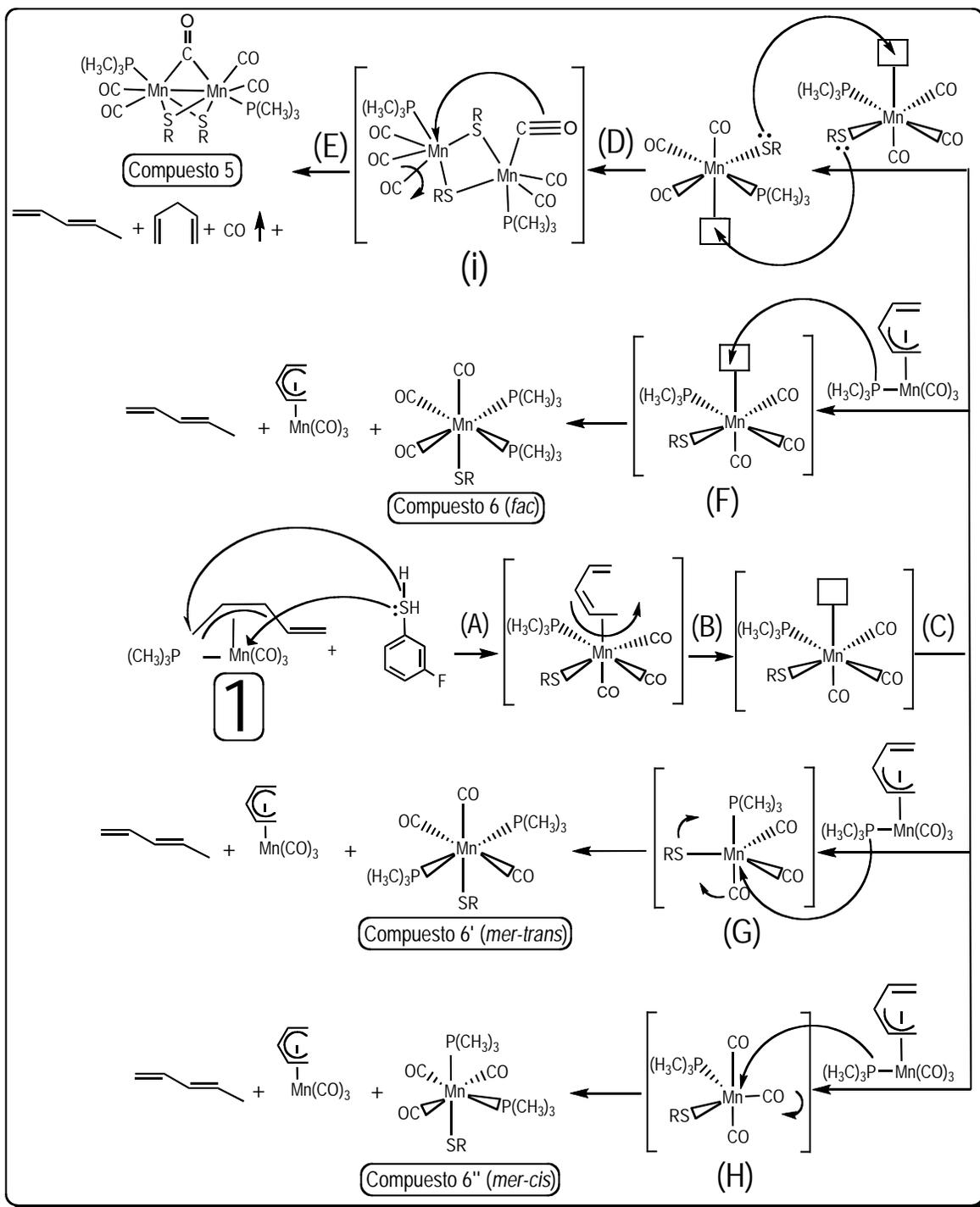


Figura 65. Mecanismo de reacción propuesto para la Reacción 3 (*p*-fluorotienol)

6. CONCLUSIONES

- Se probó que el tricarboniltrimetilfosfino- η^3 -pentadienilmanganeso presenta reactividad frente a fenil mercaptanos fluorados.
- Los fenilmercaptanos monofluorados cuando reaccionan con el tricarboniltrimetilfosfino- η^3 -pentadienilmanganeso producen, al igual que en el mercaptano perfluorado, la mezcla de tres isómeros mononucleares y un compuesto dinuclear, esto debido a la basicidad del azufre, la cual permite en este caso la formación de puentes entre dos núcleos metálicos de manganeso.
- La electronegatividad de los cinco fluoros en el fenil mercaptano perfluorado disminuye el poder nucleofílico del azufre de tal manera que no permite la formación de dichos puentes, y por ello sólo se forman compuestos mononucleares.
- De los compuestos obtenidos se concluye que las configuraciones fac y mer-trans son las preferidas, mientras que la configuración mer-cis es la menos favorecida.

7. DATOS CRISTALOGRAFICOS

Datos cristalográficos del Compuesto 2 [Mn(CO)₃(P(CH₃)₃)₂(S(C₆F₅))]

Identification code	zunsiem	
Empirical formula	C ₁₅ H ₁₈ F ₅ Mn O ₃ P ₂ S	
Formula weight	490.23	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 9.5351(7) Å	α = 90°.
	b = 14.4397(10) Å	β =
		94.9430(10)°.
	c = 14.7320(10) Å	γ = 90°.
Volume	2020.8(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.611 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.972 mm ⁻¹	
F(000)	992	
Crystal size	0.43 x 0.24 x 0.22 mm ³	
Theta range for data collection	1.98 to 25.00°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -17 ≤ k ≤ 17, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	13760	
Independent reflections	3560 [R(int) = 0.0436]	
Completeness to theta = 25.00°	99.8 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3560 / 0 / 250	
Goodness-of-fit on F ²	0.835	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0477, wR2 = 0.1168	

R indices (all data) R1 = 0.0545, wR2 = 0.1232
 Largest diff. peak and hole 0.561 and -0.306 e.Å⁻³

Distancias de enlace [Å] y ángulos [°] para el Compuesto 2

Distancias de enlace [Å]

Mn(1)-C(2) 1.786(4)	C(4)-C(5) 1.392(5)
Mn(1)-C(1) 1.801(4)	C(5)-C(6) 1.374(5)
Mn(1)-C(3) 1.824(4)	C(6)-C(7) 1.370(5)
Mn(1)-P(2) 2.3255(10)	C(7)-C(8) 1.386(6)
Mn(1)-P(1) 2.3326(10)	C(8)-C(9) 1.371(5)
Mn(1)-S(1) 2.4031(10)	
P(1)-C(12) 1.820(4)	C(2)-Mn(1)-C(1) 92.12(15)
P(1)-C(10) 1.824(4)	C(2)-Mn(1)-C(3) 93.49(16)
P(1)-C(11) 1.828(4)	C(1)-Mn(1)-C(3) 88.13(16)
P(2)-C(14) 1.814(4)	C(2)-Mn(1)-P(2) 87.20(11)
P(2)-C(15) 1.817(4)	C(1)-Mn(1)-P(2) 177.47(12)
P(2)-C(13) 1.821(4)	C(3)-Mn(1)-P(2) 89.48(11)
S(1)-C(4) 1.753(3)	C(2)-Mn(1)-P(1) 92.35(12)
O(1)-C(1) 1.152(4)	C(1)-Mn(1)-P(1) 88.82(12)
O(2)-C(2) 1.150(4)	C(3)-Mn(1)-P(1) 173.50(12)
O(3)-C(3) 1.144(4)	P(2)-Mn(1)-P(1) 93.64(4)
F(1)-C(5) 1.347(4)	C(2)-Mn(1)-S(1) 173.91(12)
F(2)-C(6) 1.345(4)	C(1)-Mn(1)-S(1) 93.76(11)
F(3)-C(7) 1.340(4)	C(3)-Mn(1)-S(1) 88.27(12)
F(4)-C(8) 1.339(4)	P(2)-Mn(1)-S(1) 86.99(3)
F(5)-C(9) 1.349(4)	P(1)-Mn(1)-S(1) 86.20(3)
C(4)-C(9) 1.392(5)	C(12)-P(1)-C(10) 100.98(19)

C(12)-P(1)-C(11) 101.20(17)	C(5)-C(4)-S(1) 124.0(3)
C(10)-P(1)-C(11) 103.19(19)	F(1)-C(5)-C(6) 117.3(3)
C(12)-P(1)-Mn(1) 113.50(13)	F(1)-C(5)-C(4) 119.6(3)
C(10)-P(1)-Mn(1) 118.35(13)	C(6)-C(5)-C(4) 123.1(3)
C(11)-P(1)-Mn(1) 117.07(14)	F(2)-C(6)-C(7) 119.4(3)
C(14)-P(2)-C(15) 101.8(2)	F(2)-C(6)-C(5) 120.6(3)
C(14)-P(2)-C(13) 100.7(2)	C(7)-C(6)-C(5) 119.9(3)
C(15)-P(2)-C(13) 102.2(2)	F(3)-C(7)-C(6) 120.6(3)
C(14)-P(2)-Mn(1) 111.84(15)	F(3)-C(7)-C(8) 120.2(4)
C(15)-P(2)-Mn(1) 120.12(14)	C(6)-C(7)-C(8) 119.2(3)
C(13)-P(2)-Mn(1) 117.46(14)	F(4)-C(8)-C(9) 120.6(3)
C(4)-S(1)-Mn(1) 111.02(11)	F(4)-C(8)-C(7) 119.8(3)
O(1)-C(1)-Mn(1) 178.4(3)	C(9)-C(8)-C(7) 119.6(3)
O(2)-C(2)-Mn(1) 179.8(4)	F(5)-C(9)-C(8) 117.0(3)
O(3)-C(3)-Mn(1) 177.3(3)	F(5)-C(9)-C(4) 119.7(3)
C(9)-C(4)-C(5) 114.9(3)	C(8)-C(9)-C(4) 123.3(3)
C(9)-C(4)-S(1) 121.0(3)	

Datos cristalográficos del Compuesto 4' [Mn(CO)₃(P(CH₃)₃)₂(S(m-FC₆H₄))]

Sample code	002zvn08
Project Title	m-FSHPH
Empirical formula	C ₁₅ H ₂₂ F Mn O ₃ P ₂ S
Formula weight	418.27
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1

Unit cell dimensions	a = 8.5211(9) Å b = 10.287(1) Å c = 11.443(2) Å	$\alpha = 95.265(2)^\circ$. $\beta = 93.142(2)^\circ$. $\gamma = 101.174(2)^\circ$.
Volume	977.2(2) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.422 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.963 mm ⁻¹	
F(000)	432	
Crystal size / shape / color	0.33 x 0.16 x 0.06 mm / Prism/ Yellow	
Theta range for data collection	1.79 to 25.34°.	
Diffractometer used /Scan Mode scans	Bruker Smart APEX AXS CCD area detector/ omega scans	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 12, -13 ≤ l ≤ 13	
Reflections collected	8150	
Independent reflections	3579 [R(int) = 0.0374]	
Completeness to theta = 25.34°	99.9 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.9462 and 0.7970	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3579 / 0 / 214	
Goodness-of-fit on F ²	0.886	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0374, wR2 = 0.0723	
R indices (all data)	R1 = 0.0535, wR2 = 0.0767	
Largest diff. peak and hole	0.391 and -0.178 e.Å ⁻³	

Distancias de enlace [Å] y ángulos [°] para el Compuesto 4'

Mn(1)-C(2) 1.771(3)	C(3)-Mn(1)-P(1) 89.80(9)
Mn(1)-C(1) 1.827(3)	C(2)-Mn(1)-P(2) 94.36(9)
Mn(1)-C(3) 1.834(3)	C(1)-Mn(1)-P(2) 89.90(8)
Mn(1)-P(1) 2.2855(8)	C(3)-Mn(1)-P(2) 89.37(9)
Mn(1)-P(2) 2.2883(8)	P(1)-Mn(1)-P(2) 171.77(3)
Mn(1)-S(1) 2.4205(8)	C(2)-Mn(1)-S(1) 172.72(9)
S(1)-C(10) 1.757(3)	C(1)-Mn(1)-S(1) 100.76(8)
P(1)-C(4) 1.810(3)	C(3)-Mn(1)-S(1) 83.85(8)
P(1)-C(5) 1.811(3)	P(1)-Mn(1)-S(1) 85.79(3)
P(1)-C(6) 1.813(3)	P(2)-Mn(1)-S(1) 85.98(3)
P(2)-C(7) 1.810(3)	C(10)-S(1)-Mn(1) 121.89(9)
P(2)-C(8) 1.813(3)	C(4)-P(1)-C(5) 102.76(15)
P(2)-C(9) 1.818(3)	C(4)-P(1)-C(6) 101.20(16)
F(1)-C(12) 1.361(3)	C(5)-P(1)-C(6) 102.16(16)
O(1)-C(1) 1.146(3)	C(4)-P(1)-Mn(1) 116.84(11)
O(2)-C(2) 1.153(3)	C(5)-P(1)-Mn(1) 115.74(10)
O(3)-C(3) 1.139(3)	C(6)-P(1)-Mn(1) 115.87(11)
C(10)-C(15) 1.391(3)	C(7)-P(2)-C(8) 103.11(16)
C(10)-C(11) 1.394(3)	C(7)-P(2)-C(9) 102.11(16)
C(11)-C(12) 1.361(3)	C(8)-P(2)-C(9) 102.36(16)
C(12)-C(13) 1.359(4)	C(7)-P(2)-Mn(1) 116.74(11)
C(13)-C(14) 1.367(4)	C(8)-P(2)-Mn(1) 115.18(11)
C(14)-C(15) 1.379(3)	C(9)-P(2)-Mn(1) 115.31(11)
	O(1)-C(1)-Mn(1) 175.0(2)
	O(2)-C(2)-Mn(1) 179.2(3)
	O(3)-C(3)-Mn(1) 176.6(3)
C(2)-Mn(1)-C(1) 86.51(11)	C(15)-C(10)-C(11) 116.7(2)
C(2)-Mn(1)-C(3) 88.89(12)	C(15)-C(10)-S(1) 127.1(2)
C(1)-Mn(1)-C(3) 175.27(11)	C(11)-C(10)-S(1) 116.2(2)
C(2)-Mn(1)-P(1) 93.81(9)	C(12)-C(11)-C(10) 119.7(3)
C(1)-Mn(1)-P(1) 91.59(8)	

C(13)-C(12)-F(1) 118.4(3)	C(13)-C(14)-C(15) 120.2(3)
C(13)-C(12)-C(11) 123.6(3)	C(14)-C(15)-C(10) 122.1(3)
F(1)-C(12)-C(11) 118.0(3)	
C(12)-C(13)-C(14) 117.8(3)	

Datos cristalográficos del Compuesto 5 [Mn₂μ-CO(CO)₄(P(CH₃)₃)₄(S(m-FC₆H₄))₂]

Sistema Ortorrómico:

Sample code	174zvn07	
Project Title	Eta3+p-FSHPH	
Empirical formula	C ₂₃ H ₂₆ F ₂ Mn ₂ O ₅ P ₂ S ₂	
Formula weight	656.38	
Temperature	298(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbca	
Unit cell dimensions	a = 18.5672(10) Å	α = 90°.
	b = 13.5419(7) Å	β = 90°.
	c = 23.0649(12) Å	γ = 90°.
Volume	5799.3(5) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.504 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.168 mm ⁻¹	
F(000)	2672	
Crystal size / shape / color	0.39 x 0.21 x 0.10 mm / prism/ Red-wine	
Theta range for data collection	1.77 to 25.00°.	
Diffractometer used /Scan Mode scans	Bruker Smart APEX AXS CCD area detector/ omega	

Index ranges	-22<= h <=22, -16<= k <=16, -27<= l <=27
Reflections collected	44397
Independent reflections	5104 [R(int) = 0.0766]
Completeness to theta = 25.00°	100.0 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.8782 and 0.7030
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5104 / 9 / 334
Goodness-of-fit on F ²	0.820
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0376, wR2 = 0.0620
R indices (all data)	R1 = 0.0685, wR2 = 0.0683
Largest diff. peak and hole	0.374 and -0.247 e.Å ⁻³

Sistema Monoclínico:

Sample code	175zvn07
Project Title	Eta3+p-FSHPh
Empirical formula	C ₂₃ H ₂₆ F ₂ Mn ₂ O ₅ P ₂ S ₂
Formula weight	656.38
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 11.6389(12) Å α = 90°. b = 13.6638(14) Å β = 97.417(2)°. c = 18.3727(19) Å γ = 90°.
Volume	2897.4(5) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.505 Mg/m ³

Absorption coefficient	1.169 mm ⁻¹
F(000)	1336
Crystal size / shape / color	0.18 x 0.14 x 0.12 mm / Prism/ Red-wine
Theta range for data collection	1.86 to 25.00°.
Diffractometer used /Scan Mode scans	Bruker Smart APEX AXS CCD area detector/ omega
Index ranges	-13<= h <=13, -16<= k <=16, -21<= l <=21
Reflections collected	22956
Independent reflections	5106 [R(int) = 0.0659]
Completeness to theta = 25.00°	100.0 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.8941 and 0.7935
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5106 / 9 / 340
Goodness-of-fit on F ²	0.830
Final R indices [>2sigma(I)]	R1 = 0.0404, wR2 = 0.0657
R indices (all data)	R1 = 0.0679, wR2 = 0.0710
Largest diff. peak and hole	0.505 and -0.274 e.Å ⁻³

Distancias de enlace [Å] y ángulos [°] para el Compuesto 5

Mn(1)-C(2) 1.778(4)	Mn(1)-Mn(2) 2.6032(6)
Mn(1)-C(1) 1.785(3)	Mn(2)-C(4) 1.783(4)
Mn(1)-C(5) 2.021(3)	Mn(2)-C(3) 1.791(4)
Mn(1)-P(1) 2.2734(10)	Mn(2)-C(5) 1.999(3)
Mn(1)-S(1) 2.3394(9)	Mn(2)-P(2) 2.2835(10)
Mn(1)-S(2) 2.3544(9)	Mn(2)-S(1) 2.3492(9)

Mn(2)-S(2) 2.3518(9)	C(1)-Mn(1)-C(5) 82.45(14)
S(1)-C(12) 1.787(3)	C(2)-Mn(1)-P(1) 87.33(11)
S(2)-C(18) 1.792(3)	C(1)-Mn(1)-P(1) 88.06(11)
P(1)-C(6) 1.804(3)	C(5)-Mn(1)-P(1) 168.38(10)
P(1)-C(7) 1.812(3)	C(2)-Mn(1)-S(1) 96.84(10)
P(1)-C(8) 1.814(3)	C(1)-Mn(1)-S(1) 172.48(10)
F(1)-C(15) 1.360(3)	C(5)-Mn(1)-S(1) 95.53(9)
F(2)-C(21) 1.372(4)	P(1)-Mn(1)-S(1) 94.72(3)
O(1)-C(1) 1.154(3)	C(2)-Mn(1)-S(2) 171.26(11)
O(2)-C(2) 1.158(3)	C(1)-Mn(1)-S(2) 98.13(10)
O(3)-C(3) 1.147(3)	C(5)-Mn(1)-S(2) 92.63(9)
O(4)-C(4) 1.156(3)	P(1)-Mn(1)-S(2) 95.34(3)
O(5)-C(5) 1.174(3)	S(1)-Mn(1)-S(2) 74.67(3)
C(9)-P(2) 1.798(4)	C(2)-Mn(1)-Mn(2) 117.31(11)
C(10)-P(2) 1.807(4)	C(1)-Mn(1)-Mn(2) 117.85(11)
P(2)-C(11) 1.824(5)	C(5)-Mn(1)-Mn(2) 49.27(9)
P(2)-C(11A) 1.843(15)	P(1)-Mn(1)-Mn(2) 142.24(3)
C(12)-C(17) 1.380(4)	S(1)-Mn(1)-Mn(2) 56.45(2)
C(12)-C(13) 1.385(4)	S(2)-Mn(1)-Mn(2) 56.37(2)
C(13)-C(14) 1.385(4)	C(4)-Mn(2)-C(3) 90.61(14)
C(14)-C(15) 1.361(4)	C(4)-Mn(2)-C(5) 82.26(14)
C(15)-C(16) 1.355(4)	C(3)-Mn(2)-C(5) 85.70(14)
C(16)-C(17) 1.377(4)	C(4)-Mn(2)-P(2) 90.39(11)
C(18)-C(23) 1.371(4)	C(3)-Mn(2)-P(2) 85.95(11)
C(18)-C(19) 1.386(4)	C(5)-Mn(2)-P(2) 168.80(10)
C(19)-C(20) 1.387(4)	C(4)-Mn(2)-S(1) 99.28(10)
C(20)-C(21) 1.345(5)	C(3)-Mn(2)-S(1) 170.10(10)
C(21)-C(22) 1.346(5)	C(5)-Mn(2)-S(1) 95.84(10)
C(22)-C(23) 1.380(4)	P(2)-Mn(2)-S(1) 93.67(3)
C(2)-Mn(1)-C(1) 90.26(14)	C(4)-Mn(2)-S(2) 172.06(11)
C(2)-Mn(1)-C(5) 86.03(14)	C(3)-Mn(2)-S(2) 95.63(10)

C(5)-Mn(2)-S(2) 93.29(9)	C(9)-P(2)-C(11) 108.4(5)
P(2)-Mn(2)-S(2) 94.93(4)	C(10)-P(2)-C(11) 97.8(5)
S(1)-Mn(2)-S(2) 74.54(3)	C(9)-P(2)-C(11A) 85.5(13)
C(4)-Mn(2)-Mn(1) 116.02(11)	C(10)-P(2)-C(11A) 120.0(11)
C(3)-Mn(2)-Mn(1) 119.49(11)	C(9)-P(2)-Mn(2) 114.69(13)
C(5)-Mn(2)-Mn(1) 50.02(10)	C(10)-P(2)-Mn(2) 115.05(14)
P(2)-Mn(2)-Mn(1) 141.15(3)	C(11)-P(2)-Mn(2) 117.0(2)
S(1)-Mn(2)-Mn(1) 56.10(2)	C(11A)-P(2)-Mn(2) 115.0(8)
S(2)-Mn(2)-Mn(1) 56.47(2)	C(17)-C(12)-C(13) 119.0(3)
C(12)-S(1)-Mn(1) 115.96(10)	C(17)-C(12)-S(1) 124.4(2)
C(12)-S(1)-Mn(2) 115.26(10)	C(13)-C(12)-S(1) 116.6(2)
Mn(1)-S(1)-Mn(2) 67.45(3)	C(14)-C(13)-C(12) 120.3(3)
C(18)-S(2)-Mn(2) 114.54(11)	C(15)-C(14)-C(13) 118.4(3)
C(18)-S(2)-Mn(1) 112.72(11)	C(16)-C(15)-F(1) 118.3(3)
Mn(2)-S(2)-Mn(1) 67.16(2)	C(16)-C(15)-C(14) 122.8(3)
C(6)-P(1)-C(7) 102.14(17)	F(1)-C(15)-C(14) 118.8(3)
C(6)-P(1)-C(8) 103.28(17)	C(15)-C(16)-C(17) 118.6(3)
C(7)-P(1)-C(8) 102.72(17)	C(16)-C(17)-C(12) 120.8(3)
C(6)-P(1)-Mn(1) 116.88(12)	C(23)-C(18)-C(19) 118.8(3)
C(7)-P(1)-Mn(1) 114.40(13)	C(23)-C(18)-S(2) 124.2(2)
C(8)-P(1)-Mn(1) 115.47(12)	C(19)-C(18)-S(2) 117.0(3)
O(1)-C(1)-Mn(1) 174.7(3)	C(18)-C(19)-C(20) 120.3(3)
O(2)-C(2)-Mn(1) 176.8(3)	C(21)-C(20)-C(19) 118.4(3)
O(3)-C(3)-Mn(2) 177.5(3)	C(20)-C(21)-C(22) 123.2(4)
O(4)-C(4)-Mn(2) 174.1(3)	C(20)-C(21)-F(2) 119.1(4)
O(5)-C(5)-Mn(2) 140.2(3)	C(22)-C(21)-F(2) 117.7(4)
O(5)-C(5)-Mn(1) 139.1(3)	C(21)-C(22)-C(23) 118.6(4)
Mn(2)-C(5)-Mn(1) 80.71(12)	C(18)-C(23)-C(22) 120.7(3)
C(9)-P(2)-C(10) 101.70(18)	

Datos cristalográficos del Compuesto 6 [Mn(CO)₃(P(CH₃)₃)₂(S(m-FC₆H₄))]

Sample code	032zvn08
Project Title	p-FSHPhHEXANO
Empirical formula	C ₁₅ H ₂₂ F Mn O ₃ P ₂ S
Formula weight	418.27
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 9.428(1) Å α = 90°. b = 14.901(1) Å β = 100.025(1)°. c = 14.521(1) Å γ = 90°.
Volume	2008.8(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.383 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.937 mm ⁻¹
F(000)	864
Crystal size / shape / color	0.22 x 0.18 x 0.07 mm / Prism/ Yellow
Theta range for data collection	2.40 to 25.36°.
Diffractometer used /Scan Mode scans	Bruker Smart APEX AXS CCD area detector/ omega scans
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -17 ≤ k ≤ 17, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	16403
Independent reflections	3682 [R(int) = 0.0536]
Completeness to theta = 25.36°	99.8 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.9378 and 0.8000
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3682 / 9 / 223

Goodness-of-fit on F^2	0.926
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0478, wR2 = 0.0902
R indices (all data)	R1 = 0.0782, wR2 = 0.0971
Largest diff. peak and hole	0.574 and -0.168 e.Å ⁻³

Distancias de enlace [Å] y ángulos [°] para el Compuesto 6

Mn-C(3) 1.771(4)	C(13)-C(14) 1.343(5)
Mn-C(1) 1.800(4)	C(14)-C(15) 1.380(5)
Mn-C(2) 1.807(4)	C(3)-Mn-C(1) 91.58(15)
Mn-P(2) 2.3236(11)	C(3)-Mn-C(2) 92.58(17)
Mn-P(1) 2.3263(11)	C(1)-Mn-C(2) 88.74(15)
Mn-S 2.4009(10)	C(3)-Mn-P(2) 87.47(12)
S-C(10) 1.773(4)	C(1)-Mn-P(2) 177.26(11)
F-C(13) 1.368(4)	C(2)-Mn-P(2) 88.74(11)
O(1)-C(1) 1.143(4)	C(3)-Mn-P(1) 93.05(13)
O(2)-C(2) 1.147(4)	C(1)-Mn-P(1) 87.63(11)
O(3)-C(3) 1.157(4)	C(2)-Mn-P(1) 173.38(11)
C(4)-P(1) 1.815(4)	P(2)-Mn-P(1) 94.98(4)
C(5)-P(1) 1.815(4)	C(3)-Mn-S 174.35(12)
P(1)-C(6) 1.848(6)	C(1)-Mn-S 93.60(11)
P(1)-C(6A) 1.848(6)	C(2)-Mn-S 89.80(12)
P(2)-C(8) 1.806(4)	P(2)-Mn-S 87.46(4)
P(2)-C(7) 1.810(4)	P(1)-Mn-S 84.90(4)
P(2)-C(9) 1.816(4)	C(10)-S-Mn 112.42(11)
C(10)-C(15) 1.373(5)	O(1)-C(1)-Mn 176.6(3)
C(10)-C(11) 1.397(5)	O(2)-C(2)-Mn 177.0(3)
C(11)-C(12) 1.390(5)	O(3)-C(3)-Mn 179.0(4)
C(12)-C(13) 1.335(5)	C(4)-P(1)-C(5) 101.9(2)

C(4)-P(1)-C(6) 109.3(11)	C(7)-P(2)-Mn 119.88(16)
C(5)-P(1)-C(6) 94.4(12)	C(9)-P(2)-Mn 116.63(15)
C(4)-P(1)-C(6A) 92.5(14)	C(15)-C(10)-C(11) 116.8(4)
C(5)-P(1)-C(6A) 111.3(14)	C(15)-C(10)-S 124.2(3)
C(4)-P(1)-Mn 115.88(17)	C(11)-C(10)-S 118.9(3)
C(5)-P(1)-Mn 112.87(15)	C(12)-C(11)-C(10) 120.4(4)
C(6)-P(1)-Mn 119.2(9)	C(13)-C(12)-C(11) 119.4(4)
C(6A)-P(1)-Mn 119.6(11)	C(12)-C(13)-C(14) 122.7(4)
C(8)-P(2)-C(7) 100.7(2)	C(12)-C(13)-F 118.6(4)
C(8)-P(2)-C(9) 102.6(3)	C(14)-C(13)-F 118.7(5)
C(7)-P(2)-C(9) 101.4(2)	C(13)-C(14)-C(15) 118.4(4)
C(8)-P(2)-Mn 113.07(16)	C(10)-C(15)-C(14) 122.3(4)

8. REFERENCIAS

- ¹ Adams, R. A. *J. Organomet. Chem.* 2001, 637-639, 1.
- ² Fischer, E. O. y Jira, R. *J. Organomet. Chem.* 2001, 637-639, 7-12.
- ³ Seyferth, D.; Goldman, E. W. y Pomet J. *J. Organomet. Chem.* 1981, 208, 189-193.
- ⁴ Pauson, P. L. *J. Organomet. Chem.* 2001, 637-639, 3-6.
- ⁵ Kauffman, G. B. *J. Chem. Educ.* 1983, 60, 185-186.
- ⁶ Cotton, F. A. *J. Organomet. Chem.* 2001, 637-639, 18-26.
- ⁷ Miller, S. A.; Teboth, J. A.; Tremaine, J. F. *J. Chem. Soc.* 1952, 632-635.
- ⁸ Okuda, J. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 1993, 41, 11-12.
- ⁹ Powell, P. *Adv. Organomet. Chem.* 1986, 26, 125-164.
- ¹⁰ (a) Zúñiga-Villarreal, N. Memorias del Coloquio La Química de Cúmulos y la Química Organometálica. AMQI. Abril 19, 1994. (b) Zúñiga-Villarreal, N.; Paz-Sandoval, M. A.; Joseph-Nathan, P. y Esquivel, R. O. *Organometallics* 1991, 10, 2616-2625.
- ¹¹ Bleeke, J. R. y Peng, W. J. *Organometallics* 1986, 5, 635-644.
- ¹² Paz-Sandoval, M. A.; Powell, P.; Drew, M. G. B. y Perutz, R. N. *Organometallics* 1984, 3, 1026-1033.
- ¹³ Reyes-Lezama, M.; Toscano, R. A. y Zúñiga-Villarreal, N. *J. Organomet. Chem.* 1996, 517, 19-23.
- ¹⁴ Bleeke, J. R. y Peng, W. J. *Organometallics* 1984, 3, 1422-1426.
- ¹⁵ Stahl, L.; Hutchinson, J. P.; Wilson, D. R. y Ernst R. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 5016-5018.
- ¹⁶ Waldman, T. E.; Waltermire, B.; Rheingold, A. L. y Ernst, R. D. *Organometallics* 1993, 12, 4161-4166.
- ¹⁷ Kowaleski, R. M.; Basolo, F.; Trogler, W. C.; Gedridge, R. W.; Newbound, T. D. y Ernst, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 4860-4869.
- ¹⁸ Paz-Sandoval, M. A.; Saavedra, P. J.; Zúñiga-Villarreal, N.; Rosales, M. J. H. y Joseph-Nathan, P. *Organometallics* 1992, 11, 2467-2475.
- ¹⁹ Paz-Sandoval, M. A.; Sánchez, C. R. y Zúñiga-Villarreal, N. *Organometallics* 1995, 14, 1044-1052.
- ²⁰ Bleeke, J. R.; Stanley, G. G. y Kotyk, J. J. *Organometallics* 1986, 5, 1642-1647.
- ²¹ Reyes-Lezama, M.; Höpfl, H. y Zúñiga-Villarreal, N. *J. Organomet. Chem.* 2008, 693, 987-995.
- ²² Spessard, G. O. y Miessler, G. L. *Organometallic Chemistry* Prentice-Hall; New Jersey 1997, Cap. 7.

-
- ²³ Salas-Martin, K. P. Estudio de la formación de compuestos de manganeso(I) con bases nitrogenadas y azufradas. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México, 2008.
- ²⁴ Reyes-Lezama, M. Reactividad del tricarbonilpentadienilmanganeso frente a bases azufradas de Lewis del tipo RSH y R₂S. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México, 2000.
- ²⁵ Reyes-Lezama, M. Reactividad del fragmento [-Mn(CO)₃] generado a partir de compuestos pentadienílicos frente a diversas bases de Lewis. Tesis de Doctorado. Universidad Nacional Autónoma de México, 2008.
- ²⁶ Resultados sin publicar.
- ²⁷ Sarabia-Bañuelos, P. Reactividad del tricarbonil pentadienilmanganeso frente a mercaptanos en presencia de fosfinas. Universidad Autónoma de Tlaxcala, 2008.
- ²⁸ Elschenbroich, C. *Organometallics* 3^a ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Alemania, 2006; 372.
- ²⁹ Perrin, D. D. y Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals* Pergamon Press: Oxford 1988, cap. 2.
- ³⁰ Paz-Sandoval, M. A. Synthetic and spectroscopic studies of pentadienyl complexes of transition elements and related compounds. Tesis de Doctorado. Royal Holloway College, Universidad de Londres 1983.
- ³¹ Litzow, M. R.; Spalding, T. R. *Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds*; Elsevier London, 1973, cap. 2, pág. 475-497.
- ³² Espinet, P.; Albéniz, A. C.; Casares, J. A.; Martínez-Ilarduya, J. M.; *Coord. Chem. Rev.* 2008, 252, 2180-2208.
- ³³ a) Küllmer, V. y Vahrenkamp, H. *Chem. Ber.* 1977, 110, 3799-3809. b) Angelici, R. J.; Basolo, F. y Poe, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 2215-2219.
- ³⁴ Hill, A. F., *Organotransition metal chemistry* 1^a ed.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, 2002; pág 45.