



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**REACTIVIDAD DE BENZOCOMPUESTOS FRENTE
A COMPLEJOS CARBONÍICOS DE MANGANESO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUIMICO

PRESENTA

JORGE AUGUSTO GONZÁLEZ GONZÁLEZ



MÉXICO, D.F.

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México



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

PRESIDENTE: Dr. Rafael Moreno Esparza

VOCAL: M. en C. José Manuel Méndez Stivalet

SECRETARIO: Dr. Noé Zúñiga Villarreal

1er SUPLENTE Dr. Federico del Río Portilla

2º SUPLENTE Dra. Claudia Paola Gómez Tagle Chávez

La presente Tesis fue realizada en el laboratorio 3 del edificio C del
Instituto de Química de la UNAM

ASESOR DEL TEMA

Dr. Noé Zúñiga Villarreal

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dra. Marisol Reyes Lezama

SUSTENTANTE:

Jorge Augusto González González

México D.F 2011

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México

A la Facultad de Química de la UNAM

Al Instituto de Química de la UNAM

A mis sinodales

Dr. Rafael Moreno Esparza, Dr. Federico del Río y la Dra. Paola Gómez por su disposición para la revisión de esta tesis

Al personal técnico y académico del Instituto de Química de la UNAM.

Resonancia Magnética Nuclear: Dra. Isabel Chávez Uribe M. C

Espectroscopia de Masas: IQ. Luis Velasco Ibarra

Espectroscopia de Infrarrojo: Q. Eréndira García Ríos, Rocío Patiño y Elizabeth Huerta

Difracción de Rayos-X: M.C. Simón Hernández Ortega y Dr. Rubén Alfredo Toscano.

Agradezco el apoyo financiero otorgado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología a través del proyecto: Apoyo para Investigadores Nacionales para el Fortalecimiento de Actividades de Tutoría y Asesoría

El presente trabajo fue presentado en los siguientes congresos:

-Encuentro de Química Inorgánica, EQI 2009, Toluca, Edo. Méx.

-61st Southeastern Regional Meeting of the American Chemical Society, SERMACS 2009, San Juan, Puerto Rico

Le dedico esta tesis a mis a mis padres, Jorge y Reina, a quienes les debo todo cuanto soy y les dedico todo cuanto hago. Gracias por su apoyo, confianza, consejos, regaños pero sobretodo gracias por todo su amor. A mis hermanos, Uziel y Miguel, quienes me acompañaron durante todos estos años y quienes fueron mis primeros amigos. También agradezco a mi tío, Miguel González por todos su consejos y apoyo.

A Itzel quien al compartir conmigo cada día de la vida, lo hace único e irrepetible; gracias por tanto amor y tanto cariño.

Al Dr. Noé Zúñiga de quien recibí tantas lecciones en el aula y en la vida, gracias por todo su apoyo y confianza pero en especial gracias por su amistad. Usted es y será siempre un ejemplo para mí.

A la Dra. Marisol , Marisolita, por sus enseñanzas que me permitieron concluir este trabajo y cuya alegría me contagió al estar en el laboratorio, gracias por iluminar nuestras vidas.

Al M.C Jesús Edel Morales Rodriguez, a quien jamás tendré cómo agradecer toda su confianza, seguramente no estaría aquí si no lo hubiera conocido, será siempre para mí un honor haber sido su alumno.

A la M.C. Edith Cárdenas Uribe y su familia, quienes me adoptaron como un hijo desde el primer día que llegué a su casa y jamás me han dejado de apoyar y confiar en mí.

Al M.C. José Manuel Méndez, gracias por sus enseñanzas y por haber creído en mí durante todos estos años.

A mis profesores: Elvira Santos, María Eugenia Lugo (Maru), Alejandro Baeza, Rogelio Rodríguez, Jesús González, y Consuelo Sandoval (Chelito) y a todos mis maestros.

Al Ing. Abel, al Ing. Manuel y al COBAEV por la confianza que me tienen para guiar a sus alumnos.

A esos amigos que a pesar del tiempo y la distancia siguen estando conmigo: Tere, Sara, Cindy, Patty, Omar, Rubén y René.

Christian y Beczalia, gracias por su compañía, amistad y apoyo durante todos estos años

A esos amigos y maestros: José Miguel, Hugo y Mayeli. Así como a mis compañeros: Tania, Beto, Ulises, César, Miguel, José Manuel, Laila Iris, Raúl, Nelly, Gabriel, Alonso, Eduardo, Anete, Miguel, Salo Cindy, Luis y Aldo quienes siempre han confiado en mí.

A mis compañeros y amigos de carrera, quienes además de enseñarme un mundo nuevo me ayudaron en tantos momentos difíciles: Lau, Marisol, Midori, Elizabeth, Carmen, María José, Lupis, Lidia, Daniela, Nelly, Jessy, Memo, David, Bruno Diego, Diego, Luis, Eric, Gustavo y Victor. Así como Lucero, Adriana, Lucia, Memo y Cedric

A Lili y Nancy quienes me brindaron su ayuda y amistad en todo momento,

A mis compañeros Eduardo, Pedro, Chely, Diana y Bety por los agradables momentos.

A mis compañeros de trabajo: Karlita, Obdulia, Isaac, Paulina quienes tuvieron siempre la paciencia para enseñarme así como a mis compañeros Angy, Alexia, Lili y Otto.

Índice

Resumen.....	7
Abreviaturas y símbolos.....	8
Relación de compuestos.....	9
1. Introducción.....	10
2. Antecedentes.....	13
2.1 Complejos que contienen el ligante pentadienilo.....	14
2.2 Complejos carbonílicos metálicos.....	17
2.2.1 Espectro vibracional	19
2.3 Compuestos heterociclos con funciones -SH.....	20
2.4 Reactividad del η^5 -tricarbonilpentadienilmanganeso(I).....	22
2.4.1 Sustitución de carbonilo.....	23
2.4.2 Adición al centro metálico.....	24
2.4.3 Eliminación del ligante acíclico.....	25
3. Objetivos.....	29
3.1 Objetivos generales.....	30
3.2 Objetivos particulares.....	30
3.3 Hipótesis.....	30
4. Resultados y análisis.....	31
4.1 Síntesis de los compuestos: 3a y 3b	32
4.1.1 Determinación de las condiciones de reacción para 3a y 3b	33

4.1.2	Caracterización del compuesto 3a	35
4.2	Síntesis de los compuestos: 4a y 4b	45
4.2.1	Caracterización del compuesto 4b	46
4.3	Síntesis de compuestos 5a y 5b	55
4.3.1	Caracterización de compuestos 5a y 5b	56
4.4	Propuesta de mecanismo de formación para los compuestos 3a , 3b , 4a , 4b , 5a y 5b	62
4.5	Análisis de compuestos 3a , 4b y 5a	64
4.6	Síntesis de compuestos 6 y 7	66
4.6.1	Caracterización de compuestos 6 y 7	67
4.7	Propuesta de mecanismo para la formación de 6 y 7	70
4.8	Comparación entre las dos rutas de síntesis.....	72
5.	Conclusiones	74
6.	Datos cristalográficos	76
7.	Sección experimental	83
7.1	Instrumentación.....	84
7.2	Método de síntesis de complejos: 3a , 3b , 4a , 4b , 5a y 5b	85
7.3	Método de síntesis de compuestos 6 y 7	86
7.4	Método general de purificación.....	88
8.	Referencias	89

Resumen

En este trabajo se hace un estudio comparativo entre dos rutas diferentes de síntesis de complejos carbonílicos de manganeso. La primera empleando $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ como precursor y la segunda utilizando $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$.

Los nuevos compuestos sintetizados fueron caracterizados con ayuda de técnicas espectroscópicas como: IR, RMN- ^1H , RMN- ^{31}P , RMN- ^{13}C , EM y difracción de Rayos-X de monocristal. En todos los casos se obtuvieron compuestos hexacoordinados de manganeso, en cuya esfera de coordinación se encuentra un ligante heterocíclico, ya sea 2-mercaptobencimidazol o 2-mercaptobenzotiazol, al menos una fosfina terciaria y ligantes carbonilo.

La principal diferencia de reactividad entre los dos precursores de partida, $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ y $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ es que el primero requiere de una fosfina terciaria para que reaccione con el mercaptano utilizado (en un solo paso de reacción); a diferencia del $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$, el cual reacciona directamente con los benzocompuestos utilizados y la fosfina terciaria se adiciona en un segundo paso para obtener el producto.

Además del estudio comparativo, se propuso un mecanismo de reacción para cada una de las rutas de síntesis estudiadas con base en resultados obtenidos y estudios previos. En ambos mecanismos se plantea que el ligante heterocíclico juega un papel importante, ya que una vez que este ligante se coordina al manganeso, modula el ambiente electrónico del metal favoreciendo la incorporación de una segunda fosfina a la esfera de coordinación del manganeso.

Abreviaturas y símbolos

But: butilo

DMSO: dimetilsulfóxido

Furyl: furfurilo

Hz: Hertz

IR: Espectroscopía de Infrarrojo

MS: Espectrometría de Masas

P.F. : punto de fusión

Ph: fenilo

pip: piperidina

pir: pirrolidina

ppm: partes por millón

Pro: propilo

RMN: Resonancia Magnética Nuclear

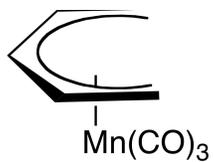
t.a.: temperatura ambiente

THF: tetrahidrofurano

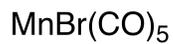
T.R. : tiempo de reacción

η^5 : hapto cinco

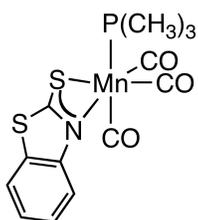
η^3 : hapto tres



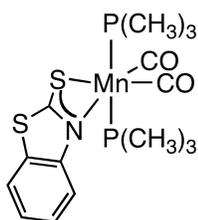
Complejo 1



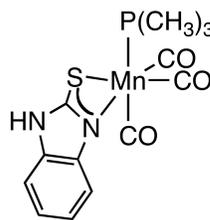
Complejo 2



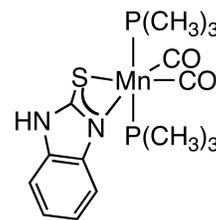
Complejo 3a



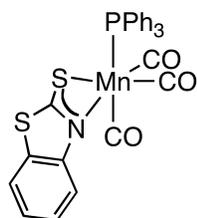
Complejo 3b



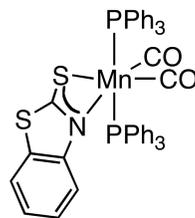
Complejo 4a



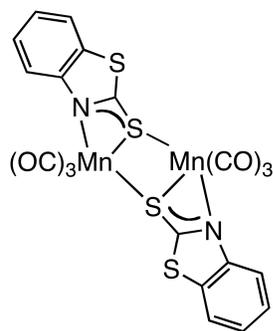
Complejo 4b



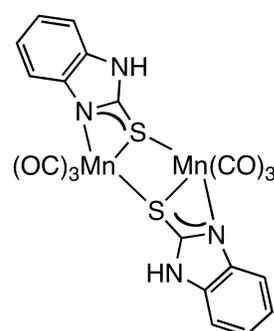
Complejo 5a



Complejo 5b



Complejo 6



Complejo 7

Introducción

1. Introducción

La elaboración de nuevos compuestos y el diseño de nuevas rutas de síntesis son dos de las principales metas de la Química. Sería difícil mencionar todas las moléculas que han revolucionado de algún modo la vida del ser humano desde la antigüedad y muchas de ellas lo siguen haciendo día a día.

Las necesidades del ser humano por aprender más de la naturaleza lo llevan a estudiar la composición y relación interna entre los átomos que conforman todos y cada uno de los objetos que nos rodean. En particular, la Química Organometálica concentra su interés en aquellos compuestos donde exista una interacción entre un metal y un átomo de carbono.

Si bien es cierto que la Organometálica de metales de transición es de las ramas jóvenes de la Química, ha sido tiempo suficiente para demostrar al mundo el alcance y aplicabilidad que ésta posee. Es justo aquí donde entra el trabajo para los jóvenes y no tan jóvenes químicos, quienes deberán preocuparse por crear procesos industriales más eficientes, más económicos, más amigables con el medio ambiente y seguramente encontraremos en los compuestos organometálicos unos excelentes aliados para alcanzar estos ambiciosos objetivos.

Difícilmente se puede hablar de Organometálica sin mencionar el ligante ciclopentadienilo (C_5H_5) quien ha jugado un papel muy importante en el desarrollo de esta Química. De forma semejante, los complejos que contienen el ligante pentadienilo (C_5H_7), similar de cadena abierta al ciclopentadienilo, han resultado ser de gran interés ya que han mostrado la capacidad de adoptar una gran variedad de modos de coordinación con elementos del grupo principal y metales de transición.¹

El primer complejo de transición con un ligante pentadienilo, $[Fe(\eta^5-C_5H_7)(CO)_3]^+$, fue preparado en 1962 al protonar el complejo neutro $[Fe(\eta^4\text{-pentadienol})(CO)_3]$.² El η^5 -tricarbonilpentadienilhierro(II) entra dentro de la clasificación de los compuestos llamados semimetalocenos abiertos, donde también se encuentra el $[Mn(\eta^5-C_5H_7)(CO)_3]$ reportado en 1981.^{3,4}

Es entonces cuando nace la línea de investigación, donde se enmarca esta tesis, destinada a explorar la reactividad que ofrece un compuesto como el $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ frente a diversas bases de Lewis. La riqueza en los modos de coordinación, nuclearidad y características estructurales de los compuestos obtenidos a partir del $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ permiten vislumbrar el extenso camino por recorrer para conocer mejor este compuesto organometálico.

Tanto el $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ como el $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ cuentan con ligantes carbonilo, por lo que pueden funcionar como agentes de transferencia de un fragmento carbonilado de manganeso; el cual puede ser coordinado a ligantes con interés biológico. Ejemplos de estos ligantes son los bencimidazoles, benzoxazoles y benzotiazoles; que están presentes en algunos fármacos, esencias de productos naturales y ciertas vitaminas.⁵

Este trabajo busca conjuntar dos aspectos importantes; por un lado, estudiar la reactividad de complejos carbonílicos de manganeso en bajo estado de oxidación, en particular del $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ y $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ y, por otro, coordinar al centro metálico de manganeso ligantes orgánicos heterocíclicos a través de dos nuevas estrategias sintéticas a partir de los dos precursores carbonílicos de manganeso ya mencionados.

Antecedentes

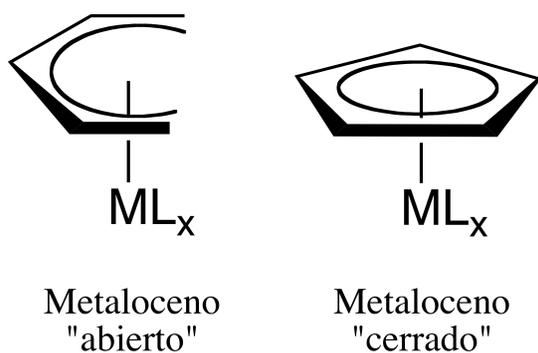
2. Antecedentes

El ligante ciclopentadienilo ha jugado un papel muy importante en el desarrollo de la Química Organometálica. Cuando se encuentra coordinado a metales de transición, el ligante ciclopentadienilo se encuentra casi siempre cinéticamente inerte, funcionando como un ligante auxiliar y favoreciendo que las reacciones se lleven a cabo en otro sitio de la molécula.⁶

Se podría esperar que el ligante pentadienilo carbaniónico se asemejara por un lado al ciclopentadienilo pero también al ligante alílico; ya que en el pentadienilo ocurre una deslocalización electrónica provocando un efecto de estabilización como el alilo y en torno a cinco átomos de carbono como en el ciclopentadienilo.⁷

Los ligantes pentadienílicos son conocidos por contar con características únicas y potencialmente útiles, entre las que se incluye la capacidad para adoptar una amplia variedad de modos de enlace. Propiedad que permite enlazarse a metales en bajos estados de oxidación, formar complejos con ligandos voluminosos y la posibilidad de ser usados en ciertas reacciones de acoplamiento; a pesar de que están más fuertemente enlazados a un centro metálico en comparación con el ligante ciclopentadienilo.⁸

2.1 Complejos que contienen al ligante pentadienilo



M= Metal de transición
L= Ligante auxiliar

Se ha propuesto que en general, los metalocenos abiertos son más estables termodinámicamente que sus análogos de cadena cerrada (Fig. 1). Esto se ha explicado en términos de un diagrama simple de correlación de orbitales moleculares entre el ciclopentadienilo y el pentadienilo (Fig. 2).

Fig. 1. Fórmula general para un metaloceno abierto y un metaloceno cerrado.

En el diagrama se observa que la energía del orbital molecular π del enlace C-C que se rompe genera un aumento en el HOMO ($2b_1$) y una disminución en el LUMO ($3a_2$). Esta mayor estabilidad en los pentadienilos metálicos, puede ser explicada en función de dos aspectos: desde el punto de vista electrónico, el aumento en la energía del HOMO ($2b_1$) del pentadienilo, comparado con el ciclopentadienilo, favorece la capacidad donadora sigma ligante-metal, además la menor energía del LUMO ($2b_1$) del pentadienilo favorece la retrodonación metal - ligante. Considerando factores estéricos, el pentadienilo, al ser un sistema abierto, permite una ligera distorsión de los enlaces C-C con el objetivo de optimizar su estructura; cualidad no tan favorecida en el ciclopentadienilo.⁹

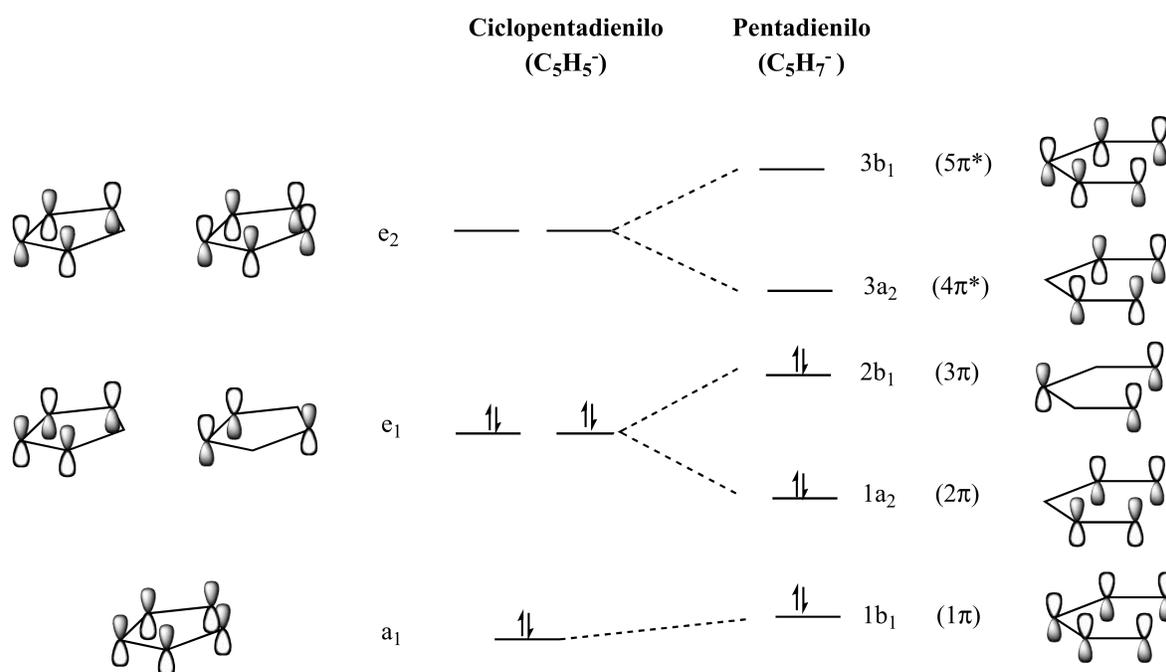


Fig. 2. Diagrama de correlación de orbitales moleculares para el ciclopentadienilo y el pentadienilo.

El ligante pentadienilo también es conocido por la posibilidad de adoptar una amplia variedad de hapticidades (η^1, η^3, η^5) y conformaciones (S, W, U) cuando se encuentra dentro de la esfera de coordinación de metales en bajos estados de oxidación (Fig. 3). Propiedad que no posee el ciclopentadienilo, el cual únicamente presenta un modo de enlace iónico y tres modos de enlace covalentes.¹⁰

Ligante	Iónico	$\eta^1(\sigma)$	η^3	η^5
Pentadienilo (W)				
Pentadienilo (S)				
Pentadienilo (U)				
Ciclopentadienilo				

Fig. 3. Comparación de modos de enlaces de los ligandos pentadienilo y ciclopentadienilo. Los símbolos entre paréntesis para el pentadienilo se refieren a la conformación del ligando.

El modo de coordinación η^5 en el pentadienilo se presenta casi exclusivamente con la conformación U. Este modo de enlace, implica que los cinco átomos de carbono del ligando permanezcan en un arreglo prácticamente plano.

2.2 Complejos carbonílicos metálicos

Casi todos los metales de transición forman compuestos en los que el monóxido de carbono actúa como ligante, esta clase de compuestos recibe el nombre de carbonilos metálicos. Existen tres puntos de interés respecto a estos compuestos:

- a) El monóxido de carbono no es una base muy fuerte de Lewis y, sin embargo, se enlaza fuertemente a los metales en estos complejos.
- b) Los metales siempre se encuentran en bajos estados de oxidación e, inclusive, pueden existir con estados de oxidación negativos.
- c) Estos complejos cumplen con la regla de los 18 electrones en la mayoría de las veces.¹¹

Este ligante puede llegar a formar una gran y diversa cantidad de compuestos con elementos de transición. El hecho de esta interesante propiedad del CO radica en que en los complejos de transición no sólo está involucrada la interacción débil con los orbitales σ del CO, sino que también está presente una interacción con orbitales π^* del mismo.

La explicación convencional alude a un efecto sinérgico, en el cual la interacción de tipo π remueve densidad electrónica del metal, fortaleciendo la donación σ del ligante. El diagrama de orbitales moleculares del monóxido de carbono puede explicar su comportamiento como ligante (Fig. 4).¹²

El monóxido de carbono, tiene la configuración electrónica $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 5\sigma^2$. El orbital molecular 5σ está localizado principalmente sobre el átomo de carbono y corresponde al par electrónico sin compartir de acuerdo con la Teoría de Enlace-Valencia. Su carácter es ligeramente de antienlace.¹³

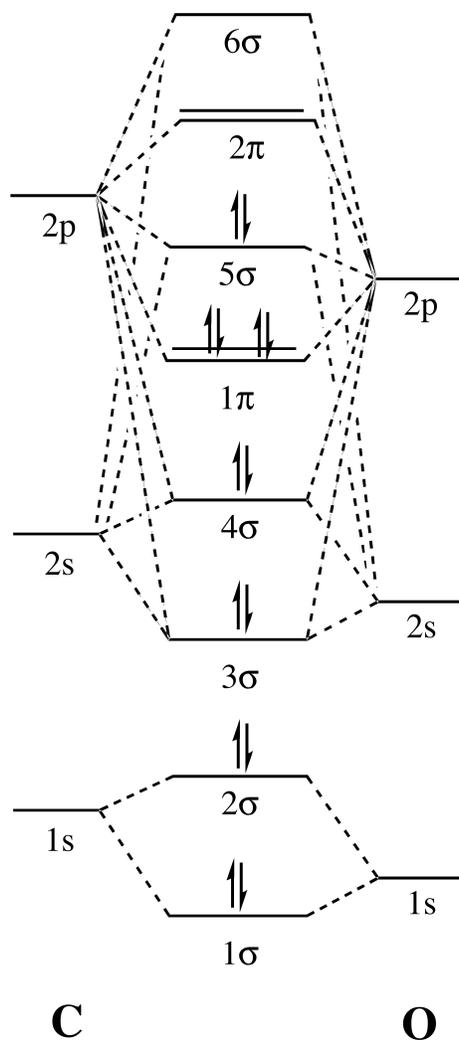


Fig. 4. Diagrama cualitativo de orbital molecular para el CO.

El monóxido de carbono es un ligante de dos electrones, casi siempre el CO está enlazado al metal a través del átomo de carbono. En los carbonilos, el CO, está enlazado como ligante de tipo terminal o como puente. Los puentes usualmente involucran enlaces con dos o tres átomos metálicos.

En casos excepcionales, el CO puede funcionar como un puente de cuatro electrones enlazado simultáneamente a metales a través de carbono y oxígeno.

2.2.1 Espectro vibracional de carbonilos de metales de transición

La espectroscopía vibracional del infrarrojo, en particular la región entre 1600-2200 cm^{-1} , proporciona una herramienta muy útil para estudiar las estructuras de los complejos carbonílicos. Además de proporcionar información sobre las constantes de fuerza de enlace, un espectro de infrarrojo puede sugerir la distribución espacial de los carbonilos presentes en una molécula.

Quizás el uso más simple de la técnica radica en que puede distinguir un carbonilo terminal, puente doble o puente triple cuando éste se encuentra coordinado a diversos metales de transición como se muestra en la tabla 2.¹⁴

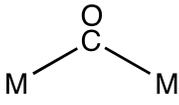
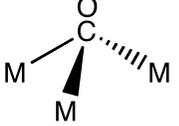
	Libre	Terminal	μ_2 -CO	μ_3 -CO
$\nu_{\text{CO}} (\text{cm}^{-1})$	2143	1850-2120	1750-1850	1620-1730
	$\text{C}\equiv\text{O}$	$\text{M}-\text{CO}$		

Tabla 1. Números de onda característicos para los carbonilos metálicos.

2.3 Compuestos heterocíclicos con funciones -SH

La Química de Coordinación de tiones heterocíclicas, en particular aquellas que contienen un α -N-heteroátomo ($R-N-C=S$) así como sus correspondientes aniones, son de especial interés ya que poseen la capacidad de presentar una amplia variedad de modos de coordinación hacia un centro metálico. Esta variedad incluye enlaces sencillos con el átomo de S (I, Fig. 5) o con N(II, Fig. 5), puentes a través de un enlace sencillo S(III, Fig. 5), puentes a través de ambos átomos S y N(IV y V, Fig. 5) o bien como quelatos (VI y VII, Fig. 5).

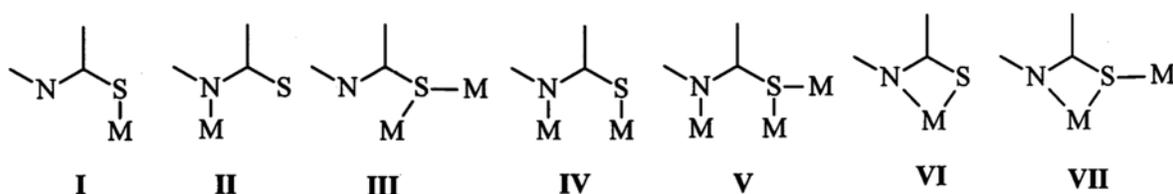


Fig. 5. Posibles modos de coordinación en las tiones heterocíclicas.

En el grupo de los heterociclos antes mencionados, se encuentran la bencimidazol-2-tiona, benzotiazol-2-tiona y benzoxazol-2-tiona (Fig. 6). Los tres compuestos tienen en común la presencia de un sistema $N-C=S$ y, por lo tanto, la posibilidad de generar complejos con algunos de los modos de coordinación presentados anteriormente.

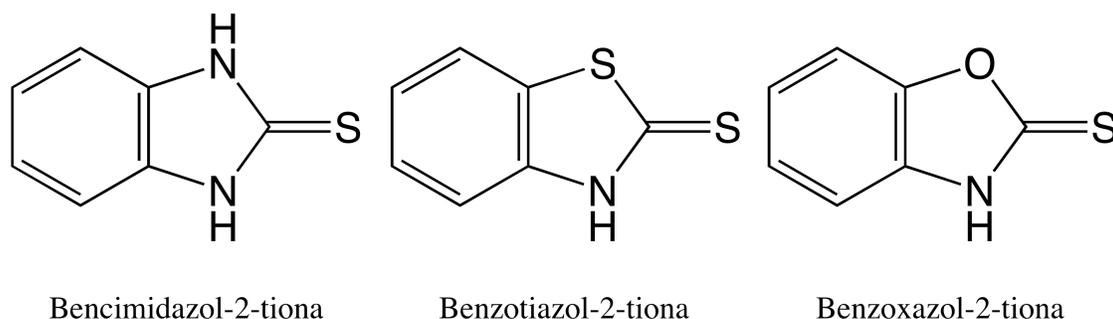


Fig. 6. Heterociclos orgánicos con un α -N-heteroátomo.

En estado sólido los tres benzocompuestos presentan la estructura antes presentada, sin embargo, cuando se encuentran en disolución se establece un equilibrio tautomérico tiona-tiol (Fig. 7), ya estudiado desde hace varias décadas. De acuerdo con observaciones recientes, disolventes polares e interacciones intermoleculares favorecen el equilibrio hacia el tautómero tiona, mientras que en disoluciones diluidas de disolventes no polares predomina el tautómero tiol.¹⁵

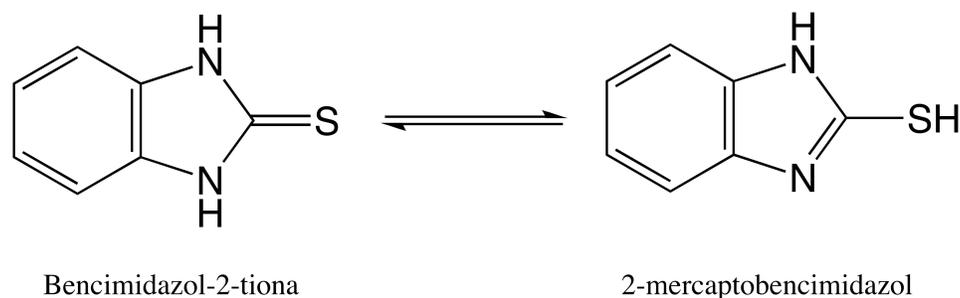


Fig. 7. Equilibrio tautomérico en el sistema del bencimidazol.

Además del interés estructural de los compuestos obtenidos a partir de los benzocompuestos, es importante señalar el potencial que pueden llegar a tener los complejos generados a partir de ellos. Algunos derivados de bencimidazoles y benzotiazoles poseen actividad anticancerígena.^{16,17} En el caso de benzoxazoles se ha comprobado su poder como anticorrosivos en algunas aleaciones una vez que se encuentran coordinados a metales.¹⁸

2.4 Reactividad del η^5 -tricarbonilpentadienilmanganeso(I), $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$

El $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$, compuesto *I*, (Fig. 8) es un sólido amarillo cristalino en forma de agujas, estable bajo atmósfera inerte, se encuentra coordinativamente saturado y es susceptible a ataques nucleofílicos. Dadas las características del organometálico, todas las reacciones que se han estudiado se realizaron bajo atmósfera inerte y empleando técnicas de Schlenk.

Durante varios años se ha explorado la reactividad que presenta el η^5 -tricarbonilpentadienilmanganeso(I), $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$, con diferentes bases neutras de Lewis como fosfinas, fosfitos, aminas, tioles y selenoles.

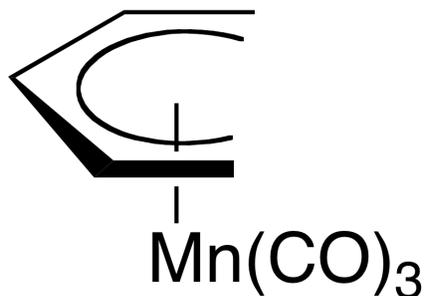


Fig. 8. Estructura del $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$.

Se ha descubierto que de acuerdo al tipo de base que se utilice en la reacción, se puede llevar a cabo alguno de tres procesos generales: sustitución de un carbonilo, adición al ligante pentadienilo y al metal, o bien, sustitución del ligante pentadienilo. La base no sólo influye en el tipo de reacción que se lleva a cabo, sino también en la nuclearidad de los productos generados, y desde luego, en los tiempos de reacción.

Aún más interesante es lo que sucede cuando se adicionan en el medio de reacción dos diferentes bases de Lewis, ya que se ponen de manifiesto reacciones en competencia de acuerdo a su cinética, a la disminución en los tiempos de reacción y a la formación de nuevos productos que difícilmente podrían ser obtenidos por otras rutas de síntesis.

2.4.1 Sustitución de un carbonilo

Este tipo de reacción se lleva a cabo cuando se hace reaccionar el organometálico con fosfinas terciarias y fosfitos (Fig. 9).

La reacción se efectúa bajo reflujo de ciclohexano, en tiempos de reacción entre 4 y 11 horas, dependiendo tanto de la fuerza básica del ligante fosforado como de la relación estequiométrica en que se adicionen los reactivos.

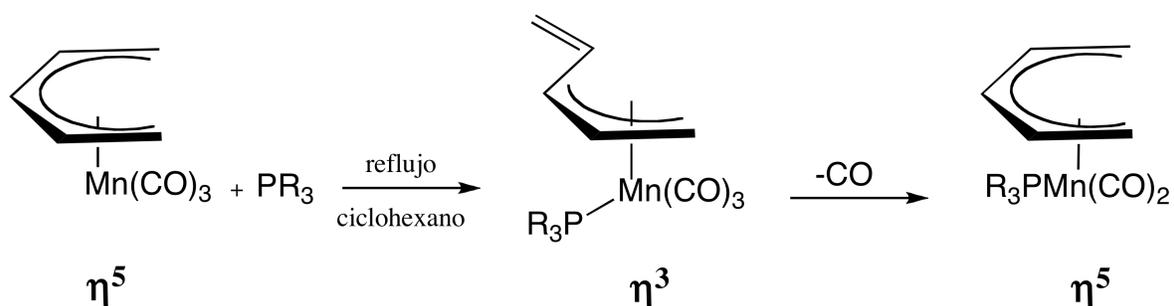


Fig. 9. Reacción entre el $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ con fosfinas terciarias y fosfitos.

A pesar de que el η^5 -tricarbonylpentadienilmanganeso(I) está coordinativamente saturado, se ha propuesto que este proceso se lleva a cabo a través de un intercambio asociativo, en el que el ligante fosforado al coordinarse promueve un cambio en la hapticidad (η^5 a η^3) del ligante pentadienilo. Una vez incorporada la fosfina, tras la pérdida de un carbonilo la hapticidad en el ligante acíclico regresa a la inicial (η^3 a η^5).¹⁹

2.4.2 Adición al centro metálico

Un proceso de adición al átomo de manganeso sucede cuando se hace reaccionar η^5 -tricarbonilpentadienilmanganeso(I) con aminas primarias y secundarias (Fig. 10).^{20,21}

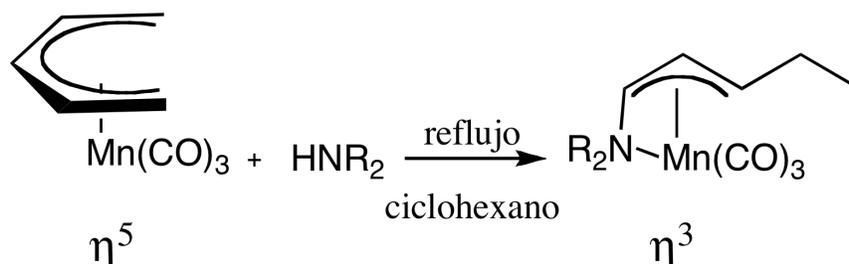


Fig. 10. Reacción entre el $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ con aminas secundarias.

Para estas reacciones se observa que ocurre una adición tanto al centro metálico como al pentadienilo; el hidrógeno de la amina satura la posición terminal del ligante acíclico, generando un ligante aminopentenilo.

Es importante señalar que para el caso de las aminas, además de las condiciones de reflujo, se requiere de un exceso estequiométrico de la amina (mayor a 4 equivalentes). Los tiempos de reacción oscilan entre 4 y 12 horas dependiendo de la amina utilizada.

De igual forma, fosfinas que tengan la función -PH (Fig. 11), es decir, primarias y secundarias reaccionan con el η^5 -tricarbonilpentadienilmanganeso(I).²²

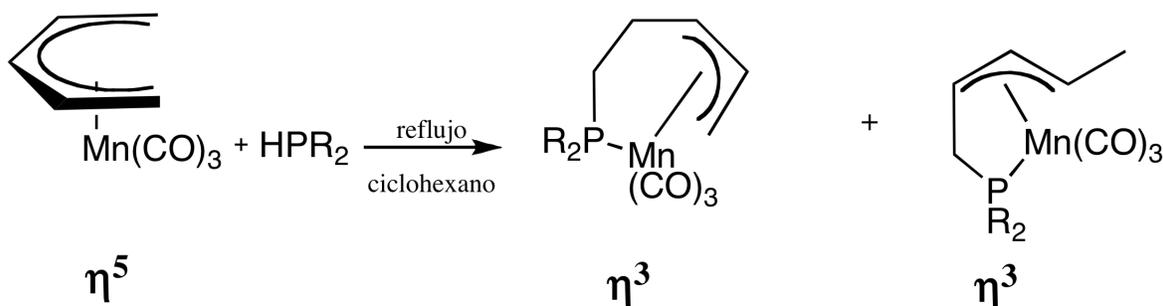


Fig. 11. Reacción entre el $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ con fosfinas secundarias y primarias.

De forma semejante al caso de las aminas, el hidrógeno de la fosfina satura la posición terminal del pentadienilo al momento de adicionarse al ligante, generando por consiguiente un ligante fosfapentenilo. Estas reacciones se realizan bajo condiciones más suaves que con las aminas secundarias y primarias: temperatura ambiente y en cantidades equimolares.

2.4.3 Eliminación del ligante acíclico

Un caso particular sucede cuando reacciona el η^5 -tricarbonilpentadienilmanganeso (I) con tioles, en cuyo caso se forman compuestos tetranucleares mejor conocidos como heterocubanos (Fig. 12).²³

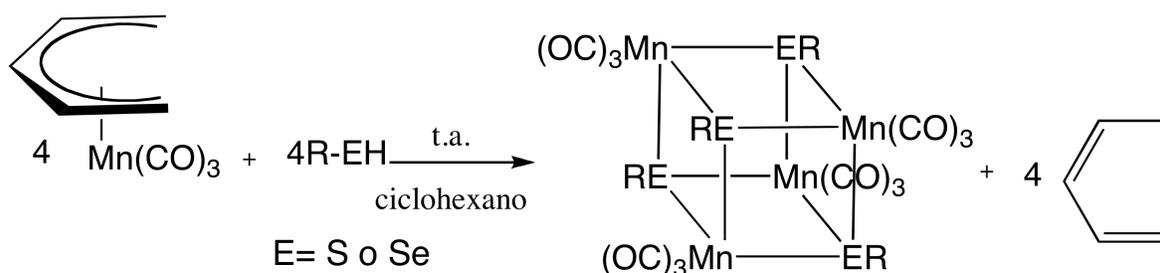
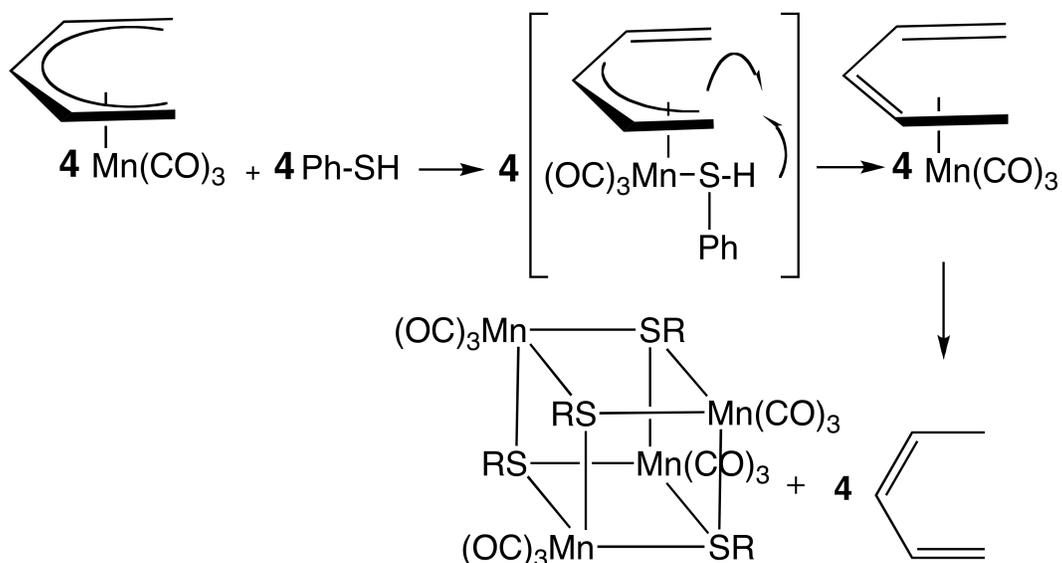


Fig. 12. Reacción entre el $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ con tioles y selenoles.

Estas reacciones se realizan bajo condiciones suaves; temperatura ambiente y tiempos de reacción menores a 3.5 horas en el caso de los tioles. Se requieren tiempos de reacción más prolongados y un mayor número de equivalentes con los selenoles para que éstos reaccionen.

Respecto al mecanismo de reacción se ha planteado que en un primer paso el mercaptano se adiciona al manganeso provocando un cambio de hapticidad de η^5 a η^3 en el pentadienilo (Esquema 1); ocurriendo, al mismo tiempo, la adición de un átomo de hidrógeno a la posición terminal del pentadienilo genera un cambio de hapticidad de η^3 a η^4 , de esta forma se pierde 1,3-pentadieno. El fragmento generado con el ligante tiolato forma puentes entre cuatro fragmentos $-\text{Mn}(\text{CO})_3$, dejando de esta forma un complejo estable y de dieciocho electrones.



Esquema 1. Propuesta de mecanismo de reacción para la formación de compuestos tetranucleares a partir de $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ y fenilmercaptano.

Un resultado interesante se obtiene cuando se hacen reaccionar, al mismo tiempo, η^5 -tricarbonilpentadienilmanganeso(I), un mercaptano y una fosfina; esta combinación de reactivos conduce a la formación de compuestos dinucleares de manganeso (Fig. 13).²⁴

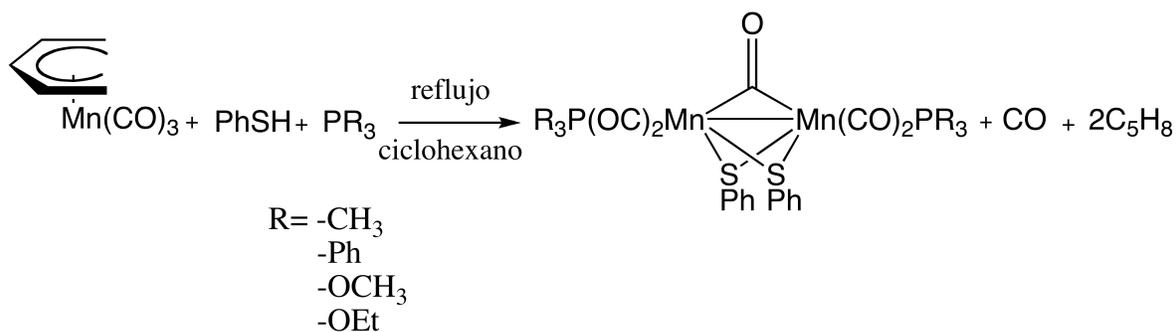


Fig. 13. Reacción entre el $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ con fenilmercaptano y fosfinas terciarias o fosfitos.

Lo anterior se puede explicar tomando en cuenta el mecanismo de reacción mostrado en el Esquema 1. La formación del intermediario $\text{Mn}(\eta^4\text{-pentadieno})(\text{SPh})(\text{CO})_3$, donde el pentadieno es un buen grupo saliente, permite el ataque por el ligante fosforado para generar los complejos dinucleares mostrados en la Fig. 13.

La combinación de nucleófilos, con diferente carácter básico, permite controlar la nuclearidad de los compuestos de manganeso. Sin embargo, no se ha estudiado el comportamiento que presentaría el η^5 -tricarbonilpentadienilmanganeso(I) con ligantes que tengan la posibilidad de coordinarse a través de diferentes sitios de coordinación, como azufre y nitrógeno, pero con la particularidad de que estos átomos se encuentren dentro de la misma molécula; como por ejemplo los benzocompuestos descritos anteriormente. Esto ayudaría a conocer las estabilidades relativas de los enlaces entre manganeso y otros átomos.

En la tabla 2, se resumen algunas reacciones del η^5 -tricarbonilpentadienil manganeso(I) con diferentes bases neutras de Lewis, en donde se observa los tres tipos de reacciones descritas anteriormente.

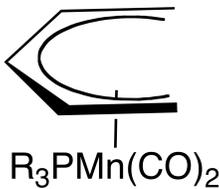
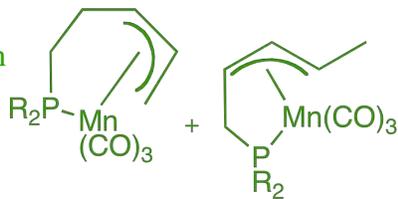
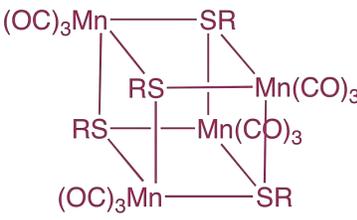
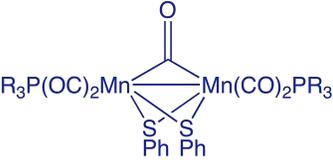
	Base de Lewis	Relación estequiométrica	Temperatura	Tiempo	Producto(s)
Sustitución de carbonilo	PMe ₃	(1:1)	Ambiente	3 h	 R ₃ PMn(CO) ₂
	PPh ₃	(1:1)	Reflujo	15h	
	P(OMe) ₃	(1:2)	Reflujo	7 h	
	P(OEt) ₃	(1:2)	Reflujo	3 h	
Adición al centro metálico	H ₂ N- <i>i</i> -pro	(1:8)	Reflujo	3 h	 RHN-Mn(CO) ₃
	H ₂ N- <i>t</i> -but	(1:8)	Reflujo	15h	
	HN(<i>i</i> -prop) ₂	(1:8)	Reflujo	72 h	 R ₂ N-Mn(CO) ₃
	HN-(pip)	(1:8)	Ambiente	22 h	
	HN-(pir)	(1:8)	Reflujo	4h	 R ₂ P-Mn(CO) ₃ + R ₂ P-Mn(CO) ₃
	HPPH ₂	(1:1)	Ambiente	5h	
Eliminación del pentadienilo	HS-Ph	(1:1)	Ambiente	3 h	 (OC) ₃ Mn-SR RS-Mn(CO) ₃ RS-Mn(CO) ₃ (OC) ₃ Mn-SR
	HS-CH ₂ CH ₂ Ph	(1:1)	Ambiente	15h	
	HS-(Furil)	(1:1)	Ambiente	72 h	
	HS-Ph + PPh ₃	(1:2:1)	Reflujo	40 min	 R ₃ P(OC) ₂ Mn-SR S ^{Ph} S ^{Ph}
	HS-Ph + PMe ₃	(1:2:1)	Reflujo	40 min	
	HS-Ph + P(OMe) ₃	(1:2:1)	Reflujo	40 min	

Tabla 2. Resumen de reacciones estudiadas, realizadas en ciclohexano, utilizando bases neutras de Lewis y [Mn(η⁵-C₅H₇)(CO)₃].

Objetivos

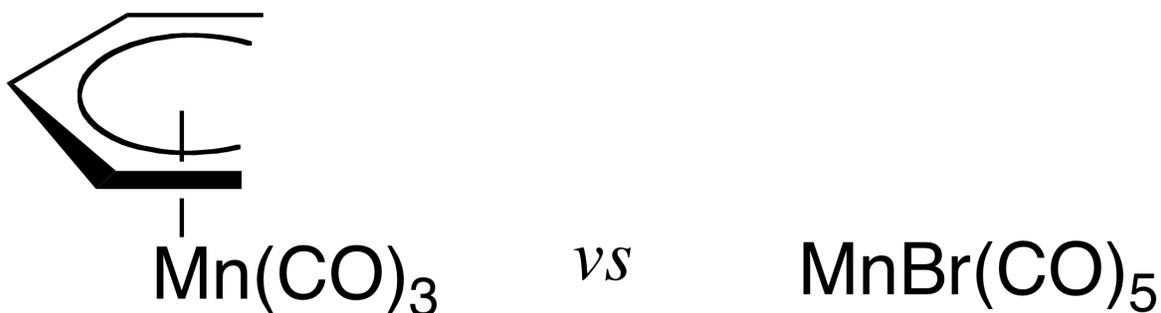
3.Objetivos

3.1 Objetivos generales

Utilizar dos compuestos carbonílicos de manganeso como precursores organometálicos.

3.2 Objetivos particulares

- Sintetizar benzocompuestos de carbonilmanganeso utilizando una nueva estrategia sintética a partir del η^5 -tricarbonilpentadienilmanganeso (I).
- Probar la reactividad de los benzocompuestos utilizados frente al $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ para establecer un estudio comparativo con los resultados del inciso anterior.



3.3 Hipótesis

Los compuestos orgánicos utilizados como ligantes poseen en su estructura tres átomos capaces de funcionar como nucleófilos, alguno de ellos o la combinación de los mismos lograrán coordinarse al manganeso usando la función sulfhidrilo para generar compuestos mononucleares de manganeso.

Resultados y análisis

4. Resultados y análisis

A partir de las dos rutas de síntesis utilizadas se lograron sintetizar los compuestos mostrados en la tabla 3.

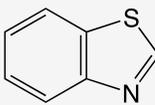
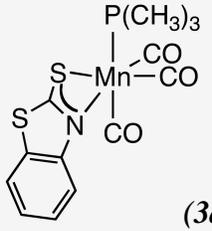
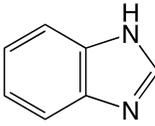
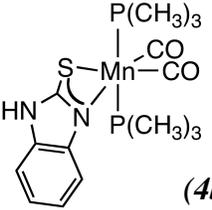
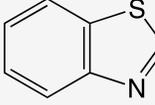
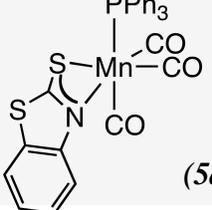
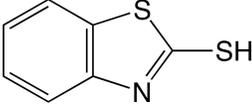
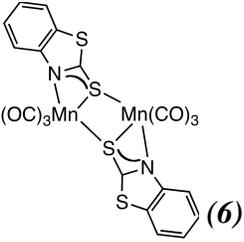
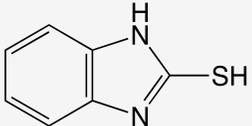
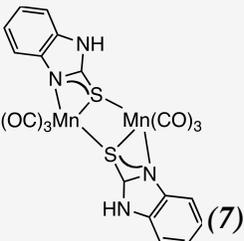
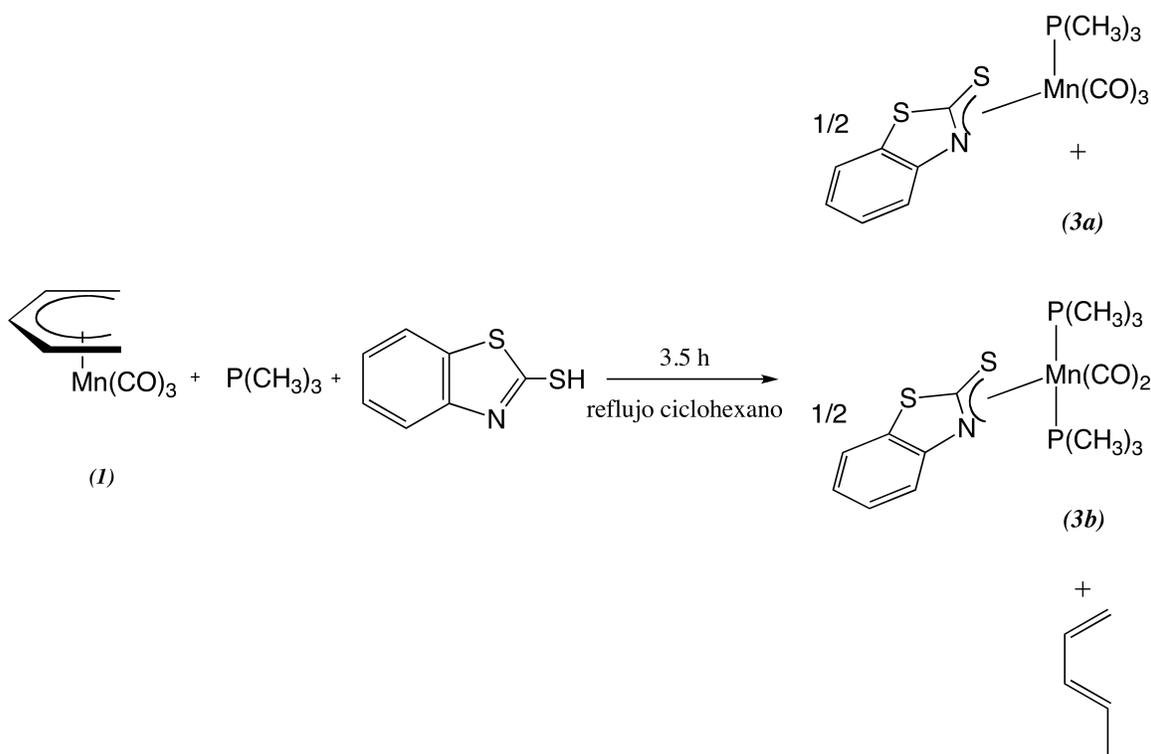
Precursor organometálico	Ligante(s)	T. R.	Producto principal	
<i>1</i>	 + P(CH ₃) ₃	3.5 h	 (3a)	87%*
<i>1</i>	 + P(CH ₃) ₃	4.5 h	 (4b)	91%*
<i>1</i>	 + P(Ph) ₃	5.5 h	 (5a)	82%*
<i>2</i>		3.5 h	 (6)	75%*
<i>2</i>		6 h	 (7)	63%*

Tabla 3. Reacciones llevadas a cabo con carbonilos de manganeso y benzocompuestos, bajo reflujo de ciclohexano (*rendimiento de reacción).

4.1 Síntesis de los compuestos: **3a** [*fac*-Mn(CO)₃P(CH₃)₃(κ²-N,S-C₆H₄NCS₂)] y **3b** {*cis*-Mn(CO)₂[P(CH₃)₃]₂(κ²-N,S-C₆H₄NCS₂)}

Los compuestos **3a** y **3b** fueron obtenidos al mezclar el compuesto **1**, trimetilfosfina y el 2-mercaptobenzotiazol en cantidades equimolares. Se mantuvo la temperatura de reflujo de ciclohexano constante durante un tiempo de 3.5 h y en agitación. Los productos generados se muestra a continuación:



El compuesto **3a** [*fac*-Mn(CO)₃P(CH₃)₃(κ²-N,S-C₆H₄NCS₂)] es el producto mayoritario con un 87% de rendimiento, mientras que el compuesto **3b** {*cis*-Mn(CO)₂[P(CH₃)₃]₂(κ²-N,S-C₆H₄NCS₂)} se obtiene en una pequeña proporción lo que dificulta su cuantificación, sin embargo, se logró caracterizar con evidencias espectroscópicas.

El compuesto **3a** es un sólido amarillo claro con punto de fusión de 134-136° C. Debido a su alta solubilidad en disolventes orgánicos polares, como el diclorometano, y baja solubilidad en disolventes orgánicos no polares, como el hexano, es posible purificarlo utilizando esta propiedad. En atmósfera inerte y a baja temperatura, este compuesto puede ser almacenado durante varios meses sin que se descomponga.

4.1.1 Determinación de las condiciones de reacción para los compuestos *3a* y *3b*

Los tiempos de reacción para cada uno de los compuestos se determinaron, monitoreando la zona de carbonilos en la región $\nu(\text{CO})$ $1700\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$ por medio de espectroscopía IR. Además esta espectroscopía permite determinar si las purificaciones de los compuestos son satisfactorias (Fig. 14).

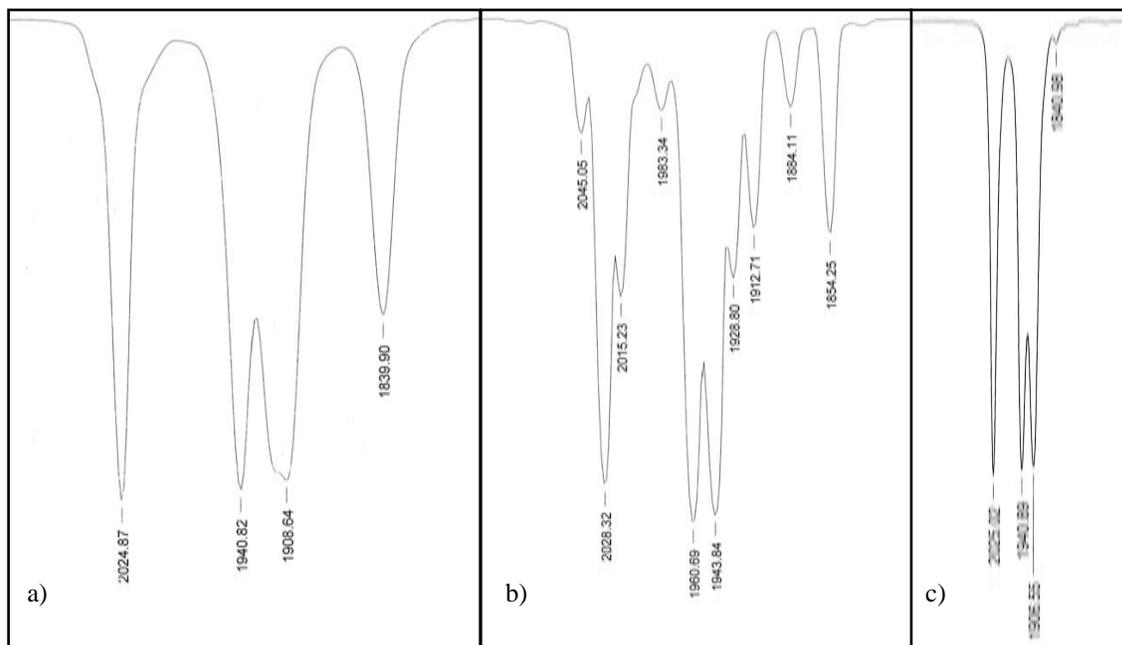


Fig. 14. Espectro de IR en la zona de carbonilos $\nu(\text{CO})\text{ cm}^{-1}$: a) crudo de reacción (CH_2Cl_2)
b) fracción soluble en hexano (C_6H_{14}) c) fracción soluble en diclorometano (CH_2Cl_2).

En el crudo de reacción (Fig 14-a) se observan 4 bandas de carbonilos terminales (2025 , 1941 , 1909 y 1840 cm^{-1}) que corresponden al compuesto *3a* y al *3b*. En el espectro de la fracción del crudo soluble en hexano (Fig.14-b), se observan tres señales que corresponden a la materia prima, compuesto *I* (2028 , 1960 y 1943 cm^{-1}) que no reaccionó; el resto de las bandas corresponden a los productos formados. El producto principal se obtiene por extracción con diclorometano del sólido resultante de la primera extracción (Fig. 14-c). Al finalizar las extracciones, se obtuvo un residuo sólido incoloro y que corresponde al 2-mercaptobenzotiazol que no reaccionó.

4.1.2 Caracterización del compuesto *3a fac*-[Mn(CO)₃P(CH₃)₃(κ²-*N,S*-C₆H₄NCS₂)]

-Análisis elemental

Los resultados del análisis elemental para el compuesto **3a** se muestran en la tabla 4.

Elemento	% teórico	% experimental
C	40.94	41.75
H	3.41	3.86
N	3.67	3.62

Tabla 4. Resultados del análisis elemental para **3a**.

Las diferencias de los porcentajes en el análisis elemental pueden deberse a la presencia de algo de disolvente en el producto **3a** y a la presencia de las trazas del **3b** que se observan en las espectroscopías de IR y RMN-³¹P.

-Espectrometría de masas.

El ion molecular aparece, con un intensidad relativa muy baja, en 381 m/z y el pico base en 297 m/z. En la tabla 5 se proponen los posibles fragmentos correspondientes al espectro obtenido (Fig. 15).

Fragmento	m/z
[Mn(κ ² - <i>N,S</i> -C ₆ H ₄ NCS ₂)P(CH ₃) ₃ (CO) ₃] ⁺	381
[Mn(κ ² - <i>N,S</i> -C ₆ H ₄ NCS ₂)P(CH ₃) ₃] ⁺	297
[Mn(κ ² - <i>N,S</i> -C ₆ H ₄ NCS ₂)] ⁺	221

Tabla 5. Fragmentos generados en la espectrometría de masas para el compuesto **3a**, usando FAB+.

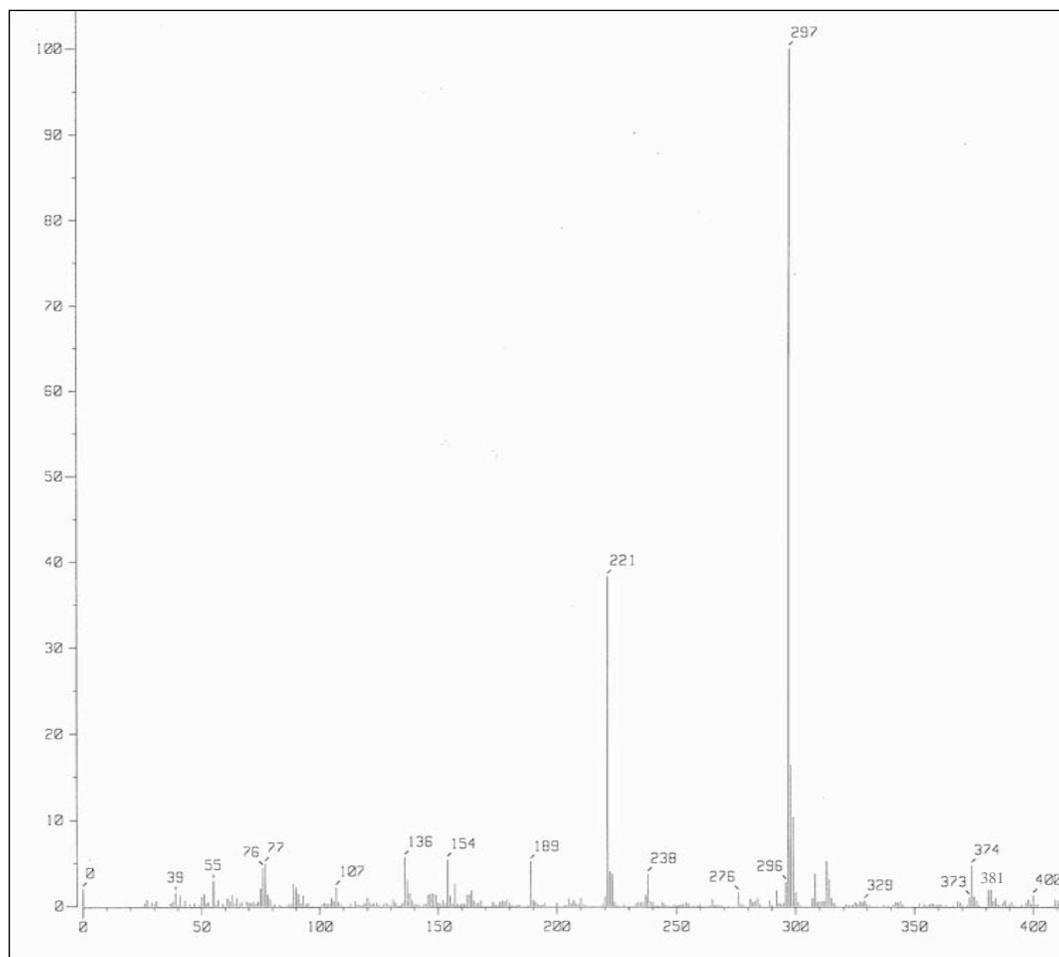


Fig. 15. Espectro de masas del compuesto **3a**, empleando FAB⁺.

En el espectro del compuesto **3a** no se observa la presencia del compuesto **3b**, el tipo de fragmentación observado es característico para compuestos carbonílicos, que tienden a perder los tres carbonilos ya sea de manera concertado o sucesiva.

-Espectroscopía de infrarrojo

En el espectro de IR del compuesto **3a** *fac*-[Mn(CO)₃P(CH₃)₃(κ²-N,S-C₆H₄NCS₂)] (Fig. 16), se observa una banda en 3057 cm⁻¹, la cual sugiere la presencia de enlaces C-H donde el carbono se encuentra insaturado. Las bandas en 2982 y 2911 cm⁻¹, indican la presencia de enlaces C-H donde el carbono es de tipo sp³.

Se observan bandas características de enlaces C=C de anillos aromáticos, medianamente intensas en 1396 y 1456 cm⁻¹.

En la zona de carbonilos metálicos, 1700-2100 cm⁻¹, se observan claramente tres bandas intensas y finas: 2025, 1940 y 1906 cm⁻¹. La forma y número de las mismas sugieren una simetría local C_s así como una disposición *fac* en el espacio para tres carbonilos. La cuarta banda presente en el espectro en 1840 cm⁻¹ débil corresponde a trazas del complejo **3b**.

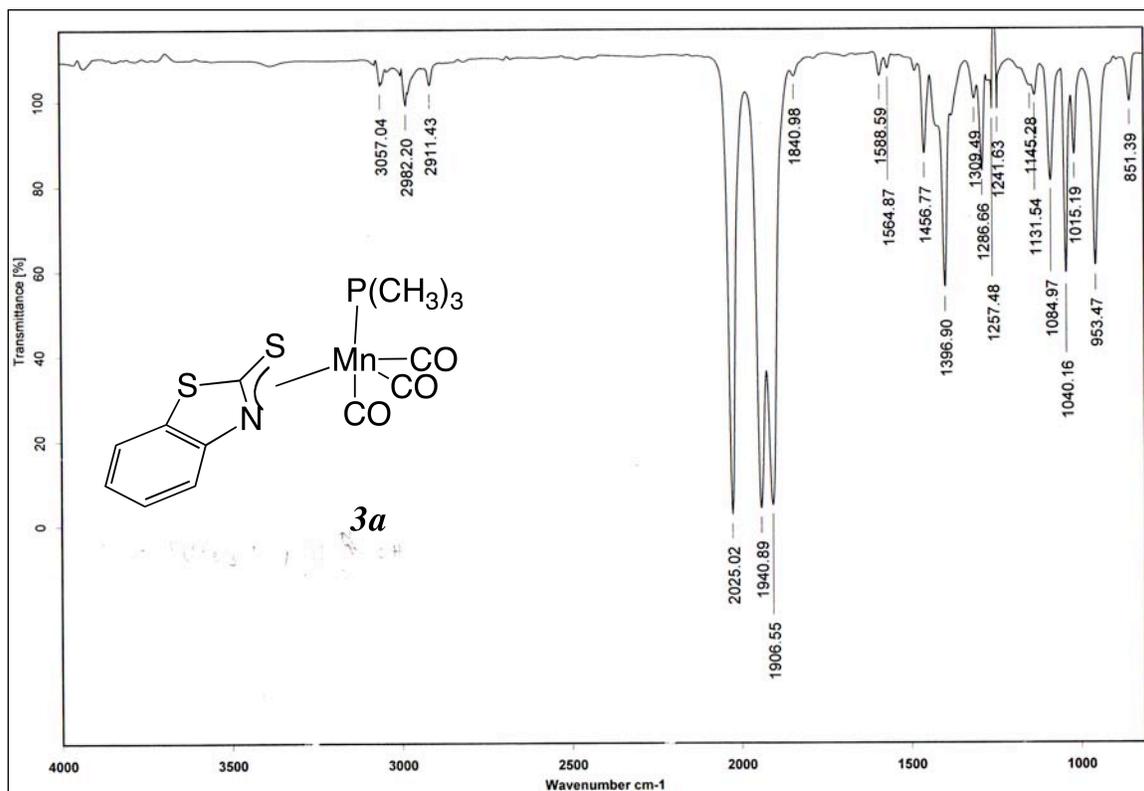


Fig. 16. Espectro de IR para el compuesto **3a** en CH₂Cl₂.

-Resonancia magnética nuclear de ^{31}P

En el espectro de RMN- ^{31}P (Fig. 17) observan señales en 15.7 y 24.5 ppm. Éstas corresponden a los átomos de fósforos de los compuestos formados: **3a** y **3b**. Se descartó que estas señales fueran del óxido de la trimetilfosfina o de la fosfina libre ya que las señales correspondientes aparecen en: 36 y -62 ppm respectivamente.

La señal a frecuencia menor (15.7 ppm) y con mayor intensidad corresponde al producto principal, compuesto **3a** *fac*-[Mn(CO) $_3$ P(CH $_3$) $_3$ (κ^2 -N,S-C $_6$ H $_4$ NCS $_2$)], en el cual está involucrada la coordinación de una fosfina al manganeso. La señal a mayor frecuencia, (24.5 ppm) corresponde al complejo difosfinado **3b**, con las fosfinas en disposición *trans*.

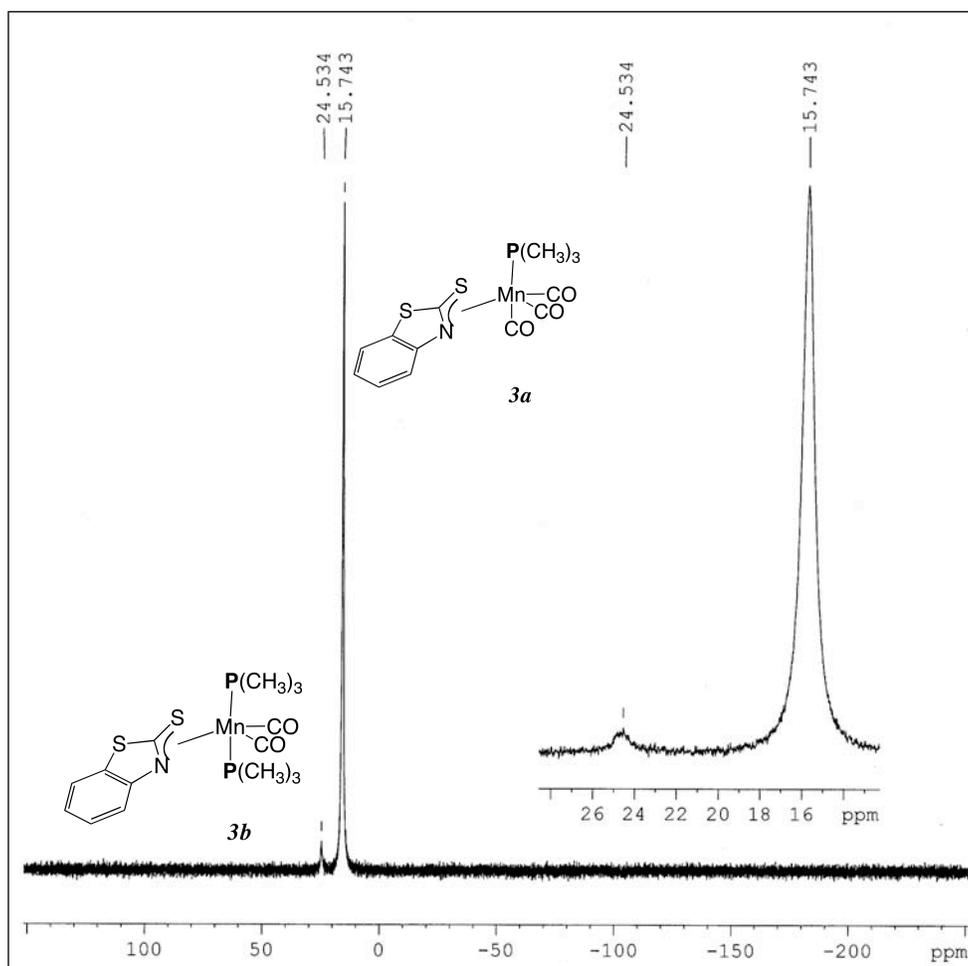


Fig. 17. Espectro de RMN- ^{31}P para los compuestos **3a** y **3b** en CD_2Cl_2 (121 MHz).

Debido a que existen dos fosfinas coordinadas al manganeso en el caso del compuesto **3b**, éstas experimentan una desprotección; por lo que la señal del producto difosfinado aparece en un desplazamiento químico mayor.

-Resonancia magnética nuclear de ^1H

En el espectro del compuesto **3a** $\text{fac-}[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{P}(\text{CH}_3)_3(\kappa^2\text{-N,S-C}_6\text{H}_4\text{NCS}_2)]$ (Fig. 18), se observan 6 señales diferentes, de las cuales el singlete en 5.24 ppm corresponde al disolvente residual.

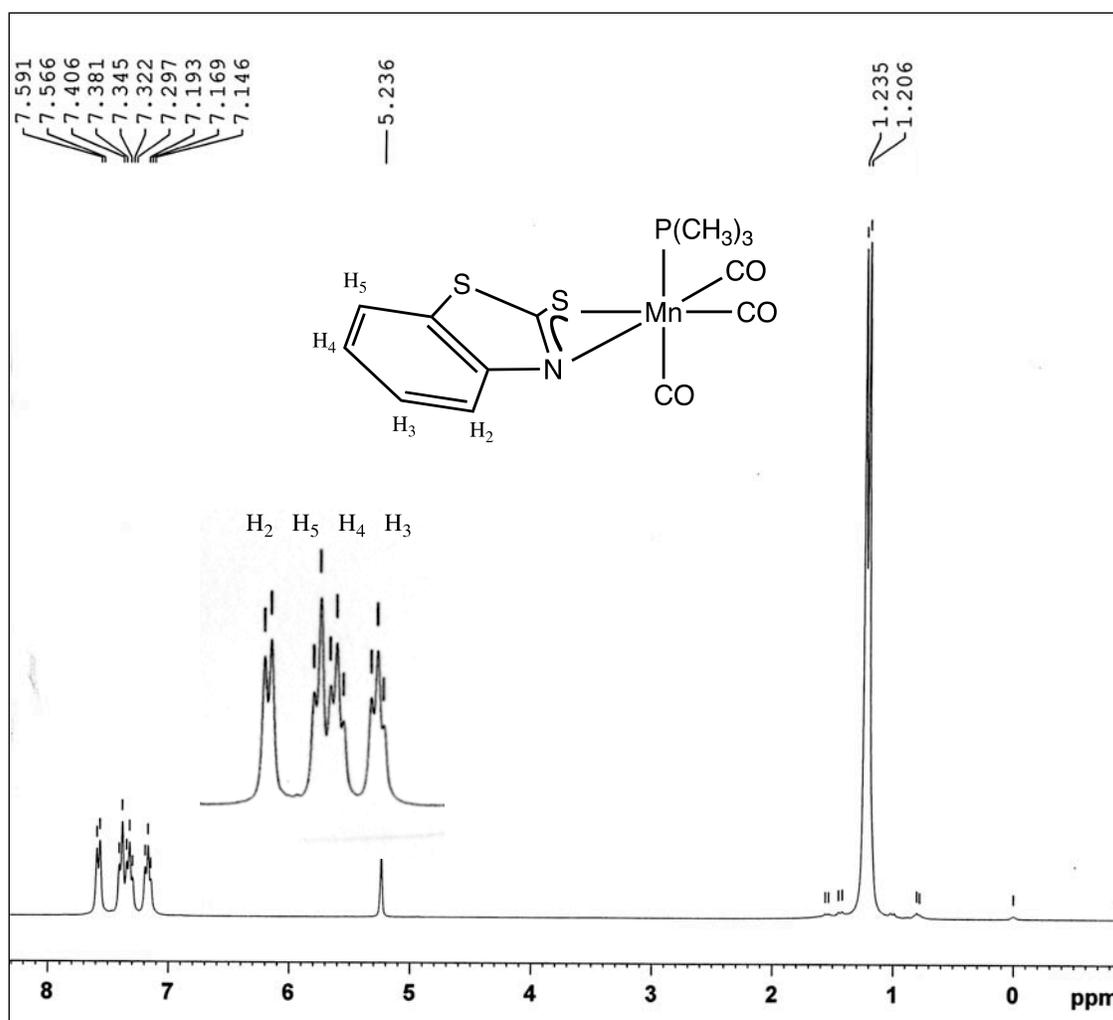


Fig. 18. Espectro de RMN- ^1H para el compuesto **3a** en CD_2Cl_2 (300 MHz).

En la zona de aromáticos se observan 4 multipletes: 7.17 ppm, 7.32 ppm, 7.39 ppm y 7.58 ppm, que corresponden a los cuatro protones del ligante benzotiazólico (H₂-H₅). El análisis del sistema conduce a que se deben observar dos dobletes (H₂ y H₅) y dos tripletes (H₃ y H₄). Tomando en cuenta la consideración anterior, podemos establecer que el doblete que se encuentra en 7.39 ppm corresponde al H₅ ya que éste es el que se localiza en un ambiente electrónico de mayor protección en comparación con H₂, el cual genera el doblete localizado en 7.58 ppm. Un análisis semejante conduce a asignar el triplete en 7.17 ppm al hidrógeno H₄ y, por lo tanto, el triplete en 7.32 ppm se asigna al hidrógeno H₃. La constante de acoplamiento es la misma para todos los sistemas (${}^3J_{H-H} = 6.9$ Hz).

Se observa un doblete en 1.22 ppm (${}^3J_{P-H} = 8.72$ Hz). Esta señal se debe a los protones de la fosfina coordinada al manganeso. Es importante destacar que este acoplamiento de 8.72 Hz es mayor al que se encuentra reportado para la trimetilfosfina libre (${}^3J_{P-H} = 2.66$ Hz) lo que indica una mayor interacción entre los núcleos de fósforo e hidrogeno.

-Resonancia magnética nuclear de ^{13}C

El espectro de resonancia magnética nuclear de ^{13}C para el compuesto **3a** *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{P}(\text{CH}_3)_3(\kappa^2\text{-}N,S\text{-C}_6\text{H}_4\text{NCS}_2)]$ (Fig. 19), indica la presencia de ocho tipos diferentes de carbono en esta molécula. Es importante notar que los átomos de carbono correspondientes a los ligantes carbonilo coordinados al manganeso no se aprecian en la venta espectral mostrada, ya que sus señales poseen una intensidad relativa muy baja en comparación con los otros carbonos del sistema y además se localizan a frecuencias mayores (alrededor de 250 ppm). Por lo que 7 señales ubicadas en la zona de aromáticos presentes provienen del ligante heterocíclico coordinado al manganeso y la señal restante se debe a la fosfina coordinada.

La señal en 15.5 ppm corresponde a los carbonos de la trimetilfosfina, éstos se acoplan con el fósforo ($^1J_{P-C} = 25.3$ Hz). Los átomos de carbono del ligante orgánico se enumeraron (C₁-C₇) como se muestra en la figura 19.

Con respecto al ligante heterocíclico, el carbono que puede ser asignado directamente es el C₇ (carbono ipso) el cual genera la señal en 179.1 ppm, como un doblete ($J_{C-P} = 5.5$ Hz), ya que este carbono se acopla con el átomo de fósforo del compuesto **3a**. Puesto que las señales con un desplazamiento químico mayor, 151.2 y 132.9 ppm, corresponden a los carbonos más desprotegidos, se asignan al C₁ y C₆, respectivamente. Los otros cuatro átomos de carbono se asignan de la siguiente manera: C₃ y C₄ sufren un efecto de desprotección por efecto de resonancia debido a los grupos electroattractores en posición *para*, por lo que sus señales se asignan a desplazamiento químico de 126.8 ppm y 123.6 ppm respectivamente. Entre las señales de 122.0 y 115.2 ppm, la señal en 122.0 ppm se asigna al C₂ ya que éste se encuentra más cerca al átomo más electronegativo en el sistema, el nitrógeno, sufriendo de esta forma un mayor efecto de desprotección. Por último, la señal de 115.2 ppm se asigna a C₄.

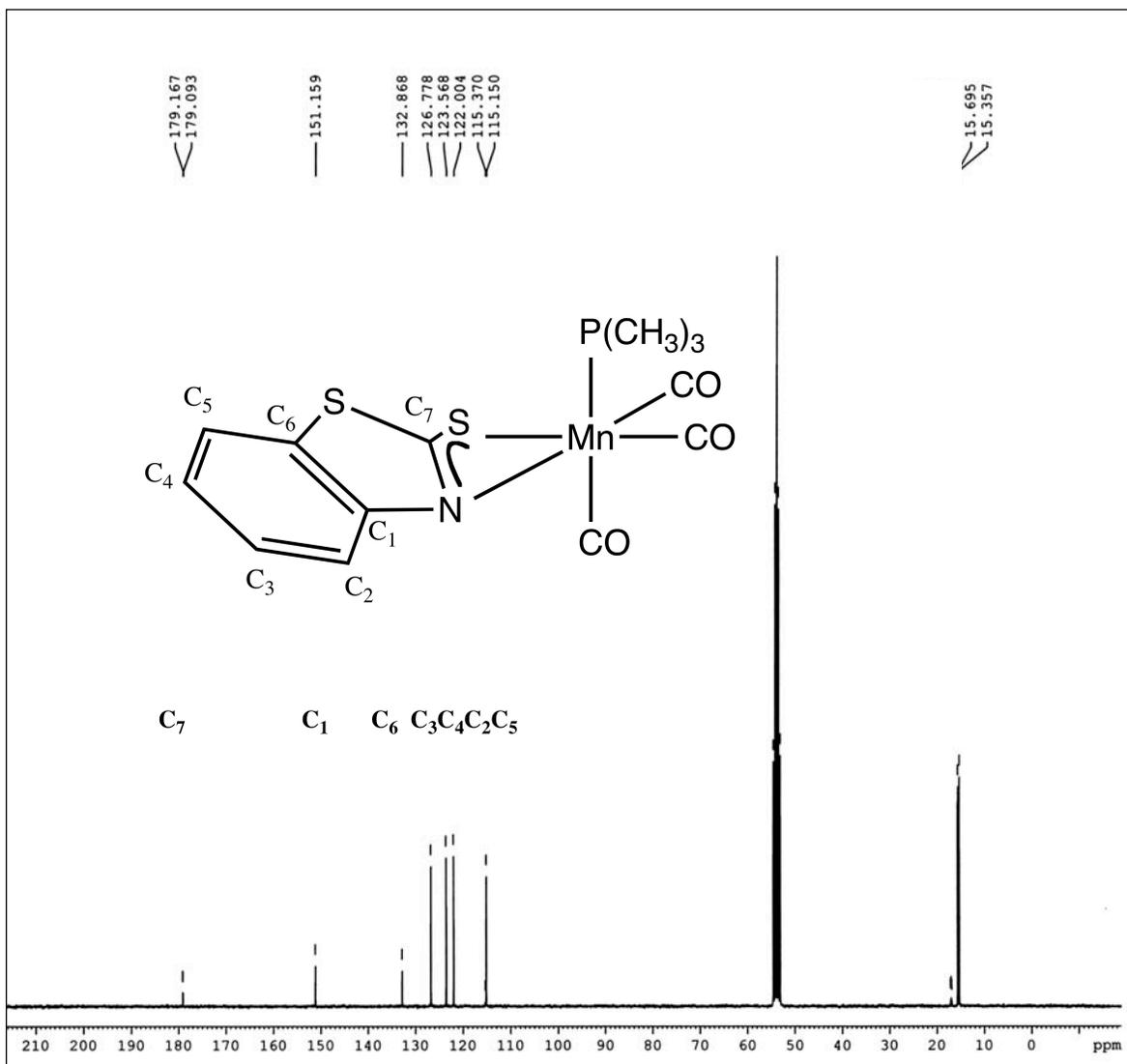


Fig. 19. Espectro de RMN-¹³C del compuesto **3a** en CD₂Cl₂ (75 MHz).

-Difracción de Rayos-X

Por medio de una cristalización por difusión, a -4° C de temperatura aproximadamente y durante 7 días, se logró llevar a cabo la cristalización del compuesto **3a** *fac*-[Mn(CO)₃P(CH₃)₃(κ^2 -*N,S*-C₆H₄NCS₂)]. El cristal fue adecuado para realizar el estudio de difracción de Rayos-X de cristal único a temperatura ambiente, en donde se determinó que el compuesto **3a** cristaliza formando un sistema ortorrómbico.

En la estructura molecular determinada para **3a** (Fig. 20) se observa que el compuesto **3a** posee una geometría de octaedro distorsionado, está coordinativamente saturado y cumple con la regla de los dieciocho electrones; los ángulos de enlace correspondientes a los tres ejes principales son: P₁-Mn-C₁₀ = 167.57° , N₃-Mn-C₁₁ = 167.57° y S₂-Mn-C₁₂ = 168.80° . Además se observa que los ligantes carbonilo presentes en la molécula, se encuentran en una disposición espacial *fac*.

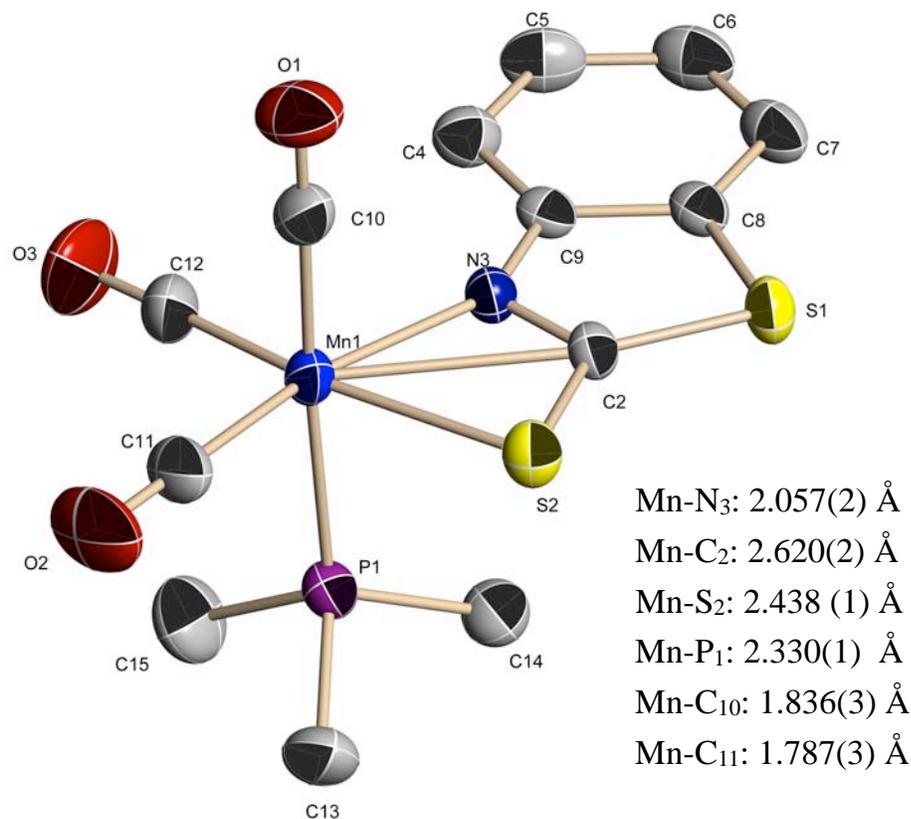


Fig. 20. Estructura molecular y distancias de enlace seleccionadas para el compuesto **3a**.

Las distancias de enlace Mn-N y Mn-S son 2.051 Å y 2.438 Å, son congruentes con la propuesta de la existencia de un sistema deslocalizados coordinado al centro de manganeso a través de un átomo de azufre y otro de nitrógeno. Por otro lado la distancia Mn-C₂ (2.630 Å) es menor a la suma de los radios de van der Waals del manganeso y carbono.

Es importante notar la influencia *trans* que está ejerciendo la fosfina sobre el carbonilo, ya que la distancia del enlace Mn-C₁₀ es mayor comparada con la distancia Mn-C₁₁.

Durante la caracterización en IR y RMN-³¹P se presentaron las evidencias de la presencia del producto **3b**, resumidas en la tabla 6. Se propone que este compuesto presenta el mismo tipo de coordinación del ligante heterocíclico, se encuentran dos trimetilfosfina en posición *trans* coordinadas al manganeso al igual que dos grupos carbonilo en posición *cis*. Esta caracterización sólo se logró hacer gracias a que el producto principal de la reacción que se discutirá en la siguiente sección no fue un producto monofosfinado, sino un compuesto difosfinado que presentó un conjunto de señales espectroscópicas muy semejantes al producto **3b** que se produce en muy poca cantidad, como ya se ha mencionado.

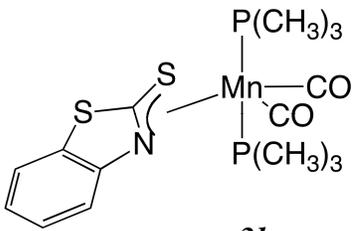
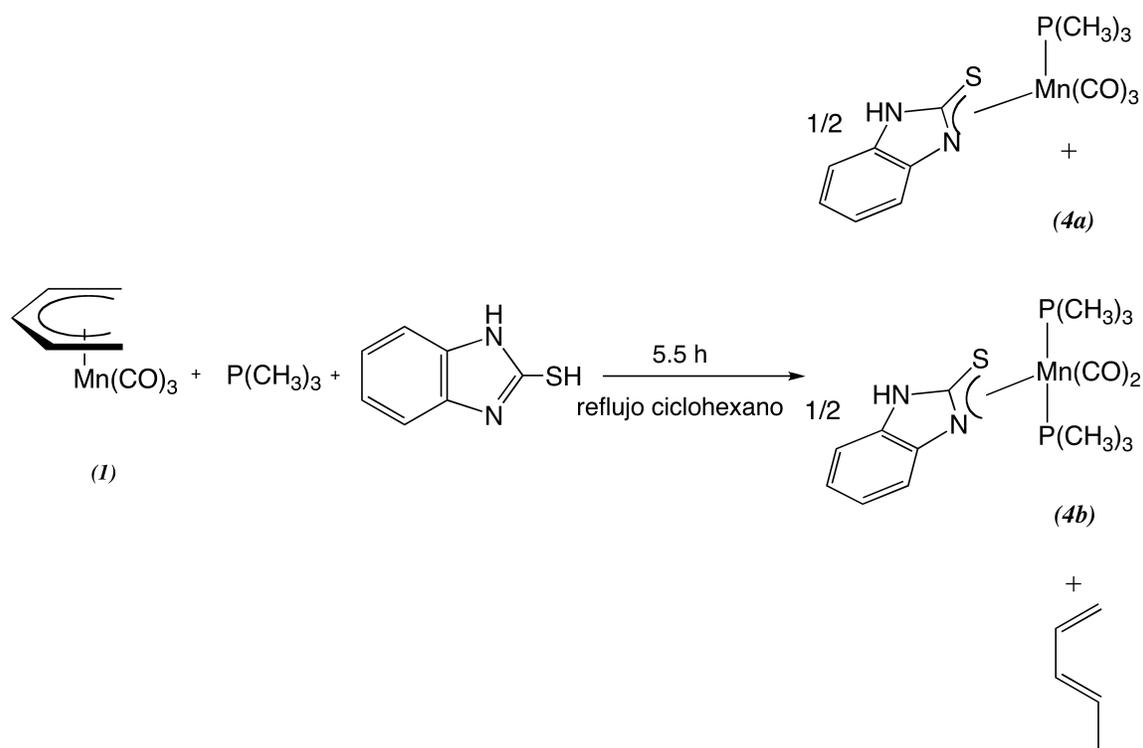
Compuesto	Estudio espectroscópico	Resultado
 <p>3b</p>	IR	1912 y 1854 cm ⁻¹
	RMN- ³¹ P{ ¹ H}	24.5 ppm

Tabla 6. Datos de IR en disolución (C₆H₁₂) y RMN-³¹P (CD₂Cl₂) del compuesto **3b** { *cis*-Mn(CO)₂[P(CH₃)₃]₂(κ²-N,S-C₆H₄NCS₂) }

4.2 Síntesis de los compuestos: **4a** [*fac*-Mn(CO)₃P(CH₃)₃(κ²-N,S-C₆H₄N₂HCS)] y **4b** {*cis*-Mn(CO)₂[P(CH₃)₃]₂(κ²-N,S-C₆H₄N₂HCS)}

Para llevar a cabo la síntesis de los compuestos **4a** y **4b** se mezclaron los tres reactivos: complejo **1**, trimetilfosfina y 2-mercaptobencimidazol en cantidades equimolares, bajo reflujo de ciclohexano, atmósfera de argón y con agitación constante durante 5.5 horas, como se muestra en la siguiente ecuación:



De forma semejante a la reacción para la formación de los productos **3a** y **3b**, en esta reacción se obtuvieron dos productos carbonílicos: un compuesto monofosfinado, **4a** [*fac*-Mn(CO)₃P(CH₃)₃(κ²-N,S-C₆H₄N₂HCS)], y otro compuesto difosfinado, **4b** {*cis*-Mn(CO)₂[P(CH₃)₃]₂(κ²-N,S-C₆H₄N₂HCS)}; sin embargo, en esta reacción el producto difosfinado **4b** es el principal (91% de rendimiento).

El producto mayoritario, compuesto **4b**, es un sólido de color amarillo con punto de fusión de 126-127° C, la sustancia es muy soluble en disolventes orgánicos como el diclorometano y tetrahidrofurano. El compuesto se puede conservar por periodos largos de tiempo si se mantiene en atmósfera inerte y a baja temperatura, uno de los productos de

descomposición del compuesto, detectado por RMN-³¹P, es la formación del óxido de la trimetilfosfina.

4.2.1 Caracterización de compuesto **4b** {*cis*-Mn(CO)₂[P(CH₃)₃]₂(κ²-N,S-C₆H₄N₂HCS)}

-Análisis elemental

Elemento	% teórico	% experimental
Carbono	43.69	42.50
Hidrógeno	5.58	5.32
Nitrógeno	6.79	6.13

Tabla 7. Análisis elemental del compuesto **4b**.

-Espectrometría de masas

En la tabla 8 se proponen los posibles fragmentos correspondientes a la pérdida de carbonilos, pérdidas consecutivas de cada una de las fosfinas y, por último, la pérdida de azufre del ligante tiobencimidazofilo, de acuerdo con el espectro mostrado (Fig 21). Aquí también se observan el ion molecular en 412 m/z y el pico base en 280 m/z.

Fragmento	m/z
{Mn(κ ² -N,S-C ₆ H ₄ N ₂ HCS)[P(CH ₃) ₃] ₂ (CO) ₂ } ⁺	412
{Mn(κ ² -N,S-C ₆ H ₄ N ₂ HCS)[P(CH ₃) ₃] ₂ } ⁺	356
[Mn(κ ² -N,S-C ₆ H ₄ N ₂ HCS)P(CH ₃) ₃] ⁺	280
[Mn(κ ² -N,S-C ₆ H ₄ N ₂ HCS)] ⁺	204
[Mn(C ₇ H ₅ N ₂)] ⁺	172

Tabla 8. Fragmentos generados en la espectrometría de masas para el compuesto **4b**.

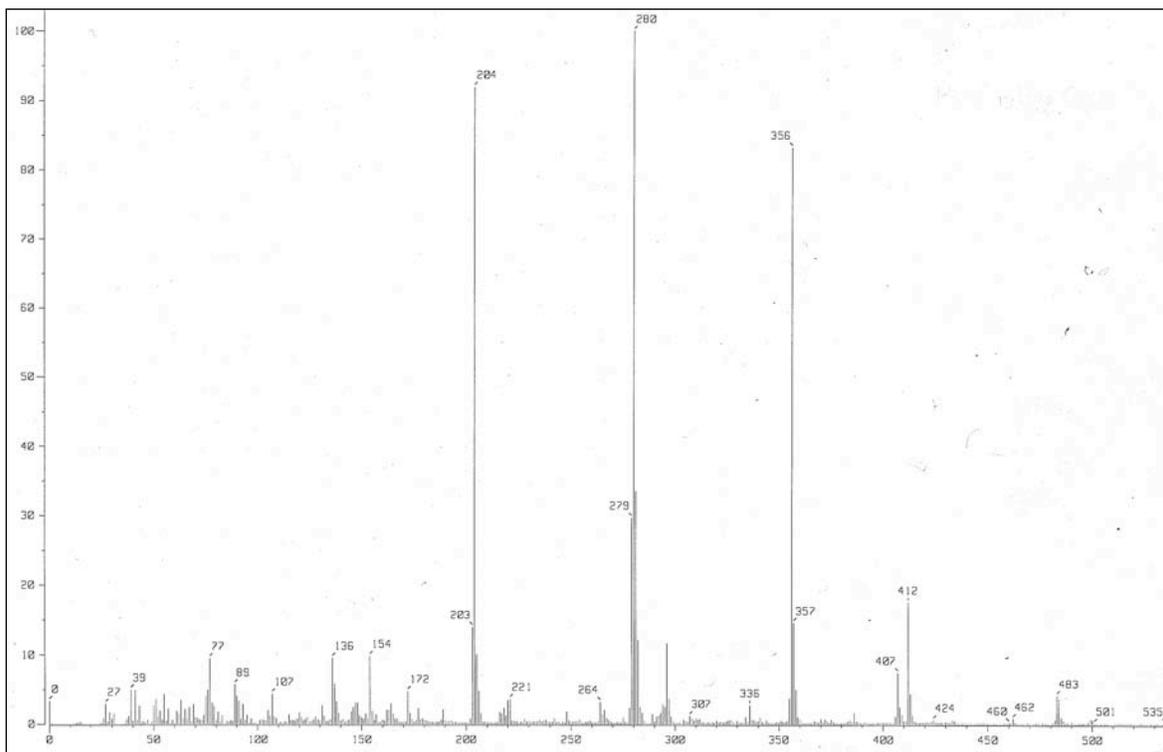


Fig. 21. Espectro de masas del compuesto **4b**, empleando FAB⁺.

En el espectro podemos observar que el pico base para el compuesto **4b**, corresponde a una composición semejante a la composición del pico base del compuesto **3a**, es decir, el manganeso, la trimetilfosfina y el ligante heterocíclico están presentes en el pico base, independientemente si el compuesto se encuentra monofosfina (**3a**, **4a**) o difosfinado (**3b**, **4b**).

-Espectroscopía de IR

En el espectro de IR del compuesto **4b** {*cis*-Mn(CO)₂[P(CH₃)₃]₂(κ²-N,S-C₆H₄N₂HCS)} (Fig. 22) se observa una banda en 3449 cm⁻¹ que corresponde a ν(N-H) presente en el bencimidazol. Las bandas ligeramente arriba de 3000 cm⁻¹ corresponden a los enlaces C-H del anillo aromático, mientras que la banda en 2907 cm⁻¹ corresponde a los enlaces C-H de los metilos de la fosfina coordinada. Se observan las bandas características del sistema aromático en 943 y 1431 cm⁻¹.

Las dos bandas en 1916 y 1835 cm⁻¹ presentan una intensidad semejante; la forma de las bandas puede ser explicada por los modos de vibración A' + A'' que se derivan del grupo puntual C_s. La señal de 2022 cm⁻¹ débil, corresponde a una de las señales del compuesto **4a** que está presente en trazas.

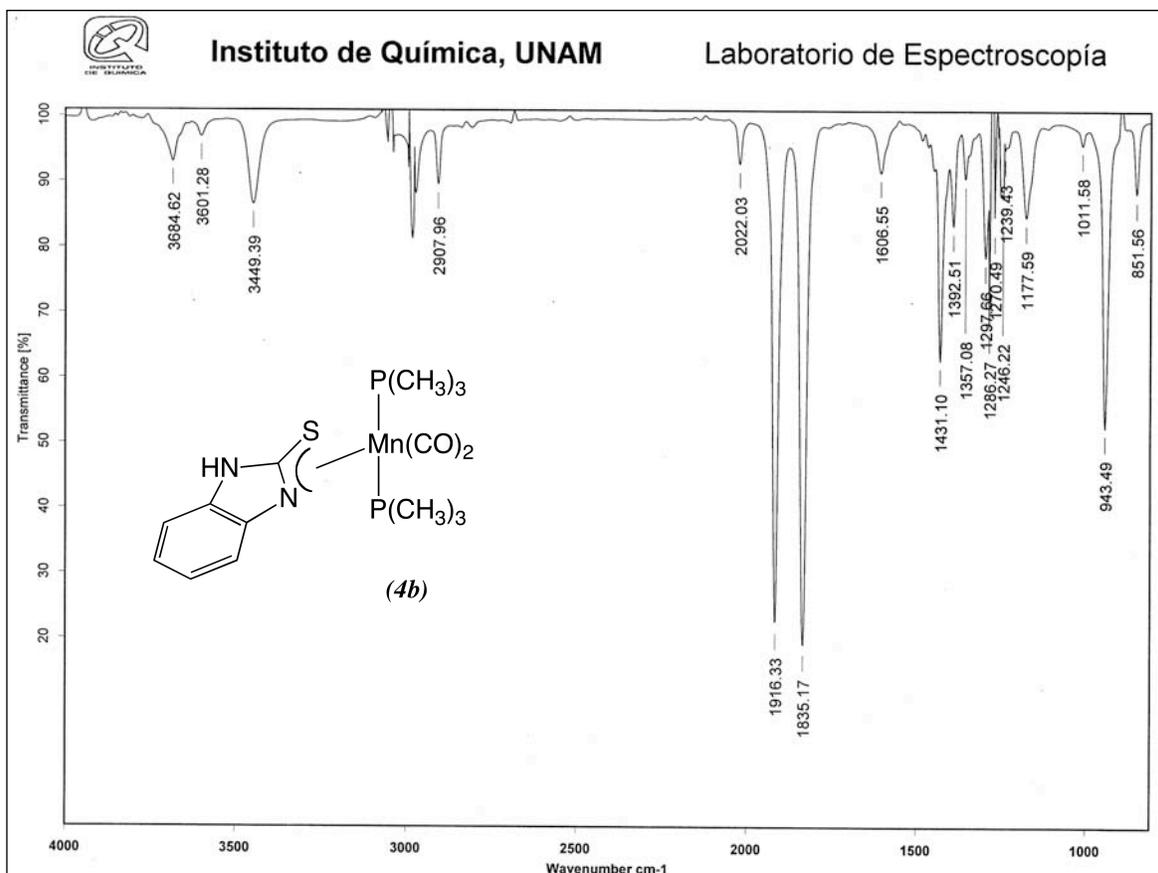


Fig. 22. Espectro de IR del compuesto **4b**, en disolución de CH₂Cl₂.

-Resonancia magnética nuclear de ^{31}P

En el espectro de resonancia magnética nuclear de ^{31}P (Fig. 23) se observan varias señales, la primera en 37.9 ppm, singulete, corresponde al óxido de la trimetilfosfina. La señal en 24.8 ppm corresponde a los dos núcleos de fósforo de las fosfinas coordinadas al centro de manganeso en posición *trans*, ya que ambos átomos son equivalentes en el complejo **4b** {*cis*-Mn(CO)₂[P(CH₃)₃]₂(κ²-*N,S*-C₆H₄N₂HCS)}. Por último el singulete en 15.7 ppm, corresponde a la trimetilfosfina coordinada al manganeso en el complejos **4a** [*fac*-Mn(CO)₃P(CH₃)₃(κ²-*N,S*-C₆H₄N₂HCS)]. El resto de la señales corresponden a productos de descomposición no caracterizados.

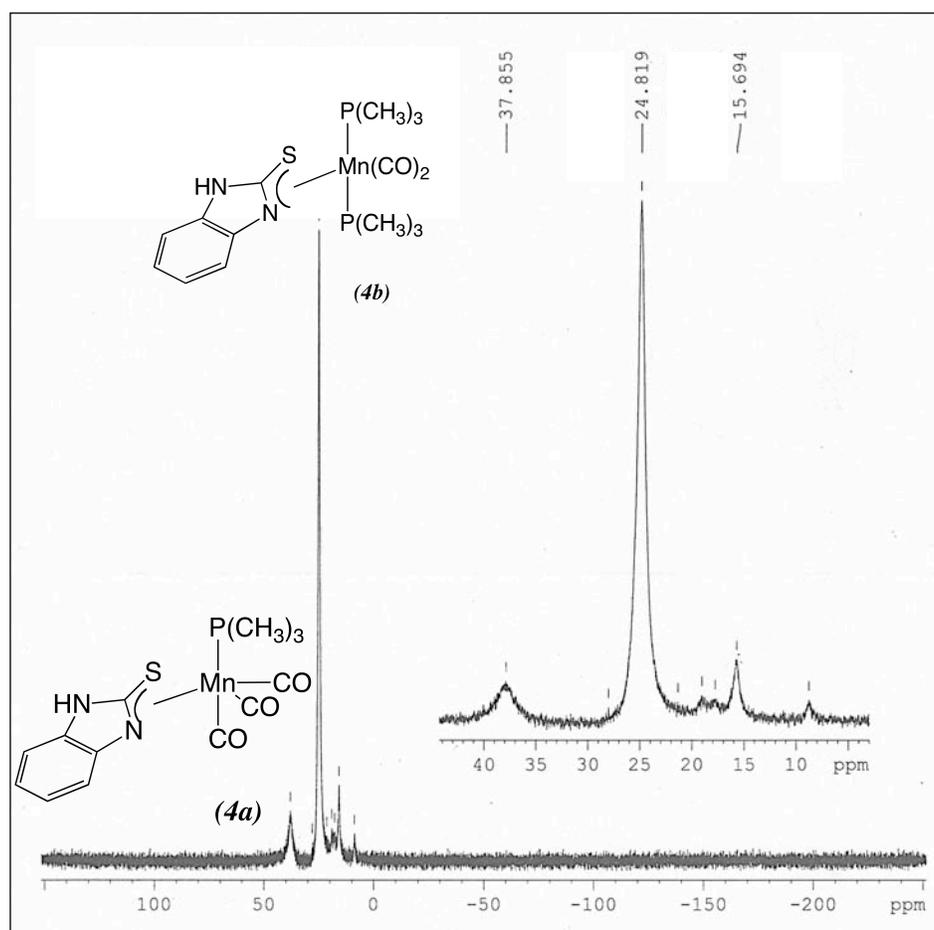


Fig. 23. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **4a** y **4b**, en CD_2Cl_2 (121 MHz).

-Resonancia magnética nuclear ^1H

Se observan 3 señales principales en el espectro de resonancia magnética nuclear de ^1H del compuesto **4b** {*cis*- $\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2(\kappa^2\text{-}N,S\text{-}C_6\text{H}_4\text{N}_2\text{HCS})$ }, (Fig. 24), el singlete en 1.15 ppm corresponde a los metilos de la trimetilfosfina coordinada al metal. El otro singlete en 8.84 ppm corresponde al protón unido al nitrógeno del ligante 2-tiobencimidazoilo.

Las señales entre 6.9-7.2 ppm, corresponden a los cuatro hidrógenos unidos al ligante 2-tiobencimidazoilo. Estos cuatro hidrógenos aparecen como dos tripletes y dos dobletes. Los dos dobletes corresponden a los hidrógenos H_2 y H_5 y aparecen en 7.20 y 7.14 ppm respectivamente; mientras que los dos tripletes que corresponden a H_3 y H_4 se observan en 7.05 ppm y 6.98 ppm respectivamente. La constante de acoplamiento en todas las señales es $J_{\text{H-H}} = 6.3 \text{ Hz}$.

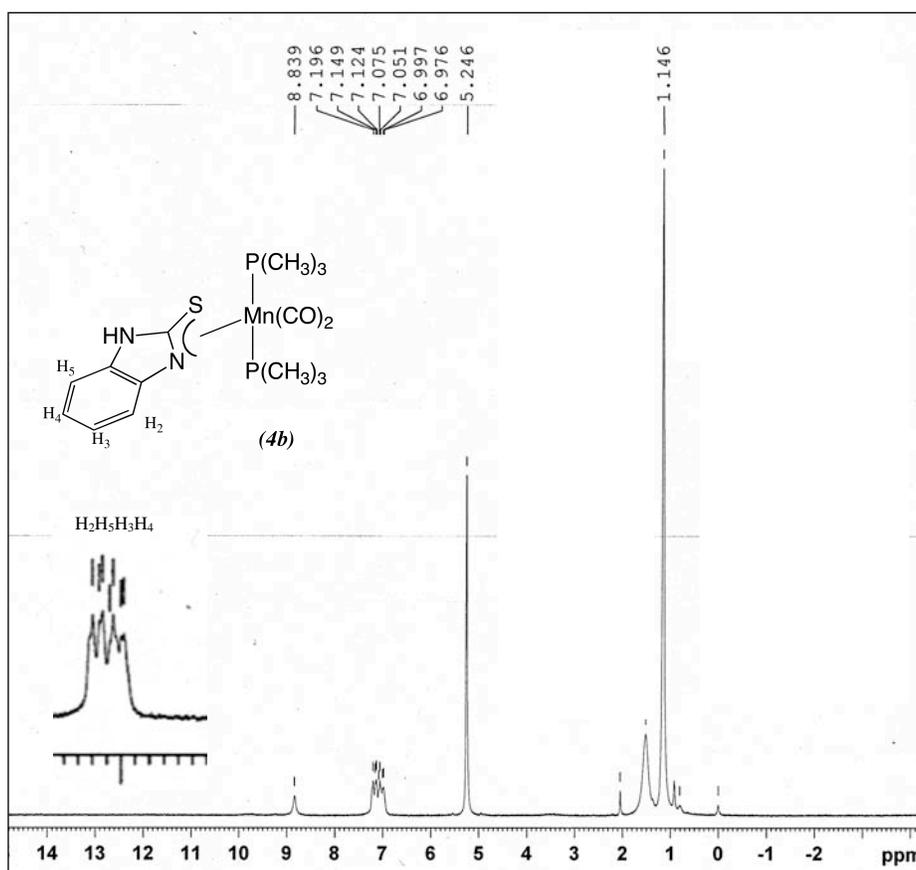


Fig. 24. Espectro de RMN- ^1H para el compuesto **4b**, en CD_2Cl_2 (300 MHz).

-Resonancia magnética nuclear de ^{13}C

En el espectro del compuesto **4b** {*cis*-Mn(CO)₂[P(CH₃)₃]₂(κ²-*N,S*-C₆H₄N₂HCS)} (Fig. 25) se observa un triplete en 16.95 ppm, con una $J_{\text{C-P}} = 11.1$ Hz. El acoplamiento se da entre el núcleo de carbono de la fosfina y las dos átomos de fósforo coordinados al manganeso. El triplete en 162.46 ppm corresponde al carbono ipso del sistema deslocalizado del ligante 2-tiobencimidazoilo coordinado ($J_{\text{C}_{\text{ipso-P}} = 4.48$ Hz).

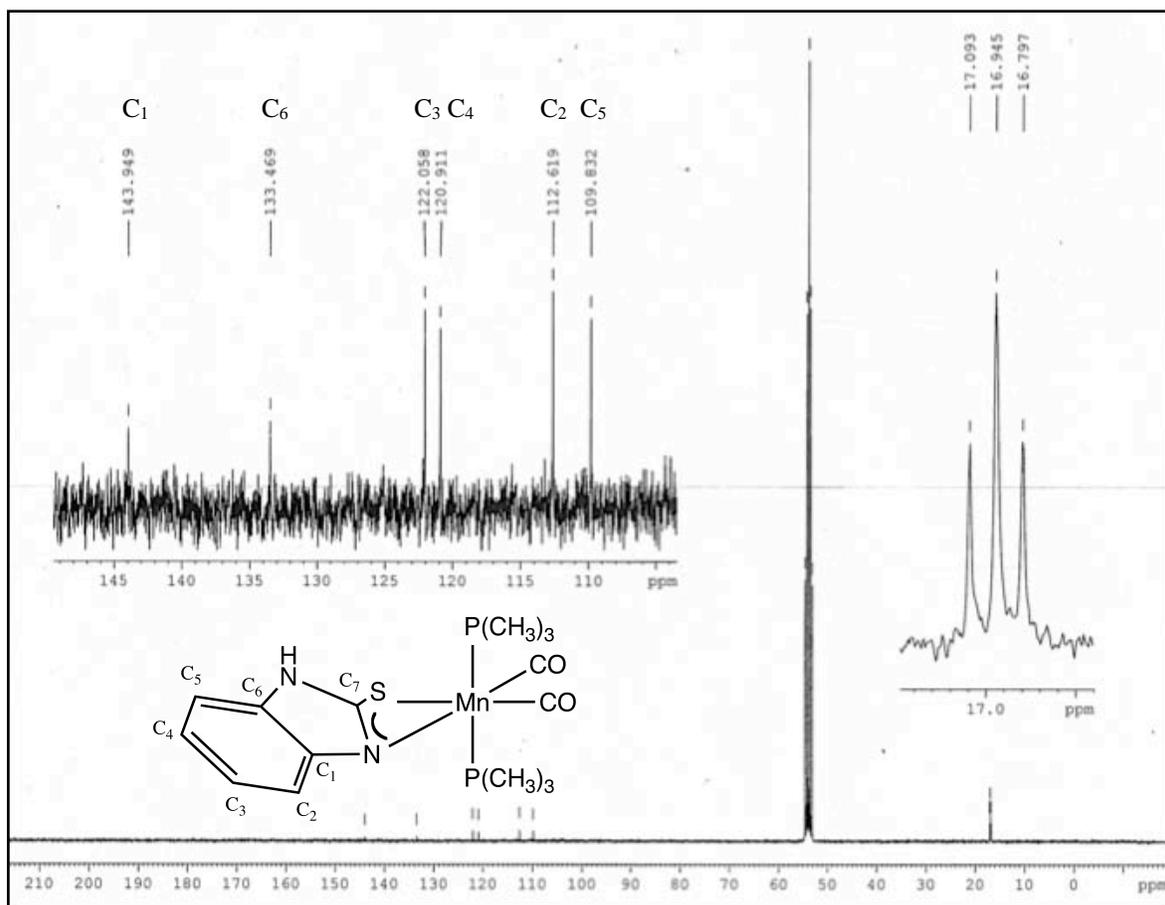


Fig. 25. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **4b**, en CD_2Cl_2 (75MHz).

Las seis señales restantes, dentro de la zona de carbonos aromáticos, corresponden a los seis átomos de carbono del anillo aromático (C₁-C₆) del ligante. Las dos señales de menor intensidad y a una frecuencia mayor, 143.95 y 133.47 ppm, se asignan a los carbonos C₁ y C₆ respectivamente, ya que estos son los que se encuentran en ambientes químicos de mayor desprotección.

La asignación de los otros átomos de carbono, se lleva a cabo por comparación con los desplazamientos químicos para la materia prima. Estas asignaciones se muestran en la tabla 9.

Carbono	Desplazamientos de ligante libre (ppm)	Desplazamiento de ligante coordinado (ppm)	$\Delta\delta = \delta_{\text{coordinado}} - \delta_{\text{libre}}$ (ppm)
C ₁	132.21	143.99	11.78
C ₂	109.47	112.62	3.15
C ₃	122.47	122.06	-0.41
C ₄	122.47	120.91	-1.56
C ₅	109.47	109.83	0.36
C ₆	132.21	133.47	1.26
C ₇	168.08	162.46	-5.62

Tabla 9. Asignación de las señales de los átomos de carbono para el ligante 2-mercaptobenzimidazol libre y coordinado.

Los átomos de carbono que mantienen prácticamente igual su ambiente electrónico y por tanto su desplazamiento químico son aquellos que se encuentran en posiciones *orto* y *para* respecto a donde se encuentra el -NH, es decir, C₃ y C₅. Esto se debe a que la función NH no cambió en gran medida su ambiente electrónico en comparación al otro átomo de nitrógeno.

El acoplamiento P-C de la trimetilfosfina es menor al observado en el compuesto **3a**. Esto puede ser atribuido a que al existir dos fosfinas en la esfera de coordinación del manganeso, los átomos de fósforo interactúan entre sí, desfavoreciéndose la interacción con el átomo de carbono y, por consiguiente, con el hidrógeno. Lo que explicaría que el acoplamiento P-H en la fosfina es tan pequeño que no se logra apreciar en RMN-¹H (Fig. 24).

-Difracción de Rayos-X

Se logró cristalizar el compuesto **4b** {cis-Mn(CO)₂[P(CH₃)₃]₂(κ²-N,S-C₆H₄N₂HCS)}, por medio de una cristalización por difusión, en diclorometano-hexano, a baja temperatura (-4° C) y durante tres semanas aproximadamente; estos cristales obtenidos de color naranja fueron adecuados para estudiarlos con difracción de Rayos-X de monocristal a temperatura ambiente.

En la estructura molecular del compuesto (Fig. 26) se observa que el complejo **4b** presenta un centro metálico de manganeso hexacoordinado. Los siguientes ángulos de enlace: P₁-Mn-P₂ = 175.90°, N₁-Mn-C₁₇ = 170.12° y S-Mn-C₁₆ = 165.79°, indican una geometría de tipo octaedro distorsionado.

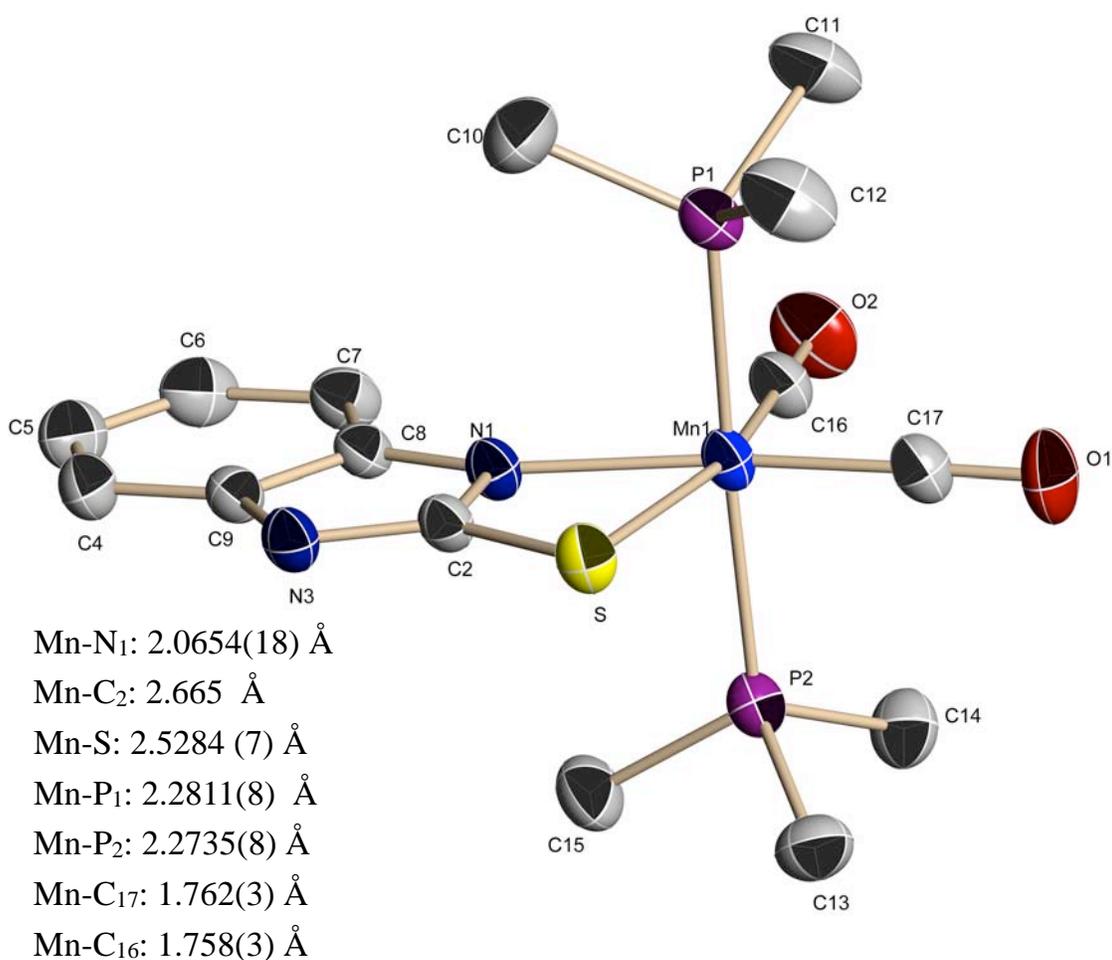


Fig. 26. Estructura molecular y distancias de enlace seleccionadas para el compuesto **4b**.

Los ligantes carbonilo se encuentran en una disposición *cis* en el espacio, mientras que las fosfinas se encuentran con un geometría tipo *trans*. Los dos sitios de coordinación restantes se encuentran utilizados por el ligante 2-mercaptobencimidazólo, el cual se encuentra enlazado a través de un sistema deslocalizado S-C₂-N₁, es decir, se observa el mismo tipo de coordinación del benzocompuesto en **3a** y en **4b**.

Las distancias de enlace Mn-N₁ y Mn-S son 2.065 y 2.528 Å respectivamente. Éstas son congruentes con la propuesta de la existencia de un sistema deslocalizado coordinado al centro de manganeso. Además la distancia Mn-C₂ es de 2.665 Å es menor que la suma de los radios de van der Waals del manganeso y carbono, lo que sugiere un enlace entre los dos átomos.

En este punto es necesario retomar los resultados discutidos para la reacción anterior, ya que el compuesto **4a**, fue posible caracterizarlo por comparación con el compuesto **3a**. Los resultados espectroscópicos obtenidos se consignan en la tabla 10. El compuesto **4a** presenta un geometría de octaedro distorsionado con tres grupos carbonilos en disposición *fac* y el ligante heterocíclico con el mismo tipo de coordinación ya observado, es decir, con el sistema SCN coordinado al centro metálico.

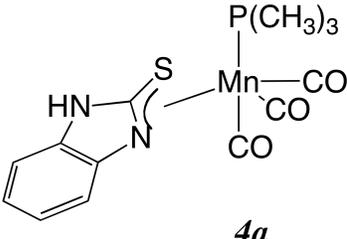
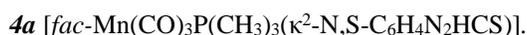
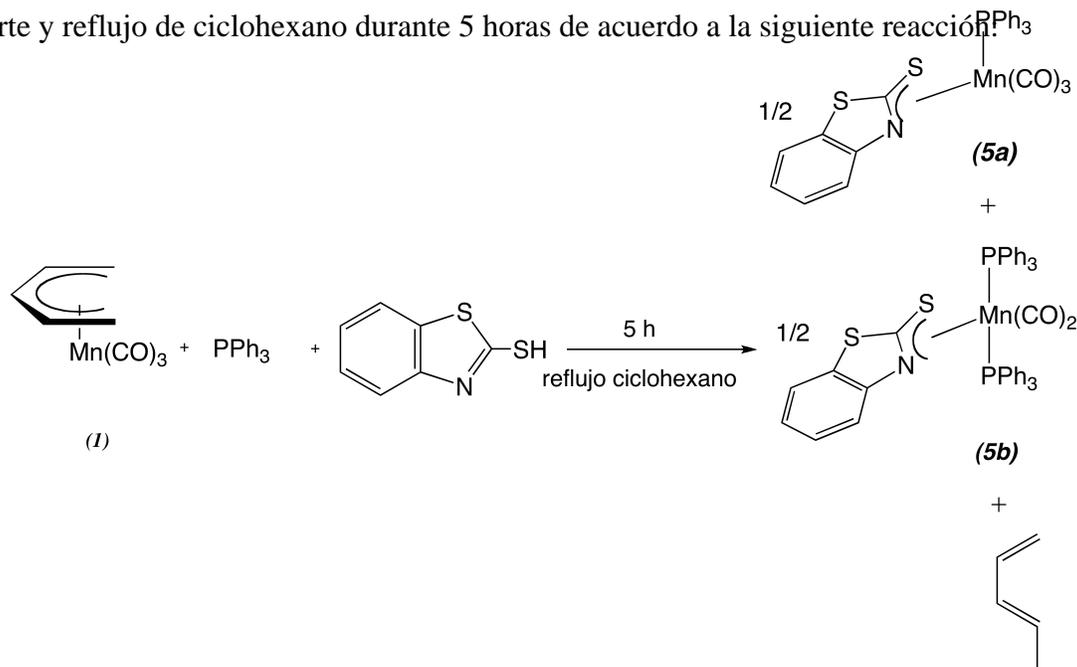
Compuesto	Estudio espectroscópico	Resultado
 <p>4a</p>	IR	1912 y 1854 cm ⁻¹
	RMN- ³¹ P{ ¹ H}	15.7 ppm

Tabla 10. Datos de IR en disolución (C₆H₁₂) y RMN-³¹P (CD₂Cl₂) del compuesto



4.3 Síntesis de los compuestos **5a** [*fac*-Mn(CO)₃P(C₆H₅)₃(κ²-*N,S*-C₆H₄NCS₂)] y **5b** {*cis*-Mn(CO)₂[P(C₆H₅)₃]₂(κ²-*N,S*-C₆H₄NCS₂)}

La síntesis de los compuestos **5a** y **5b** se realizó al mezclar en cantidades equimolares el precursor organometálico, la trifenilfosfina y el 2-mercaptobenzotiazol bajo atmósfera inerte y reflujo de ciclohexano durante 5 horas de acuerdo a la siguiente reacción:



Es importante señalar que el compuesto **1**, η⁵-tricarbonipentadienilmanganeso(I), sufre sustitución de carbonilo por trifenilfosfina en condiciones de reflujo de ciclohexano en 15 h; no obstante, no reacciona con el 2-mercaptobenzotiazol bajo estas mismas condiciones. Interesantemente, al realizar la reacción en un solo paso con los tres reactivos el tiempo de reacción se reduce significativamente a 5 h.

El producto mayoritario, compuesto **5a** [*fac*-Mn(CO)₃P(C₆H₅)₃(κ²-*N,S*-C₆H₄NCS₂)] se obtuvo con 75% de rendimiento; es un sólido de color amarillo oscuro, tiene un punto de fusión de 135° C, temperatura a la cual descompone. Ambos compuestos, **5a** y **5b**, presentan solubilidades muy semejantes. Los dos permanecen prácticamente insolubles en disolventes orgánicos no polares como hexano y ciclohexano; son solubles en disolventes orgánicos polares como diclorometano y THF. La separación y cuantificación de estos compuestos se dificultó debido a sus solubilidades semejantes.

4.3.1 Caracterización del compuesto **5a** [*fac*-Mn(CO)₃P(C₆H₅)₃(κ²-*N,S*-C₆H₄NCS₂)]

-Análisis elemental

Los resultados del análisis elemental para el compuesto **5a** se muestran en la tabla 11.

Elemento	% teórico	% experimental
Carbono	59.26	59.52
Hidrógeno	3.35	4.06
Nitrógeno	2.46	2.42

Tabla 11. Resultados del análisis elemental para el complejo **5a**.

-Espectrometría de masas

En la espectrometría de masas se observa el ion molecular en 567 m/z, mientras que el pico base se obtiene en 483 m/z, los fragmentos se muestran en la tabla 12.

Fragmento	m/z
[Mn(κ ² - <i>N,S</i> -C ₆ H ₄ NCS ₂)P(C ₆ H ₅) ₃ (CO) ₃] ⁺	567
[Mn(κ ² - <i>N,S</i> -C ₆ H ₄ NCS ₂)P(C ₆ H ₅) ₃ (CO) ₂] ⁺	539
[Mn(κ ² - <i>N,S</i> -C ₆ H ₄ NCS ₂)P(C ₆ H ₅) ₃ (CO)] ⁺	511
[Mn(κ ² - <i>N,S</i> -C ₆ H ₄ NCS ₂)P(C ₆ H ₅) ₃] ⁺	483
[Mn(κ ² - <i>N,S</i> -C ₆ H ₄ NCS ₂)] ⁺	221

Tabla 12. Fragmentos generados en la espectrometría de masas para el compuesto **5a**, usando FAB⁺.

-Espectroscopía de infrarrojo

En el espectro de IR (Fig. 27) se observan 4 bandas de carbonilos metálicos: 2026, 1945, 1927 y 1852 cm^{-1} . La intensidad relativa de las bandas sugiere la presencia de dos compuestos: las bandas en 2026 y 1945 cm^{-1} corresponden a un compuesto tricarbonilado, (**5a** [*fac*- $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\kappa^2\text{-}N,S\text{-C}_6\text{H}_4\text{NCS}_2)$]). Esta molécula debería presentar tres bandas para los carbonilos; sin embargo, la tercera banda se traslapa con la banda del producto mayoritario en 1927 cm^{-1} . Las bandas en 1927 y 1852 cm^{-1} corresponden al producto *cis*-dicarbonilado **5b**.

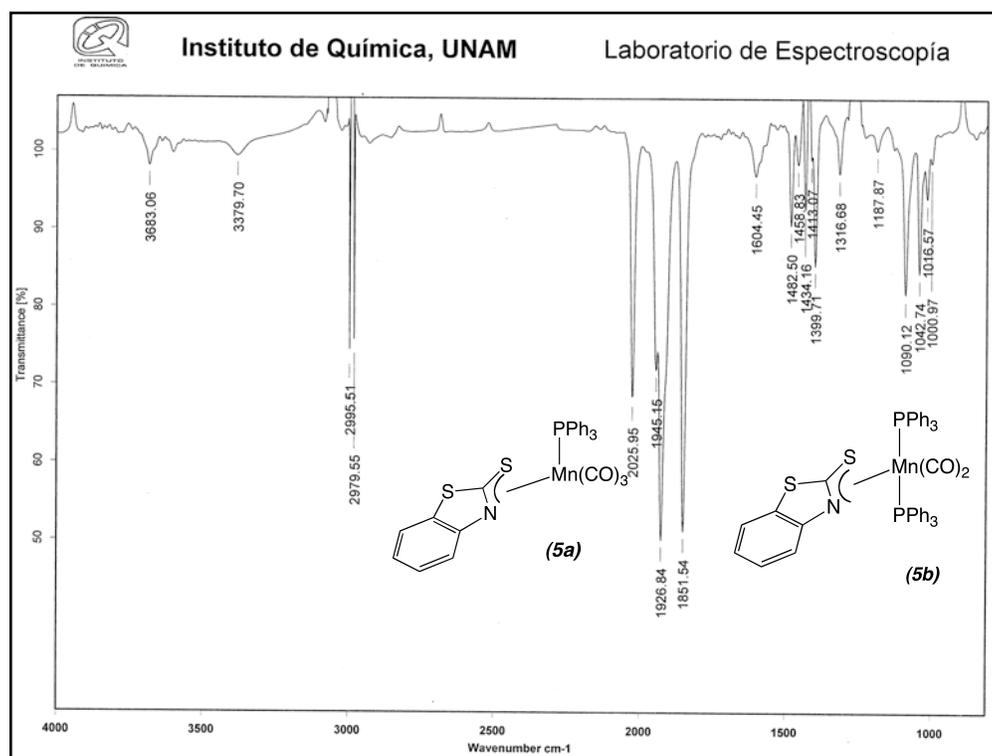


Fig. 27. Espectro de IR para los compuestos **5a** y **5b**, en disolución CH_2Cl_2 .

Las bandas del compuesto **5a** son semejantes en intensidad relativa y en número de onda a las bandas que se observaron en los espectros de IR para los compuestos **3a** y **4a**; de la misma forma **5b** presenta semejanzas con los espectros de IR de **3b** y **4b**. Lo que sugiere que los productos obtenidos poseen estructuras semejantes entre sí, es decir, nuevamente se obtuvo un producto monofosfinado (**5a**) y en menor proporción un producto difosfinado (**5b**).

-Resonancia magnética nuclear de ^{31}P

En el espectro (Fig 28) se observan dos señales, la señal en 70.35 ppm se asigna al compuesto difosfinado **5b**, con las fosfinas en posición *trans* entre sí. Mientras que la señal en 56.01 ppm corresponde al producto mayoritario monofosfinado **5a** [*fac*-Mn(CO)₃P(C₆H₅)₃(κ²-*N,S*-C₆H₄NCS₂)]. En el espectro de IR (Fig. 25) el compuesto que se observa en mayor concentración es **5b**, no obstante, en el espectro de RMN-³¹P{¹H} (Fig. 26) el producto mayoritario es **5a**. Esto se puede explicar por la menor solubilidad de éste en diclorometano (disolvente donde se obtuvo el espectro de IR); en el espectro de la Fig. 28 se observa como producto mayoritario **5a** frente a **5b** ya que en THF ambos compuestos son completamente solubles.

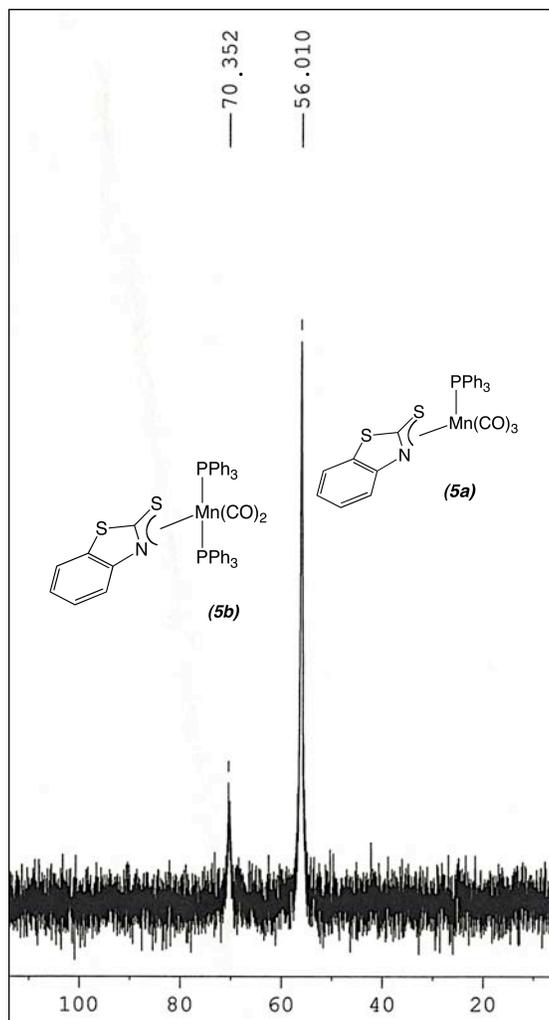


Fig. 28. Espectro de RMN-³¹P{¹H} para el compuesto **5a** y **5b** en disolución THF-d₈ (121 MHz).

-Resonancia magnética nuclear de ^{13}C

En la tabla 13 se muestran los desplazamientos de las señales obtenidas en el espectro de RMN- ^{13}C , para el complejo **5a** [*fac*-Mn(CO) $_3$ P(C $_6$ H $_5$) $_3$ (κ^2 -*N,S*-C $_6$ H $_4$ NCS $_2$)], la asignación de estas señales se hizo de manera semejante a la discutida para el complejo **3a**.

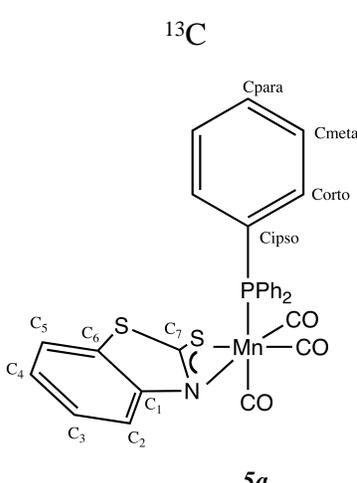
Núcleo	Señales	Acoplamientos
 <p style="text-align: center;">^{13}C</p> <p style="text-align: center;">5a</p>	<p>Trifenilfosfina coordinada</p> <p>C_{ipso}=128.31 ppm(d)</p> <p>C_{orto}=133.72 ppm(d)</p> <p>C_{meta}=127.9 ppm(d)</p> <p>C_{para}=129.85 ppm(d)</p> <p>2-mercaptobenzotiazóilo</p> <p>C_{ipso}=178.05 ppm (d)</p> <p>C₁=150.52 ppm (s)</p> <p>C₆= 132.08 ppm (s)</p> <p>C₃= 125.88 ppm (s)</p> <p>C₄=122.74 ppm (s)</p> <p>C₂=121.41 ppm (s)</p> <p>C₅= 114.62 ppm (s)</p>	<p>$^1\text{J}_{\text{C-P}}=7.02$ Hz</p> <p>$^2\text{J}_{\text{C-P}}=9.97$ Hz</p> <p>$^3\text{J}_{\text{C-P}}=9.22$ Hz</p> <p>$^4\text{J}_{\text{C-P}}=1.4$ Hz</p> <p>$\text{J}_{\text{C-P}}= 5.87$ Hz</p>

Tabla 13. Señales obtenidas en RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para el compuesto **5a** en disolución THF- d_8 (75 MHz).

- Difracción de Rayos-X

La estructura molecular del compuesto **5a** [*fac*-Mn(CO)₃P(C₆H₅)₃(κ²-*N,S*-C₆H₄NCS₂)] (Fig. 29) fue obtenida por difracción de Rayos-X de monocristal a temperatura ambiente, este cristal se obtuvo mediante una cristalización por difusión (diclorometano-hexano) durante 4 semanas aproximadamente y a una temperatura de -4°C.

En esta estructura cristalina se observa un átomo de manganeso coordinado a cinco ligantes, los cuales están distribuidos a través de una geometría de octaedro distorsionado. Los ángulos de los tres ejes principales de la molécula son: P-Mn-C₃₀ = 173.92°, N₁-Mn-C₂₉ = 172.47° y S₁-Mn-C₂₈ = 164.87°.

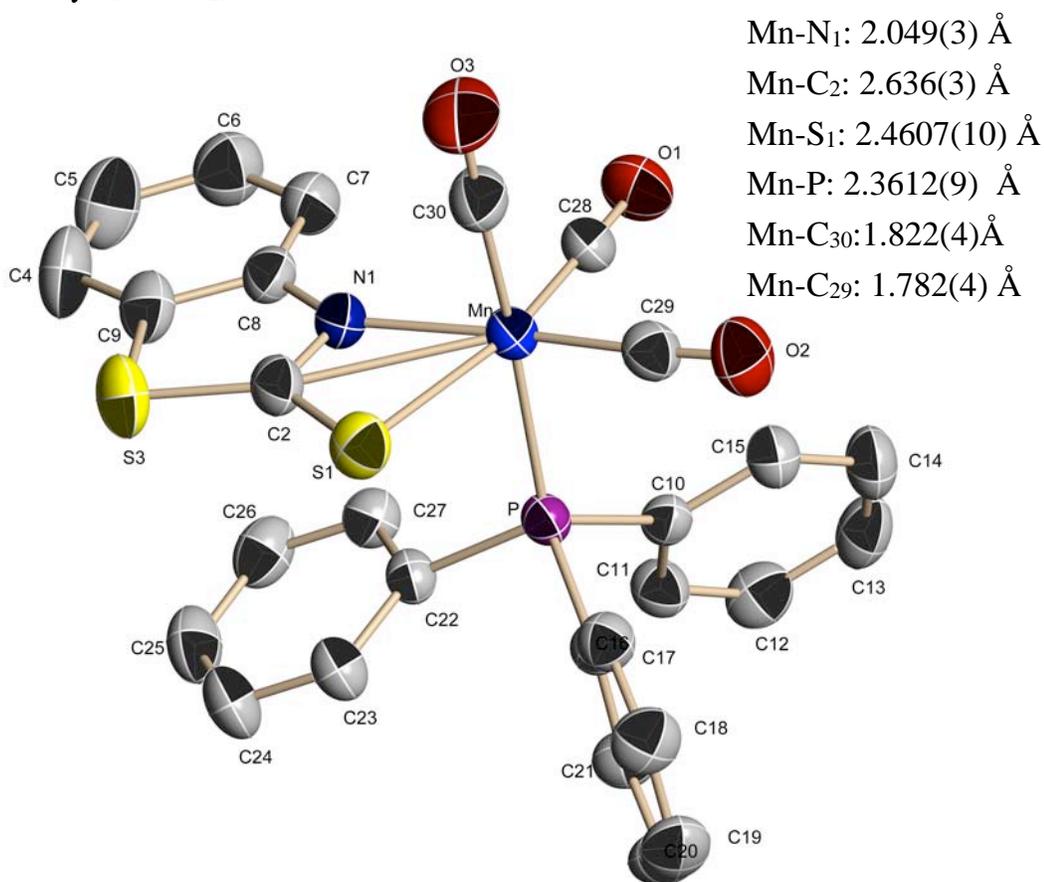


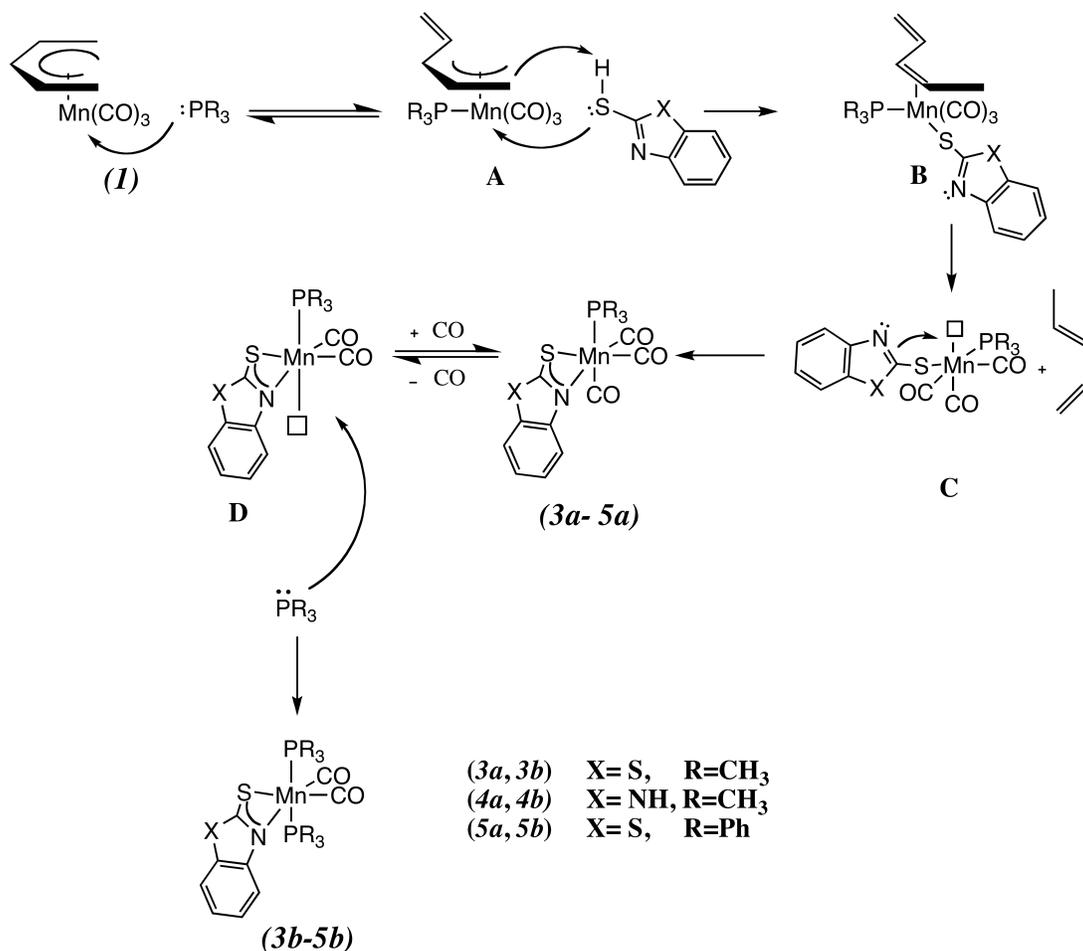
Fig. 29. Estructura molecular y distancias de enlace seleccionadas para el compuesto **5a**.

Los tres carbonilos quedan con una disposición *fac*, mientras que el ligante heterocíclico se coordina a través de un átomo de azufre y otro de nitrógeno. El compuesto **5a** cumple con la regla de los dieciocho electrones.

Con respecto a las distancias de enlace, hay que destacar la distancia Mn-C₂ = 2.620 Å es menor a la suma de los radios de van der Waals del manganeso y carbono; por lo que se propone una coordinación deslocalizada del sistema S₁-C₂-N₁. Un aspecto muy importante a señalar, es que se observa nuevamente una mayor influencia *trans* de la fosfina sobre el carbonilo, semejante a la que se observó en el compuesto análogo **3a**.

4.4 Propuesta de mecanismo de formación para los complejos: 3a, 3b, 4a, 4b, 5a y 5b

Con base tanto en los productos obtenidos en este trabajo como en los estudios ya realizados para la reactividad del η^5 -tricarbonipentadienilmanganeso(I) se propone un mecanismo en el esquema 2 que explica la formación de los compuestos hasta ahora sintetizados.



Esquema 2. Mecanismo de formación de compuestos 3a, 3b, 4a, 4b, 5a y 5b.

Dado que el η^5 -tricarbonipentadienilmanganeso(I) no reacciona en condiciones térmicas (reflujo de ciclohexano durante más de 7 horas) con los benzocompuestos utilizados (2-mercaptobenzimidazol y 2-mercaptobenzotiazol), es de esperarse que sea la fosfina la que esté involucrada en el primer paso de reacción.

A pesar de que el complejo **I** es coordinativamente saturado la fosfina se adiciona al centro metálico: la posibilidad de los cambios de hapticidad en el ligante pentadienilo permite que se lleve a cabo esta adición. Es, entonces, durante este paso que el ligante cambia tanto de hapticidad, de η^5 a η^3 , como de conformación de U a S formándose el intermediario **A**; el cual ha sido aislado y caracterizado para el caso de la trimetilfosfina.²⁵

El intermediario **A** sufre un ataque concertado en el ligante pentadienilo y sobre el centro metálico, el cual involucra la ruptura del enlace S-H del benzocompuesto con la consecuente adición del hidrógeno a la posición terminal del ligante pentadienilo con el tiolato unido al manganeso para generar el intermediario **B**. Esto trae como consecuencia algunos hechos importantes: el ligante pentadienilo queda coordinado como η^2 al centro metálico y en posición *trans* con respecto a uno de los carbonilos. Por lo que ahora el ligante acíclico sale fácilmente de la esfera de coordinación, formándose el intermediario **C** de 16 electrones.

El benzoligante del intermediario **C** presenta la posibilidad de quelatarse a través de un átomo de N o de X = NH, S; el sistema prefiere hacerlo a través del átomo de nitrógeno en todos los casos. Se obtienen así los productos monofosfinados (**3a**, **4a**, **5a**).

Una vez generado el complejo monofosfinado se establece un equilibrio en el que el carbonilo *trans* a la fosfina sale de la esfera de coordinación; es en este momento que se genera un nuevo intermediario **D** de 16 electrones, el cual puede coordinar otra fosfina que proviene del intermediario **A**, obteniéndose de esta forma los productos difosfinados (**3b**, **4b** y **5b**) y η^5 -tricarbonilpentadienilmanganeso(I) que se detectó por IR.

El mecanismo de reacción propuesto es congruente con los resultados obtenidos. Dado que el paso determinante de la reacción es la incorporación de la fosfina al manganeso, la PPh₃, que es menos básica que la P(CH₃)₃, tarda más en reaccionar que la P(CH₃)₃, ya que en un mecanismo asociativo el aumento de la concentración de la fosfina o el aumento de su poder básico incide directamente sobre la velocidad de la reacción.

4.5 Análisis de los compuestos 3a, 4b, 5a

En la tabla 14, se resumen las características las principales distancias de enlace para los tres compuestos principales,

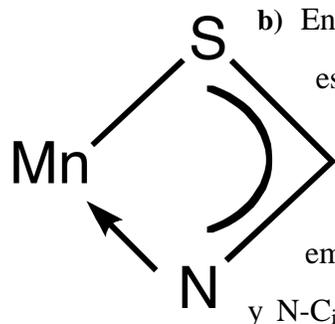
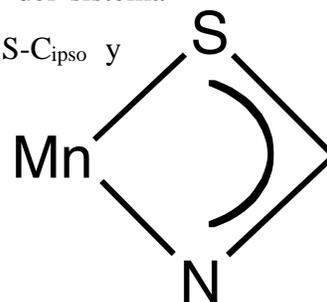
Compuesto	$J_{C_{ipso}-P}$ (Hz)	$d_{C_{ipso}-N}$ (Å)	$d_{C_{ipso}-S}$ (Å)
3a	5.55	1.310(3)	1.708(2)
4b	4.48	1.325(3)	1.710(2)
5a	5.87	1.319(4)	1.737(3)
Compuesto	$d_{Mn-C_{ipso}}$ (Å)	d_{Mn-S} (Å)	d_{Mn-N} (Å)
3a	2.620(2)	2.438(1)	2.057(2)
4b	2.665	2.5284(7)	2.065(2)
5a	2.636(3)	2.461(1)	2.049(3)

Radios covalentes (Å)			
Mn: 1.61	C: 0.68	N:0.68	S:1.02
Distancias de enlace de referencia (Å)			
$C_{sp^2}-N$: 1.38	$C_{sp^2}=N$:1.2	$C_{sp^2}-S$: 1.75	$C_{sp}=S$: 1.67

Tabla 14. Distancias seleccionadas de los compuestos 3a, 4b, 5a y acoplamientos C-P observados. Valores de radios covalentes y distancias de enlace.²⁵

Para *3a*, *4b* y *5a* existen dos posibilidades en los modos de coordinación del benzocompuesto. Ambos modos de coordinación cumplen con la regla de los dieciocho electrones para los productos formados:

- a) Sistema deslocalizado, S-C-N: Las evidencias que sugieren este sistema es el acoplamiento del átomo de fósforo con el carbono ipso del sistema deslocalizado. Además las distancias de enlace entre S-C_{ipso} y N-C_{ipso} se encuentran entre los valores reportados para un enlace doble y un enlace sencillo. Aunque el arreglo espacial del ligante no es semejante al de los sistemas alílicos convencionales C-C-C.



- b) Enlace covalente Mn-S y un enlace de coordinación Mn-N, este modo de coordinación es el que ya se ha reportado para sistemas donde se encuentran el 2-mercaptotiazolillo como ligante en un complejo de manganeso. Sin embargo, esto implicaría que las distancias de enlace S-C_{ipso} y N-C_{ipso} de los compuestos sintetizados fueran más cercanas a

los valores reportados para enlace sencillo y doble respectivamente y por otro lado el ángulo de enlace N-C_{ipso}-S fuera cercano a los 120°, el determinado para las tres estructuras es de 112°-115° aproximadamente.

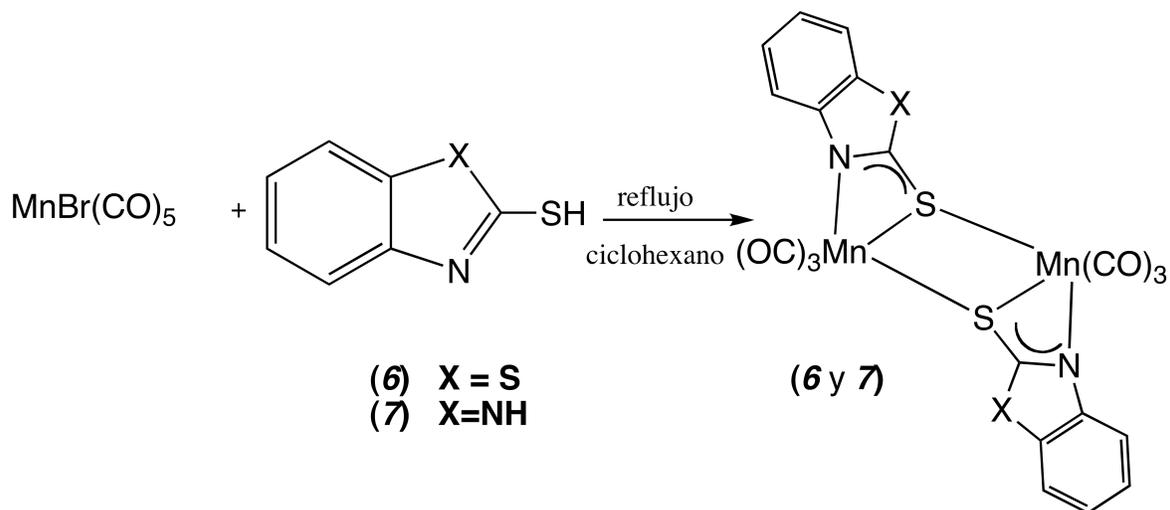
Lo anterior nos permitió proponer que para todos los compuestos formados se favorece el modo de coordinación de tipo quelato deslocalizado, ya que ésta propuesta es la que mejor describe la forma de enlace ligante-metal.

4.6 Síntesis de los compuestos **6** {bis[Mn(CO)₃-bis(μ-C₆H₄NCS₂)]} y **7** {bis[Mn(CO)₃-bis(μ-C₆H₄N₂HCS)]}

Una vez realizada la síntesis de los compuestos **3-5** a partir del compuesto **1**, se procedió a sintetizar estos mismos compuestos a partir del compuesto **2**, [MnBr(CO)₅], con el fin de realizar un estudio comparativo. Para ello se colocaron cantidades equimolares del compuesto **2** así como del mercaptano correspondiente y bajo atmósfera inerte en reflujo de ciclohexano.

Se decidió agregar el carbonilo de bromomanganeso con el mercaptano, ya que si se agrega la fosfina en el primer paso se llevan a cabo polisustituciones de carbonilos en el centro metálico.

El ligante heterocíclico se logró coordinar al fragmento -Mn(CO)₃ que se generó a partir de [MnBr(CO)₅] como se muestra en la siguiente ecuación:



El compuesto **6**, sólido amarillo, se obtiene con un rendimiento de 75 % después de 4 h de reacción, el producto ya se encuentra reportado²⁶. El compuesto es insoluble en hexano pero muy soluble en diclorometano y además reacciona con disolventes oxigenados coordinantes como THF, éter etílico y etanol dando lugar a productos de descarbonilación.

Por otro lado, el compuesto **7**, que no se ha reportado, se obtiene con un rendimiento de 63 % después de 5.5 h de reacción. Y es altamente soluble en compuestos orgánicos polares, como etanol y THF sin que se lleve a cabo descarbonilación del centro metálico.

Nuevamente se observa que el 2-mercaptobenzotiazol reacciona más rápido que el 2-mercaptobencimidazol con los dos precursores carbonilos de manganeso estudiados en este trabajo.

El modo de coordinación de los heterociclos es diferente a los estudiados en la serie de compuestos anteriores: en este caso el ligante favorece la formación de puentes tiolato entre dos fragmentos tricarbonilmanganeso.

4.6.1 Caracterización de (**6**) {bis[Mn(CO)₃]-bis(μ-C₆H₄NCS₂)} y (**7**) {bis[Mn(CO)₃]-bis(μ-C₆H₄N₂HCS)}

En la tabla 15 se resumen los datos obtenidos para los compuestos **6** y **7** de la espectroscopía de IR y de la espectrometría de masas. Ambos compuestos presentan la misma simetría de los grupos carbonilo en infrarrojo y semejantes patrones de fragmentación.

Compuesto	Bandas en IR (νCO)	Espectrometría de masas
6	2029 (mf) y 1942 (mf) cm ⁻¹	610 [M ⁺], 554 [M ⁺ -2CO], 498 [M ⁺ -4CO]
7	2032 (mf) y 1947(mf) cm ⁻¹	576 [M ⁺], 520 [M ⁺ -2CO] 408[M ⁺ -4CO],

Tabla 15. Bandas observadas en el espectro de IR (CH₂Cl₂) y señales en espectrometría de masas (FAB⁺) para los compuestos **6** y **7**.

-Difracción de Rayos-X

Los compuestos **6** y **7**, se colocaron en sistemas de cristalización por difusión. Para el caso del compuesto **6** se lograron obtener cristales adecuados para la difracción, pero no sucedió de la misma forma para el compuesto **7**. Sin embargo, la estructura del compuesto **6** ya fue reportada, como ya se mencionó. En la estructura (Fig. 30) se observan dos centros metálicos de manganeso, unidos a través de dos puentes tiolato. Ambos fragmentos presentan el mismo tipo de enlace con el heterocíclico.

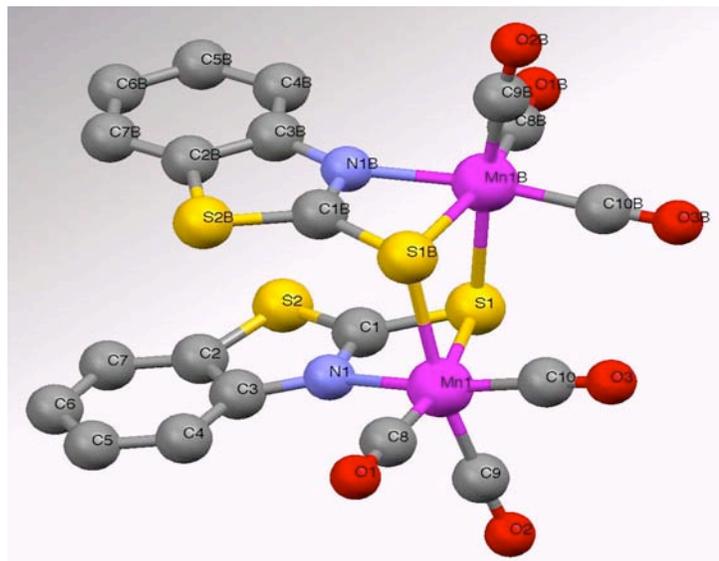
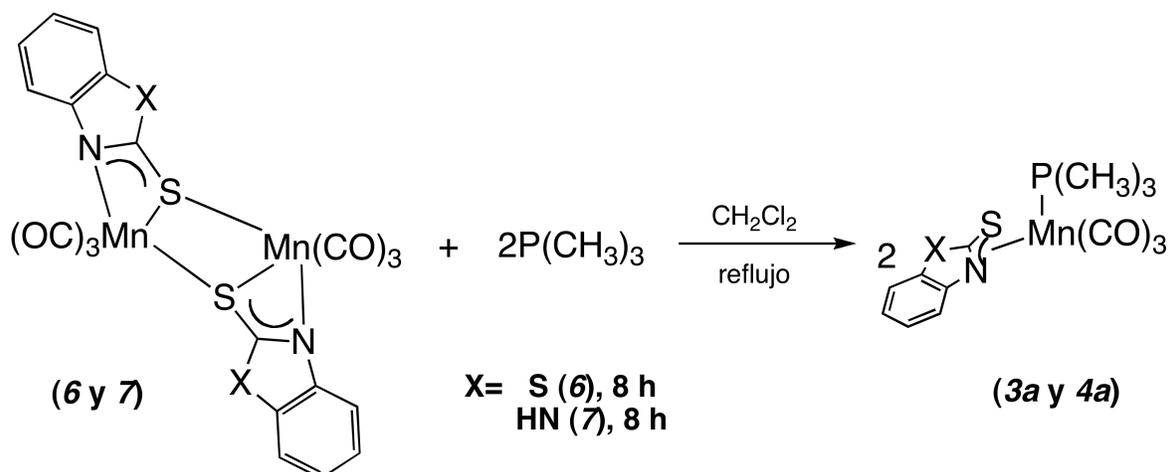


Fig. 30. Estructura molecular para el compuesto **6**.

Dado que el modo de enlace del benzocompuesto con el manganeso en los compuestos dinucleares **6** y **7**, involucra puentes tiolato se procedió a romper estos puentes mediante la adición de la trimetilfosfina, como se muestra en la siguiente ecuación:



Para esta reacción se cambió el disolvente, a diclorometano, debido a la poca solubilidad de los compuestos dinucleares en ciclohexano. Se adicionaron el doble de equivalentes de trimetilfosfina respecto a los compuestos de dimanganeso de partida debido a su composición estequiométrica.

Por medio de esta ruta de síntesis se lograron obtener como productos principales los compuestos ya discutidos: el **3a** *fac*-[Mn(CO)₃P(CH₃)₃(κ²-*N,S*-C₆H₄NCS₂)] y el **4a** [*fac*-Mn(CO)₃P(CH₃)₃(κ²-*N,S*-C₆H₄N₂HCS)]. Sin embargo la presencia de los productos difosfinados **3b** y **4b** no se pudo evitar y, además, aumentó la proporción de los mismos como se observó en los análisis espectroscópicos.

Para comprobar la formación de los productos **3a** y **4a**, se obtuvieron los espectros de RMN-³¹P y de IR para cada uno de los compuestos obtenidos en esta segunda ruta sintética, los datos se presentan en tabla 16.

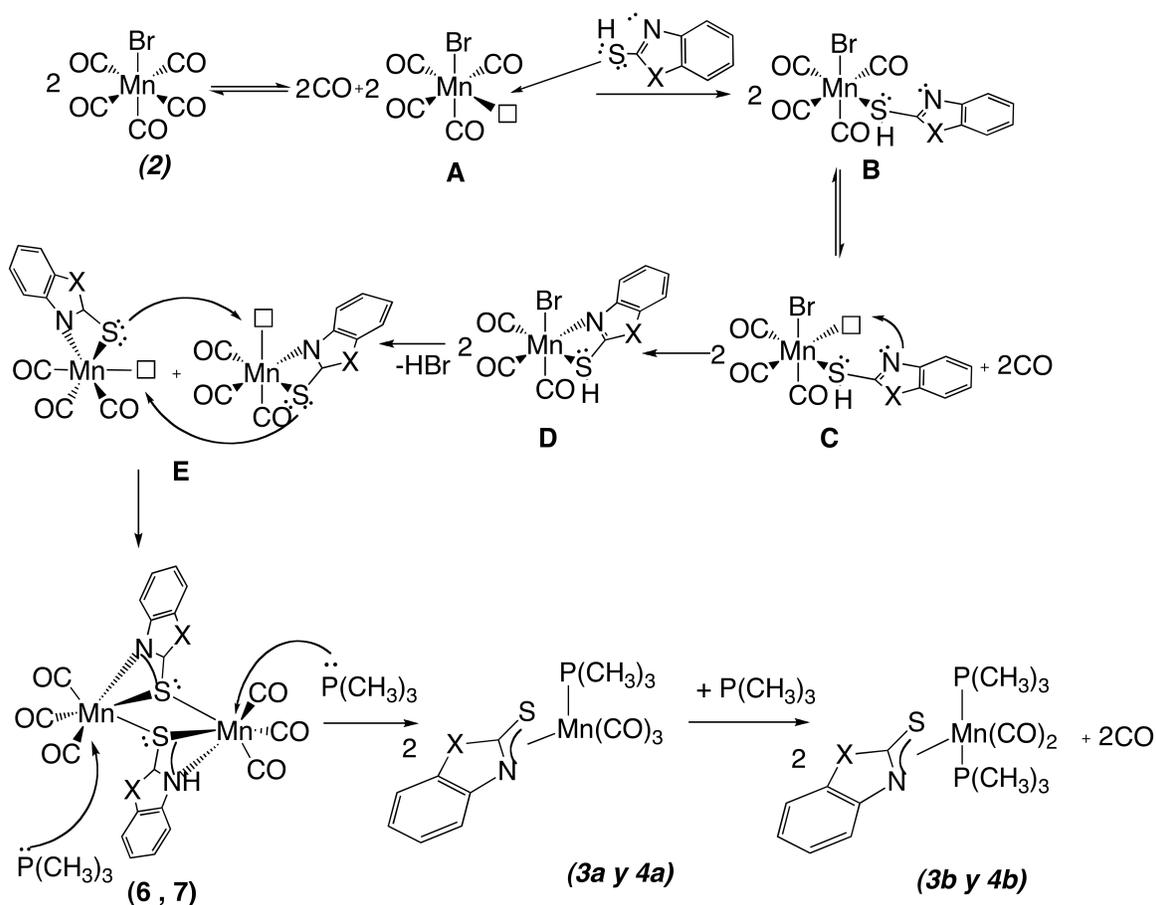
Compuesto	IR (νCO) (cm ⁻¹)	RMN- ³¹ P (ppm)	Rendimiento total
3a	2027 (mf), 1944 (mf), 1911 (mf)	15.8	67.5%
4a	2022 (mf), 1944 (mf), 1906 (mf)	15.4	52%

Tabla 16. Bandas observadas en el espectro de IR (CH₂Cl₂), señales en RMN-³¹P en CD₃Cl (121 MHz) y rendimiento para los compuestos **3a** y **4a** obtenidos a partir de MnBr(CO)₅.

De esta forma se comprobó que a través de dos rutas sintéticas se pueden formar los mismos compuestos, cambiando el precursor carbonílico de manganeso. Las ventajas y desventajas serán discutidas en una sección posterior.

4.7 Propuesta de mecanismo de formación de 6 y 7

Desde la década de los 80 se han estudiado los mecanismos de sustitución en diversos carbonilos metálicos del grupo 7. ^{27,28} Se ha propuesto que los procesos de sustitución de carbonilos se llevan a cabo por mecanismos disociativos. En el Esquema 3 se muestra una propuesta de mecanismo para la generación de 6 y 7. El carbonilo que sale de la esfera de coordinación es uno de los dos carbonilos localizados en la posición *cis* respecto al bromo (efecto *cis*).



Esquema 3. Propuesta de mecanismo para formación de 3a y 4a a partir de MnBr(CO)_5 .

El intermediario propuesto **A**, de dieciséis electrones, permite la incorporación del benzocompuesto para generar el intermediario **B**. Una segunda disociación de carbonilo en posición *cis* al bromo genera un nuevo sitio vacante de coordinación, intermediario **C**, el

cual es ocupado por el nitrógeno del heterociclo. La fuerza motriz para la formación de **D** es la formación del anillo quelato.

El siguiente paso involucra una eliminación de HBr del sistema para generar un nuevo sitio vacante de coordinación; además, el sistema N-C-S del intermediario **D** cambia su modo de coordinación: ahora está deslocalizado. De esta manera se propone la formación de **E**, nuevamente de dieciséis electrones, susceptible de interactuar con otra especie semejante.

Una de las principales propiedades de los tiolatos es su alta capacidad para formar puentes entre diversos centros metálicos, principalmente cuando estos se encuentran coordinados a ligantes carbonilo. En este caso interactúan dos fragmentos metálicos **E** que conducirán a la formación de la especie dinuclear obtenida (**6** y **7**).

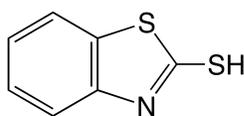
Posteriormente la trimetilfosfina se coordina al manganeso por ruptura de los puentes tiolato en los complejos **6** y **7**, lo que lleva a la formación de los complejos monofosfinados **3a** y **4a**. Debido a que existe fosfina libre en el medio, ésta se puede incorporar a los compuestos monofosfinados para generar los productos difosfinados **3b** y **4b**.

4.8 Comparación entre las dos rutas de síntesis

Las pruebas realizadas con los precursores organometálicos permitieron establecer que ambos compuestos pueden generar el fragmento tricarbonilmanganeso presente en los compuestos 3-5. Sin embargo cada una de las reacciones estudiadas posee características particulares que pueden ser aprovechadas para la obtención de un determinado producto; por lo que resulta necesario establecer una comparación entre las dos rutas de reacción posibles.

Para llevar a cabo el análisis comparativo se tomaron en cuenta los tiempos de reacción, rendimientos y purificación de los productos.

Con el compuesto *1*, $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$, la reacción se lleva a cabo en un paso con tiempos entre 3 y 5 horas; mientras que con el compuesto *2*, $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$, el proceso se completa en dos pasos con un total de 12-18 horas de reacción dependiendo del tipo de heterociclo utilizado: el 2-mercaptobencimidazol reacciona más lentamente que el 2-mercaptobenzotiazol. Lo anterior se puede atribuir a la mayor disponibilidad de los pares electrónicos del átomo de azufre del derivado tiazólico respecto al imidazólico, lo que se deriva de la mayor facilidad de formación del tautómero tiol para el derivado tiazólico como se indica a continuación:



En el caso del derivado imidazólico, el tautómero tiona podría estar más favorecido por formación de puentes de hidrógeno intermoleculares $\text{N-H}\cdots\text{N}$ quedando los pares electrónicos del azufre menos disponibles para coordinarse al centro metálico.

Es importante mencionar que las dos reacciones en comparación presentan características particulares en lo que respecta a los pasos de reacción: la reacción con el precursor carbonílico hidrocarbonado se lleva a cabo en un solo paso (*one-pot synthesis*); mientras que con el bromopentacarbonilmanganeso la incorporación de la fosfina se

realiza en un segundo paso, cuando el complejo dimérico ya se ha formado. Lo anterior resulta en que el proceso en un solo paso presenta mayor rendimiento. La segunda ruta de síntesis presenta el inconveniente de que, al formar el dímero, se genera $Mn_2(CO)_{10}$; lo que incide en la disminución del rendimiento de reacción. En el segundo paso de esta reacción se presenta el problema de la formación del producto difosfinado, la cual es difícil de controlar; en el caso de la reacción con $[Mn(\eta^5-C_5H_7)(CO)_3]$ el producto monofosfinado o difosfinado quedará regulado por el benzocompuesto utilizado.

Una de las ventajas principales al usar el compuesto **I** es la purificación. Este complejo es muy soluble en hexano, lo que permite remover fácilmente las trazas que no hayan reaccionado sin que se disuelva significativamente alguno de los productos; en cambio, cuando se utilizaron los compuestos dinucleares de manganeso, la purificación por solubilidad no es posible ya que, tanto reactivos como productos, tienen solubilidades semejantes.

Conclusiones

5. Conclusiones

- ▶Las dos rutas de síntesis estudiadas permiten la formación de los mismos productos de reacción. En ambas rutas se observa una competencia entre productos monofosfinados y difosfinados.
- ▶Los benzocompuestos estudiados, 2-mercaptobenzotiazol y 2-mercaptobencimidazol cuando se coordinan al manganeso(I) forman un sistema deslocalizado N-C-S en todos los casos.
- ▶La presencia de puentes tiolato, que conduce a la formación de compuestos dinucleares, puede evitarse con la presencia de una fosfina en la esfera de coordinación del metal.
- ▶Los ligantes 2-mercaptobencimidazoílo o el 2-mercaptobenzotiazoílo modulan el ambiente electrónico en el metal, favoreciendo la formación de producto monofosfinado o difosfinado cuando se trabaja con η^5 -tricarbonilpentadienilmanganeso(I).
- ▶Tanto la trimetilfosfina como la trifenilfosfina ejercen mayor influencia y efecto *trans*, sobre el carbonilo cuando se encuentran coordinadas a un átomo de manganeso(I) en geometría octaédrica.
- ▶En resumen, se establece que las reacciones estudiadas en este trabajo resultaron más eficientes con $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ respecto a $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ como precursor organometálico.

***D*atos cristalográficos**

Tabla 17. Datos cristalográficos para el compuesto **3a**

Código de identificación	277ZVN10	
Fórmula empírica	C ₁₃ H ₁₃ MnNO ₃ P S ₂	
Masa atómica	381.27 uma	
Temperatura	298(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 2 ₁ /n	
Dimensiones de la celda unitaria	a = 14.844(2) Å	α = 90°
	b = 11.661(1) Å	β = 92.028(2)°
	c = 19.076(2) Å	γ = 90°
Volumen	3299.9(6) Å ³	
Z	8	
Densidad	1.535 g/mL	
Coefficiente de absorción	1.156 mm ⁻¹	
F(000)	1552	
Tamaño de cristal / color / forma	0.278 x 0.246 x 0.192 mm / amarillo / bloque	
Intervalo de θ para colección de datos	1.77 a 25.36°	
Intervalo de los índices	-17 h 17, -14 k 14, -22 l 22	
Reflexiones colectadas	44502	
Reflexiones independientes	6034 [R(int) = 0.0535]	
Total a θ = 25.36°	99.9 %	
Dispositivo de medición	Difractómetro Bruker Smart Apex CCD	
Corrección por absorción	Semiempírica de equivalentes	
Transmisión máx. y min.	0.7452 y 0.6506	
Método de refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F ²	
Datos/ restricciones / parámetros	6034 / 48 / 416	
Bondad en el ajuste en F ²	1.098	
Índices finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0383, wR2 = 0.0897	
Índices de R (todos los datos)	R1 = 0.0450, wR2 = 0.0936	
Diferencia mayor entre pico máx. y min.	0.472 y -0.207 e.Å ⁻³	
Observaciones	Desorden principal del residuo 7%	

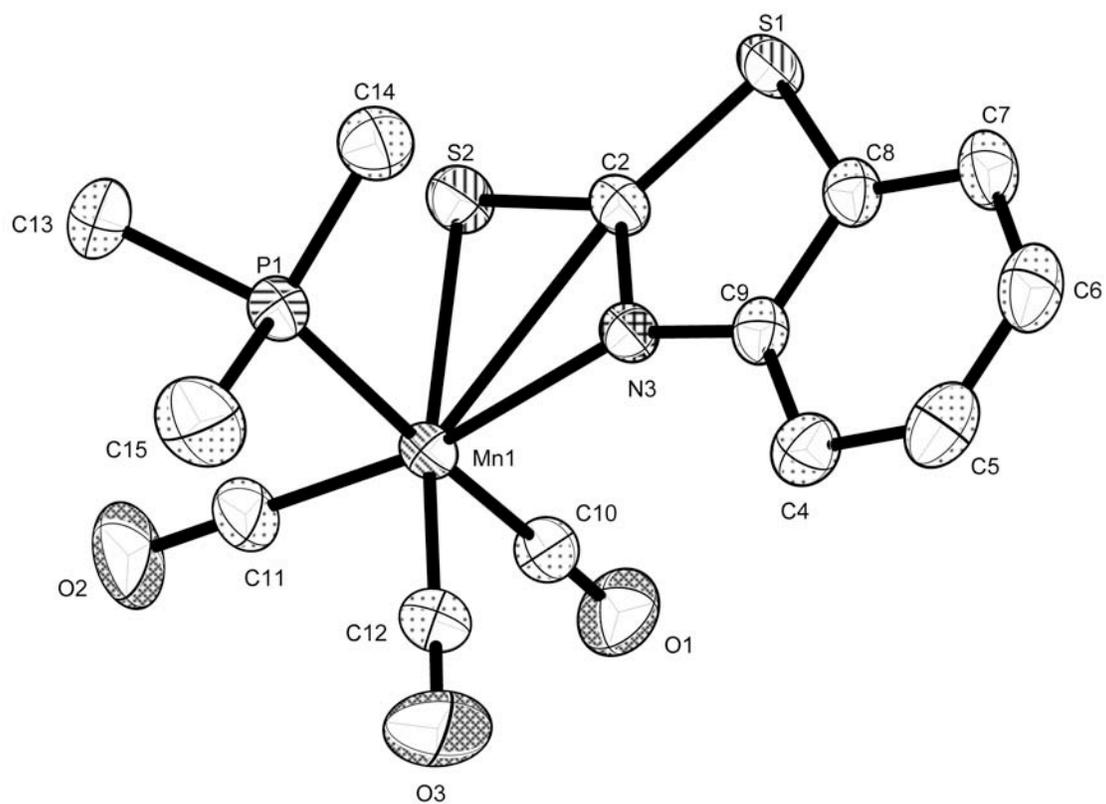


Fig. 31. Diagrama ORTEP del compuesto 3a.

Tabla 18. Datos cristalográficos del complejo **4b**

Código de identificación	032ZVN11	
Fórmula empírica	C ₃₄ H ₅₇ Cl ₂ Mn ₂ N ₄ O ₅ P ₅ S ₂	
Masa atómica	1001.59	
Temperatura	298(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 2 ₁ /n	
Dimensiones de la celda unitaria	a = 8.6710(8) Å	α = 90°
	b = 33.491(3) Å	β = 109.8560(10)°
	c = 9.0089(9) Å	γ = 90°
Volumen	2460.6(4) Å ³	
Z	2	
Densidad	1.352 g/mL	
Coefficiente de absorción	0.909 mm ⁻¹	
F(000)	1040	
Tamaño de cristal / color / forma	0.32 x 0.24 x 0.15 mm / amarillo / prisma	
Intervalo de θ para colección de datos	2.40 a 25.37°	
Intervalo de los índices	-10 ≤ h ≤ 10, -40 ≤ k ≤ 40, -10 ≤ l ≤ 10	
Reflexiones colectadas	20464	
Reflexiones independientes	4606 [R(int) = 0.0425]	
Total a θ = 25.36°	99.9 %	
Dispositivo de medición	Difractómetro Bruker Smart Apex CCD	
Corrección por absorción	Analítica	
Transmisión máx. y min.	0.8274 and 0.6706	
Método de refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F ²	
Datos/ restricciones / parámetros	4606 / 93 / 298	
Bondad en el ajuste en F ²	1.004	
Índices finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0393, wR2 = 0.0982	
Índices de R (todos los datos)	R1 = 0.0491, wR2 = 0.1026	
Diferencia mayor entre pico máx. y min.	0.786 y -0.301 e.Å ⁻³	

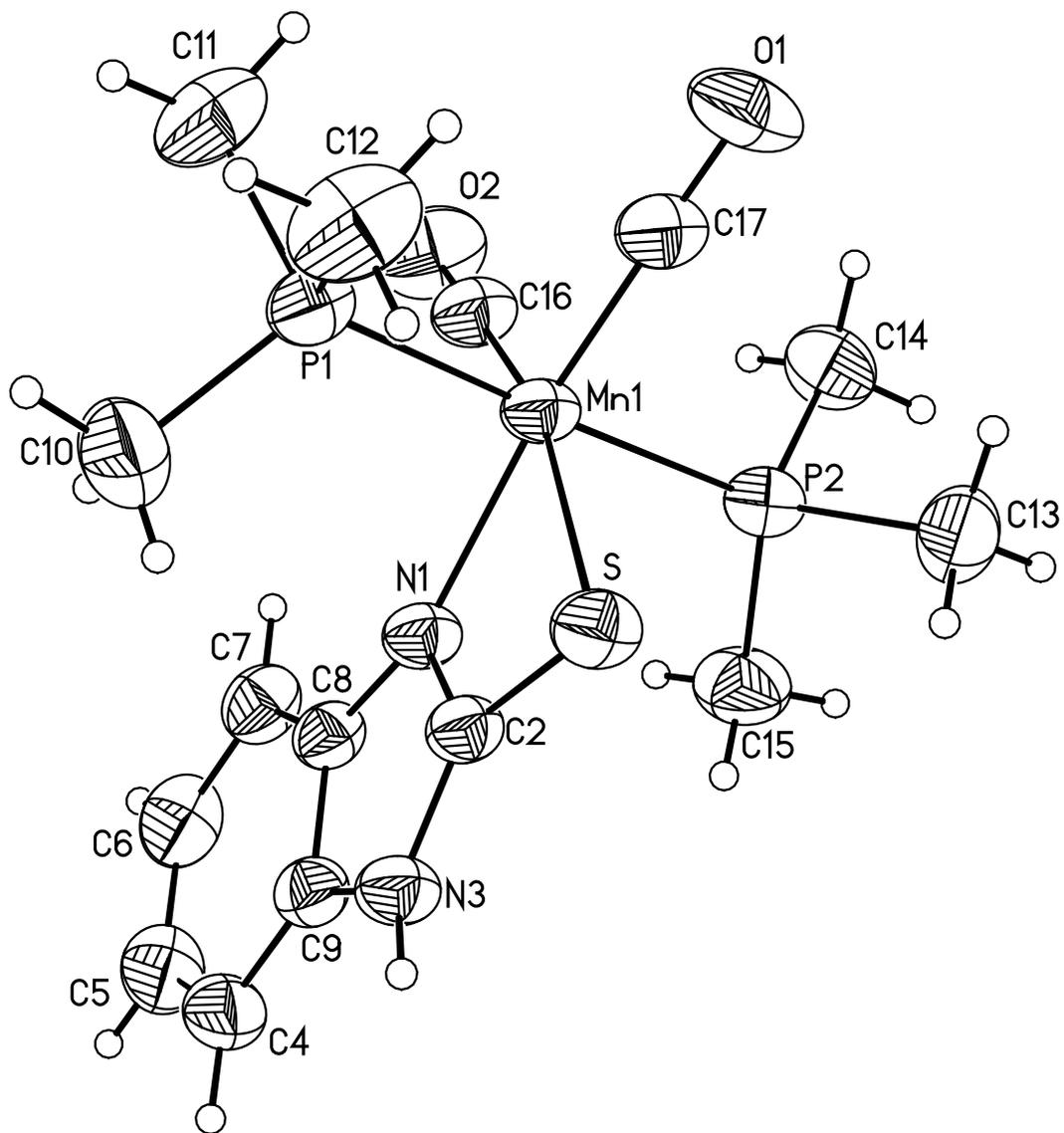


Fig. 32. Diagrama ORTEP del compuesto *4b*.

Tabla 19. Datos cristalográficos y de para el complejo **5a**

Código de identificación	055ZVN11	
Fórmula empírica	C ₂₈ H ₁₉ Mn N O ₃ P S ₂ 0.25 (C ₆ H ₁₄)	
Masa atómica	589.02	
Temperatura	298(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	C 2/c	
Dimensiones de la celda unitaria	a = 26.547(2) Å	α = 90°
	b = 15.3573(13) Å	β = 98.2080(10)°
	c = 14.7407(12) Å	γ = 90°
Volumen	5948.0(9) Å ³	
Z	8	
Densidad	1.316 g/mL	
Coefficiente de absorción	0.668 mm ⁻¹	
F(000)	2420	
Tamaño de cristal / color / forma	0.36 x 0.14 x 0.10 mm / amarillo / prisma	
Intervalo de θ para colección de datos	2.00 to 25.35°	
Intervalo de los índices	-31 ≤ h ≤ 31, -18 ≤ k ≤ 18, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflexiones colectadas	24104	
Reflexiones independientes	5403 [R(int) = 0.0441]	
Total a θ = 25.36°	99.3 %	
Dispositivo de medición	Difractómetro Bruker Smart Apex CCD	
Corrección por absorción	Ninguna	
Método de refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F ²	
Datos/ restricciones / parámetros	5403 / 82 / 380	
Bondad en el ajuste en F ²	0.926	
Índices finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0462, wR2 = 0.1121	
Índices de R (todos los datos)	R1 = 0.0682, wR2 = 0.1204	
Diferencia mayor entre pico máx. y min.	0.483 y -0.235 e.Å ⁻³	

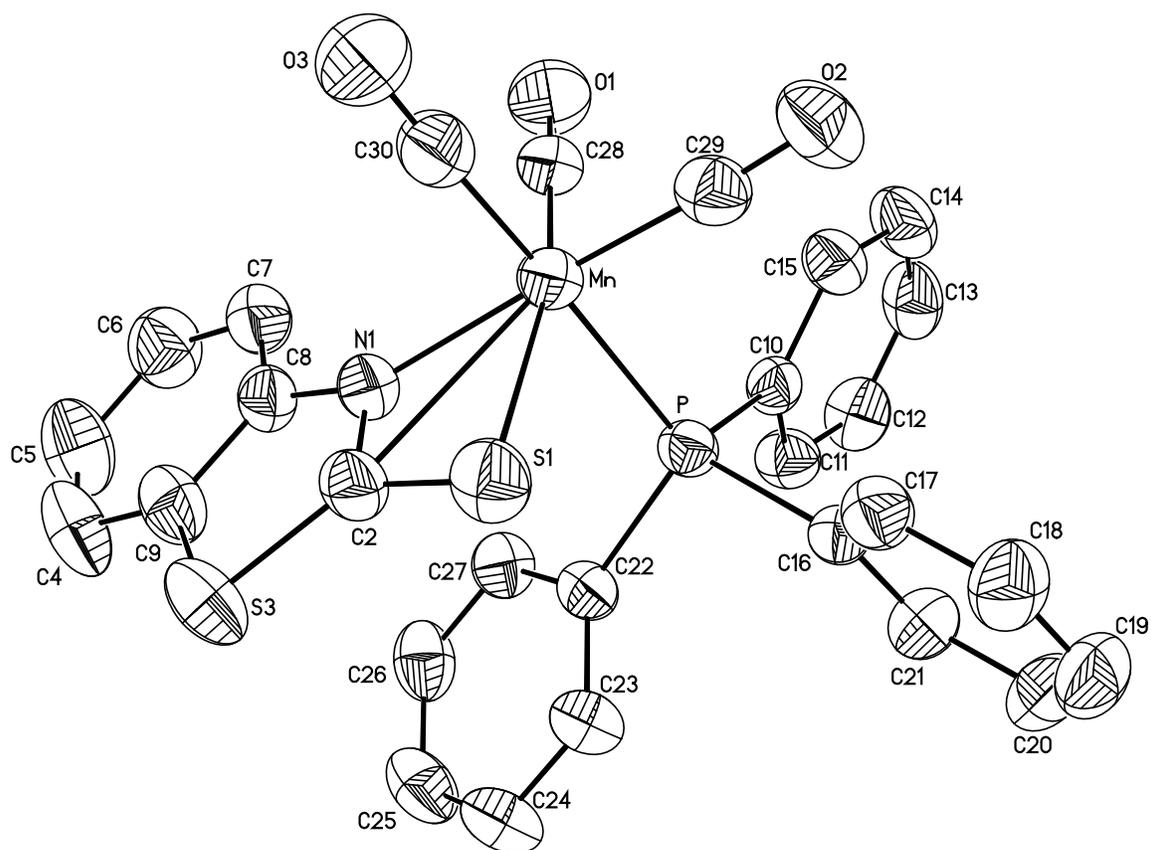


Fig. 33. Diagrama ORTEP del compuesto 5a.

Sección Experimental

4. Sección experimental

Las reacciones y manipulaciones se hicieron en atmósfera de inerte de argón, utilizando las técnicas Schlenk convencionales y línea de vacío. Los disolventes que se emplearon fueron secados siguiendo los procedimientos descritos en los manuales, desoxigenándolos con ciclos de vacío- argón.²⁹

Los reactivos utilizados fueron bromopentacarbonilmanganeso de Strem Chemicals, mientras que los benzocompuestos y las fosfinas fueron de Aldrich Company, Inc.; se trabajó con ellos sin mayor purificación previa. El η^5 -tricarbonilpentadienilmanganeso se sintetizó de acuerdo a los procesos ya descritos.

4.1 Instrumentación

- Espectroscopía de Infrarrojo

La espectroscopía de Infrarrojo se realizó en modalidad de disolución, el equipo utilizado fue un espectrofotómetro Bruker Tensor-27 FT-IR. Las frecuencias de las bandas se presentan en números de onda (cm^{-1}). El medio usado para la determinación de los espectros en disolución está indicado en los espectros.

Esta técnica espectroscópica es particularmente útil para determinar los tiempos de reacción, al monitorear el cambio en las señales de los grupos carbonilos de los complejos de manganeso.

Las abreviaturas utilizadas para las intensidades relativas de las bandas se detallan a continuación: (mf) = muy fuerte (f) = fuerte, (m) = mediana, (d) = débil, (md) = muy débil.

- Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de resonancia magnética nuclear se obtuvieron en un equipo Jeol Eclipse 300 MHz y en un equipo Varian Unity 300 MHz. Los disolventes usados fueron, CD_2Cl_2 , CD_3Cl y THF- d_8 . Los desplazamientos químicos para el ^1H y ^{13}C están referidos al

tetrametilsilano [Si(CH₃)₄] como referencia interna ($\delta = 0$ ppm). Para el núcleo de ¹³C se empleó una frecuencia de 75 MHz, para ¹H de 300 MHz. En el caso de la RMN-³¹P se usó como referencia externa H₃PO₄ al 85% y se utilizó una frecuencia de 121 MHz. Las mediciones se obtuvieron a temperatura ambiente en todos los casos.

Las abreviaturas utilizadas para describir las señales son: (d) = doblete, (s) = singulete, s(a) = singulete ancho, t = triplete, (m) = multiplete. Los desplazamientos (δ) se reportan en partes por millón (ppm).

- Espectrometría de Masas

La espectrometría de Masas se realizó por la técnica de bombardeo de átomos rápido (Xenón a 3 keV) (FAB+); empleando un espectrómetro Jeol JMS-SX102A con voltaje de 10 kV, y se usó como matriz alcohol *m*-nitrobencílico.

- Difracción de rayos X

Los análisis por difracción de rayos X de monocristal se midieron a temperatura ambiente en un difractómetro de rayos X Bruker SMART APEX CCD. La fuente de radiación es Mo- K α ($\lambda = 0.7103 \text{ \AA}$). El detector se colocó a 4.837 cm del cristal. Las estructuras fueron resueltas por el método de Patterson empleando el programa SHELXS- 97.

- Puntos de Fusión

Los puntos de fusión se reportan sin corrección y se determinaron en un fusiómetro Fisher-Johns (para 115 V 50/60 Hz, N° de Cat. 12-144) de la marca Fisher Scientific.

- Análisis Elemental

Los análisis elementales se realizaron en un aparato Exeter Analytical, modelo CE- 440 con una temperatura de combustión de 900° C y una temperatura de reducción de 700° C.

4.2 Método de síntesis de complejos: 3a, 3b, 4a, 4b, 5a y 5b

En un matraz de bola, seco, de 250 mL con salida lateral y con barra de agitación magnética se adicionaron 1.2 mmol del complejo **I** ($[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$). En contra flujo de argón se adicionaron 1.2 mmol del mercaptano correspondiente y 1.2 mmol de la fosfina utilizada. Se agregaron 150 mL de ciclohexano y se inició el calentamiento a reflujo bajo atmósfera inerte de argón. Se observa la disolución completa de los reactivos al iniciar el reflujo y una posterior precipitación de productos después de 2 horas aproximadamente de calentamiento.

Se tomaron muestras cada 30 minutos con el fin de monitorear la reacción, siguiendo el cambio de las bandas en la zona de carbonilos ($1600\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$). El calentamiento fue detenido cuando no se observaron cambios en el patrón de las bandas de los carbonilos. Se retiró el disolvente, evaporándolo a presión reducida. El sólido, amarillo en todos los casos, se sometió al proceso de purificación.

Compuesto 3a [*fac*- $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{P}(\text{CH}_3)_3(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)$]

Sólido color amarillo insoluble en disolventes poco polares, soluble en disolventes orgánicos polares, **P.F.** 134-136° C. **IR**(CH_2Cl_2) $\nu_{(\text{CO})}$ 2025 (mf) 1940 (mf) 1906 cm^{-1} (mf). **RMN- ^{31}P** (CD_2Cl_2 , 121 MHz) $\delta/(\text{ppm})$: 15.74. **RMN- ^1H** (CD_2Cl_2 , 300MHz): $\delta/(\text{ppm})$ 1.22 (d, $J_{\text{H-P}} = 8.72$ Hz), 7.17(t, $J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz), 7.32(t, $J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz), 7.39(d, $J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz), 7.58(d, $J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz). **RMN- ^{13}C** (CD_2Cl_2 , 75 MHz) $\delta/(\text{ppm})$: 15.53(d, $J_{\text{P-C}} = 25.35$ Hz), 179.13(d, $J_{\text{C-P}} = 5.55$ Hz), 151.16(s) 132.87 (s), 126.78 (s), 123.57(s), 122.00(s), 115.15(s). **MS(FAB $^+$)** m/z: 381[M^+], 297[$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 221 [$\text{M}^+ - 3\text{CO} - \text{P}(\text{CH}_3)_3$] **Análisis elemental** teórico (C:40.94% H:3.41 % N:3.62% experimental (C:41.75 % H:3.86 % N:3.62%)

Compuesto 4b {*cis*-Mn(CO)₂[P(CH₃)₃]₂(η³-C₆H₄N₂HCS)}

Sólido color amarillo claro insoluble en disolventes poco polares, soluble en disolventes orgánicos polares, **P.F.** 126-127° C. **IR(CH₂Cl₂)** ν(CO) 1816 (mf) 1935 (mf). **RMN-³¹P** (CD₂Cl₂, 121 MHz) δ/(ppm): 24.82 (s). **RMN-¹H** (CD₂Cl₂, 300MHz) δ/(ppm): 8.84 (s), 1.15 (s), 7.19 (t, *J*_{H-H} = 6.9 Hz), 7.14 (t, *J*_{H-H} = 6.9 Hz), 7.05 (d, *J*_{H-H} = 6.9 Hz), 7.00 (d, *J*_{H-H} = 6.9 Hz). **RMN-¹³C** (CD₂Cl₂, 75 MHz) δ/(ppm): 16.95(t, *J*_{P-C} = 11.18 Hz), 162.46 (t, ²*J*_{C-P} = 4.48 Hz), 143.95 (s), 133.47 (s), 122.06(s), 120.91(s), 112.62(s), 109.83(s). **MS (FAB⁺)** m/z: 412[M⁺], 356[M⁺-2CO], 280[M⁺-2CO-P(CH₃)₃], 204[M⁺-2CO-2P(CH₃)₃], 172 [M⁺-2CO-2P(CH₃)₃-S] **Análisis elemental:** teórico (C:43.69%, H:5.58%, N:6.79%) experimental (C:42.50 % H:5.32 % N:6.13%)

Compuesto 5a [*fac*-Mn(CO)₃P(C₆H₅)₃(C₆H₄CNS₂)]

Sólido color amarillo claro insoluble en disolventes poco polares, soluble en disolventes orgánicos polares, **P.F.** 135° C (desc) **IR(CH₂Cl₂)** ν(CO) 2025 (mf) 1945 (mf). **RMN-³¹P** (THF-d₈, 121 MHz) δ/(ppm): 56.01 **RMN-¹³C** (THF-d₈, 75 MHz) δ/(ppm): 178.05(d, *J*_{P-C} = 5.87 Hz), 150.52(s), 132.085(s), 125.88(s), 122.74(s), 121.41(s), 114.62(s), 128.31(¹*J*_{C-P} = 7.02 Hz), 133.72(²*J*_{C-P} = 9.97 Hz), 127.9 (³*J*_{C-P} = 9.22 Hz), 129.85(³*J*_{C-P} = 1.4 Hz). **MS(FAB⁺)** m/z: 567[M⁺], 539[M⁺-CO], 511[M⁺-2CO], 483[M⁺-3CO], 221[M⁺-3CO-P(C₆H₅)₃] **Análisis elemental:** teórico(C:59.26%, H:3.35%, N:2.46%) experimental (C:59.52%, H: 4.06%, N:2.42%)

Se midieron para ambos casos 1.27 mmol del complejo **2**, MnBr(CO)₅, junto con 1.27 mmol del benzocompuesto. Ambos se adicionaron con ayuda de un embudo para sólidos a un matraz de bola con salida lateral, previamente llenado con argón. Posteriormente se adicionaron 150 mL de ciclohexano seco, al término de la cual se inició el calentamiento a temperatura de reflujo y agitación constante. Esta reacción se puede monitorear a través de cromatografía en capa fina (fase estacionaria: sílica gel y fase móvil: hexano-acetato de etilo 9:1) o por medio de espectroscopía IR en la región de carbonilos.

Después de la purificación de **6** y **7** se tomaron aproximadamente 150 mg de cada uno de estos compuestos, se adicionaron 100 mL de diclorometano seco y 2 equivalentes de trimetilfosfina en disolución. Al término de la reacción el disolvente se evaporó a presión reducida casi a sequedad, posteriormente se filtró esta disolución vía cánula y se terminó de evaporar el disolvente.

4.4 Método general de purificación

El primer lavado con hexano permite retirar el compuesto **1** $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ o el compuesto **2** $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ que no reaccionó durante la reacción, del sólido restante se puede extraer los productos al realizar un lavado con pequeñas cantidades de diclorometano y posteriormente filtrarlo.

Al retirar el disolvente, por evaporación a presión reducida, del producto se puede obtener casi totalmente puro (Fig. 34).

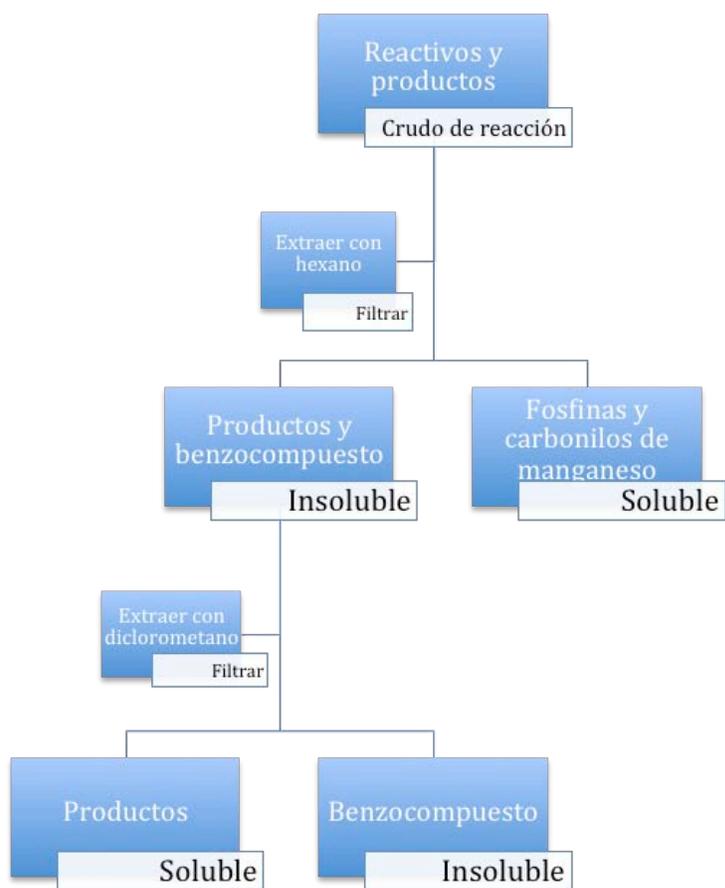


Fig. 34. Diagrama general de purificación

Referencias

- 1) Wilkinson, G. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *100*, 273.
- 2) Mahler, J. E.; Pettit, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1511.
- 3) Seyferth, D.; Goldman E. W.; Pomet, J. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *208*, 189.
- 4) Paz-Sandoval, M. A.; Powell, P. *Organometallics*. **1983**, *3*, 1026.
- 5) Eicher, T. *The Chemistry of Heterocycles*. Segunda edición Wiley-Vch. pp 133-177.
- 6) Powell, P. *Adv. Organomet. Chem.*, **1986**, *26*, 125.
- 7) Hoffman, R.; Olofson, R. A. *J. Am. Chem Soc.* **1966**, *88*, 943
- 8) Ernst, R. D. *Comm. Inorg. Chem.* **1999**, *21*, 285.
- 9) Stone, F.G.A.; West, R. *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *26*,126.
- 10) Ernst, R. D. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 56.
- 11) Huheey, J.; Keiter, E.; Keiter, R. *Inorganic Chemistry* Cuarta edición. Harper Collins. pp 630.
- 12) Powell, P. *Principles of Organometallic Chemistry*. Segunda edición. Kluwer. pp 152-157.
- 13) Pruchnik, F. P. *Organometallic Chemistry of the Transition Elements*. Plenum pp 24-25
- 14) Elschembroich, C. *Organometallics*; Wiley-VCH:Weinheim, Alemania, 2006; cap 14, p 368.
- 15) Akrivos, P.D. *Coordination Chemistry Reviews*, **2001**, *213*, 181.
- 16) Davidse, L.C. *Ann. Rev. Phytopathol.* **1986**, *24*, 43.
- 17) Vicini, A.; Geronikaki; La Colla, P. *Bioorg. and Med. Chem.* **2003**,*11*, 4785.
- 18)Paramashivappa, R.; Phani Kumar, P.; Subba Rao, P. V. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, *13*, 657.

- 19) Paz-Sandoval, M. A.; Powell, P.; Drew, M. G. B. y Perutz, R. N. *Organometallics*. **1984**, *3*, 1026.
- 20) Paz-Sandoval, M. A.; Saavedra, P. J.; Zúñiga-Villarreal, N.; Rosales, M. J. *Organometallics*. **1992**, *11*, 2467
- 21) Zúñiga-Villarreal, N.; Paz-Sandoval, M. A.; Joseph-Nathan, P y Esquivel, R. O. *Organometallics* **1991**, *10*, 2616.
- 22) Paz-Sandoval, M. A.; Sánchez Coyotzi, R.; Zúñiga-Villarreal, N.; Ernst, R. D. y Arif, A. M. *Organometallics* **1995**, *14*, 1044.
- 23) Reyes-Lezama, M.; Toscano, R. A.; Zúñiga-Villarreal, N. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *517*, 19.
- 24) Reyes-Lezama, M.; Höpfl, Herbert; Zúñiga-Villarreal, N. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 987.
- 25) Bondi A. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- 26) Jeannin, S.; Jeannin, Y.; Lavigne, G. *J. Chem, Cryst.* **1977**, *7*, 241.
- 27) Atwood, J.D.; Brown, T.L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 3160.
- 28) Davy, R.D.; Hall, M.B. *Inorg. Chem.* 1989, *28*, 3524.
- 29) Perrin, D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*. Tercera edición. Pergamon Press; Oxford Inglaterra. **1998**, 145.