



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**REACTIVIDAD DE COMPUESTOS CARBONÍICOS DE
MANGANESO(I) EN PRESENCIA DE BASES DE LEWIS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUIMICA

PRESENTA



ANGELA CECILIA HERNÁNDEZ LICONA

MÉXICO, D.F.

2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: LENA RUIZ AZUARA

VOCAL: Profesor: FRANCISCO ROJO CALLEJAS

SECRETARIO: Profesor: NOÉ ZÚÑIGA VILLARREAL

1er. SUPLENTE: Profesor: HÉCTOR GARCÍA ORTEGA

2° SUPLENTE: Profesor: CLAUDIA PAOLA GÓMEZ TAGLE CHÁVEZ

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO 3, EDIFICIO C,
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

NOÉ ZÚÑIGA VILLARREAL

SUPERVISOR TÉCNICO:

MARIA OBDULIA SÁNCHEZ GUADARRAMA

SUSTENTANTE:

ANGELA CECILIA HERNÁNDEZ LICONA

ÍNDICE

Resumen	i
Abreviaturas y símbolos	iii
Relación de tablas, esquemas y figuras	v
1. Introducción	1
2. Antecedentes	4
2.1. Regla de los 18 electrones	5
2.2. Relación configuración d^n , número de coordinación y geometría	8
2.3. Carbonilos de metales de transición	9
2.4. Espectros de vibración de carbonilos de metales de transición	12
2.5. Efecto e influencia <i>trans</i>	14
2.6. Aniones tetraorganodicalcogenoimidodifosfinato	15
2.6.1. Métodos de síntesis	17
2.6.2. Caracterización	19
2.6.3. Modos de enlace	20
2.6.4. Aplicaciones	22
2.7 Química del manganeso con el anión tetrafenilditioimidodifosfinato	23
2.8. Fosfitos	24
2.9. Química del manganeso con trimetilfosfito	25
3. Justificación e hipótesis	27
4. Objetivos	30
4.1. Objetivos generales	31
4.2. Objetivos particulares	31
5. Sección experimental	33
5.1. Disolventes y reactivos	34
5.2. Instrumentación	36
5.2.1. Espectroscopía de infrarrojo	36
5.2.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear	36
5.2.3. Espectrometría de masas	37
5.2.4. Análisis elemental	38

5.2.5. Difracción de rayos X	38
5.2.6. Puntos de fusión	39
5.3. Síntesis de la sal $K(SPh_2)_2N$	40
5.3.1. Formación de $HN(PPh_2)_2$	40
5.3.2. Formación de $(SPh_2)NH$	41
5.3.3. Formación de $K[(SPh_2)_2N]$	42
5.4. Método de síntesis del $fac-[Mn(CO)_3(P(OCH_3)_3)\{\text{Ph}_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2S,S'\}]$	43
5.4.1. Ruta 	43
5.4.2. Ruta 	46
5.4.3. Ruta 	48
5.4.4. Isomerización fac-mer	52
5.5. Cristalización del $fac-[Mn(CO)_3(P(OCH_3)_3)\{\text{Ph}_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2S,S'\}]$	53
5.6. Procedimientos notables no fructíferos	54
6. Resultados y análisis	56
6.1. Ruta 	57
6.1.1. Evidencia experimental	58
6.1.2. Propuesta de mecanismo de reacción	60
6.2. Ruta 	63
6.2.1. Evidencia experimental	63
6.2.2. Propuesta de mecanismo de reacción	70
6.3. Ruta 	81
6.3.1. Evidencia experimental	81
6.3.2. Propuesta de mecanismo de reacción	85
6.4. Comparación de las rutas sintéticas	86
6.5. Caracterización del $fac-[Mn(CO)_3(P(OCH_3)_3)\{\text{Ph}_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2S,S'\}]$	91

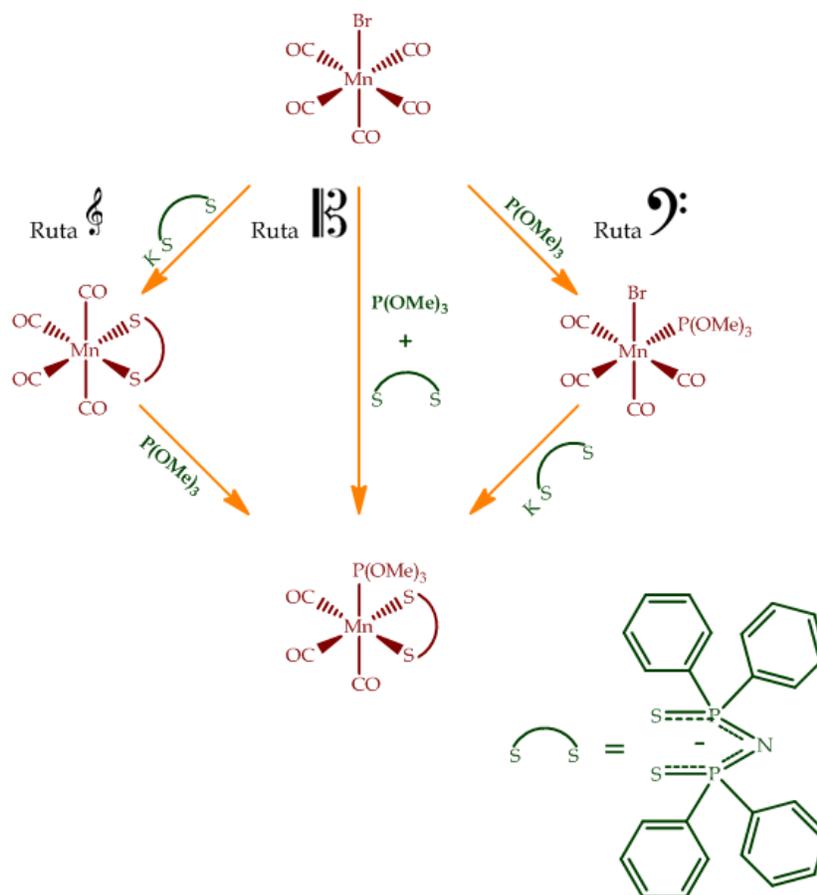
6.5.1. Espectrometría de masas	91
6.5.2. Análisis elemental	94
6.5.3. Punto de fusión	98
6.5.4. Difracción de rayos X	99
6.5.5. Espectroscopía de infrarrojo	108
6.5.6. Resonancia Magnética Nuclear	111
6.6. Análisis de los procedimientos no exitosos	122
7. Perspectivas	124
8. Conclusiones	130
9. Bibliografía	134
10. Datos cristalográficos	139

RESUMEN

REACTIVIDAD DE COMPUESTOS CARBONÍICOS DE MANGANESO(I) EN PRESENCIA DE BASES DE LEWIS

Los derivados metálicos que contienen ligantes aniónicos tiofosforados representan un campo de investigación de interés continuo debido tanto a su diversidad estructural como a sus usos particulares (extracciones metálicas, aditivos, actividad biológica, catálisis). Una gran cantidad de trabajo se ha destinado al estudio de compuestos de coordinación y organometálicos del ligante 1,1-ditiofosforado; sin embargo, la investigación sobre los complejos con metales de transición y ligantes ditiimidodifosfinato se encuentra aún en vías de expansión.

Nuestro grupo de investigación se ha enfocado en el estudio de complejos organometálicos de Re(I) y Mn(I) que contienen al anión tetrafenilditioimidodifosfinato del $K[(SPPH_2)_2N]$ como ligante. El presente trabajo tiene como finalidad el estudio de la reactividad del $MnBr(CO)_5$ frente a los ligantes: $[(SPPH_2)_2N]^-$ y $P(OCH_3)_3$, a través de las siguientes rutas sintéticas:



Las reacciones y manipulaciones se realizaron bajo atmósfera inerte, utilizando técnicas Schlenk y línea de vacío.

Todos los disolventes utilizados fueron secados y purificados conforme a los procedimientos conocidos y descritos en la literatura.

El $K[(SPh)_2N]$ se preparó acorde a los procedimientos descritos en la literatura y los otros reactivos fueron adquiridos comercialmente.

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

	Sol
	Do
	Fa
Å	Armstrong
δ	Desplazamiento químico en RMN
ccf	Cromatografía en capa fina
<i>fac</i>	Facial
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
Hz	Hertz
IR	Infrarrojo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento (Hz)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M	Metal
Me	CH ₃
<i>mer</i>	Meridional
M-L	Metal-Ligante
mmol	milimol
MS	Espectrometría de masas
m/z	relación masa/carga
<i>v</i>	Frecuencia (cm ⁻¹)
Ph	Fenilo
p.f.	Punto de fusión

ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
RMN- ³¹ P{ ¹ H}	Resonancia Magnética Nuclear de fósforo desacoplado de Protón
T. _{AMB}	Temperatura ambiente
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano

Aquellas abreviaturas correspondientes a las diferentes espectroscopías se indican en la sección correspondiente a instrumentación. De igual manera las abreviaturas propias de cada figura, tabla o imagen se especifican en el pie de la misma.

RELACIÓN DE TABLAS, ESQUEMAS Y FIGURAS

Tabla 1. Alcance de la regla de los 18 electrones.

Tabla 2. Resumen de la relación geometría-número de coordinación-configuración d^n . $\{d^6\}$ indica una distorsión de la geometría. ae y be se refieren a alto espín y bajo espín respectivamente. TTP es la abreviatura en inglés de tricapped trigonal prism.

Tabla 3. Cuenta electrónica para el tetrakis(carbonil)(tetrafenilditioimidodifosfinato)manganeso(I).

Tabla 4. Cuenta electrónica para el *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2\text{S},\text{S}'\}]$.

Tabla 5. Cuenta electrónica para el bromopentacarbonilmanganeso(I).

Tabla 6. Cuenta electrónica para el bromotetracarboniltrimetilfosfitomanganeso(I).

Tabla 7. Cuenta electrónica para el *fac,mer-bromotricarbonilbis(trimetilfosfito)manganeso(I)*.

Tabla 8. Comparación entre las diversas rutas estudiadas y condiciones de reacción para éstas.

Tabla 9. Fragmentos propuestos a partir del espectro de masas del *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2\text{S},\text{S}'\}]$ utilizando FAB⁺.

Tabla 10. Cálculo de la masa molecular y determinación de la fórmula mínima del producto final.

Tabla 11. Cálculo de valores teóricos para análisis elemental en presencia de óxidos de manganeso.

Tabla 12. Distancias de enlace de interés

Tabla 13. Ángulos de enlace teóricos y experimentales del *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2\text{S},\text{S}'\}]$.

Tabla 14. Datos cristalográficos y estructura refinada de *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2\text{S},\text{S}'\}]$.

Tabla 15. Distancias de enlace de *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S'}].

Tabla 16. Ángulos de enlace de *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S'}].

- Esquema 1.** Mecanismo de reacción propuesto para el segundo paso de la ruta .
- Esquema 2.** Mecanismo de reacción propuesto para la formación del compuesto monofosforado bromotetracarboniltrimetilfosfitomanganeso(I).
- Esquema 3.** Mecanismo de reacción propuesto para la formación de los compuestos *fac*, *mer*-bromotricarbonilbis(trimetilfosfito)manganeso(I) a partir del complejo monofosforado.
- Esquema 4.** Mecanismo de reacción propuesto para la isomerización del *fac*-bromotricarbonilbis(trimetilfosfito)manganeso(I).
- Esquema 5.** Mecanismo de reacción propuesto para la formación del producto final a partir del compuesto monofosforado.
- Esquema 6.** Mecanismo de reacción propuesto para la formación del producto final a partir del *fac*-bromotricarbonilbis(trimetilfosfito)manganeso(I).
- Esquema 7.** Mecanismo de reacción propuesto para la generación del producto final a partir del *mer*-bromotricarbonilbis(trimetilfosfito)manganeso(I).
- Esquema 8.** Primer paso propuesto para el mecanismo de reacción perteneciente a la ruta .

Figura 1. Diagrama de niveles de energía para el CO (izquierda). Representación gráfica de los orbitales frontera del CO basados en cálculos mecánico cuánticos (derecha).

Figura 2. Principales modos de coordinación del CO.

Figura 3. Equilibrio dinámico de carbonilos puente.

Figura 4. Relación entre la estructura de un compuesto carbonílico metálico y su patrón de absorción en IR. vs y vas se refieren a estiramientos simétricos y asimétricos respectivamente.

Figura 5. Representación genérica de los ligantes tetraorganodicalcogenoimidodifosfinatos (1) y sus precursores los ácidos tetraorganoimidodifosfínicos (2).

Figura 6. Algunos de los modos de coordinación de los ligantes tetraorganodicalcogenoimidodifosfínicos.

Figura 7. Estructura molecular de $\text{HN}(\text{PPh}_2)_2$.

Figura 8. Estructura molecular de $(\text{SPPH}_2)_2\text{NH}$.

Figura 9. Estructura molecular de la sal $\text{K}[(\text{SPPH}_2)_2\text{N}]$.

Figura 10. Estructura de los isómeros fac y mer difosforados sintetizados.

Figura 11. Espectros de infrarrojo de la materia prima y el T0 correspondientes a la ruta . Los espectros fueron determinados en ciclohexano.

Figura 12. Espectros de infrarrojo de la mezcla de reacción correspondientes a los 8 min y 26 min de la ruta . Los espectros fueron determinados en ciclohexano.

Figura 13. Espectro de infrarrojo de la mezcla de reacción correspondientes a los 50 min de la ruta . El espectro fue determinado en ciclohexano.

Figura 14. Espectros de infrarrojo de la materia prima y el T0 correspondientes al primer paso de la ruta . Los espectros fueron determinados en ciclohexano.

Figura 15. Espectros de infrarrojo correspondientes a la primera media hora de calentamiento del primer paso de la ruta . Los espectros fueron determinados en ciclohexano.

Figura 16. Espectros de infrarrojo correspondientes al reflujo del primer paso de la ruta **9**. Los espectros fueron determinados en ciclohexano.

Figura 17. Espectro de infrarrojo correspondiente a la mezcla de compuestos difosforados del primer paso de la ruta **9**. El espectro fue determinado en ciclohexano.

Figura 18. Espectros de infrarrojo correspondientes al T0 e inicio de reflujo del segundo paso de la ruta **9**. Los espectros fueron determinados en ciclohexano.

Figura 19. Espectros de infrarrojo correspondientes a las primeras 4 horas de reflujo del segundo paso de la ruta **9**. Los espectros fueron determinados en ciclohexano.

Figura 20. Espectros de infrarrojo correspondientes a las 6 y 7 h de reflujo del segundo paso de la ruta **9**. Los espectros fueron determinados en ciclohexano.

Figura 21. Espectro de infrarrojo correspondiente al tiempo final del segundo paso de la ruta **9**. El espectro fue determinado en ciclohexano.

Figura 22. Espectro de infrarrojo correspondiente a la materia prima carbonilada y al tiempo inicial de la ruta **13**. Los espectros fueron determinados en ciclohexano.

Figura 23. Espectros de infrarrojo representativos de la primera hora de reflujo en la ruta **13**. Los espectros fueron determinados en ciclohexano.

Figura 24. Espectros de infrarrojo correspondientes a las 3 y 4 horas de reflujo en la ruta **13**. Los espectros fueron determinados en ciclohexano.

Figura 25. Espectro de infrarrojo correspondientes al tiempo final de reacción para la ruta **13**. El espectro fue determinado en ciclohexano.

Figura 26. Espectro de masas del *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S}] obtenido con FAB⁺, resaltando el pico base y el ión molecular.

Figura 27. Estructura cristalográfica de *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S}].

Figura 28. Estructura del $fac-[Mn(CO)_3(P(OCH_3)_3)\{Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2S,S'\}]$ omitiendo los fenilos.

Figura 29. Celda unitaria del $fac-[Mn(CO)_3(P(OCH_3)_3)\{Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2S,S'\}]$.

Figura 30. Espectro de infrarrojo del $fac-[Mn(CO)_3(P(OCH_3)_3)\{Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2S,S'\}]$ en soluciones de CH_2Cl_2 , tolueno y hexano.

Figura 31. Espectro de RMN- $^{31}P\{^1H\}$ de la mezcla de productos *fac*, *mer*-bromotricarbonilbis(trimetilfosfito)manganeso(I) en $CDCl_3$.

Figura 32. Espectro de RMN- $^{31}P\{^1H\}$ del *mer*-bromotricarbonilbis(trimetilfosfito)manganeso(I) en $CDCl_3$.

Figura 33. Espectro de RMN- $^{31}P\{^1H\}$ del $fac-[Mn(CO)_3(P(OCH_3)_3)\{Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2S,S'\}]$ en tolueno- d_8 .

Figura 34. Ampliación de la región a campo bajo del espectro de RMN- $^{31}P\{^1H\}$ del $fac-[Mn(CO)_3(P(OCH_3)_3)\{Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2S,S'\}]$.

Figura 35. Ampliación de la región a campo alto del espectro de RMN- $^{31}P\{^1H\}$ del $fac-[Mn(CO)_3(P(OCH_3)_3)\{Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2S,S'\}]$.

Figura 36. Espectro del RMN- $^{31}P\{^1H\}$ del $fac-[Mn(CO)_3(P(OCH_3)_3)\{Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2S,S'\}]$ con señales esperadas asignadas de acuerdo con la estructura del producto.

Figura 37. Espectro del RMN- $^{31}P\{^1H\}$ del $fac-[Mn(CO)_3(P(OCH_3)_3)\{Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2S,S'\}]$ con señales asignadas considerando la impureza traza propuesta. Las señales correspondientes a producto final fueron asignadas en la Figura 36.

Figura 38. Estructura de $fac-[Mn(CO)_3(P(OCH_3)_3)\{Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2S,S'\}]$ determinada con PLATON.

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

La música es el corazón de la vida. Por ella habla el amor; sin ella no hay bien posible y con ella todo es hermoso.

Franz Liszt

El ambiente en el que se desenvuelven los químicos ha cambiado a lo largo de la historia: comenzó con el uso de meros instrumentos rudimentarios, pasando por un periodo de oscurantismo para posteriormente ser considerados magos, hasta finalmente evolucionar al trabajo diario en laboratorios modernos.

Lo que no ha cambiado es el motivo de vida del químico: explicar los fenómenos que lo rodean. Para ello, favorablemente se ha ido construyendo conocimiento que ha facilitado dicho objetivo, sin embargo cada día para nuestra fortuna, y como consecuencia de los conocimientos adquiridos, el mundo nos colma de nuevos fenómenos para desentrañar.

Si bien uno de los grandes objetivos particulares de la Química es la síntesis controlada, para lograrlo se requiere la comprensión de los fenómenos que actúan para favorecer la obtención de un producto en específico. Lo anterior implica en gran medida un juego de manipulación para encontrar las condiciones de reacción óptimas y un amplio conocimiento de los grupos funcionales implicados en dicha síntesis.

Gilbert Lewis definió con gran simplicidad y aplicabilidad el fenómeno ácido-base en 1923 en términos de recepción y donación de pares electrónicos. Las bases de Lewis son conocidas como especies donadoras de un par electrónico¹.

¹ Huheey, J., **1997**. *Química Inorgánica principios de estructura y reactividad*, 4a edición, Harla, México, p. 343.

En los últimos tiempos ha aumentado el interés en la química de los compuestos PhP(E)NHP(E)Ph , tal que $E = \text{S, O, Se}$, ya que sus bases de Lewis aniónicas se aprecian como análogos inorgánicos del acetilacetato. Parte de dicho interés se debe a la especial flexibilidad del sistema $(E)\text{PNP}(E)$ y a la gran distancia de mordida del fragmento $E \cdots E^2$, lo cual es de gran utilidad para satisfacer distintas geometrías de coordinación en metales, donde los complejos formados adoptan diversas conformaciones de anillo³.

En 1868 Marcel Schützenberger obtuvo el primer complejo carbonílico, el $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2]_2$ ⁴. Los compuestos carbonílicos de metales de transición son de los más conocidos por su utilidad como materias primas para la síntesis de complejos con estados de oxidación bajos, además que permiten la sustitución del carbonilo por diversos ligantes.

En este trabajo se realiza la síntesis de *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{S,S}^{\prime}\}]$ a partir de $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ mediante tres diferentes rutas sintéticas empleando como ligantes al anión de la sal $\text{K}(\text{SPPH}_2)_2\text{N}$ y trimetilfosfito, estudiando así la reactividad del complejo carbonílico.

Finalmente deseo mencionar que el presente trabajo, si bien comenzó como un reporte de un trabajo experimental, se espera que sea un documento de apoyo para aquel que requiera una guía para analizar sus resultados propios, en lugar de solo ser una publicación más de utilidad para unos pocos con un destino no mejor al ocupar un lugar de estante.

² Silvestru, C.; Rösler, R.; Haiduc, I.; Cea-Olivares, R.; Espinosa-Perez, G. *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 3352-3354.

³ Bhattacharyya, P.; Slawin, A. M. Z.; Williams, D. J.; Woollins, J. D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 2489-2495.

⁴ Elschenbroich, C., **2006**. *Organometallics*, 3a edición, WILEY-VCH. Alemania, p. 4.

ANTECEDENTES

2. ANTECEDENTES

Cuando Kepler descubrió que su creencia tan deseada no coincidía con sus observaciones más precisas, él aceptó los incómodos hechos. Prefirió la dura verdad a sus más queridas ilusiones; eso es el corazón de la ciencia.

Somos polvo de estrella.

Carl Sagan

2.1. Regla de los 18 electrones

Es también conocida como la “regla del gas inerte” o del número atómico efectivo y sirve para estimar si un compuesto organometálico del bloque d es posiblemente estable o no⁵. La regla surgió empíricamente para predictivamente restringir la existencia de los compuestos organometálicos que pueden existir bajo condiciones suaves y los tipos de reacción que pueden llevar a cabo⁶.

Establece que compuestos de metales de transición termodinámicamente y/o cinéticamente estables se forman cuando la suma de los electrones de valencia del metal más los provenientes de los ligantes unidos al metal es 18. Esta cantidad proviene del número máximo de electrones que se pueden albergar en los orbitales s, p y d en conjunto, es decir, 18⁷. De esta manera el metal adquiere una configuración electrónica análoga a la de los gases nobles.

La estabilidad de los compuestos va relacionada con su posible existencia y reactividad. Además, como se requieren 18 electrones para que el metal con sus

⁵ Crabtree, R., **2005**. *The organometallic chemistry of the transition metals*, 4a. edición, Wiley-Interscience, Estados Unidos de América, pp. 30-31.

⁶ Tolman, C. A. *Chem. Soc. Rev.*, **1972**, 1, 337-353.

⁷ Elschenbroich, C., *Op. Cit.*, p. 276.

ligantes adquiera la configuración de gas noble, el número de coordinación debe ser el apropiado de acuerdo con el estado de oxidación del metal⁸.

Se ha reportado que los compuestos carbonílicos, y en especial, los de la primera serie de transición obedecen la mencionada regla casi sin excepción. Cada metal contribuye con los electrones de su número de grupo. En caso de que dicho número sea impar pueden ocurrir diversos escenarios para alcanzar 18 electrones: reducción del metal, formación de enlace M-M generando una dimerización o con la formación de un CO puente.

La facilidad para que un compuesto adquiera una configuración de 16 ó 18 electrones tiene consecuencias importantes para la propuesta de mecanismos de reacción, proponiéndose como postulado de la regla que las reacciones organometálicas ocurren principalmente con reacciones elementales que involucren la formación de intermediarios con 16 o 18 electrones. Lo anterior implica, por ejemplo, que mecanismos asociativos ocurrirán para compuestos de 16 electrones y mecanismos disociativos se llevarán a cabo en compuestos de 18 electrones⁶.

Como toda regla tiene sus excepciones. Lo importante es conocer los casos en los que puede aplicarse.

La regla funciona bien para los compuestos carbonílicos, pues el monóxido de carbono es un ligante de campo fuerte y genera poco o nulo impedimento estérico⁹.

⁸ Powell, P., **1991**. *Principles of Organometallic Chemistry*, 2a. edición, ELBS, Gran Bretaña, p. 148.

⁹ Crabtree, R., *Op. Cit.*, pp. 35-36.

Regla de los 18 electrones	Aplica	Intermedio	No aplica
Ligantes	CO, NO, N ₂ , CS, RNC, C ₂ H ₄ , hidrocarburos insaturados, R ₃ P, P(OR) ₃	H; CH ₃ ; C ₆ H ₅ ; CN ⁻ ; 2,2'-bipiridilo; R ₂ S, RS ⁻	NH ₃ , H ₂ O, F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , OR ₂
Compuestos	Carbonilos, nitrosilos, complejos organometálicos con fosfinas		Halogenuros, óxidos, aquocomplejos, alcóxidos, aminas

Tabla 1. Alcance de la regla de los 18 electrones¹⁰.

La Teoría de Orbitales Moleculares indica que los metales y ligantes se combinan formando orbitales moleculares si sendos orbitales son de energía comparable y simetría similar.

El tamaño de la barrera energética generada por la interacción con los ligantes influye en la reactividad de los compuestos. En compuestos octaédricos se ha observado que cuando el Δ_0 es mayor en comparación con la energía de apareamiento de los electrones, se favorecen los compuestos de 18 electrones y bajo espín, los cuales suelen ser cinéticamente inertes a la sustitución. Cuando la separación es menor se pueden adoptar diferentes configuraciones electrónicas¹¹.

¹⁰ Esta tabla ha sido tomada de Powell, P., **1991**. *Principles of Organometallic Chemistry*, 2a edición, ELBS, Gran Bretaña, p. 151.

¹¹ *Ibid*, pp. 149-151.

2.2. Relación configuración d^n , número de coordinación y geometría

Se puede generalizar que el número de coordinación para los metales de transición raramente es mayor a nueve. Esto se debe a que el metal sólo tiene nueve orbitales de valencia y cada ligante requiere de un orbital. En la mayoría de los casos el número de coordinación es menor a nueve, pues algunos orbitales están ocupados por pares electrónicos del metal o se ven involucrados en la retrodonación.

La configuración d^n de un metal puede proporcionar un buen indicio de la geometría preferida debido a los efectos del campo ligante específicos para cada configuración.

El modelo VSEPR (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*), utilizado para predecir geometrías en la química de metales del grupo principal, funciona bien en sistemas con metales de transición solamente para los casos de las configuraciones d^0 , d^5 (alto espín) y en los casos d^{10} donde los electrones d no se consideran¹².

¹² Crabtree, R., *Op. Cit.*, pp. 41-43.

Número de coordinación	Geometría	Configuración d ⁿ	Ejemplo
3	Forma T	d ⁸	[Rh(PPh ₃) ₃] ⁺
4	Tetraédrica	d ⁰ , d ⁵ (ae), d ¹⁰	Pd(PPh ₃) ₄
4	Plano cuadrado	d ⁸	[RhCl(PPh ₃) ₃]
5	Bipirámide trigonal	d ⁸ , {d ⁶ }	[Fe(CO) ₅]
6	Octaédrica	d ⁰ , d ³ , d ⁵ (be), d ⁶	[Mn(CO) ₆] ⁺
8	Dodecaédrica	d ²	WH ₄ (PMePh ₂) ₄
9	TTP	d ⁰	[ReH ₉] ²⁻

Tabla 2. Resumen de la relación geometría-número de coordinación-configuración dⁿ. {d⁶} indica una distorsión de la geometría. ae y be se refieren a alto espín y bajo espín respectivamente. TTP es la abreviatura en inglés de tricapped trigonal prism¹³.

2.3. Carbonilos de metales de transición

Entre los compuestos organometálicos más conocidos se encuentran los carbonilos de metales de transición. Dichos compuestos son útiles materias primas para la síntesis de complejos con estados de oxidación bajos. Tienen como característica que el CO puede ser sustituido por diversos ligantes, dando productos estables térmicamente a la oxidación mediante el efecto de los carbonilos restantes¹⁴.

El monóxido de carbono es un ligante insaturado que a pesar de ser una base de Lewis relativamente débil forma numerosos complejos con los metales de transición. Esta cualidad se debe a que en la formación de complejos carbonílicos

¹³ Esta tabla se extrajo y modificó de Crabtree, R., **2005**. *The organometallic chemistry of the transition metals*, 4a edición, Wiley-Interscience, Estados Unidos de América, pp. 41-42.

¹⁴ Elschenbroich, C., *Op. Cit.*, p. 356.

se ven involucrados tanto el orbital donador σ del CO como sus orbitales aceptores π^* . Lo anterior causa un efecto sinérgico donde se retira densidad electrónica del metal a través de la interacción π , permitiendo una mayor donación σ por parte del ligante¹⁵.

El CO se considera como un donador de dos electrones para la cuenta electrónica. Puede actuar como un ligante terminal o como puente entre dos o tres átomos metálicos. Es posible hallar compuestos donde los electrones del sistema π del CO se unen al centro metálico, haciendo del CO un donador de más de dos electrones¹⁶.

El CO se clasifica como un ligante 'blando' (Teoría de Pearson) debido a su capacidad para aceptar electrones d de los metales por retrodonación (aceptores π).

Cuando el CO se enlaza a un metal lo hace a través del átomo de carbono en lugar de al átomo de oxígeno ya que su HOMO tiene mayor carácter del átomo de carbono y no al orbital ocupado por el par electrónico libre del O. Esto se debe a que el O es más electronegativo y sus orbitales son de menor energía. Además el LUMO π^* se encuentra polarizado hacia el C, generando un traslape óptimo M-CO a través del C¹⁷.

En un diagrama de energía para el CO se aprecia que los orbitales frontera son el $5\sigma^*$ (HOMO) y el $2\pi^*$ (LUMO). Aunque aún no se conozca con certeza el motivo, se atribuye un ligero carácter de antienlace al orbital 5σ , teniendo la hipótesis al momento que se debe a un efecto hipsocrómico en la frecuencia vibracional del carbonilo causado por el aumento en fuerza del enlace como consecuencia de la ionización de un orbital molecular de antienlace.

¹⁵ Powell, P., *Op. Cit.*, p. 152.

¹⁶ *Ibid*, pp. 155-156.

¹⁷ Crabtree, R., *Op. Cit.*, p. 89.

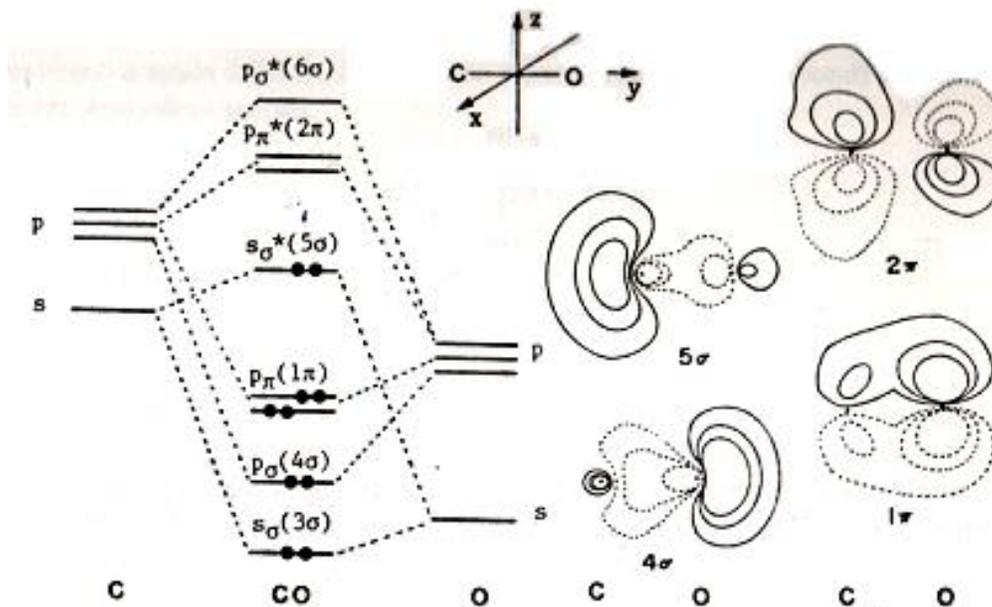


Figura 1. Diagrama de niveles de energía para el CO (izquierda). Representación gráfica de los orbitales frontera del CO basados en cálculos mecánico cuánticos (derecha)¹⁸.

El ligante CO, $:\text{C}\equiv\text{O}:$ en su forma libre, tiene tres principales modos de coordinación: Terminal, doble puente y triple puente.

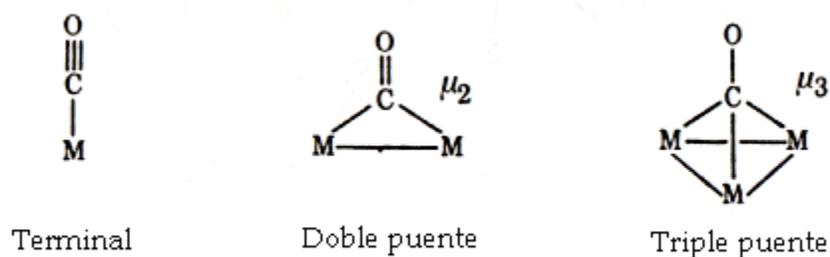


Figura 2. Principales modos de coordinación del CO.

Los carbonilos puente suelen presentarse en pares y pueden llevar a cabo un equilibrio dinámico con el modo terminal¹⁹.

¹⁸ Elschenbroich, C., *Op. Cit.*, p. 364.

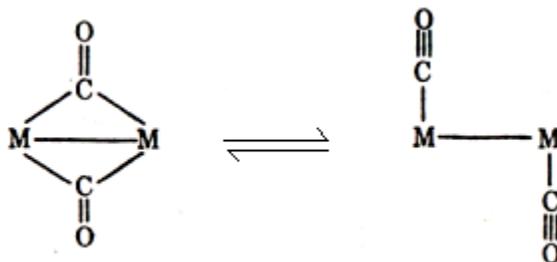


Figura 3. Equilibrio dinámico de carbonilos puente.

Los dobles puentes son muy comunes en cúmulos polinucleares y suelen aparecer acompañados de enlaces M-M.

Los compuestos organometálicos con CO pueden participar en reacciones de descarboxilación. El fenómeno de retrodonación debilita el enlace C-O, haciéndolo más reactivo y permitiendo que participe en reacciones en las cuales el CO descoordinado no es lo suficientemente reactivo²⁰, como la hidroformilación.

2.4. Espectros de vibración de carbonilos de metales de transición

La espectroscopía de infrarrojo es de gran utilidad para el estudio de los compuestos carbonílicos organometálicos, ya que se puede obtener información para determinar su estructura electrónica y molecular²¹. Esta espectroscopía es de especial utilidad en la región entre 1550 y 2140 cm^{-1} , región donde aparecen pocas bandas de vibración de otros ligantes coordinados.

¹⁹ *Ibid*, p. 360.

²⁰ Lancaster, M., **2010**. *Green Chemistry. An Introductory text*, 2a edición, The Royal Society of Chemistry, Gran Bretaña, pp. 117-118.

²¹ Elschenbroich, C., *Op. Cit.*, p. 356.

Uno de los usos más comunes consiste en distinguir la ubicación de los carbonilos de acuerdo con la frecuencia en la que aparecen:

Terminal → 2140 – 1800 cm^{-1}

Puente entre 2 grupos → 1850 – 1700 cm^{-1}

Puente entre 3 grupos → 1700 – 1550 cm^{-1}

La frecuencia de absorción de tensión del CO libre es 2143 cm^{-1} , valor mayor al observado en carbonilos metálicos. Lo anterior se debe a la disminución del orden de enlace C-O por la retrodonación del metal a los orbitales π^* del CO. Entre mayor sea la densidad electrónica del metal, mayor serán tanto la retrodonación como la disminución del orden de enlace C-O y la frecuencia en IR. Además dicho efecto causa un incremento en la frecuencia de tensión del enlace M-C²².

Cuando en un compuesto se tiene más de un carbonilo, éstos no suelen vibrar independientemente, sino como un conjunto, por lo que se puede decir que están acoplados de una manera dependiente de la simetría²³.

Los compuestos tricarbónílicos octaédricos pueden ser faciales o meridionales, mientras que los tetracarbonilados pueden ser cis o trans (con respecto a la orientación de los ligantes distintos al CO). Para cada caso hay un patrón de bandas de IR característico (Figura 4) que permite diferenciar cada caso. Dicho patrón se verá desplazado dependiendo de la carga iónica neta, el metal y los ligantes diferentes a CO²⁴.

²² Powell, P., *Op. Cit.*, pp. 158-159.

²³ Cotton, F. A., **1967**. *Chemical Applications of Group Theory*, 3a edición, Wiley-Interscience, Estados Unidos de América, pp. 309-315.

²⁴ Crabtree, R., *Op. Cit.*, pp. 297-299.

de transición, es decir, el efecto *trans* es cinético, aunque existen varias especulaciones teóricas de su origen y la utilidad de dicho efecto se evidencia en su efectividad para explicar rutas sintéticas conocidas y en la predicción de nuevas²⁷.

Cuando lo que influye en el compuesto es la propiedad termodinámica, se le conoce como influencia *trans*. Los ligantes que forman fuertes enlaces σ o son buenos aceptores π tienen a debilitar el enlace metal ligante M-L *trans*²⁸. En el estado basal es una propiedad termodinámica conocida como influencia *trans*.

Un ligante con fuerte influencia *trans* provoca en la región de infrarrojo una disminución de la frecuencia de estiramiento M-L del ligante en posición *trans*²⁹.

Actualmente se propone que, sin importar si el fenómeno es consecuencia de la termodinámica o la cinética, se llama efecto *trans*; sin embargo, es sólo una propuesta no totalmente aceptada³⁰.

2.6. Aniones tetraorganodicalcogenoimidodifosfinato

Los aniones de fórmula $[R_2(E)PNP(E)R_2]^-$ se conocen bajo el nombre de dicalcogenoimidodifosfinatos (1), siendo R = alquilo, arilo y E = O, S o Se. Dichos ligantes provienen de las correspondientes bis(fosfonil/fosfinil)imididas

²⁷ Cotton, F. A., **1999**. *Química Inorgánica Avanzada*, 4a edición, Editorial Limusa, S. A. de C. V., México, pp. 1434-1437.

²⁸ Spessard, G. O.; Miessler, G. L., **1996**. *Organometallic Chemistry*, Prentice Hall. Estados Unidos de América, pp. 140-141.

²⁹ Yamamoto, A., **1986**. *Organotransition Metal Chemistry*, Wiley-Interscience. Estados Unidos de América, pp. 179-182.

³⁰ Spessard, G. O.; Miessler, G. L., *Op. Cit.*, p. 143.

(2)[R₂(E)PNHP(E)R₂] mediante desprotonación, por lo cual a dichos precursores se les conoce como ácidos tetraorganoimidodifosfínicos.

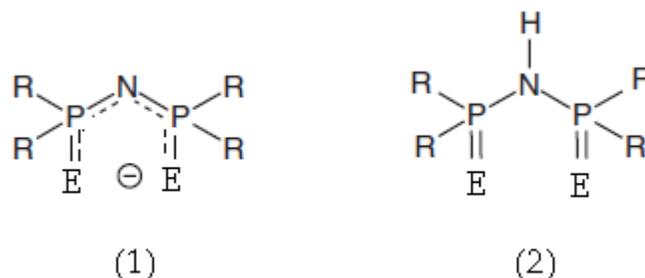


Figura 5. Representación genérica de los ligantes tetraorganodicalcogenoimidodifosfinatos (1) y sus precursores los ácidos tetraorganoimidodifosfínicos (2)³¹.

La manera más usual para dicha desprotonación es mediante el uso de *t*-butóxido de potasio, aunque también se reporta con frecuencia el uso de metóxido de sodio³², con lo que se obtienen las correspondientes sales en buenos rendimientos. Dicho método ha sido empleado para formar derivados con la mayoría de los calcógenos^{2, 3, 33, 34, 35, 36, 37, 38}.

³¹ McCleverty, J. A.; Meyer, T. J., **2003**. *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol I, Elsevier. Estados Unidos de América, pp. 323-324.

³² Gilby, L. M.; Piggott, B. *Polyhedron*, **1999**, 18, 1077-1082.

³³ Silvestru, C.; Rösler, R.; Drake, J. E.; Yang, J.; Espinosa-Pérez, G.; Haiduc, I. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 73-78.

³⁴ Rösler, R.; Stanciu, M.; Yang, J.; Drake, J. E.; Silvestru, C.; Haiduc, I. *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **1998**, 132, 231-250.

³⁵ Balazs, G.; Drake, J. E.; Silvestru, C.; Haiduc, I. *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, 287, 61-71.

³⁶ Rösler, R.; Silvestru, C.; Espinosa-Pérez, G.; Haiduc, I.; Cea-Olivares, R. *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, 241, 47-54.

Se puede formar una gran variedad de ligantes al modificar los grupos alquilo y los calcógenos, lo que genera como consecuencia que dicha variedad aumente con la formación de derivados asimétricos.

El estudio realizado a los ligantes en cuestión se ha llevado a cabo con la mayoría de los elementos metálicos y semimetálicos como Ti, Al, Ga, In, Sn, Hg, Be, Zr, Mn, Re, Fe, Co, Eu, Gd, Tb, La, Ce, Ca, Ba, Y, Pd, Pt, Te, Cd, Ni, entre otros³⁹.

2.6.1. Métodos de síntesis

Existen diversos métodos preparativos para estos ligantes. Los más utilizados se destacan a continuación.

- Oxidación de bis(fosfino)aminas.

El método consiste en una secuencia de reacciones donde primero se hacen reaccionar clorodiorganofosfinas con hexametildisilazano para posteriormente realizar una oxidación con algún calcógeno^{32, 40, 41, 42}.



³⁷ Rösler, R.; Drake, J. E.; Silvestru, C.; Yang, J.; Haiduc, I. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 391-399.

³⁸ Slawin, A. M. Z.; Ward, J.; Williams, D. J.; Woollins, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 421-422.

³⁹ McCleverty, J. A.; Meyer, T. J., *Op. Cit.*, pp. 341-342.

⁴⁰ Cupertino, D.; Keyte, R.; Slawin, A. M. Z.; Williams, D. J.; Woollins, J. D. *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 2695-2697.

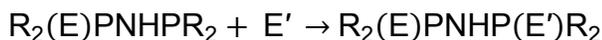
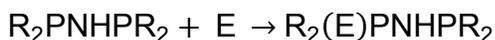
⁴¹ Bereman, R. D.; Wang, F. T.; Najdzionek, J.; Braitsch, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7266-7268.

⁴² Cupertino, D.; Birdsall, D. J.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D. *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, *290*, 1-7.



Cabe mencionar que los halogenuros $Me_2P(S)Br$, $ter-Bu_2PCl$ y $Ph_2P(S)Cl$ no reaccionan con el hexametildisilazano en disolución, pero la reacción puede ocurrir en estado sólido partiendo de $Me_2P(S)X$ donde $X = Cl, Br$ ⁴³.

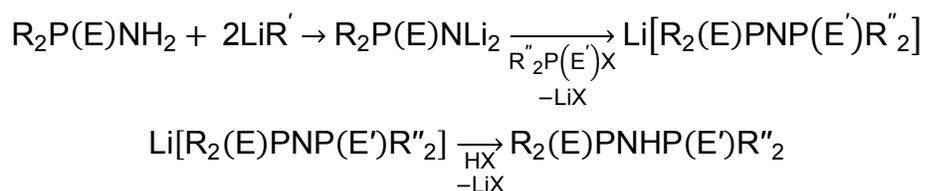
Otro método similar se utiliza para la síntesis de los ligantes dicalcogenoimidodifosfinato con calcógenos diferentes. Para ello la oxidación se lleva a cabo en dos pasos⁴⁴.



o Acoplamiento

Mediante este método se pueden preparar ácidos tetraorganoimidodifosfínicos que tengan tanto los grupos orgánicos como los calcógenos diferentes entre sí. El acoplamiento ocurre entre fosforil- o fosfinilamidas; con fosforil- o fosfinilhaluros en presencia de una base.

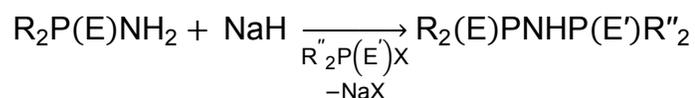
Con reactivos organolitiados la reacción general es:



Si se utiliza NaH la reacción se suele realizar en THF o DMF, de acuerdo con la solubilidad de los intermediarios:

⁴³ McCleverty, J. A.; Meyer, T. J., *Op. Cit.*, pp. 324-325.

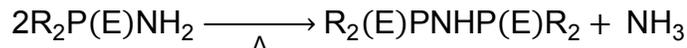
⁴⁴ Bhattacharyya, P.; Slawin, A. M. Z.; Smith, M. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 15, 2467-2475.



○ Condensación térmica

Para esta reacción se requieren altas temperaturas (ej. 280 °C si se usa $Ph_2P(S)NH_2$), por lo que se considera que las condiciones no son las más prácticas. Además este método suele producir coproductos como benceno, H_2S y $[Ph_2PN]_3$ ⁴⁵.

La reacción general es:



2.6.2. Caracterización

La resonancia magnética nuclear de ^{31}P es una de las técnicas espectroscópicas más útiles para la caracterización de los aniones dicalcogenoimidodifosfinatos, ya sean coordinados o libres.

Se esperan, para ligantes simétricos, una sola señal y dos señales en el caso de los asimétricos. Cabe mencionar que aparecen también señales correspondientes a acoplamientos P-P.

La espectroscopía de IR es de utilidad para la distinción entre las especies protonadas de las desprotonadas, puesto que las frecuencias de las bandas de tensión asimétricas varían considerablemente; ubicándose, las primeras en un intervalo de $950-900\text{ cm}^{-1}$ ³⁴, mientras que las segundas aparecen alrededor de 1250 cm^{-1} ^{3, 35, 36}; en ambos casos se esperan bandas intensas.

⁴⁵ McCleverty, J. A.; Meyer, T. J., *Op. Cit.*, pp. 325-327.

Las distancias de enlace E=P y P-N en las formas protonadas y aniónicas se han observado mediante cristalografía de rayos X. La distancia E=P suele ser menor en las formas protonadas, pues tiene mayor carácter de doble enlace, mientras que la distancia P-N es mayor con respecto a los aniones. Ocurre lo inverso en la forma desprotonada: la distancia P-N se acorta, ganando carácter de doble enlace, mientras que el enlace E-P se alarga generando una disminución en su orden de enlace⁴⁶.

2.6.3. Modos de enlace

Los ácidos tetraorganoimidodifosfínicos forman complejos con algunos elementos; sin embargo, suelen desprotonarse posteriormente a la coordinación.

La coordinación del ácido desprotonado es común y puede ocurrir de diversas maneras: de forma monodentada, bidentada o puente.

⁴⁶ *Ibid*, pp. 334-335.

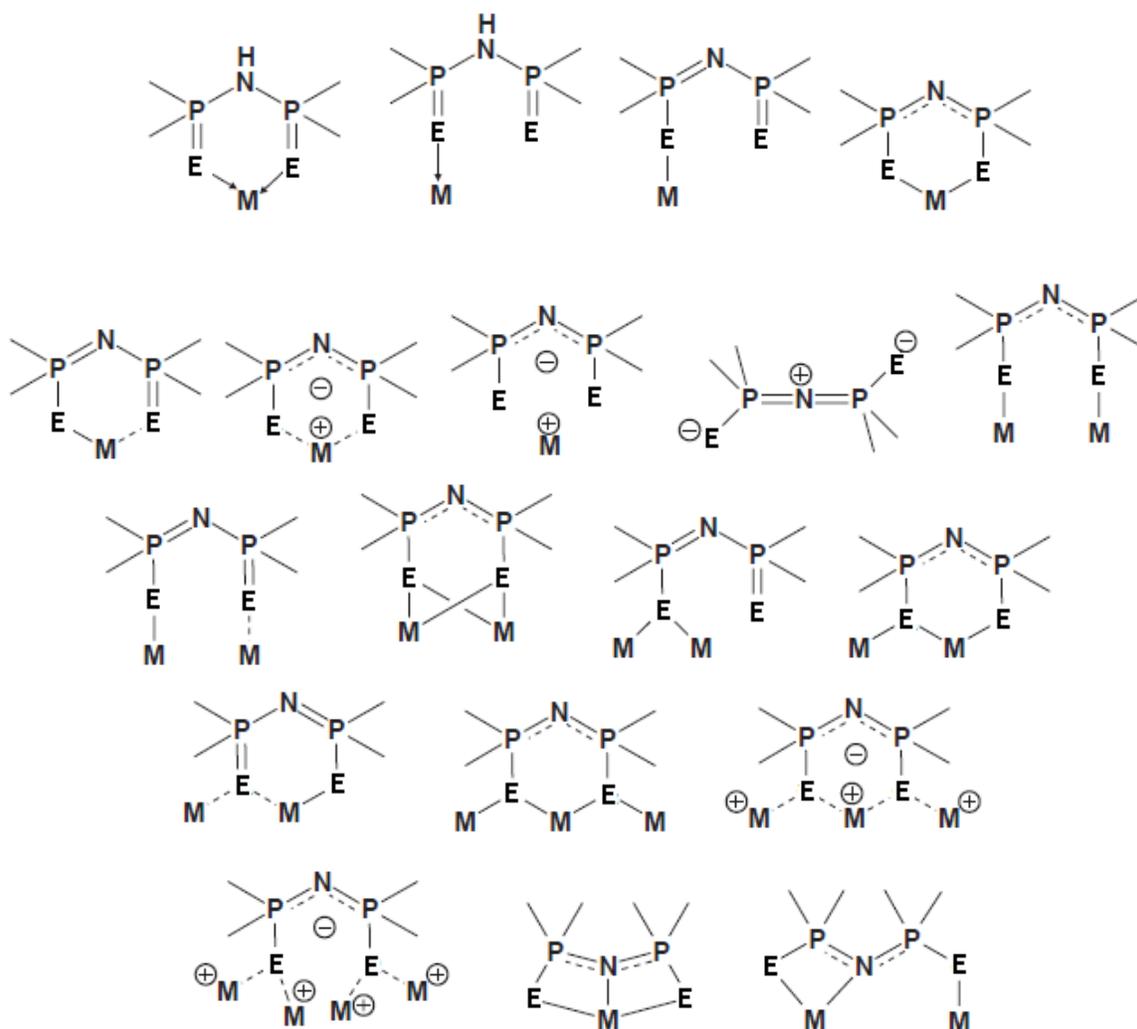


Figura 6. Algunos de los modos de coordinación de los ligantes tetraorganodicalcogenoimidodifosfínicos.

Se observa que la coordinación puede darse en diversos sitios: ambos calcógenos, un calcógeno y un nitrógeno, sólo el nitrógeno, entre otros. Además existen otras interacciones por parte de los sustituyentes en los sitios fosforados que pueden favorecer los enlaces quelato de los calcógenos⁴⁷.

⁴⁷ *Ibid*, pp. 335-340.

2.6.4. Aplicaciones

Se ha encontrado que metales del grupo 4 (Zr, Ti,) en diversos estados de oxidación (III, IV), con el ligante imidoditiodifosfinato, en uno o más equivalentes, y uso de MAO (metilaluminoxano) presentan actividad catalítica para la polimerización de etileno en condiciones anaerobias y anhidras. En cada caso, los polietilenos formados exhiben alta masa molecular y densidad con ligeras dispersiones.

Al estudiar la actividad de los compuestos metálicos de Zr y Ti con el ligante imidoditiodifosfinato en la polimeración de propileno, otra α -olefina, no se han encontrado resultados favorables, pues generan solamente polipropileno atáctico⁴⁸.

Recientes estudios cristalográficos y espectroscópicos muestran la existencia de metaloproteínas con más de un calcógeno ligado como sitios activos, como en el caso de las hidrogenasas de Fe y Ni tolerantes a oxígeno. Dichas enzimas son de gran interés biotecnológico y bioquímico, ya que tienen la capacidad de utilizar hidrógeno como fuente de energía bajo condiciones aerobias. Dichos resultados han generado interés en el estudio de complejos de Ni con ligantes imidodifosfinato, de los cuales se ha descubierto llevan a cabo con facilidad cambios estructurales geométricos, lo que se piensa como explicación al por qué de la gran y diversa capacidad catalítica y redox de los sitios activos con Ni⁴⁹.

La química de coordinación de los aniones imidodifosfinato ha sido frecuentemente comparada con la del acetilacetonato frente a diversos metales. Se ha propuesto que la química de los primeros es más amplia. Compuestos generados con metales de la serie de los lantánidos unidos a ligantes imidodifosfinato exhiben propiedades fotoluminiscentes. Los ligantes de interés

⁴⁸ Chen, F.; Kapon, M.; Woollins, J. D.; Eisen, M. S. *Organometallics*, **2009**, 28, 2391-2400.

⁴⁹ Ferentinos, E.; Maganas, D.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Psycharis, V.; Robertson, N.; Kyritsis, P. *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 169-180.

sensibilizan la emisión centrada en el metal, en estado de oxidación +3, en el intervalo visible o cercano al infrarrojo. El intervalo del espectro electromagnético depende del metal de la serie de los lantánidos utilizado. Las características encontradas para los complejos que contienen metales de la serie de los lantánidos y ligantes imidodifosfinato proveen evidencia de su aplicación adecuada como materiales emisores de luz⁵⁰.

2.7. Química del manganeso con el anión tetrafenilditioimidodifosfinato

Es relativamente poca la investigación realizada con manganeso como centro metálico y al anión tetrafenilditioimidodifosfinato como ligante.

El grupo de investigación de Gray reportó en 1974 la síntesis del primer compuesto de manganeso con el $\text{SPh}_2\text{NPh}_2\text{S}$. El complejo reportado tiene por fórmula molecular $\text{Mn}(\text{SPh}_2\text{NPh}_2\text{S})_2$, lo cual indica que contiene dos unidades del anión. Además el estado de oxidación del átomo central es +2 y se encuentra como monómero; la geometría alrededor del centro metálico es tetraédrica. La conformación de los dos anillos quelato $\text{MnS}_2\text{P}_2\text{N}$ es de bote torcido con los átomos de azufre y fósforo en los ápices. El empaquetamiento se ve determinado por las interacciones intermoleculares de los grupos fenilo⁵¹.

No se ahonda en la reactividad ni en las aplicaciones del complejo sintetizado; sino que se enfoca a la caracterización del mismo.

Posteriormente el grupo de investigación de Zúñiga publicó en 1995 la síntesis de complejo $\text{Mn}(\text{CO})_4[(\text{SPh}_2)_2\text{N}]$. Nuevamente el compuesto formado presenta el anillo quelato de seis miembros $\text{MnS}_2\text{P}_2\text{N}$, siendo la novedad el bajo estado de

⁵⁰ Katkova, M. A.; Burin, M. E.; Logunov, A. A.; Ilichev, V. A.; Konev, A. N.; Fukin, G. K.; Bochkarev, M. N. *Synthetic Metals*, **2009**, 159, 1398-1402.

⁵¹ Siiman, O.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 1185-1191.

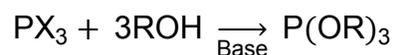
oxidación del manganeso +1 gracias a la presencia de carbonilos como ligantes auxiliares. El átomo metálico tiene una geometría octaédrica distorsionada con dos ligantes carbonilo y los dos átomos de azufre del quelato en posiciones ecuatoriales.

Las distancias interatómicas en el anillo MnS_2P_2N apuntan hacia una deslocalización electrónica en el metalacilo, no obstante, no presenta planaridad. Se destaca, por otro lado, la mayor distancia de los enlaces axiales Mn-C(O) con respecto a los ecuatoriales como consecuencia de una influencia *trans* entre los carbonilos axiales. Además se enfatiza la capacidad del ligante ditiimidodifosfinato para acomodarse en distintas geometrías con respecto al metal modificando su distancia de mordida $S \cdots S$ ⁵².

2.8. Fosfitos

Los fosfitos son compuestos fosforados de fórmula general $P(OR)(OR')(OR'')$. Al contar con un par electrónico libre presentan estructuras piramidales con una hibridación sp^3 . El estado de oxidación formal del átomo central es +3.

El método general de preparación involucra la reacción de un alcohol apropiado y una halogenofosfina PX_3 .



⁵² Zúñiga-Villarreal, N.; Silvestru, C.; Reyes-Lezama, M.; Hernández-Ortega, S.; Alvarez-Toledano, C. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 496, 169-174.

Con frecuencia la base es trietilamina o piridina y la reacción se lleva a cabo en disolventes como THF, CH₂Cl₂ o tolueno a temperatura ambiente⁵³.

A pesar de que la química de coordinación de las fosfinas ha sido muy estudiada, la correspondiente a sus análogos fosfitos no ha recibido la misma atención.

Se ha encontrado amplia utilidad en compuestos que contienen el grupo funcional en cuestión para el área de catálisis en reacciones de hidroformilación, hidrogenación, entre otras⁵⁴.

2.9. Química del manganeso con trimetilfosfito

Dentro de los trabajos del grupo de investigación de Benedict se reportó la síntesis de los compuestos Mn(CO)₂(P(OMe)₃)₃Br y Mn(CO)₃(P(OMe)₃)₂Br, el primero se obtuvo mediante reacción entre el Mn(CO)₅Br y un exceso de trimetilfosfito, mientras que el segundo se obtuvo a partir de CH₃COMn(CO)₃(P(OMe)₃)₂ y bromo elemental.

Se menciona que al momento de la publicación del artículo eran pocos los casos en que se observara sustitución de más de dos carbonilos en compuestos del tipo halocarbonilmanganeso. Además se señala a los fosfitos como buenos ligantes para complejos metálicos en bajo estado de oxidación. Curiosamente no se menciona la obtención del producto monosustituído⁵⁵.

En 1977, el grupo de investigación de Van Der Kelen dio a conocer la síntesis del compuesto MnBr[P(OMe)₃]₂(CO)₃ y otros compuestos con diferentes halógenos y ligantes calcogenados. El artículo se enfoca más en un estudio espectroscópico

⁵³ McCleverty, J. A.; Meyer, T. J., *Op. Cit.*, pp. 282-283.

⁵⁴ *Ibid*, pp. 285-286.

⁵⁵ Treichel, P. M.; Benedict, J. J. *J. Organomet. Chem.* **1969**, *17*, P37-P39.

que da pie a la conclusión que los fosfitos son mejores aceptores π que las fosfinas⁵⁶.

Hasta el momento solo se ha reportado el estudio sintético y de reactividad del sistema donde se involucran para la formación de un mismo producto, a partir de la sustitución de los ligantes carbonilo y halógeno, el $\text{ReBr}(\text{CO})_5$, el anión del ácido tetrafenilditioimidodifosfinato y fosfinas, como bases de Lewis. En dicho estudio se generaron los compuestos de fórmula $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{S,S}\}]$, tal que $\text{PR}_3 = \text{PPh}_3$, PMePh_2 , PMe_2Ph y PMe_3 ⁵⁷.

El presente estudio surge de la necesidad de cubrir la falta de información existente con respecto al sistema análogo y complementario al antes mencionado, en el cual el centro metálico sea Mn y los ligantes sean fosfitos, teniendo como motivación las posibles aplicaciones de los derivados metálicos que contienen ligantes aniónicos tiofosforados⁵⁰ (extracciones metálicas, aditivos, actividad biológica, catálisis⁴⁶).

⁵⁶ Wuyts, L. F.; Van Der Kelen, G. P. *Inorg. Chim. Acta.* **1977**, 23, 19-22.

⁵⁷ Sánchez-Guadarrama, O.; Reyes-Lezama, M.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2012**, 706-707, 135-139.

JUSTIFICACIÓN
E
HIPÓTESIS

3. JUSTIFICACIÓN E HIPÓTESIS

*Cuando yo comprendí que te quería
con toda la lealtad de mi corazón,
fue aquella noche en que al abrirme tu alma
miré hasta su interior.*

*Rotas estaban tus virgíneas alas
que ocultaba en sus pliegues un crespón
y un ángel enlutado cerca de ellas
lloraba como yo.*

*Otro tal vez, te hubiera aborrecido
delante de aquel cuadro aterrador;
pero yo no miré en aquel instante
más que mi corazón;
y te quise tal vez por tus tinieblas,
y te adoré, tal vez, por tu dolor,
¡que es muy bello poder decir que el alma
ha servido de sol...!*

Manuel Acuña – Fragmento IX de Hojas Secas

JUSTIFICACIÓN

Los derivados metálicos que contienen ligantes aniónicos tiofosforados representan un campo de investigación de continuo interés debido tanto a su diversidad estructural como a sus usos particulares⁵⁰ (extracciones metálicas, aditivos, actividad biológica, catálisis⁴⁶). Una gran cantidad de trabajo se ha destinado al estudio de compuestos organometálicos de los ligantes 1,1- y 1,2-ditiofosforado, sin embargo los estudios correspondientes con ligantes ditioimidodifosfinato han sido menos frecuentes. El objetivo de este trabajo es, entonces, expandir los estudios de reactividad de compuestos carbonílicos del manganeso frente a bases de Lewis.

HIPÓTESIS

La eficiencia de la ruta de reacción para obtener el producto esperado dependerá del poder nucleofílico relativo de las bases de Lewis involucradas.

OBJETIVOS

4. OBJETIVOS

Esa gente que cree que lo sabe todo es una gran molestia para aquellos de nosotros que sí lo sabemos.

La vida es una serie de accidentes que hemos de afrontar con improvisaciones. –Extraído de ‘Fundación e Imperio’.

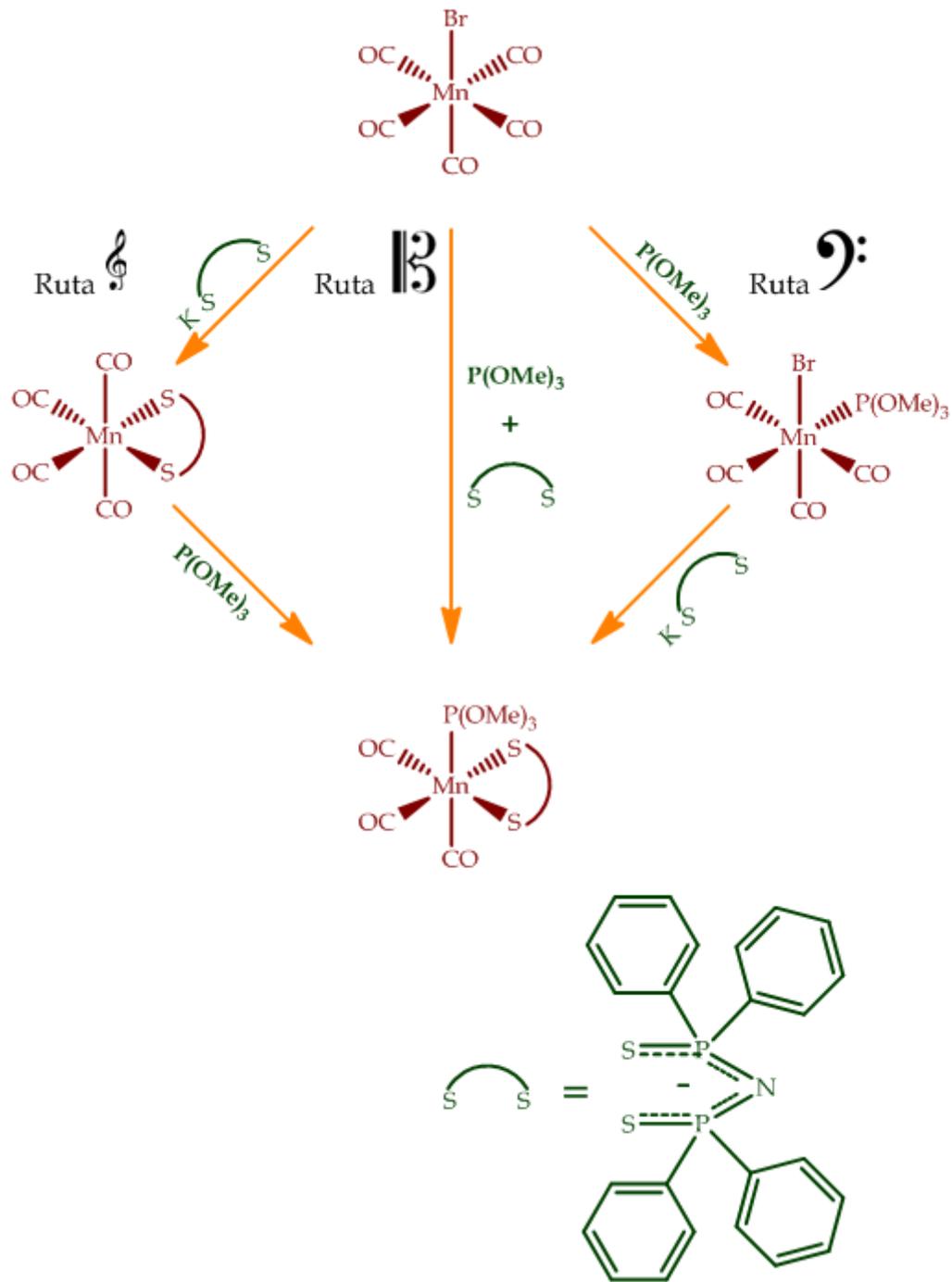
Isaac Asimov

4.1 Generales

Efectuar un estudio de la reactividad de compuestos carbonílicos de manganeso(I) frente a ligantes calcogenados y fosforados.

4.2 Particulares

- Formación de enlaces Mn-P y Mn-S a partir de enlaces Mn-C y Mn-Br.
- Evaluar la reactividad del trimetilfosfito y el anión del ácido tetrafenilditioimidodifosfinato de potasio frente al bromopentacarbonilmanganeso(I).
- Realizar un estudio comparativo de tres rutas sintéticas para la formación de *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S'}] de acuerdo a como se muestra en el siguiente esquema de reacción:



SECCIÓN EXPERIMENTAL

5. SECCIÓN EXPERIMENTAL

Affliction comes to us, not to make us sad but sober; not to make us sorry but wise.

H. G. Wells

*... No te rindas, por favor no cedas,
Aunque el frío queme,
Aunque el miedo muerda,
Aunque el sol se ponga y se calle el viento,
Aún hay fuego en tu alma,
Aún hay vida en tus sueños
Porque cada día es un comienzo nuevo,
Porque ésta es la hora y el mejor momento.
Porque no estás solo, porque yo te quiero.*

Mario Benedetti (fragmento)

Las reacciones y manipulaciones se realizaron bajo atmósfera inerte de argón o nitrógeno, utilizando técnicas Schlenk y línea doble de vacío/gas inerte.

5.1. Disolventes y reactivos

Todos los disolventes utilizados se secaron y se purificaron conforme a los procedimientos descritos en la literatura⁵⁸. El CDCl_3 , CD_2Cl_2 , tolueno- d_8 utilizados para la obtención de los espectros de RMN fue desoxigenado mediante ciclos (al menos tres) de vacío-argón con empleo de nitrógeno líquido. Los disolventes deuterados se adquirieron de Cambridge Isotope Laboratories, Inc.

Los reactivos utilizados fueron trimetilfosfito, *t*-butóxido de potasio, hexametildisilazano y difenilclorofosfina de la marca STREM Chemicals;

⁵⁸ Perrin, D. D.; Amarengo, W. L. F., **1998**. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3a edición, Pergamon Press, Oxford, pp. 16–19, 131, 145, 174-175, 194, 284, 290-291.

bromopentacarbonilmanganeso(I) de SIGMA-ALDRICH; y azufre elemental sin marca que es parte del inventario del laboratorio. La clorodifenilfosfina y el hexametildisilazano se purificaron previamente a las reacciones mediante destilación a presión reducida.

El etanol se obtuvo en el almacén de disolventes del Instituto de Química. El hexano y tolueno usados son de la marca J.T. Baker. El THF y ciclohexano anhidros se obtuvieron de SIGMA-ALDRICH. Como ya fue mencionado, todos los disolventes se sometieron a procedimientos de secado en el laboratorio.

El argón y nitrógeno utilizados en la línea doble provienen de INFRA.

5.2. Instrumentación

5.2.1. Espectroscopía de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en la modalidad de disolución utilizando un espectrofotómetro ALPHA FT-IR de marca BRUKER. Las frecuencias de las bandas se presentan en números de onda (cm^{-1}). El disolvente utilizado para la determinación de los espectros se indica en los pies de imagen de cada espectro.

La espectroscopía de infrarrojo se utilizó para monitorear las reacciones. Se observaron los cambios de las bandas ubicadas en la región de vibración de los grupos carbonilo metálicos hasta que ya no presentaron cambios; así es posible estimar los tiempos de reacción. Además, el patrón de bandas es de enorme utilidad ya que a partir de éste se puede obtener información sobre la estructura y, por ende, de la isomería de los compuestos.

Las abreviaturas utilizadas para describir las intensidades relativas de las bandas son: (mf) = muy fuerte, (f) = fuerte, (m) = mediana, (d) = débil, (md) = muy débil, (h) = hombro y (w) = ancha.

5.2.2. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de resonancia magnética nuclear se obtuvieron con un equipo Jeol Eclipse 300 MHz. En las RMN- ^1H y RMN- ^{13}C la referencia externa es TMS (tetrametilsilano) y la frecuencia va desde 200 hasta 600 MHz dependiendo de la magnitud del campo usado en el primer caso⁵⁹ y de 100,6 MHz para un campo de 9,4 T en el caso del C⁶⁰. Para la RMN- ^{31}P se utilizó como referencia externa H_3PO_4 al 85% usando una frecuencia de 161 MHz en un equipo de RMN de

⁵⁹ Mitchell, T. N., Costisella, B., **2007**. *NMR – From Spectra to Structures*, Springer, Alemania, pp. 4, 7.

⁶⁰ Hore, P. J.; **1995**. *Nuclear Magnetic Resonance*, Oxford University Press, Gran Bretaña, p. 3.

400MHz⁶¹. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente. La información correspondiente al disolvente utilizado, el número de escaneos y el experimento realizado se indica en el pie de cada espectro.

La espectroscopía de RMN se utilizó como herramienta para elucidación de estructuras desconocidas mediante los valores de desplazamiento químico basados en el ambiente químico, tipo de enlace, disolvente, etc. Cabe mencionar que la apariencia del espectro no depende de los elementos presentes en el compuesto, sino del arreglo de los espines nucleares de los átomos⁶².

Las abreviaturas utilizadas para la descripción de las señales son: (s) = singulete, (d) = doblete, (t) = triplete y (m) = multiplete. Los desplazamientos químicos (δ) se reportan en partes por millón (ppm).

5.2.3. Espectrometría de Masas

La espectrometría de masas se efectúa mediante la técnica FAB+ (bombardeo rápido de átomos; Xenón a 3 KeV). El equipo utilizado es un espectrómetro Jeol JMS-SX102A con voltaje de 10 KV, utilizando alcohol *m*-nitrobencílico como matriz.

La fragmentación iónica de los compuestos se produce en fase gaseosa. Los iones derivados a partir del compuesto a analizar son separados por el espectrómetro de acuerdo a su relación masa-carga. El análisis se interpreta a través de una gráfica de abundancia relativa vs. relación masa-carga (m/z)⁶³.

⁶¹ Kühn, O., **2008**. *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy. A Concise Introduction for the Synthetic Organic and Organometallic Chemist*, Springer, Alemania, pp. XIV, 3.

⁶² Iggo, J. A., **1999**. *NMR Spectroscopy in Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Gran Bretaña, p. 31.

⁶³ De Hoffmann, E., Stroobant, V., **2007**. *Mass Spectrometry: principles and applications*, 3a edición, John Wiley & Sons, Ltd, Gran Bretaña, pp.1-2.

La ventaja de utilizar la técnica FAB+ (Fast Atom Bombardment) radica en la baja temperatura que utiliza siendo 'amigable' para compuestos sensibles a temperaturas altas, además que proporciona mediciones con alta resolución. Su principal desventaja es que la matriz presenta fragmentos dominantes por debajo de su peso molecular⁶⁴.

5.2.4. Análisis Elemental

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

Mediante esta técnica cuantitativa se determina el porcentaje de C, H y N presentes en la muestra analizada, por lo tanto es una herramienta más en la elucidación de la fórmula de un compuesto, y también el resultado da información sobre la pureza de la muestra.

5.2.5. Difracción de Rayos X

Los análisis por difracción de rayos X de monocristal se midieron a 298(2) K en un difractómetro de rayos X Bruker Smart APEX AXS CCD. La fuente de radiación es Mo-K α ($\lambda=0,71073$ Å). El detector se colocó a 4,837 cm del cristal. Las estructuras fueron resueltas mediante el método de Patterson empleando el programa SHELXS-97.

La utilidad del método consiste en que sirve para determinar la estructura molecular de un material cristalino, lo cual constituye también su mayor impedimento al no ser siempre posible la producción de cristales. Proporciona

⁶⁴ Henderson, W.; McIndoe, J. S., **2005**. *Mass Spectrometry of Inorganic, Coordination and Organometallic Compounds*, John Wiley & Sons, Ltd, Gran Bretaña, pp. 71-72.

información como longitudes y ángulos de enlaces lo cual ayuda a entender propiedades del compuesto⁶⁵.

Las estructuras fueron editadas utilizando los programas Diamond y POV-Ray, ambos de Crystal Impact.

La estructura que aparece en el capítulo de datos cristalográficos fue creada con el programa PLATON de la Universidad de Utrecht.

5.2.6. Puntos de Fusión

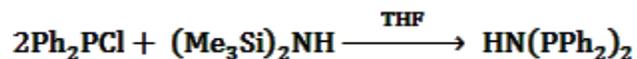
Se empleó para la obtención de puntos de fusión un fusiómetro Fisher Johns (para 115 V 50/60 Hz, N° de Cat. 12-144) de la marca Fisher Scientific. Las mediciones se reportan sin corrección.

El punto de fusión es una propiedad intensiva de los compuestos que brinda información sobre su identidad y, más específicamente, su pureza a partir del intervalo de las temperaturas de fusión.

⁶⁵ Chandrasekaran, A. (editor), **2011**. *Current Trends in X-Ray Crystallography*, InTec, Croacia, p. IX.

5.3. Síntesis de la sal $K(SPPH_2)_2N$

5.3.1. Formación de $HN(PPh_2)_2$



El método de síntesis para este compuesto ya ha sido reportado en la literatura⁶⁶, sin embargo se hicieron algunas modificaciones en el laboratorio, lo cual condujo a la técnica que a continuación se menciona.

Se destilaron a presión reducida Ph_2PCl y $(Me_3Si)_2NH$.

Una cantidad equimolar (respecto al hexametildisilazano) de Ph_2PCl (17,5 mL/47,2 mmol) se colocó en un embudo de adición con 20 mL de THF. En un matraz de tres bocas, previamente purgado y saturado de argón (o nitrógeno), se adicionaron $(Me_3Si)_2NH$ (9,8 mL/47,2 mmol) y 270 mL de THF. Se calentó el sistema a reflujo y se conectó el embudo de adición a una de las bocas. A otra boca se conectó un refrigerante con trampa de aceite mineral y la tercera se tapó con un tapón de vidrio. La adición de Ph_2PCl se realizó con agitación constante observando un cambio de coloración de verde claro a blanco. Después de cuatro horas de reflujo bajo atmósfera inerte se tuvo como resultado un precipitado blanco. Se evaporaron tres cuartas partes del disolvente y se colocó en hielo seco para favorecer la formación de más precipitado. Se filtró a vacío y lavó con etanol y hexano previamente secos y enfriados (tres lavados de 20 mL cada uno). Después de secar se obtuvieron 12,13 g/31,5 mmol de $HN(PPh_2)_2$.

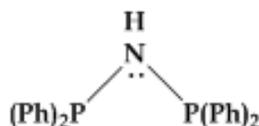
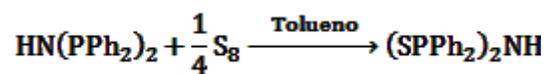


Figura 7. Estructura molecular de $HN(PPh_2)_2$.

⁶⁶ Schmidpeter, V. A., Groeger, H. *Anorg. Allg. Chem.*, **1966**, 345, 106-118.

5.3.2. Formación de (SPPh₂)₂NH

En un matraz de 100 mL previamente purgado se adicionaron 20 mL de tolueno seco y HN(PPh₂)₂ (4,42 g/11,5 mmol). Con agitación constante se adicionó azufre elemental (0,74 g/2,88 mmol) y se dejó a reflujo durante 5 h bajo atmósfera inerte de argón. Se evaporó aproximadamente la mitad del disolvente y refrigeró durante la noche. Se formó un precipitado blanco que fue filtrado y lavado con tolueno seco (tres lavados de 10 mL cada uno). Se obtuvieron 5,09 g/11,4 mmol de (SPPh₂)₂NH.

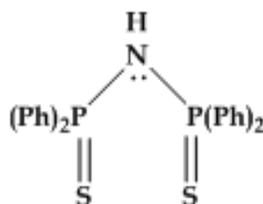


Figura 8. Estructura molecular de (SPPh₂)₂NH.

5.3.3. Formación de $K[(SPh_2)_2N]$ 

En un matraz de 200 mL previamente purgado se adicionaron 125 mL de THF seco y $(SPh_2)_2NH$ (5,09 g/11,4 mmol) agitando hasta disolver. En un Schlenk purgado se colocó C_4H_9OK (1,27 g/11,4 mmol) el cual se conectó a la línea de vacío y se calentó con agitación constante con una pistola de calor para eliminar el exceso de agua. Se transfirió el contenido del matraz al Schlenk con cánula y se agitó por 2 h. Se evaporó la mitad del disolvente a presión reducida formando un precipitado que se fue filtrado y lavado con THF frío (tres lavados de 10 mL) para desaparecer la coloración amarilla y cuanto fue necesario de hexano frío. Se produjo $K[(SPh_2)_2N]$.

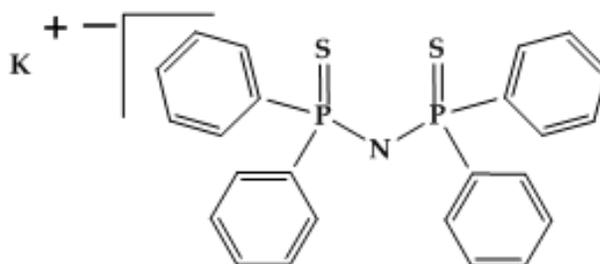
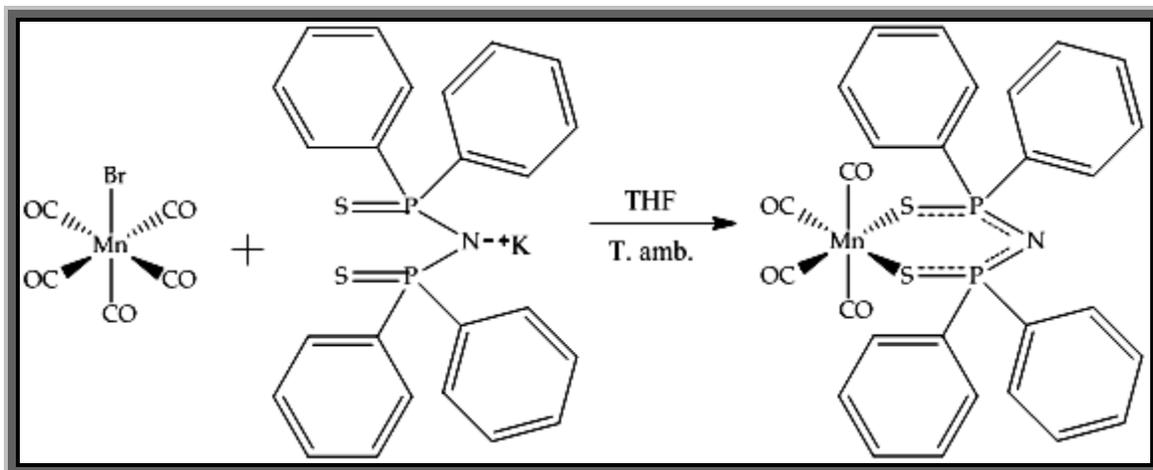
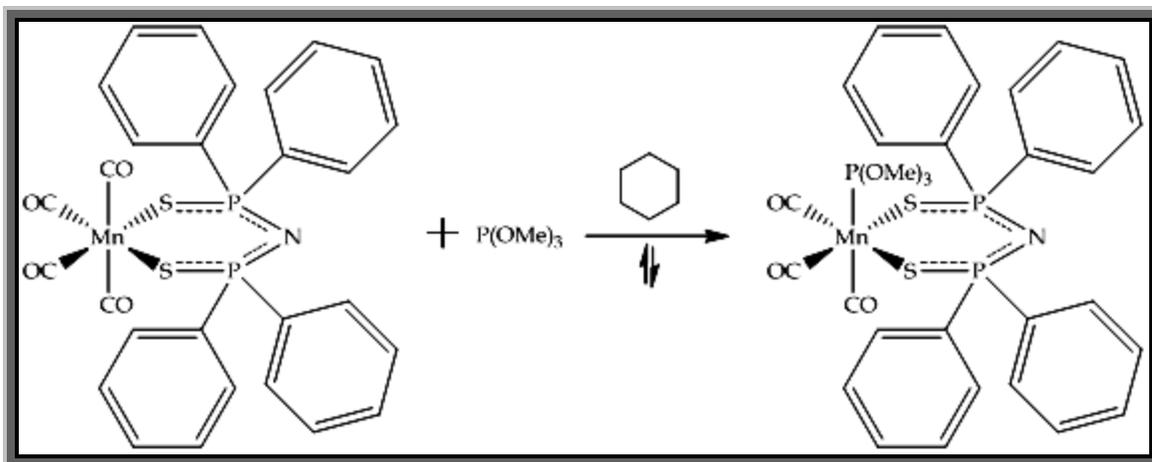


Figura 9. Estructura molecular de la sal $K[(SPh_2)_2N]$.

5.4. Método de síntesis del *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S'}]5.4.1. Ruta 

El método de síntesis del compuesto tetrakis(carbonil)(tetrafenilditioimidodifosfinato)manganeso(I) es el mismo del reportado por primera vez en la literatura⁵², a excepción de los tiempos de reacción. El tiempo de reacción reportado se determinó mediante seguimiento por espectroscopía de infrarrojo en la región de bandas de los carbonilos.

Se adicionó una cantidad estequiométrica de K[(SPh₂)₂] (0,89 g/1,82 mmol) a una disolución que contenía MnBr(CO)₅ (0,51 g/1,85 mmol) en 70 mL de THF anhidro. La mezcla de reacción se agitó por 6 h para posteriormente filtrar con celita, en un embudo de vidrio sinterizado, eliminando del producto la sal KBr formada. El disolvente del filtrado se removió mediante una evaporación a presión reducida generando un producto amarillo de textura aceitosa. Dicho producto se disolvió en *n*-hexano y fue llevado al congelador. Con el enfriamiento el producto adquirió una forma de cristales amarillos. Además de los cristales se forma un precipitado amarillo-naranja que fue filtrado, aprovechando dicho filtrado para recuperar los cristales, para después concentrar la disolución, llevar de nuevo a enfriamiento y favorecer la cristalización de más producto.



Para generar el *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S}] a partir del precursor tetracarbonilado se realiza el siguiente procedimiento.

Se colocó en un matraz de bola con salida lateral de 200 mL, previamente purgado y bajo contrapresión de gas inerte, y con barra de agitación magnética el tetrakis(carbonil)(tetrafenilditioimidodifosfinato)manganeso(I) (0,25 g/0,41 mmol), 100 mL de ciclohexano y una cantidad equimolar de trimetilfosfito (48 μL/ 0,41mmol). La mezcla de reacción se agitó durante 50 minutos a temperatura ambiente manteniendo la atmósfera inerte. La mezcla de reacción presenta un cambio de coloración de amarillo brillante a opaco con presencia de precipitado amarillo naranja al final de la reacción.

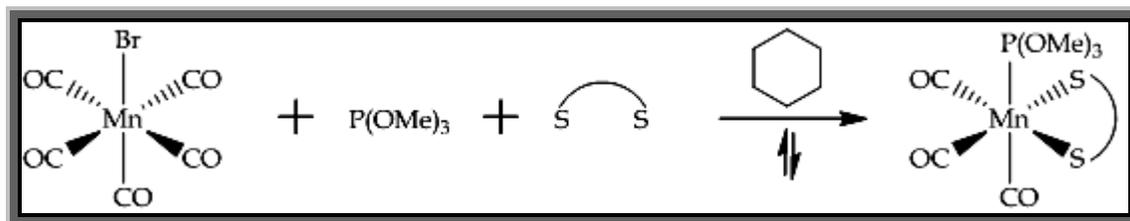
La reacción fue monitoreada por espectroscopía de infrarrojo cada 5 minutos, ampliando después dicho intervalo, con el fin de detectar el cambio de las bandas en la zona de carbonilos y en su momento corroborar el término de la reacción.

A la mezcla de reacción se le adicionó celita para que la adsorbiera y posteriormente evaporó el disolvente usando rotavapor. La celita con la mezcla de reacción se introdujo en una columna que contenía fluorisil como fase estacionaria. La fase móvil de la columna fue una mezcla de hexano/acetato de etilo 8:2. Una vez colectado el producto se evaporó el disolvente utilizando presión reducida.

El producto queda ligeramente aceitoso, por lo que fue fundamental adicionar hexano y agitar para realizar un cambio de polaridad. Al evaporar mediante presión reducida el hexano, el producto es un sólido de color amarillo-naranja, lo cual no ocurre si no se realiza el cambio de polaridad.

Dicho procedimiento genera la mejor purificación, aunque la fracción separada con mayor pureza no es cuantitativa al compararse con la cantidad total obtenida de pureza aceptable.

5.4.2. Ruta B



Para sintetizar el *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-k²S,S}] mediante una ruta de adición *in situ* de todos los reactivos, se siguió el procedimiento mencionado a continuación.

Se adicionaron a un matraz de bola de 250 mL con salida lateral, previamente purgado y a contra presión de atmósfera inerte, con barra de agitación magnética MnBr(CO)₅ (0,30 g/1,09 mmol), K[(SPPH₂)₂] (0,53 g/1,09 mmol), P(OMe)₃ (258 μL/2,19 mmol) y 120 mL de ciclohexano. La mezcla de reacción fue llevada a reflujo, el cual duró 5 h con 25 minutos bajo agitación constante y atmósfera inerte. La mezcla de reacción de inicio tiene una coloración lechosa ligeramente amarilla. Se observa la mayor disolución de los reactivos durante la primera hora del reflujo, adquiriendo la mezcla de reacción una coloración amarilla-anaranjada. Posteriormente fue notoria la presencia de un precipitado color amarillo.

La reacción se monitoreó por espectroscopía de infrarrojo de inicio cada 15 minutos, ampliando después dicho intervalo, con el fin de detectar el cambio de las bandas en la zona de carbonilos.

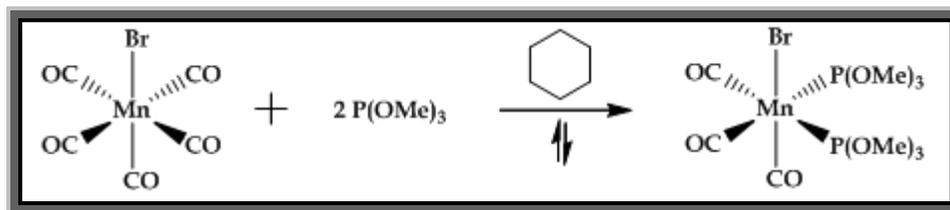
Terminando el periodo de reflujo la mezcla de reacción fue llevada a temperatura ambiente y filtrada con celita, en un embudo de vidrio sinterizado, bajo atmósfera inerte para eliminar la sal KBr generada como subproducto. Se adicionó ciclohexano y tolueno para enjuagar y lavar. El producto soluble fue colectado en un matraz Schlenk donde se evaporó el disolvente bajo presión reducida, obteniendo así una mezcla de un aceite y un polvo, ambos de tonalidades amarillo-naranjas.

La mezcla fue disuelta en una elución de hexano, acetato de etilo y tolueno (en la menor proporción) para ser adsorbido en celita. La celita con la mezcla se introdujo en una columna que contenía fluorisil como fase estacionaria. La fase móvil de la columna fue una mezcla de hexano/acetato de etilo 8:2. Una vez colectado el producto se evaporó el disolvente utilizando presión reducida.

El producto queda ligeramente aceitoso, por lo que fue fundamental adicionar hexano y agitar para realizar un cambio de polaridad dando como producto posterior a la evaporación un sólido de color amarillo-naranja.

La situación de la eficiencia del procedimiento de separación es la misma que para la ruta .

5.4.3. Ruta 9:



Para generar el precursor fosforado del *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃)₂{Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S'}] se sigue la técnica experimental que se menciona en las siguientes líneas.

En un matraz de bola de 250 mL con salida lateral, previamente purgado, y con barra de agitación magnética se adicionaron a contrapresión de gas inerte MnBr(CO)₅ (0,50 g/ 1,82 mmol), 130 mL de ciclohexano y P(OCH₃)₃ (429 μL/3,64 mmol).

La mezcla de reacción se llevó a reflujo, bajo agitación constante y atmósfera inerte. La duración del calentamiento antes del reflujo fue de 41 minutos, mientras que el reflujo tuvo una duración de 50 minutos. Durante el transcurso de la reacción se observa un cambio de coloración de la mezcla de un amarillo a un naranja traslúcido. También fue notoria la mayor solubilidad de la mezcla de reacción con el avance del tiempo en reflujo.

La reacción fue monitoreada por espectroscopía de infrarrojo cada 15 minutos, ampliando después dicho intervalo, con el fin de detectar el cambio de las bandas en la zona de carbonilos y en su momento corroborar el término de la reacción.

Al terminar el tiempo de reflujo la mezcla de reacción fue llevada a temperatura ambiente. Se adicionó celita para adsorber los productos y se evaporó el disolvente utilizando rotavapor. Si es evaporado el disolvente de la mezcla de reacción sin antes añadir celita se obtiene una mezcla de polvo naranja y aceite del mismo color.

La celita con la mezcla se introdujo en una columna que contenía sílica como fase estacionaria. La fase móvil de la columna fue una mezcla de hexano/acetato de etilo 6,5:3,5. Una vez colectado el producto se evaporó el disolvente utilizando presión reducida.

El producto queda ligeramente aceitoso, por lo que debe realizarse un cambio de polaridad con hexano. Al evaporar el disolvente mediante presión reducida se obtiene como producto un sólido de color naranja correspondiente a la mezcla de isómeros fac y mer disustituidos por fosfito.

El procedimiento de purificación reportado es el determinado como el más efectivo, ya que aunque no sea útil para separar la mezcla de isómeros los separa de otros compuestos presentes en la mezcla de reacción.

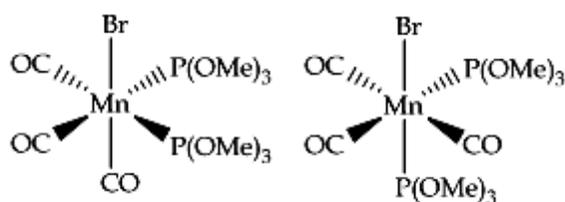
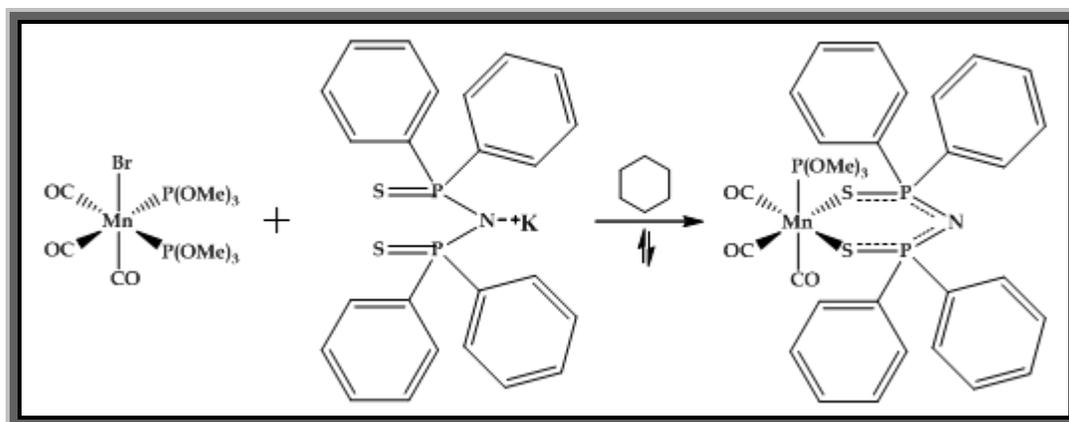


Figura 10. Estructura de los isómeros fac y mer difosforados sintetizados.



Para sintetizar el *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃)₃]{Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-K²S,S} a partir de los precursores difosforados se debe seguir el procedimiento mostrado a continuación.

En un matraz de bola de 250 mL con salida lateral, previamente purgado, y con barra de agitación magnética se adicionaron, a contrapresión de gas inerte, la mezcla de isómeros *fac,mer*-bromotricarbonilbis(trimetilfosfito)manganeso(I) (0,30 g/0,65 mmol), K[(SPh₂)₂] (0,31 g/0,64 mmol) y 130 mL de ciclohexano. La mezcla de reacción se llevó a reflujo bajo agitación constante y atmósfera inerte, el cual duró 8 h con 6 minutos. La mezcla de reacción inicialmente presentó una coloración amarilla-naranja de apariencia turbia. Se observa durante el avance de la reacción la formación de una mezcla de precipitados.

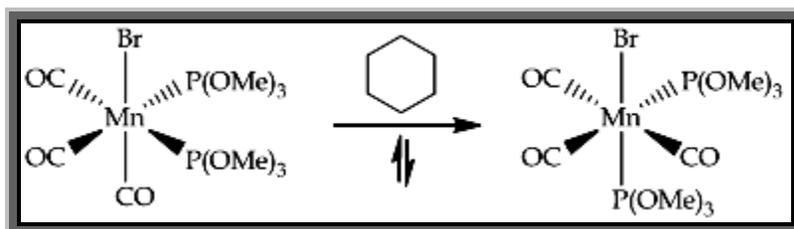
La reacción fue monitoreada mediante espectroscopía de infrarrojo primeramente en lapsos de 15 minutos entre alícuotas para después ampliar dicho intervalo. El monitoreo sirvió para detectar el cambio de las bandas en la zona de carbonilos.

Al terminar el tiempo de reflujo se dejó llegar la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Posteriormente se realizó un filtrado con celita en un embudo de vidrio sinterizado conservando la atmósfera inerte con el fin de eliminar la sal KBr generada como coproducto. Se adicionó ciclohexano y tolueno para enjuagar y lavar la mezcla remanente. El producto soluble fue colectado en un matraz Schlenk previamente purgado donde el disolvente se evaporó bajo presión

reducida, obteniendo un aceite con restos de un aceite, ambos de color amarillo-naranja.

Para lograr la mejor purificación posible la mezcla obtenida fue disuelta en una elución de hexano, acetato de etilo y tolueno (en la menor proporción) para ser adsorbido en celita. La celita con la mezcla fue introducida en una columna que contenía fluorisil como fase estacionaria. La fase móvil de la columna fue una mezcla de hexano/acetato de etilo 8:2. Una vez colectado el producto se evaporó el disolvente utilizando presión reducida.

El producto queda ligeramente aceitoso, siendo necesario realizar un cambio de polaridad de la misma manera que en las otras rutas de reacción. Al evaporar el disolvente se obtiene un producto sólido de color amarillo-naranja.

5.4.4. Isomerización *fac* → *mer*

El precursor *fac*-bromotricarbonilbis(trimetilfosfito)manganeso(I) se isomeriza al *mer*-bromotricarbonilbis(trimetilfosfito)manganeso(I) de la manera a continuación mencionada:

En un matraz de bola de 250 mL con salida lateral, previamente purgado, y con barra de agitación magnética se adicionaron, a contrapresión de nitrógeno, $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ (0,30 g/ 1,09 mmol), 130 mL de ciclohexano y $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ (258 μL / 2,19 mmol). La mezcla de reacción se llevó a reflujo, bajo agitación constante en atmósfera de N_2 . La duración del reflujo fue de 6 h y 10 minutos.

A reacción fue monitoreada mediante ccf y espectroscopía de infrarrojo en promedio cada hora, lo anterior para detectar el cambio de las bandas en la región de los carbonilos metálicos.

Al terminar el periodo de reflujo se dejó llegar a temperatura ambiente la mezcla de reacción. Se adicionó celita para adsorber los productos y evaporó el disolvente utilizando rotavapor. La celita se introdujo en una columna que contenía sílica como fase estacionaria. La fase móvil de la columna fue una mezcla de hexano/acetato de etilo 8:2. Una vez colectado el producto se evaporó el disolvente por presión reducida.

Se realizó un cambio de polaridad disolviendo en hexano para luego evaporar bajo presión reducida obteniendo como producto un sólido de color naranja correspondiente al *mer*-bromotricarbonilbis(trimetilfosfito)manganeso(I).

5.5. Cristalización del *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S'}]

El procedimiento determinado como el más efectivo para la cristalización del producto final se presenta en las siguientes líneas.

Los pasos realizados fuera de atmósfera inerte deben realizarse con la mayor rapidez posible para evitar la descomposición del producto.

El *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S'}] en su estado de polvo debe disolverse en la mínima cantidad posible de tolueno a temperatura ambiente. Dicha disolución se filtra con pipetas Pasteur rellenas de algodón con el fin de retener cualquier impureza insoluble. Las pipetas se introducen en el septum que tapa un matraz Schlenk, previamente purgado, donde la disolución filtrada se deposita permitiendo la salida de aire con una aguja.

Una vez la disolución se encuentra dentro del Schlenk se adiciona hexano manteniendo la atmósfera inerte en una proporción de tres veces la cantidad de tolueno. Posteriormente se agita vigorosamente la mezcla, se libera un poco de la presión generada y satura con gas inerte el Schlenk.

Finalmente se lleva al refrigerador donde se mantiene a temperatura de un congelador doméstico donde deberá reposar por lo menos tres días, siendo lo ideal un periodo mayor a una semana y no mayor al mes para evitar la descomposición y formación de precipitado no deseado.

Los cristales generados se adquieren mediante un filtrado convencional.

Para generar más cristales del mismo lote sin comprometer la pureza se evapora el disolvente por presión reducida y se repiten los pasos ya mencionados.

5.6. Procedimientos notables no fructíferos

Los procedimientos presentados con anterioridad son los probados como más efectivos, sin embargo es útil indicar algunas de las maneras experimentales no efectivas principalmente como reporte para aquellos que en algún momento decidan reproducir los sistemas que reporto o trabajen con similares, por lo cual los enumero a continuación. Las explicaciones correspondientes las daré en la sección de resultados y análisis.

1. Los reflujos de las reacciones no deben realizarse en CH_2Cl_2 .
2. No se recomienda realizar los reflujos en tolueno aun controlando la temperatura.
3. La realización de lavados con hexano bajo atmósfera inerte no es muy útil para una purificación.
4. Las columnas con fase estacionaria de sílica no son efectivas para purificar el *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{S},\text{S}\}]$.
5. Las placas preparativas de sílica de inicio parecen funcionar para purificar el *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{S},\text{S}\}]$, sin embargo no se recomiendan pues al extraer el producto éste ya presenta descomposición.
6. El lavado de cristales del *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{S},\text{S}\}]$ con hexano a ebullición no es de utilidad para retirar las impurezas.
7. La aplicación de la mezcla a una columna para purificar el producto final no es tan efectiva si se realiza en estado líquido.
8. Para obtener cristales del producto final el método más efectivo fue el enfriamiento de una disolución concentrada de tolueno en presencia de hexano bajo atmósfera inerte. No debe sustituirse el tolueno por CH_2Cl_2 , de lo contrario se obtienen cristales con mayor presencia de impurezas.
9. Para las RMN's no deben utilizarse como disolvente los análogos deuterados de CH_2Cl_2 ni CHCl_3 .

10. La cristalización por par de disolventes en viales a partir de la difusión de disolvente no es muy efectiva, lo mismo ocurre con aquella basada en la difusión del vapor de uno de los disolventes.
11. El producto no cristaliza mediante el enfriamiento rápido de una disolución concentrada.

RESULTADOS

Y

ANÁLISIS

6. RESULTADOS Y ANÁLISIS

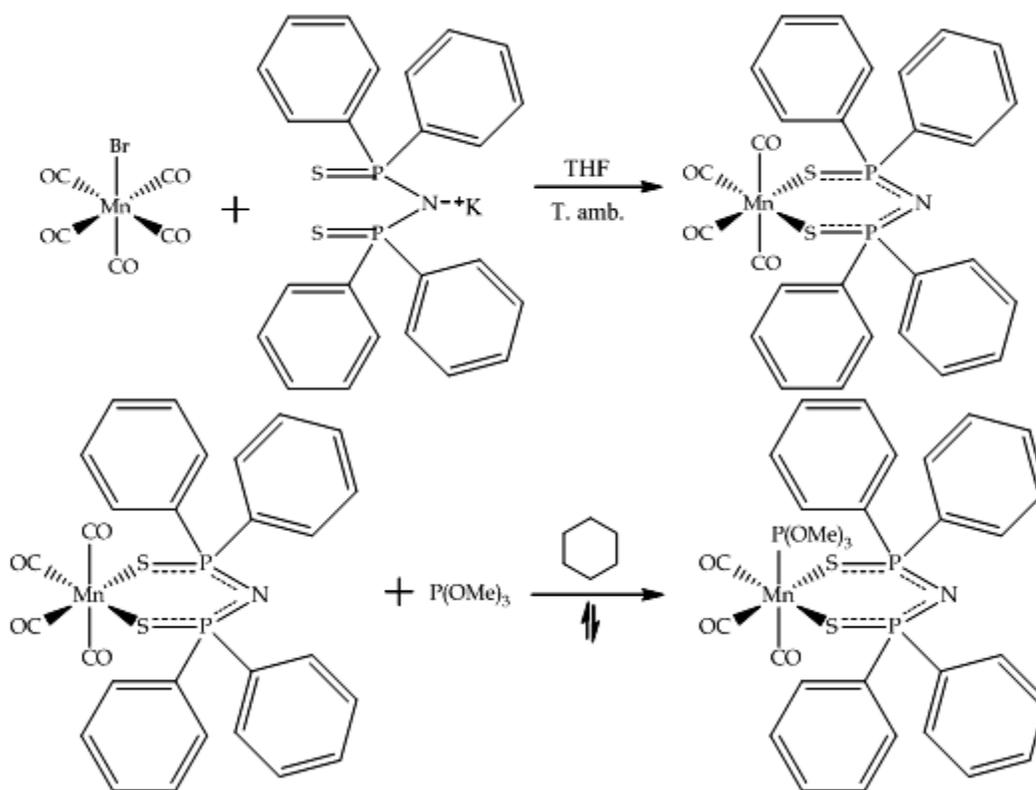
For about one academic year, I averaged about ten additions of HBr to allyl bromide per week. I changed pretreatment, reagent concentrations, solvents, reaction temperatures and radiation, and repeated many experiments, but the compositions of the addition products were erratic and unpredictable.

Frank Mayo

You know, Mayo, maybe it's the phases of the moon.

M. S. Kharasch

6.1. Ruta



6.1.1. Evidencia experimental

Como ya fue mencionado en la sección experimental, el seguimiento de la reacción se realizó mediante espectroscopía de infrarrojo, poniendo especial énfasis en la región de los carbonilos metálicos principalmente por la evidencia que proporcionan para determinar la duración de la reacción y caracterización de los compuestos, misma que es de suma utilidad para la identificación entre isómeros.

Los espectros mostrados a continuación fueron determinados en disolución de ciclohexano.

La síntesis del compuesto tetracarboniladotetrakis(carbonil)(tetrafenilditioimidodifosfinato)manganeso(I) ya fue reportada⁵², sin embargo se realizó una modificación a la técnica de preparación: aumento del tiempo de reacción de cuatro a seis horas. Lo anterior se determinó mediante el seguimiento de reacción por espectroscopía de IR, en la cual se determinó que la conversión de materia prima en compuesto tetracarbonilado termina a las seis horas de agitación en THF a temperatura ambiente.

Partiendo de la reacción de conversión del compuesto tetracarbonilado al producto final, el seguimiento de reacción se presenta a continuación.

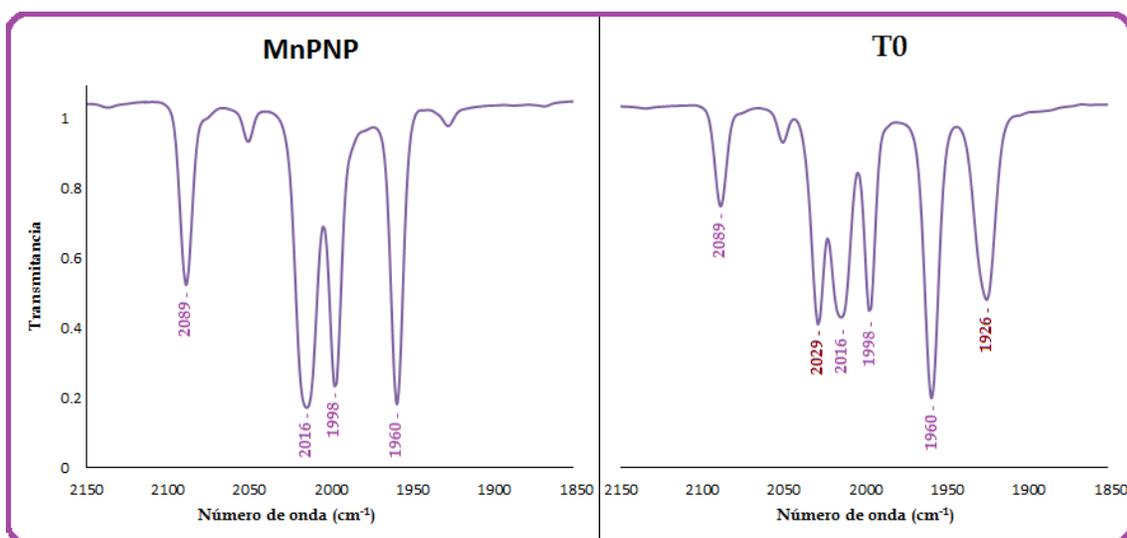


Figura 11. Espectros de infrarrojo de la materia prima y el T0 correspondientes a la ruta . Los espectros fueron determinados en ciclohexano.

Es notoria la rapidez de la reacción, ya que desde el T0 se observa no solo un cambio en el patrón de bandas, sino la presencia de bandas correspondientes al

producto final (2029, 1960 y 1926 cm^{-1}). Las demás bandas en T0 corresponden a la materia prima (2089, 2016 y 1998 cm^{-1}).

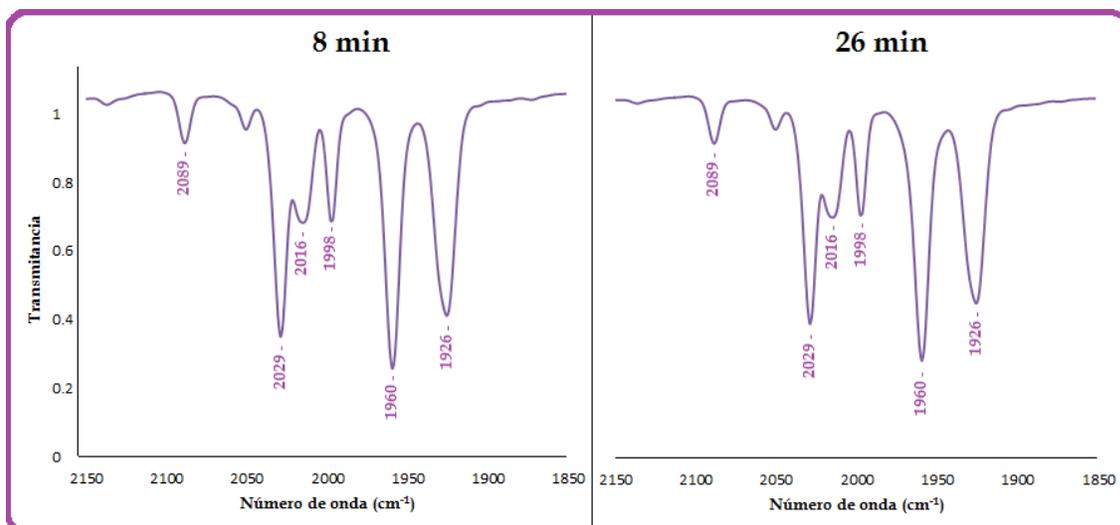


Figura 12. Espectros de infrarrojo de la mezcla de reacción correspondientes a los 8 min y 26 min de la ruta . Los espectros fueron determinados en ciclohexano.

El avance de la reacción es evidente en el cambio del patrón de bandas. A partir de los 8 minutos se observan no solo las bandas correspondientes al producto final (2029(f), 1960 (mf) y 1926(f) cm^{-1}).

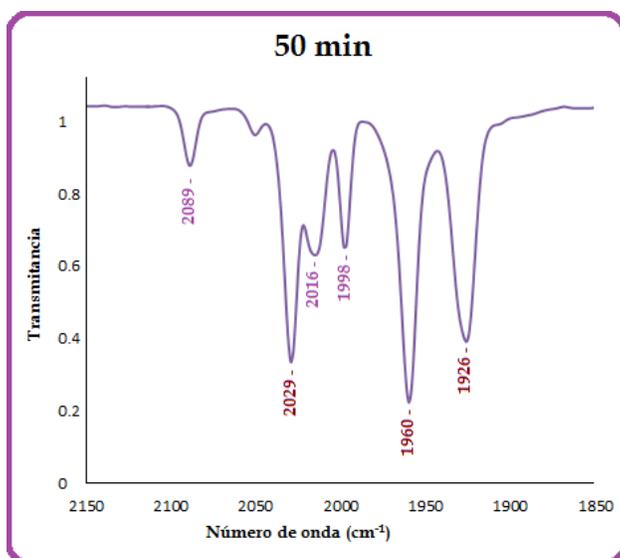


Figura 13. Espectro de infrarrojo de la mezcla de reacción correspondientes a los 50 min de la ruta . El espectro fue determinado en ciclohexano.

Se determinó que la reacción finaliza a los 50 min de agitación al no observar mayor cambio en tiempos de reacción posteriores. En el espectro de infrarrojo de la mezcla de reacción se puede ver claramente la presencia del *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S'}] por la presencia de sus bandas características 2029(f), 1960 (mf) y 1926(f) cm⁻¹ con intensidades correspondientes al patrón de su isomería.

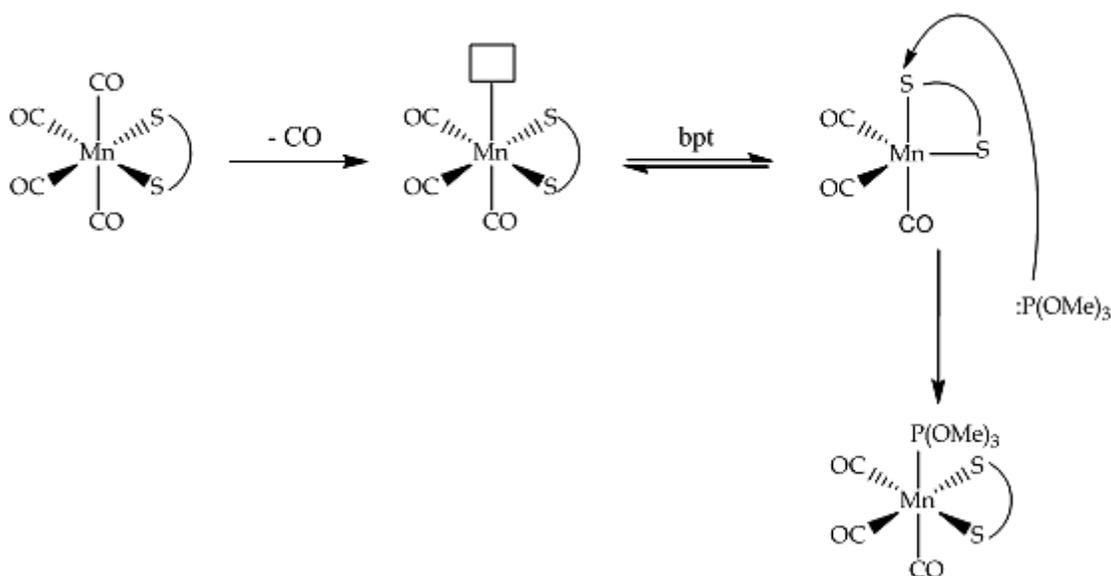
La espectroscopía de IR es la prueba más contundente de fácil determinación para evidenciar la presencia del producto final. La RMN-³¹P{¹H} requiere de más tiempo tanto de preparación como para la obtención de resultados y no proporciona información contundente de la isomería del producto por la enorme similitud de los ambientes químicos de los sustituyentes, por lo cual no se utilizó para el seguimiento de las reacciones.

6.1.2. Propuesta de mecanismo de reacción

A partir del seguimiento de reacción mostrado anteriormente no es posible proponer un mecanismo de reacción, pues no fue obtenida información contundente de los intermediarios involucrados, no obstante, los estudios sobre reactividad reportados dentro la literatura organometálica permiten realizar propuestas coherentes. La realidad que hay que tener en mente es que los mecanismos de reacción no están sujetos a ser validados, sino lo contrario, y se proponen a partir de los datos disponibles, pudiéndose modificar a partir de nueva información⁶⁷.

Con base en lo anterior, para la transformación del compuesto tetracarbonilado al *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S'}] se propone el mecanismo descrito a continuación.

⁶⁷ Hartwig, J. F., **2010**. *Organotransition Metal Chemistry. From Bonding to Catalysis*, University Science Books, Estados Unidos de América, pág. 223.



Esquema 1. Mecanismo de reacción propuesto para el segundo paso de la ruta .

La reacción propuesta corresponde a una sustitución de ligantes a partir de un mecanismo disociativo, donde un ligante carbonilo se intercambia por trimetilfosfito. Para llevar a cabo dicha transformación se propone primero una descoordinación de ligante CO que genera un compuesto de 16 electrones el cual se interconvierte en una geometría de bipirámide trigonal, posteriormente el trimetilfosfito ataca al centro metálico generando de nuevo una especie de 18 electrones manteniendo el número de oxidación inicial.

El mecanismo propuesto, como ya se mencionó es disociativo, ya que es el que generalmente se lleva a cabo en compuestos de 18 electrones⁶⁸. Lo anterior se debe en mucho a la mayor factibilidad reportada para la formación de intermediarios de 16 electrones en comparación con aquellos de 20 electrones formados en mecanismos asociativos. Se propone que al efectuarse el paso de disociación se genera un compuesto de 16 electrones que es rápidamente atacado por el trimetilfosfito en un segundo paso, el cual se lleva a cabo lo suficientemente rápido para no permitir un rearrreglo del intermediario, reteniéndose así la estereoquímica fac del compuesto con respecto al CO disociado. Lo anterior es consistente con la información presentada por Hartwig, que dice que: *compuestos organometálicos con ligantes impedidos estéricamente usualmente presentan velocidades mayores de sustitución disociativa*⁶⁹.

⁶⁸ Mathey, F., **2013**. *Transition Metal Organometallic Chemistry*, Springer, Singapur, pp. 14–16.

⁶⁹ Hartwig, J. F., *Op. Cit.*, pág. 235.

Se incluye la cuenta electrónica del precursor tetracarbonilado y del producto final para apoyar la propuesta de un mecanismo disociativo partiendo de una materia prima de 18 electrones para generar un producto final isoelectrónico.

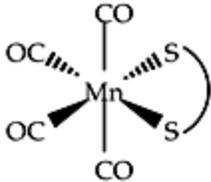
	Método iónico		Método Covalente
	Especie	#e⁻ aportados	#e⁻ aportados
	Mn	6	7
	CO	2 X 4 = 8	2 X 4 = 8
	PNP	4	3
	Total	18	18

Tabla 3. Cuenta electrónica para el tetrakis(carbonil)(tetrafenildioimidodifosfinato)manganeso(I).

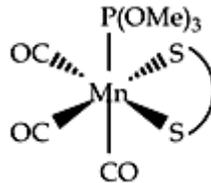
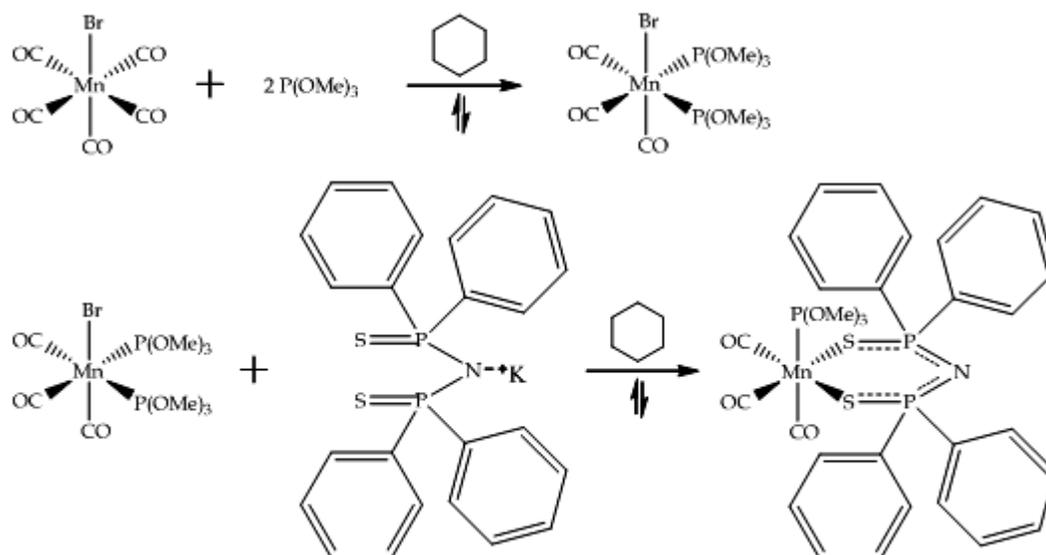
	Método iónico		Método Covalente
	Especie	#e⁻ aportados	#e⁻ aportados
	Mn	6	7
	CO	2 X 3 = 6	2 X 3 = 6
	P(OMe) ₃	2	2
	PNP	4	3
Total	18	18	

Tabla 4. Cuenta electrónica para el *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S}].

La formación del isómero *fac* en lugar del *mer* se ve favorecida por la influencia *trans* de los ligantes CO orientados *trans* entre sí. Los otros carbonilos tienen *trans* a ellos átomos de azufre del ligante PNP, que al ser un ligante quelato dificultan su labilización, dejando como la opción de sustitución más viable a alguno de los carbonilos *trans* entre sí, lo que genera un producto con isomería *fac* que es consistente con los resultados obtenidos.

6.2. Ruta



6.2.1. Evidencia experimental

La espectroscopía de IR es de especial utilidad ya que la región representativa a los carbonilos suele estar libre de las vibraciones de otro tipo de ligantes⁷⁰. También ya se mencionó que nos proporciona información de utilidad para la deducción del isómero favorecido del compuesto que se forma. Debido a las ventajas de la espectroscopía de infrarrojo en relación con otras técnicas disponibles fue seleccionada como la técnica para realizar los seguimientos de reacción, tal como se mencionó en la ruta anterior.

Los espectros mostrados a continuación fueron determinados en disolución de ciclohexano.

La reacción de conversión del bromopentacarbonilmanganeso(I) al producto $\text{fac-[Mn(CO)}_3\text{(P(OCH}_3)_3)_2\{\text{Ph}_2\text{P(S)NP(S)Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{S,S'}\}]$ se puede dividir en dos pasos, siendo el primero la formación de compuestos fosforados y el segundo la síntesis del producto final.

A continuación se presentan ambos seguimientos de reacción en el orden previamente mencionado.

⁷⁰ Crabtree, R., *Op. Cit.*, p. 297.

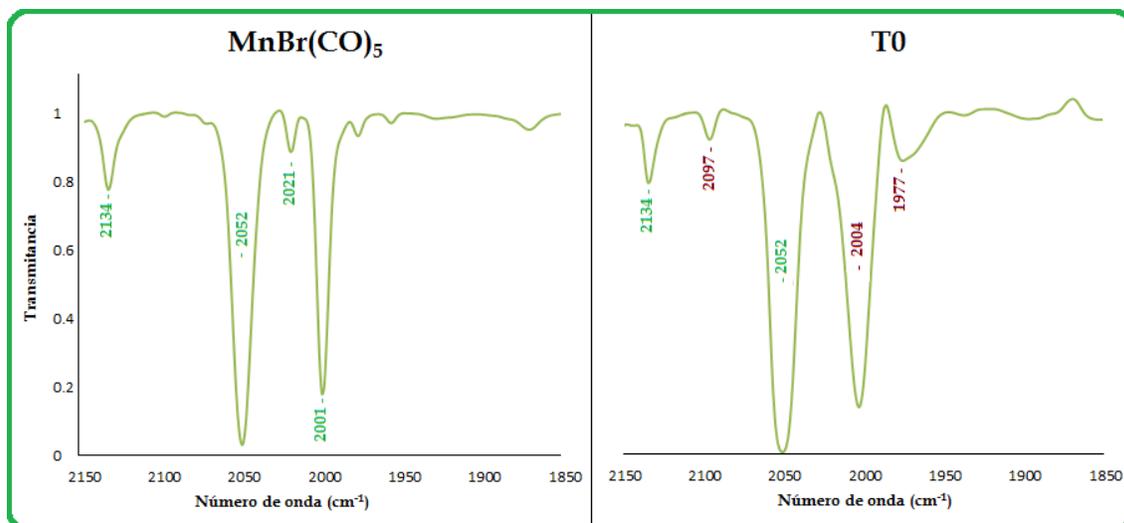


Figura 14. Espectros de infrarrojo de la materia prima y el T0 correspondientes al primer paso de la ruta β . Los espectros fueron determinados en ciclohexano.

Es evidente que desde el inicio del calentamiento ocurren transformaciones en la materia prima, presentándose corrimientos de bandas y formación de nuevas bandas en la región correspondiente a los carbonilos, tal como se indica en la Figura 13. Las bandas ubicadas en 2134 y 2052 cm^{-1} corresponden a la materia prima, al igual que la de 2001 cm^{-1} , sin embargo esta última posiblemente se encuentra traslapada con aquella banda que aparece en el T0 en 2004 cm^{-1} .

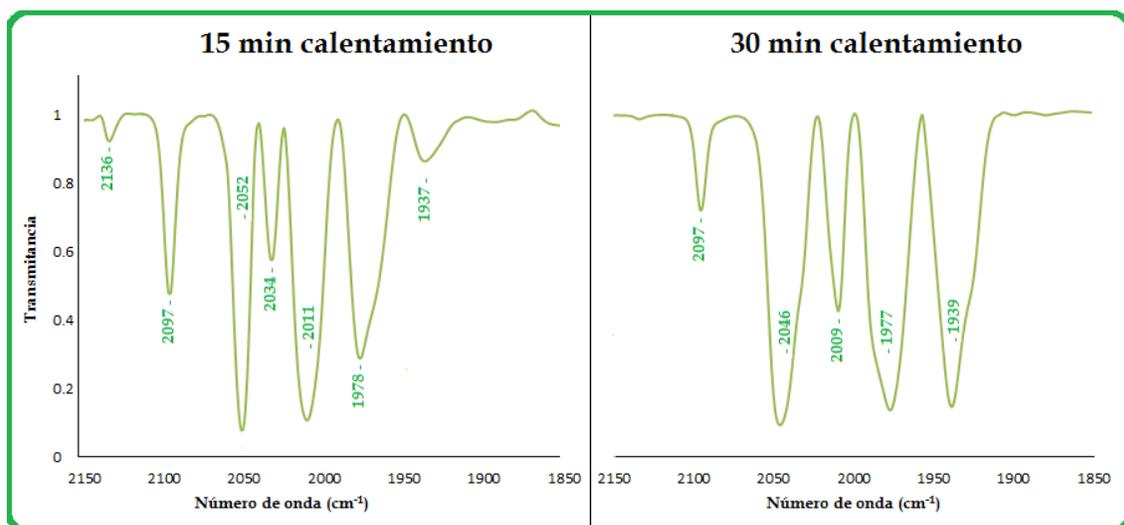


Figura 15. Espectros de infrarrojo correspondientes a la primera media hora de calentamiento del primer paso de la ruta β . Los espectros fueron determinados en ciclohexano.

Durante la primera media hora de reacción se observa la presencia de una complejidad de bandas en la región de carbonilos; el ancho de algunas bandas puede ser consecuencia del traslape de dos o más bandas en posiciones cercanas.

Desafortunadamente tal como se aprecia en los espectros anteriores, la espectroscopía de IR tiene como limitante para la identificación de especies que las bandas correspondientes a ellas pueden traslaparse entre sí o incluso ser de difícil identificación a menos que se conozca la ubicación y patrón específico para los compuestos puros. Por lo anterior, en este punto fue de utilidad la ccf, la cual revela la presencia de tres compuestos principales con polaridades semejantes, los cuales se cree que son el monofosforado y la mezcla de difosforados mer-fac.

La formación de intermediarios fosforados se soporta con la evidente generación de bandas y corrimiento de éstas a menores números de onda. Dicho fenómeno corresponde a la coordinación de ligantes fosforados al centro metálico.

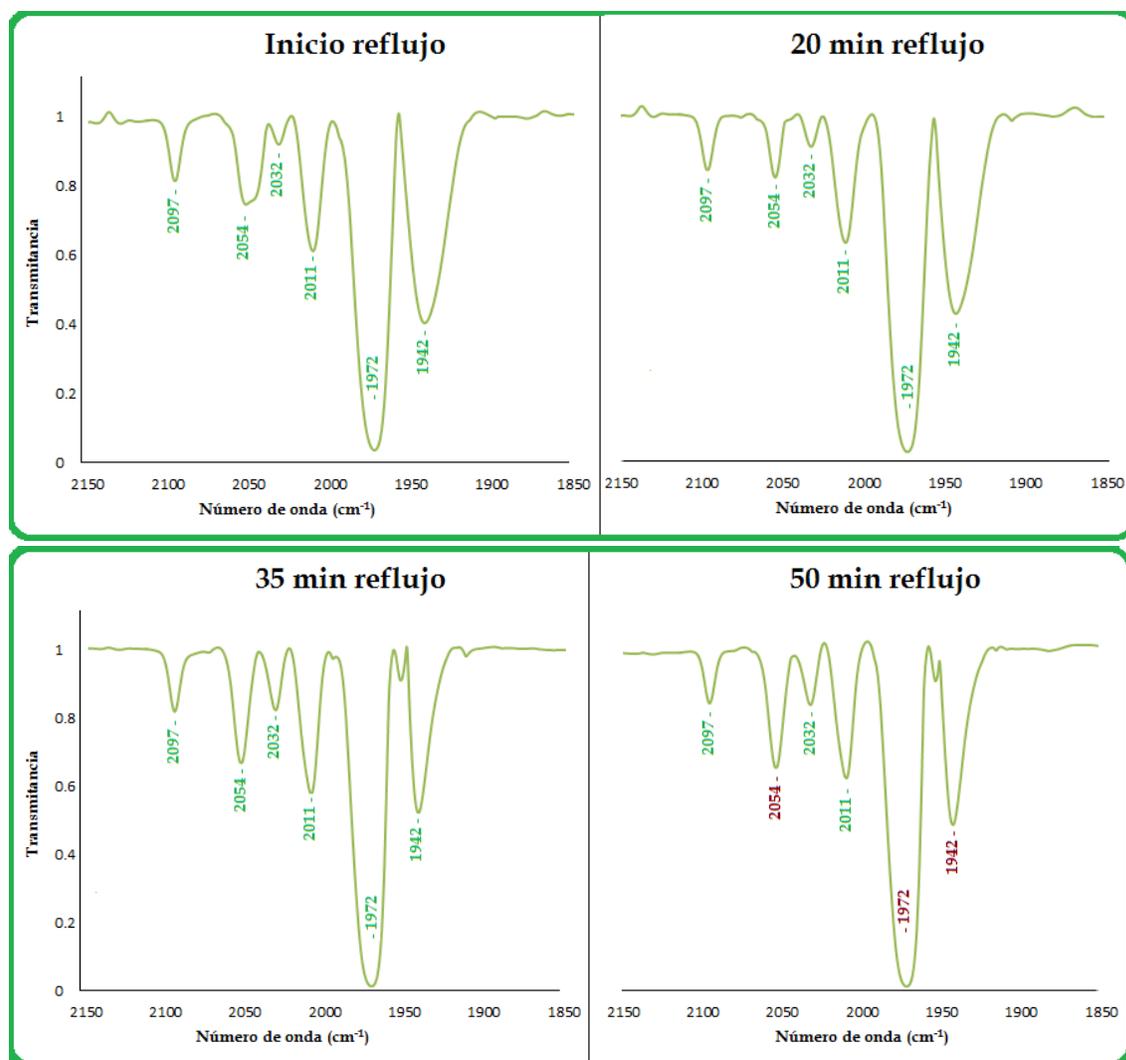


Figura 16. Espectros de infrarrojo correspondientes al reflujo del primer paso de la ruta β . Los espectros fueron determinados en ciclohexano.

En los 50 min de reflujo el conjunto de bandas adquirió un patrón característico que aparece constante durante varias horas, evidencia que la reacción deseada ha finalizado, De continuar el reflujo por varias horas más los productos comenzaron a sufrir reacciones que produjeron especies no identificadas.

En la literatura no se reporta como posible la obtención del compuesto monofosforado con trimetilfosfito. A su vez, para la obtención de los compuestos difosforados no se determinan las bandas correspondientes a cada isómero, sino que se obtienen como una mezcla ⁵⁵.

Partiendo de dicha información vienen a la mente dos escenarios: la formación directa de los compuestos difosforados o la formación del compuesto monofosforado y su alta labilidad para la sustitución de otro de sus carbonilos. La

ccf revela la presencia mayoritaria de dos compuestos con polaridades muy semejantes. Considerando la información obtenida espectroscópicamente de la transformación ocurrida y por ccf se propone el escenario dos como más factible.

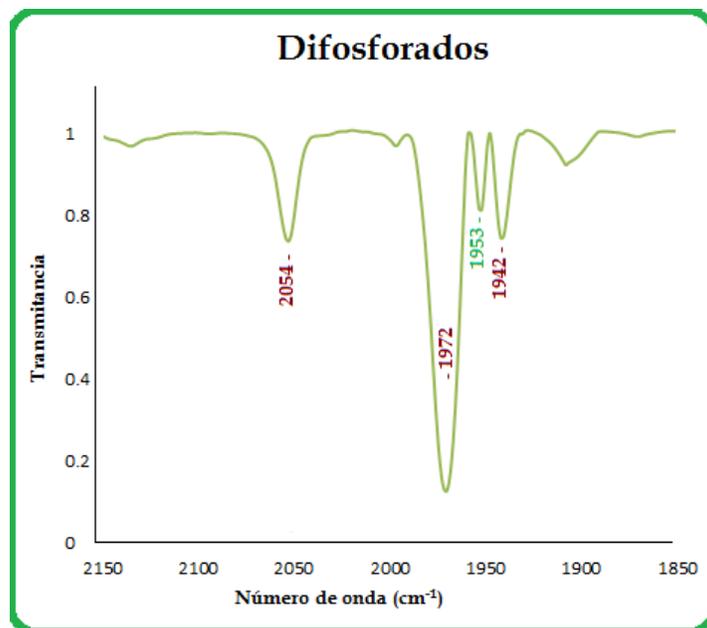


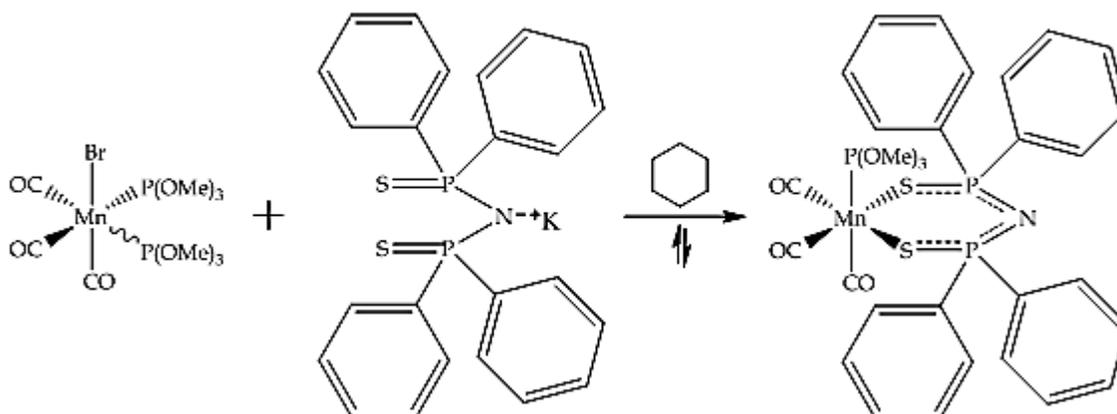
Figura 17. Espectro de infrarrojo correspondiente a la mezcla de compuestos difosforados del primer paso de la ruta β . El espectro fue determinado en ciclohexano.

Después de pasar la mezcla de reacción por una columna para purificación se obtiene la mezcla de los productos fosforados cuyo espectro se muestra en la Figura 17.

En la literatura se reportan para el compuesto difosforado, sin especificar si es *mer* o *fac*, bandas en 2052(w), 1975(h) y 1939(m) cm^{-1} . Dichas bandas aparecen en el espectro obtenido, apareciendo como otra significativa una en 1953(d) cm^{-1} , que de acuerdo al estudio reportado pertenece al compuesto trifosforado, el cual también presenta una banda en 1898 cm^{-1} . Esta propuesta se apoya con la banda presente cercana a 1900 cm^{-1} (1903 cm^{-1}).

Partiendo de dichos datos podemos inferir que después de la primera etapa de la ruta β se obtuvo la mezcla *fac*, *mer*-bromotricarbonilbis(trimetilfosfito)manganeso(I) como productos mayoritarios y como minoritario al compuesto trifosforado. Las polaridades de los tres compuestos son muy similares.

La segunda etapa de la ruta de reacción corresponde a la transformación de los compuestos fosforados en el *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{S,S}\}]$.



El seguimiento por IR se presenta a continuación.

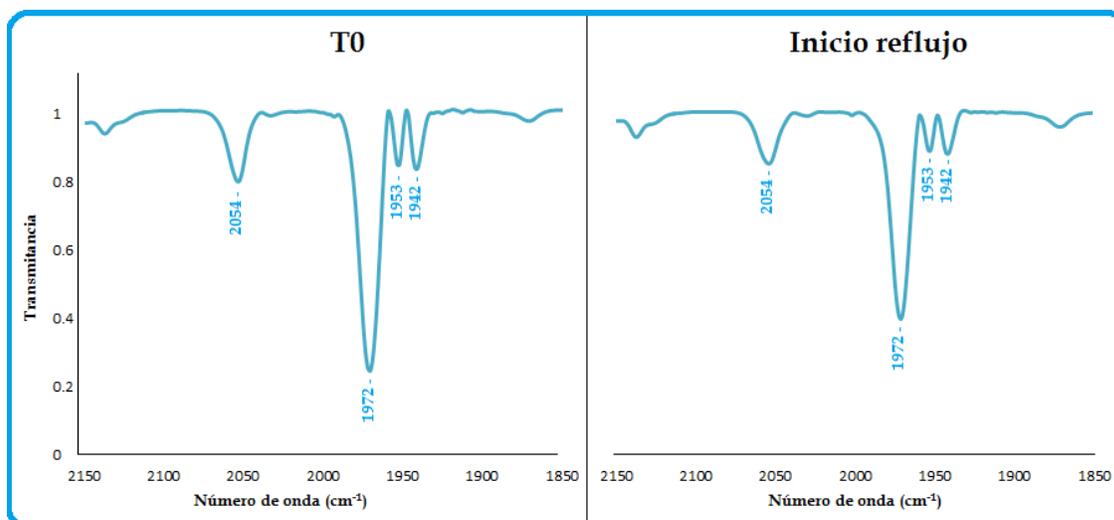


Figura 18. Espectros de infrarrojo correspondientes al T0 e inicio de reflujo del segundo paso de la ruta β . Los espectros fueron determinados en ciclohexano.

No se detectan cambios en los patrones de infrarrojo a pesar de llegar a temperatura de reflujo. Ello es notable si se compara el comportamiento de las reacciones estudiadas anteriormente que muestra transformaciones desde el inicio.

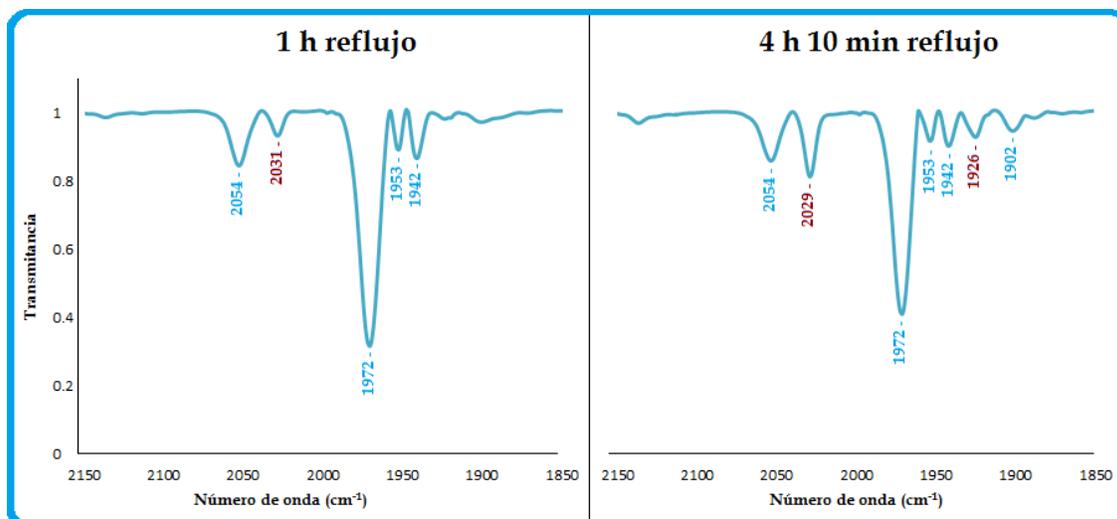


Figura 19. Espectros de infrarrojo correspondientes a las primeras 4 h de reflujo del segundo paso de la ruta β . Los espectros fueron determinados en ciclohexano.

De acuerdo con los espectros mostrados este paso de reacción es más lento comparado con el anterior. Hasta la primera hora de reflujo se aprecia la formación de una banda en 2031 cm^{-1} . A las cuatro horas ya se observan bandas en 2029 y 1926 cm^{-1} , asignadas al producto final.

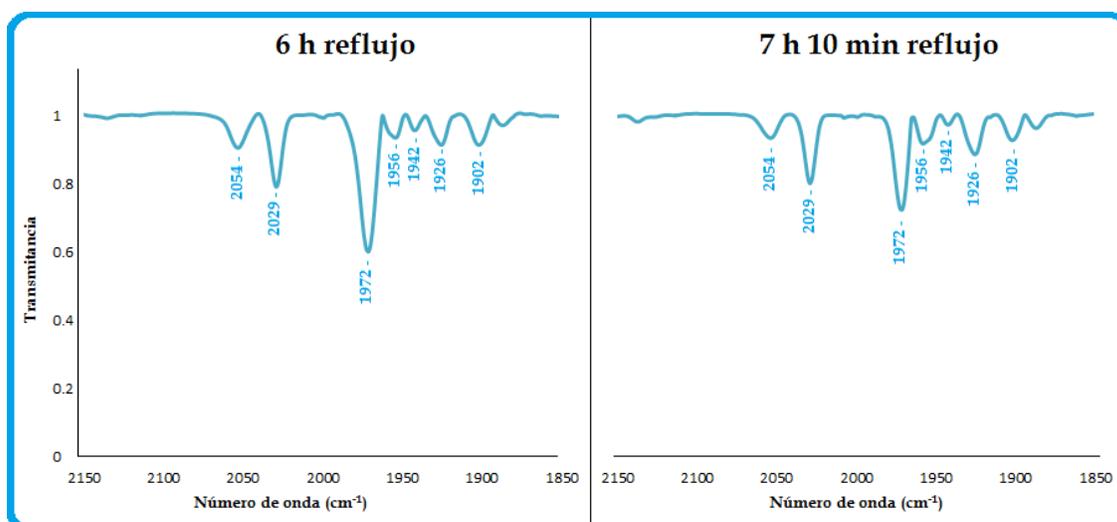


Figura 20. Espectros de infrarrojo correspondientes a las 6 y 7 h de reflujo del segundo paso de la ruta β . Los espectros fueron determinados en ciclohexano.

En los espectros mostrados arriba se aprecia la variación del patrón de bandas y en particular la disminución de la banda en 1953 cm^{-1} , además de la aparición de una nueva en números de onda mayores (1956 cm^{-1}).

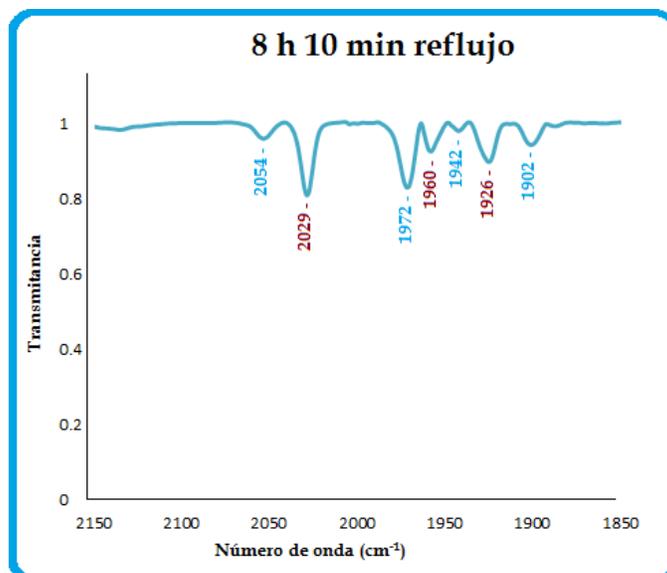


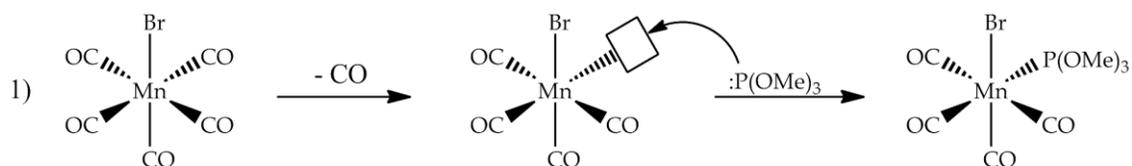
Figura 21. Espectro de infrarrojo correspondiente al tiempo final del segundo paso de la ruta β . El espectro fue determinado en ciclohexano.

Después de 8 h de reacción ya no se observan cambios en el espectro de infrarrojo, además que se observan las bandas correspondientes al producto final en 2029, 1960 y 1926 cm^{-1} . En ese punto se considera finalizada la formación del *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{S,S}\}]$.

6.2.2. Propuesta de mecanismo de reacción

Observando los seguimientos de reacción para esta ruta es notoria su mayor complejidad con respecto a la ruta α . No es casualidad que el mecanismo propuesto sea de igual manera más complejo. Dicha propuesta considera la formación de los compuestos mono y difosforados, la isomerización entre estos últimos y la transformación de todos ellos al producto final.

Para la transformación del bromopentacarbonilmanganeso(I) al bromotetracarboniltrimetilfosfitomanganeso(I) se propone el mecanismo indicado en el Esquema 2 y descrito posteriormente.



Esquema 2. Mecanismo de reacción propuesto para la formación del compuesto monofosforado bromotetracarboniltrimetilfosfitomanganeso(I).

Se propone una reacción de sustitución de ligantes mediante un mecanismo disociativo, intercambiando un ligante carbonilo por trimetilfosfito. Dicha sustitución requiere de la descoordinación de un ligante CO, generando un sitio vacante y un compuesto de 16 electrones. Posterior a la descoordinación se propone un ataque del trimetilfosfito al manganeso produciendo el compuesto monofosforado de manganeso(I) y 18 electrones.

El mecanismo disociativo se propone por los mismos motivos que para la ruta .

De acuerdo con lo mencionado por Hartwig⁷¹, compuestos de 16 electrones con geometría de bipirámide trigonal son más estables cuando contienen pobres aceptores π y débiles donadores σ . Ya que el intermediario de la ruta presenta en su mayoría carbonilos se propone únicamente la formación del sitio vacante y su inmediata ocupación por el fosfito, en lugar de una isomerización a una geometría bpt para un posterior ataque.

Por el fenómeno de la influencia trans los ligantes más lábiles a sustitución son aquellos trans a un fuerte aceptor π ⁷², es decir, un CO. En este caso las opciones son carbonilos o Br⁻. Ahora bien, el proceso más favorecido es que un ligante sustituya a otro de igual carga, el trimetilfosfito es una especie neutra, lo cual descarta la sustitución del Br⁻. Esto deja como opciones a los carbonilos restantes (excepto el trans al Br⁻), los cuales son equivalentes entre sí.

Cabe mencionar que se generará el mismo producto ya sea que el trimetilfosfito ataque al intermediario de 16 electrones antes de permitir un rearrreglo de éste o después si es que ocurre dicho rearrreglo, ya que los sitios vacantes más estables termodinámicamente (trans a CO) son equivalentes entre sí.

A continuación se incluye la cuenta electrónica del precursor organometálico de partida y del producto monofosforado:

⁷¹ Hartwig, J. F., *Op. Cit.*, p. 238-239.

⁷² Spessard, G. O.; Miessler, G. L., *Op. Cit.*, p. 140-141.

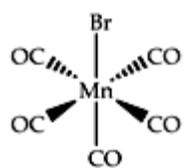
	Método iónico		Método Covalente
	Especie	#e ⁻ aportados	#e ⁻ aportados
	Mn	6	7
	CO	2 X 5 = 10	2 X 5 = 10
	Br	2	1
	Total	18	18

Tabla 5. Cuenta electrónica para el bromopentacarbonilmanganeso(I).

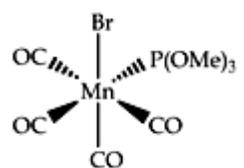
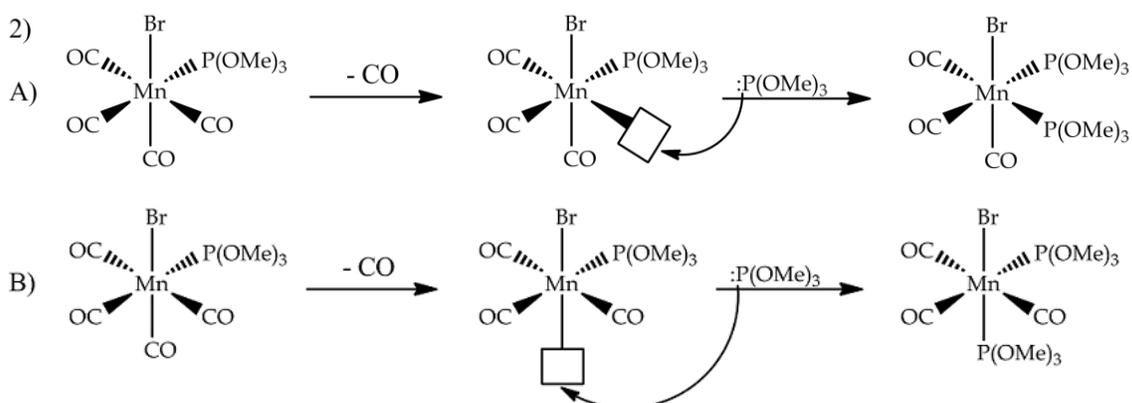
	Método iónico		Método Covalente
	Especie	#e ⁻ aportados	#e ⁻ aportados
	Mn	6	7
	CO	2 X 4 = 8	2 X 4 = 8
	P(OMe) ₃	2	2
	Br	2	1
Total	18	18	

Tabla 6. Cuenta electrónica para el bromotetracarboniltrimetilfosfitomanganeso(I).

Dado el conteo anterior es notorio que se parte de un complejo de 18 electrones generando otro complejo de 18 electrones.

La formación de los compuestos difosforados *fac*, *mer*-bromotricarbonilbis(trimetilfosfito)manganeso(I) a partir del bromotetracarboniltrimetilfosfitomanganeso(I) se propone mediante el mecanismo descrito a continuación.



Esquema 3. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de los compuestos *fac,mer*-bromotricarbonilbis(trimetilfosfito)manganeso(I) a partir del complejo monofosforado.

En ambos casos se proponen reacciones de sustitución de ligantes, sustituyendo para cada caso un ligante carbonilo por trimetilfosfito, generando así compuestos difosforados de 18 electrones. Ambas reacciones mantienen el estado de oxidación +1 del manganeso.

Se propone que el primer paso para cada una sea la disociación de un ligante carbonilo generando un sitio vacante, aprovechado por el trimetilfosfito para atacar al elemento metálico en un segundo paso asociativo lo suficientemente rápido para evitar una isomerización, generando específicamente para cada caso el isómero *mer* o su análogo *trans*.

Para tiempos cortos de reacción es factible la preeminencia del isómero *fac* sobre el *mer* debido al efecto *trans* entre dos carbonilos. El escenario que ocurre es muy similar al antes descrito para la monofosforación, siendo mayormente favorable la sustitución de uno de los carbonilos *trans* entre sí con respecto a las demás alternativas.

Cabe mencionar que no se descarta la posibilidad de que la formación de un isómero u otro se realice a través de la formación de un intermediario de 16 electrones con geometría de bipirámide trigonal. En tal caso el ataque del trimetilfosfito se realizaría aleatoriamente a una posición u otra generando estadísticamente una mezcla 50:50 de ambos isómeros, en vez de la preferencia por el isómero *fac* debida al efecto *trans* ya mencionado. La realización de dicho estudio no es tan trivial como, ya que como se ha visto en ésta sección y la experimental, la reacción para generar los compuestos fosforados pasadas unas horas genera el difosforado *mer* y puede llegar a la formación del trifosforado. Dado lo anterior, la cuantificación de los isómeros *fac* y *mer* depende del tiempo de reacción. Si a esto se le suma la dificultad inherente a la separación de los isómeros considerando sus bajas estabilidades, se infiere la dificultad de una

separación y cuantificación adecuada. Finalmente cabe recordar que dicha meta no entra dentro de los objetivos del presente estudio.

Volviendo al mecanismo, la propuesta de un proceso disociativo en un primer paso se debe a los mismos motivos planteados en las propuestas previas. Para demostrar que se genera un compuesto de 18 electrones, ya sea el isómero mer o fac, se incluye abajo la cuenta electrónica.

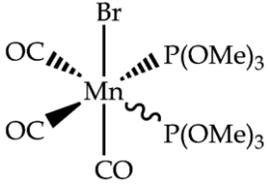
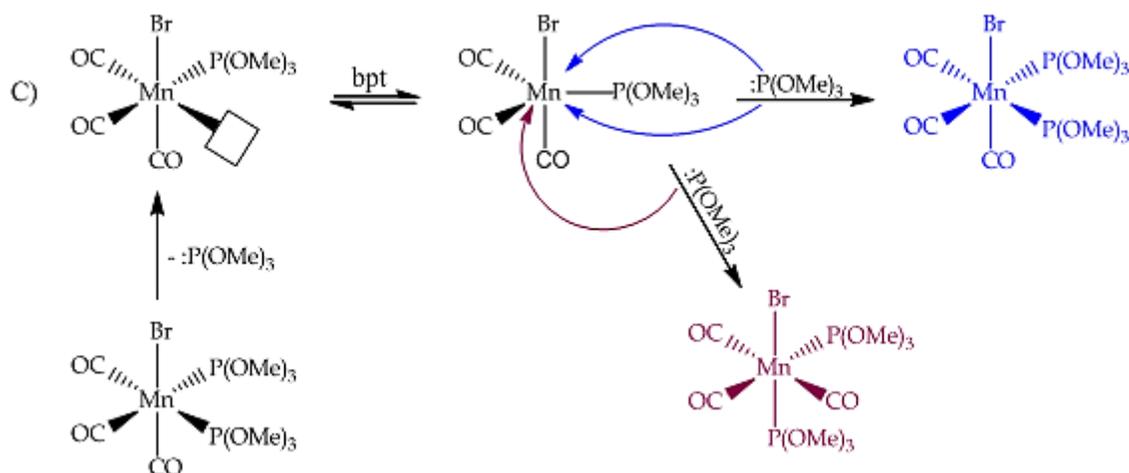
	Método iónico		Método Covalente
	Especie	#e ⁻ aportados	#e ⁻ aportados
	Mn	6	7
	CO	2 X 3 = 6	2 X 3 = 6
	P(OMe) ₃	2 X 2 = 4	2 X 2 = 4
	Br	2	1
Total	18	18	

Tabla 7. Cuenta electrónica para el *fac, mer-bromotricarbonilbis(trimetilfosfito)manganeso(I)*.

Ahora bien, un fenómeno interesante es el de isomerización del compuesto difosforado *fac* al *mer* mediante calentamiento a reflujo. En la sección experimental se estableció un tiempo determinado a partir del cual el isómero *mer* predomina notoriamente, sin embargo no se descarta la posibilidad que la isomerización ocurra desde el momento en que se forma el primer producto difosforado.

La isomerización ocurre en la mezcla de reacción del primer paso de la ruta , por lo que se propone el mecanismo correspondiente a continuación:



Esquema 4. Mecanismo de reacción propuesto para la isomerización del *fac*-bromotricarbonilbis(trimetilfosfito)manganeso(I).

La reacción de isomerización requiere de dos pasos, no siendo necesariamente la misma molécula de fosfito la que se descoordina y se vuelve a coordinar. El proceso puede ser intramolecular o intermolecular.

Se propone que después del primer paso de descoordinación se forme un compuesto de 16 electrones. Dicho intermediario adquiere la geometría de bipirámide trigonal y puede ser atacado por el trimetilfosfito para generar, dependiendo de la posición del ataque sobre el centro metálico, el isómero *fac* inicial o su análogo *mer*.

Para ambos isómeros la cuenta electrónica da como resultado 18 electrones y se obvia al haberse realizado para el anterior mecanismo propuesto. Vale la pena remarcar que la isomerización se lleva a cabo a partir de un mecanismo disociativo por las mismas características planteadas previamente.

La otra cuestión a comentar debido a la peculiaridad que aparenta presentar en principio es el por qué de la preeminencia del isómero *mer* conforme aumenta el tiempo de reacción.

En los tiempos de reacción más cortos, el isómero *fac* es el favorecido, siendo el producto cinético de la reacción de sustitución por un ligante fosforado. Originalmente se pensaría que el isómero de mayor estabilidad con el avance de la reacción y por ende termodinámico, sería el *fac*. Dicha estabilidad se atribuiría a la fuerza de los enlaces π Mn-C. Los ligantes CO compiten por los orbitales $d\pi$ del Mn con ligandos trimetilfosfito y Br, los cuales no son tan buenos formadores de enlaces π comparados con los carbonilos. En este aspecto el isómero *mer* parecería ser de menor estabilidad pues en él existen carbonilos *trans* entre sí que comparten orbitales $d\pi$, resultando en enlaces M-C más débiles, sin embargo la

práctica generó resultados opuestos a lo esperado teóricamente, siendo lo último causado posiblemente por efectos no contemplados.

La cuestión de la preminencia del isómero mera mayores tiempos de reacción ha sido planteada desde el año de 1963⁷³ y se atribuye a efectos termodinámicos, principalmente al efecto entrópico favorable para dicho isómero, lo que puede resultar en un incremento en la libertad de movimiento para los ligantes, los cuales presentan menor impedimento estérico en la posición que ocupan en dicho isómero. El factor entrópico, entonces, parece ser el causante de la isomerización a la especie mer en disolución, haciendo de este el producto termodinámico en la reacción de sustitución de CO por trimetilfosfito.

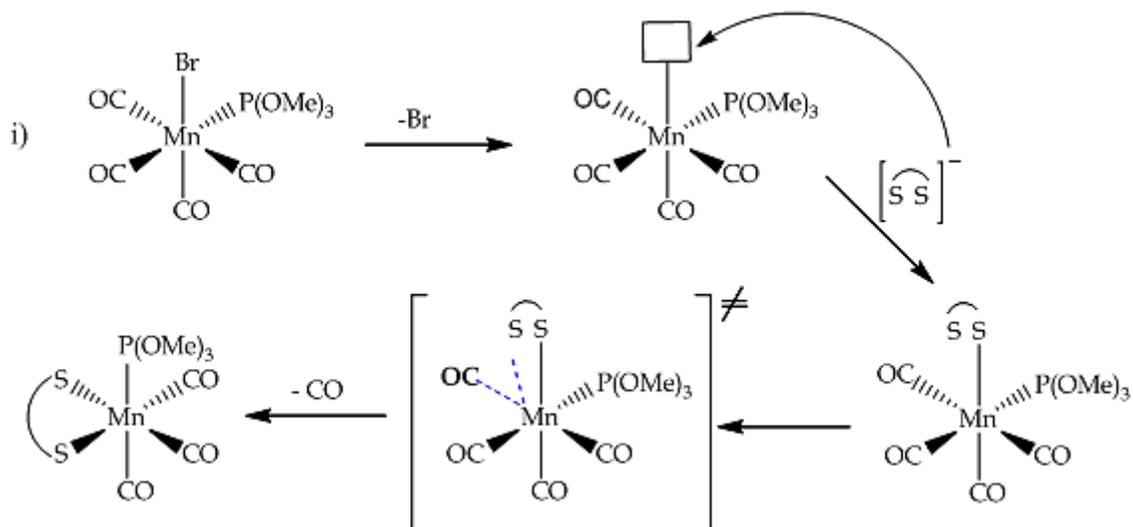
Cabe mencionar que en el mismo artículo de 1963⁷³ a partir de un estudio realizado considerando concentraciones, se propone dentro del mecanismo de reacción para la isomerización un primer paso de descoordinación de ligante, definido como lento. Dicha información es el sustento de la propuesta de un primer paso disociativo para el mecanismo de isomerización del presente estudio.

En este punto sería interesante realizar a futuro un estudio de la tendencia en tiempos de reacción para la isomerización dependiente del tipo de ligante. Lo anterior podría revelar información de interés para un mayor entendimiento del mecanismo, del papel de los orbitales involucrados y de los factores termodinámicos en juego.

La formación del producto final en la ruta presente se lleva a cabo por adición de la sal de potasio del ácido tetrafenilditioimidodifosfínico después de la formación de los compuestos fosforados. Las siguientes propuestas mecanísticas parten de los diversos compuestos fosforados (monofosforado y difosforados fac/mer). Cabe mencionar que la isomería de los reactivos es determinante para el mecanismo planteado.

A partir de bromotetracarboniltrimetilfosfitomanganeso(I) el mecanismo planteado se expone a continuación:

⁷³ Angelici, R. J.; Basolo, F.; Poë, A. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85 (15), 2215-2219.

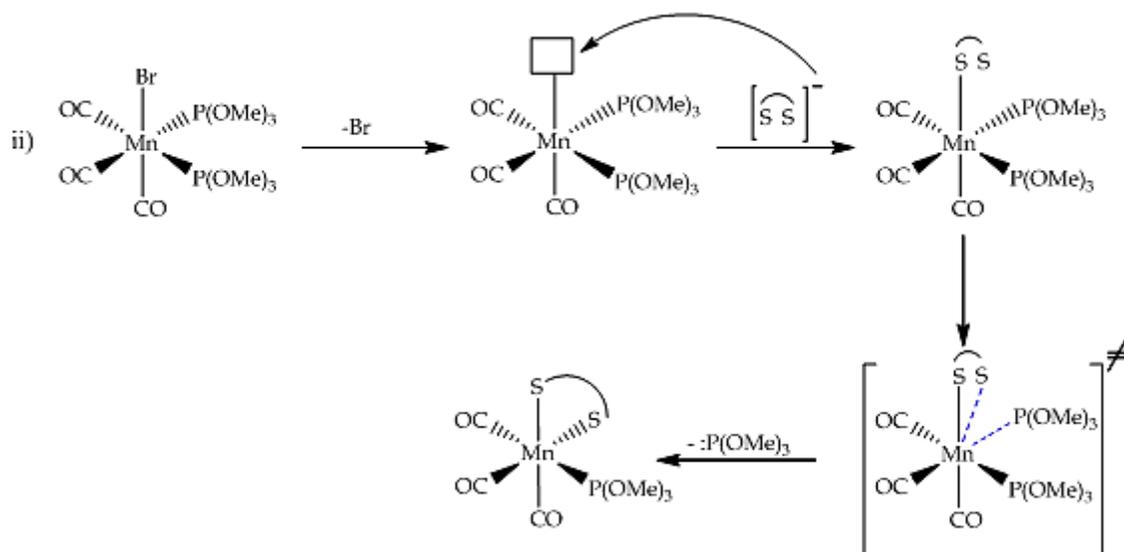


Esquema 5. Mecanismo de reacción propuesto para la formación del producto final a partir del compuesto monofosforado.

Focalizándonos en solo la materia prima y el producto es evidente que la reacción efectuada implica la sustitución de dos ligantes. La primera sustitución se plantea a partir de un primer paso disociativo del ligante Br^- aparentemente afectado por la influencia *trans* del CO. Dicha disociación, favorecida por la formación de la sal KBr explicada abajo, genera un intermediario de 16 electrones, el cual es atacado en su centro metálico por el anión del PNP. Nótese que ambos ligantes involucrados tienen la misma carga. La segunda sustitución se propone como una reacción concertada consistente en la generación de un estado de transición donde exista un complejo activado en el cual se genere un nuevo enlace Mn-S a la vez que se rompe un enlace Mn-CO. Al final se obtiene un producto de 18 electrones con un ligante quelato conservando el estado de oxidación inicial del manganeso.

No está de más mencionar que parte de la fuerza motriz de la reacción es la formación del subproducto KBr que precipita, favoreciendo la generación del producto final por medio de su alta energía de red.

Para el caso de la transformación del *fac*-bromotricarbonylbis(trimetilfosfito)manganeso(I) en el producto final, se propone la manera a continuación mostrada:



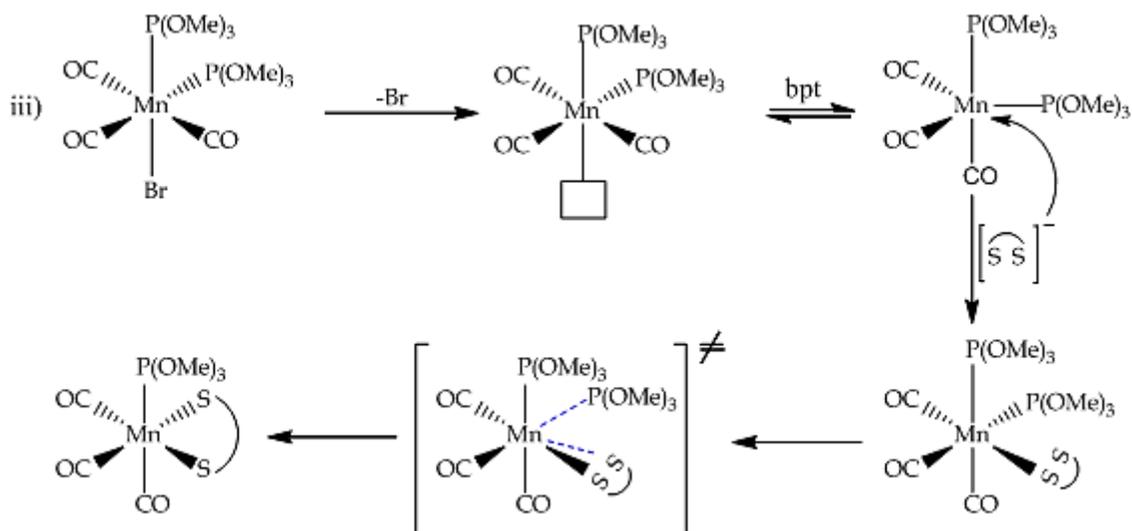
Esquema 6. Mecanismo de reacción propuesto para la formación del producto final a partir del *fac*-bromotricarbonilbis(trimetilfosfito)manganeso(I).

La reacción propuesta es una doble sustitución de ligante, ya que el PNP funge como quelatante bidentado. La primera sustitución proviene del ligante Br^- . Una vez realizada la disociación se genera una especie intermedia de 16 electrones cuyo centro metálico es atacado por el anión de la sal KPNP. El ligante coordinado tiende a coordinarse por el otro átomo de azufre, lo cual se propone a partir de una segunda sustitución de ligante llevada a cabo concertadamente mediante un estado de transición. Se forma así el quelato como producto final *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2\text{S}, \text{S}\}]$ de 18 electrones.

Para esta reacción también se considera la formación del KBr desplazando el equilibrio hacia la formación de productos.

Menciono además que al haberse realizado el conteo electrónico con anterioridad para los compuestos implicados, los resultados son sujetos de obviedad: Se parte de una especie de 18 electrones para llegar a un producto del mismo número de electrones.

La situación planteada para la transformación del compuesto difosforado mer al producto final se propone un poco más compleja como se nota en el Esquema 7.



Esquema 7. Mecanismo de reacción propuesto para la generación del producto final a partir del *mer*-bromotricarbonilbis(trimetilfosfito)manganeso(I).

Como primer paso del mecanismo se propone una descoordinación del ligante Br^- trans al trimetilfosfito. Con base en información proporcionada previamente es notorio que el bromuro descoordinado aparentemente no era el ligante más lábil dentro del compuesto difosforado, sino alguno de los carbonilos trans entre sí, sin embargo es posible que la descoordinación propuesta se vea favorecida mediante la coordinación del ligante PNP. Al descoordinarse el Br^- , este puede enlazarse al K^+ del PNP formando KBr como en el caso antes propuesto.

Una vez formado el intermediario de 16 electrones se isomeriza a una especie con geometría de bipirámide trigonal; dicho intermediario puede ser atacado por el PNP generando el compuesto tricarbónico con isomería *fac*.

Cabe mencionar que el uso de disolvente de baja polaridad, como el ciclohexano, previene interacciones con el nucleófilo, favoreciendo el poder nucleofílico del PNP. Esta observación es común para el paso correspondiente en cada una de las rutas de reacción realizadas.

El siguiente paso implica concertadamente una disociación y una asociación, lo que genera una sustitución de uno de los trimetilfosfitos por el átomo de azufre restante del PNP.

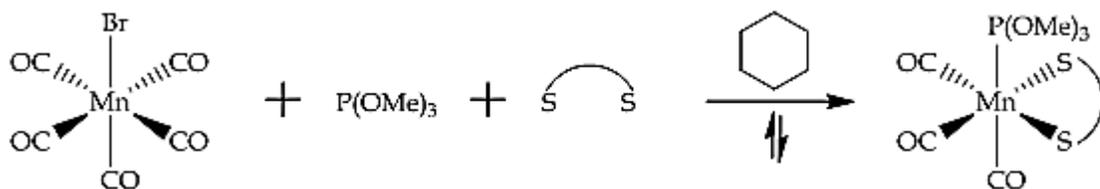
El producto, al igual que en la otra ruta, es un complejo de manganeso de 18 electrones, tricarbónico y quelatado por PNP.

Esta ruta es selectiva hacia el isómero *fac*. Las tres opciones consideradas para la formación del producto concuerdan con dicho resultado, lo cual depende de dos factores principales:

1. La sustitución de un ligante cargado negativamente (Br^-) por el extremo cargado PNP.
2. La descarbonilación de un CO o un $\text{P}(\text{OMe})_3$ trans a otro CO por los efectos anteriormente mencionados.

Dichos factores, dada la disposición de los ligantes involucrados, resultan en la formación del isómero fac en una proporción mayor a la del isómero mer.

6.3. Ruta 3



La tercera ruta de reacción es seguramente la más compleja de descifrar y requiere para su entendimiento de observaciones a las otras dos rutas. Al incorporarse simultáneamente los tres reactivos se genera una competencia de poderes nucleofílicos entre los ligandos aunado a la formación de diversos intermediarios.

6.3.1. Evidencia experimental

Nuevamente la técnica utilizada para realizar los seguimientos de reacción fue la espectroscopía de IR.

Ya que la reacción se efectuó en ciclohexano, los espectros de las alícuotas tomadas de la mezcla fueron realizados con el mismo disolvente, siendo ésta la manera más directa de realizar la medición.

En esta ruta la síntesis del *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S}] se lleva a cabo en un paso único, siendo el seguimiento de reacción en la región de los carbonilos el que se presenta a continuación.

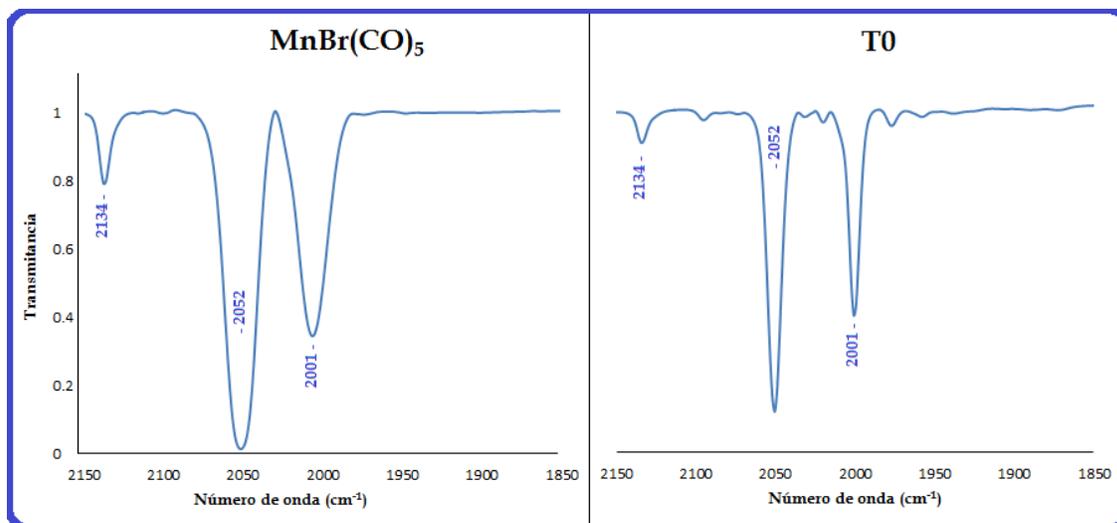


Figura 22. Espectro de infrarrojo correspondiente a la materia prima carbonilada y al tiempo inicial de la ruta **B**. Los espectros fueron determinados en ciclohexano.

La reacción, al mezclar los tres reactivos, no mostró avance significativo. La diferencia de aspecto en los espectros se debe a la mayor concentración del compuesto carbonilado en disolución. En el T0 se empieza a observar la aparición de bandas, mas su intensidad en ese punto no es equiparable con las de la materia prima.

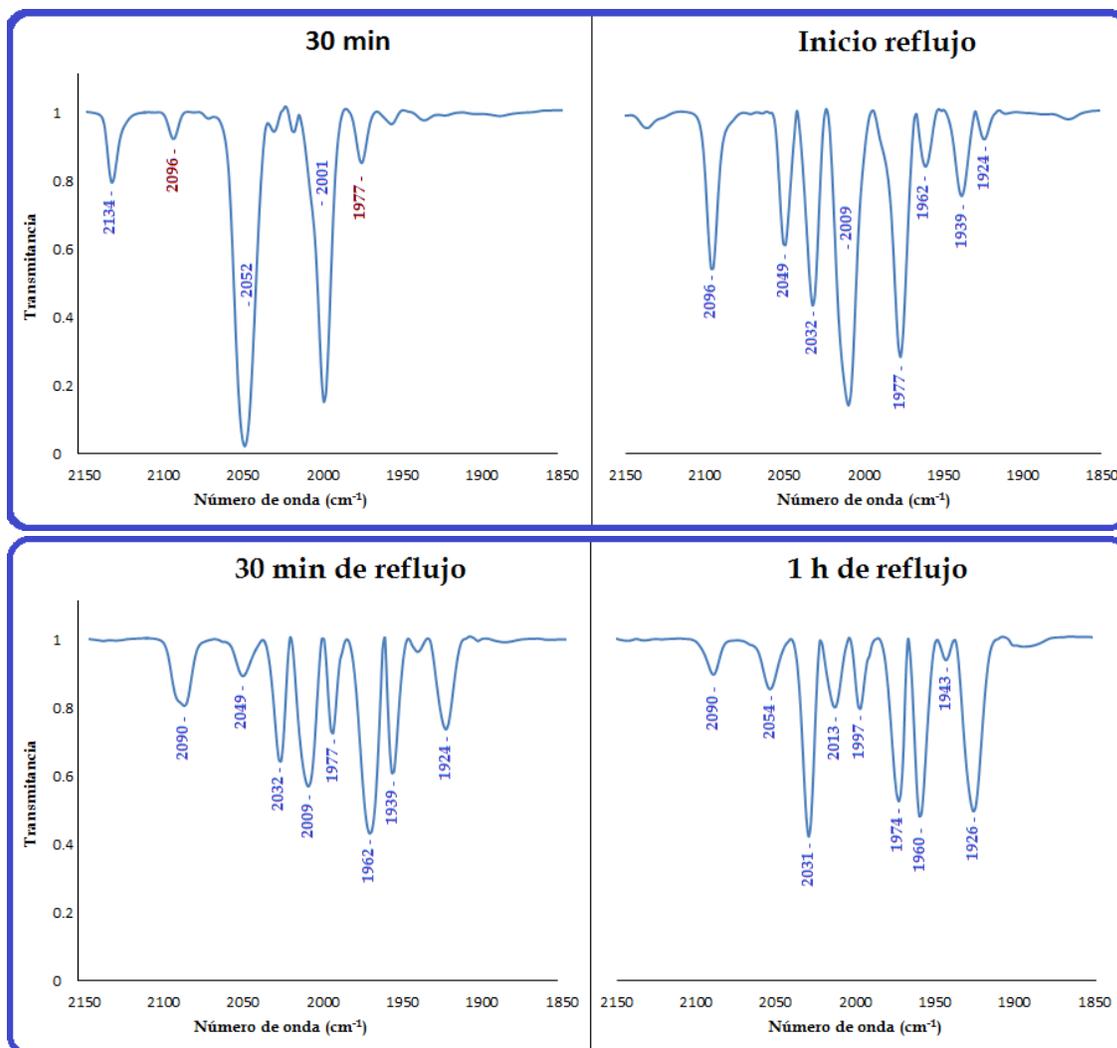


Figura 23. Espectros de infrarrojo representativos de la primera hora de reflujó en la ruta **B**. Los espectros fueron determinados en ciclohexano.

Los espectros mostrados en la Figura 23 dejan en claro la complejidad de las reacciones de competencia entre ligantes. El patrón de bandas de las especies carbonílicas es complicado por lo que se dificulta su asignación; no obstante, puede proponerse por el desplazamiento de las bandas a menores frecuencias respecto a la materia prima, que los intermediarios formados tienen por lo menos un ligante fosforado en su estructura. También cabe mencionar que, mediante una comparación visual, los espectros obtenidos se asemejan a los obtenidos en la ruta **C**.

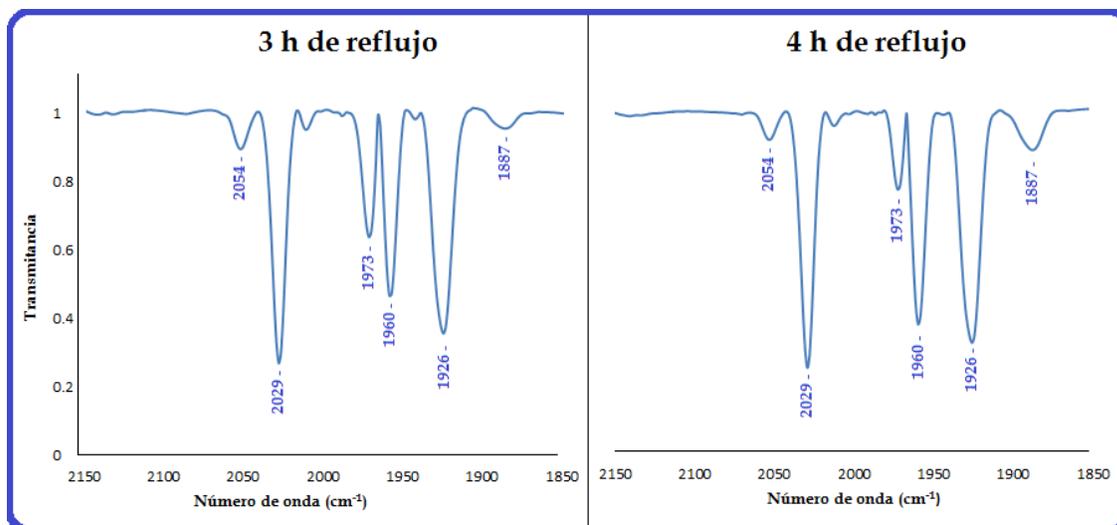


Figura 24. Espectros de infrarrojo correspondientes a las 3 y 4 horas de reflujo en la ruta **B**. Los espectros fueron determinados en ciclohexano.

Conforme el tiempo de reacción avanza es posible la identificación del patrón de bandas correspondiente al producto final (2029 (mf), 1960 (f) y 1926(f) cm^{-1}). La banda ubicada en 1973 (m) cm^{-1} disminuye su intensidad y aparece una nueva banda en 1887 cm^{-1} , la cual de acuerdo a lo reportado en la literatura⁵⁵, puede asignarse al compuesto trifosforado que se formaría como producto minoritario.

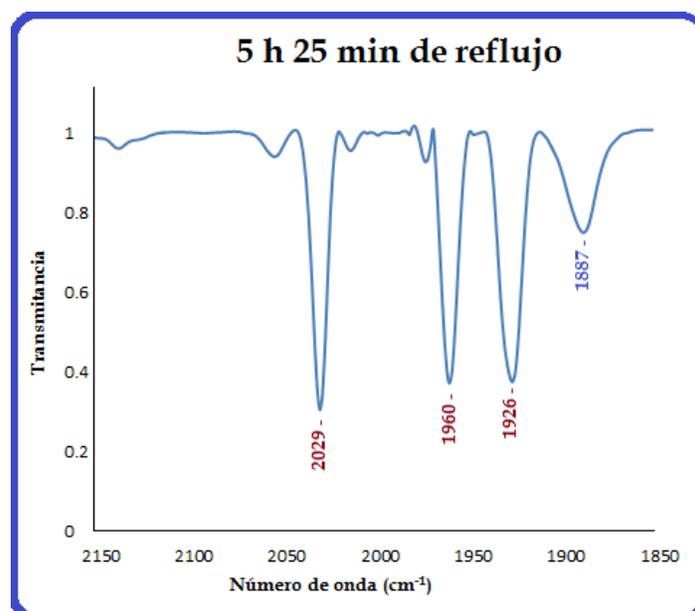


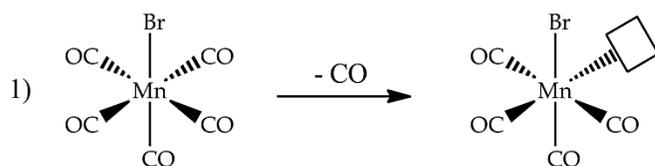
Figura 25. Espectro de infrarrojo correspondientes al tiempo final de reacción para la ruta **B**. El espectro fue determinado en ciclohexano.

Observando los espectros obtenidos en la ruta a mayores tiempos de reacción fue determinado que el tiempo final para la formación del *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S'}] corresponde a las 5 h con 25 min. En dicho tiempo se observa el patrón de bandas en la región de los carbonilos característico del producto deseado.

6.3.2. Propuesta de mecanismo de reacción

Se puede deducir, a partir de la información obtenida de espectros de IR, que la formación del producto final para la presente ruta se muestra más complicada debido a las reacciones en competencia entre los ligantes. Lo anterior se confirma con la generación de intermediarios carbonilados que no pudieron ser asignados en el seguimiento de reacción.

Se puede proponer, con respecto al mecanismo de reacción, que el primer paso de reacción corresponde a la disociación de un grupo CO para generar un intermediario de 16 electrones.



Esquema 8. Primer paso propuesto para el mecanismo de reacción perteneciente a la ruta **B**.

A partir de este punto la reacción prosigue con reacciones de competencia entre los nucleófilos, es decir, el trimetilfosfito y el tetrafenilditioimidodifosfinato de potasio.

Existe la posibilidad que la reacción siga una combinación de pasos propuestos en los mecanismos de las dos rutas ya estudiadas, aunque no se descarta que dicha transformación ocurra por más de una ruta simultáneamente.

A partir de la mayor semejanza tanto en el seguimiento, como en los tiempos y condiciones de reacción con la ruta **C** es factible proponer que la reacción *in situ* ocurra principalmente a través de un intermediario fosforado para luego generar un intermediario tetracarbonilado como el de la ruta **D**.

No es difícil percatarse que ambas rutas mencionadas con anterioridad (Ruta 1 y Ruta 2) presentan en su camino al producto final una serie de distintos patrones de bandas en la región perteneciente a los carbonilos. Lo anterior puede significar principalmente que ambas rutas se llevan a cabo mediante la formación de intermediarios distintos, particulares a cada ruta.

6.4. Comparación de las rutas sintéticas

Las tres rutas estudiadas llevan a la síntesis del *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S'}], lo cual es indicio que, a partir de la misma materia prima, los efectos electrónicos y estéricos considerando los distintos ligantes juegan papeles similares para la generación del producto final.

Para realizar una comparación adecuada entre las rutas estudiadas se considera pertinente comenzar con un pequeño resumen de los tiempos y condiciones de reacción mostrado en la Tabla 8.

Fosfito	Ruta 1		Ruta 2	Ruta 3	
	1	2		1	2
P(OMe) ₃	6 h, T _{AMB} , THF	40min, T _{AMB} , CH ₂ Cl ₂	7h, reflujo CH ₂ Cl ₂	6,5h, reflujo CH ₂ Cl ₂	6h, reflujo ciclohexano
		50 min T _{AMB} , ciclohexano	5 h 25 min, reflujo ciclohexano	1 h 30 min, reflujo ciclohexano	8h, reflujo ciclohexano

Tabla 8. Comparación entre las diversas rutas estudiadas y condiciones de reacción para éstas.

Comparando las condiciones de reacción de las rutas con las mostradas en el renglón correspondiente al CH₂Cl₂ como disolvente, se observan dos hechos:

- Los pasos realizados bajo reflujo requieren de más tiempo si se efectúan en CH₂Cl₂.

- El segundo paso de la ruta  ocurre más rápido utilizando el disolvente previamente mencionado.

A continuación se presenta una posible explicación para los hechos anteriores:

- Dado que el diclorometano tiene un punto de ebullición menor al del ciclohexano (39,6 °C vs. 80,7 °C), la energía necesaria para llegar al estado activado de la reacción no se pueda obtener por mediante un aumento de la temperatura, por lo que se aumenta el tiempo de reacción. Los datos confirman lo propuesto.
- La mayor solubilidad de los reactivos en diclorometano comparado con ciclohexano propicia una mejor interacción entre los reactivos y disminuye el tiempo de reacción.

En todo caso, el uso de CH_2Cl_2 , genera la formación de mayores impurezas en la mezcla de reacción final, por lo cual no es la opción más viable como disolvente para ésta reacción.

Retomando la comparación entre las rutas sintéticas bajo las condiciones de reacción reportadas en la sección experimental, se consideran dos factores para determinar cuál ruta es la más eficiente: tiempo total de reacción y rendimiento.

Los tiempos totales para las rutas son:

Ruta  6 h 50 min

Ruta  5 h 25 min

Ruta  9 h 30 min

Bajo este rubro la ruta  muestra una desventaja considerable con respecto a las otras dos.

Se ha reportado que el primer paso de la ruta  se lleva a cabo a las 4 h de reacción⁵². La decisión de permitir dos horas más de reacción se determinó por fines cuantitativos, ya que espectroscópicamente se seguía observando presencia de la materia prima. Considerando ese tiempo mínimo antes reportado, el tiempo total de reacción disminuiría a 4 h 50 min, sin embargo para las conclusiones de este estudio se considerarán primordialmente los resultados obtenidos en éste.

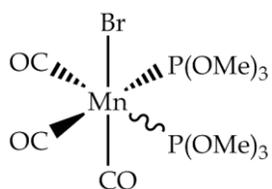
Por lo anterior se establece que con respecto al tiempo de reacción, la ruta **B** es la más conveniente.

El otro factor relevante como ya se mencionó es el rendimiento de reacción. Respecto a la purificación, utilizando las técnicas comentadas en la sección experimental, se determinó que la ruta **B** genera mayor cantidad de subproductos. Mientras tanto, al comparar las restantes, considerando la formación de subproductos, la ruta **B** se ve en desventaja contra la que ocurre mediante un intermediario tetracarbonilado. Lo anterior seguramente se debe a que la ruta **A** está más dirigida por efectos tales como el *trans* y formación del quelato, hacia el producto final, por lo que las rutas restantes, aunque están dirigidas a la formación del producto final, tienen más posibilidades de seguir distintos caminos y por ende generar diferentes subproductos.

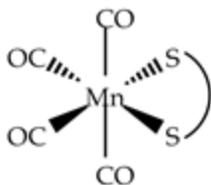
El poder nucleofílico de los ligantes es determinante en las síntesis aquí propuestas. La ruta **B** es de especial utilidad para proporcionar información al respecto, ya que, al adicionarse simultáneamente el trimetilfosfito y el imidodifosfinato de potasio, se evidencia la competencia entre ligantes por el centro metálico.

Como se vio previamente, la reacción *in situ* muestra un comportamiento que se asemeja más al de la ruta **B** en lo que refiere a mecanismo, es decir, favorece la formación de especies fosforadas como intermediarios. Dicho lo anterior, se deduce que para el sistema en estudio, el compuesto trimetilfosfito presenta un mayor poder nucleofílico que el tetrafenilditioimidodifosfinato de potasio.

Si se comparan los segundos pasos para las rutas **A** y **B**, es notoria la mayor rapidez en la primera ruta. Los intermediarios correspondientes son:



Intermediario ruta 



Intermediario ruta 

Existe una relación entre la susceptibilidad para ataques nucleofílicos y la densidad electrónica en el centro metálico de los reactivos: A mayor densidad electrónica en el centro metálico, el ataque nucleofílico estará menos favorecido⁷⁴. Tomando como reactivos a los intermediarios del primer paso para cada ruta, podemos concluir que el intermediario fosforado tiene mayor densidad electrónica en su centro metálico a partir de su mayor tiempo de reacción en comparación con el intermediario tetracarbonilado.

Dado lo anterior, la ruta más eficiente para la síntesis del *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S'}] es la ruta  al ser la que promueve más la formación del producto mediante efectos electrónicos, resultando en una menor producción de impurezas, además de realizarse en un tiempo de reacción corto para los estándares con respecto a las otras rutas.

Una vez considerado lo anterior, otra cuestión a resolver es lo que ocurre cuando se modifican los fragmentos orgánicos del ligante fosforado.

Para ello lo correspondiente es realizar las rutas sintéticas ya estudiadas sustituyendo el ligante fosforado por otros con distintos fragmentos orgánicos. Dicho estudio puede realizarse con fragmentos de todo tipo: electroattractores, electrodonadores, de cadena más larga o ramificada, enlace de múltiple orden, entre otros. De hecho una evaluación sencilla ya tiene tiempo en proceso dentro del grupo de laboratorio en el cual se realizó la presente tesis. En dicha investigación se sustituye el grupo metilo del fosfito por etilo en un primer caso, y en un segundo, por fenilo⁷⁵.

⁷⁴ Powell, P., *Op. Cit.*, p. 321.

⁷⁵ Capulín, Liliana; Reyes, Othoniel. Resultados no publicados.

Al momento se puede decir que el resultado es similar al obtenido en un sistema análogo con Renio como centro metálico y fosfinas como ligantes⁵⁷: Si bien el trimetil y trietilfosfito no muestran diferencias comparables entre sí con respecto a su poder nucleofílico, son notablemente más nucleofílicos que el análogo aromático. De igual manera, los ligantes con sustituyentes alifáticos aparentemente donan más densidad electrónica al centro metálico desfavoreciendo posteriores ataques nucleofílicos y requiriendo de mayores tiempos de reacción. Lo anterior se refleja particularmente en el segundo paso de la ruta **9**.

Si bien no se ha realizado un estudio como tal entre fosfinas y el centro metálico utilizado en esta investigación, por la información previamente aportada no sería de sorprender que los resultados variaran respecto a los obtenidos con fosfitos. Probablemente el poder nucleofílico dependa mucho del grado de interacción entre los orbitales del P con el C en las fosfinas.

Finalmente, se puede establecer que si bien las tres rutas de reacción llevan a la síntesis del *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-K²S,S}], dichas rutas ocurren mediante intermediarios distintos, dependientes de efectos electrónicos y estéricos generados por el orden de adición de los compuestos que serán ligantes en el producto final.

6.5. Caracterización del $fac\text{-}[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{S,S}\}]$

6.5.1. Espectrometría de masas

El ion molecular del compuesto $fac\text{-}[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{S,S}\}]$ aparece en 712 m/z con intensidad baja, y el pico base aparece en 503 m/z. En la Tabla 9 se indican los fragmentos representativos.

Fragmento	m/z
$[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OMe})_3)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{S}\}]^+$	712
$[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{OMe})_3)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{S}\}]^+$	684
$[\text{Mn}(\text{CO})(\text{P}(\text{OMe})_3)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{S}\}]^+$	656
$[\text{Mn}(\text{P}(\text{OMe})_3)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{S}\}]^+$	627
$[\text{Mn}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{S}\}]^+$	503

Tabla 9. Fragmentos propuestos a partir del espectro de masas del $fac\text{-}[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{S,S}\}]$ utilizando FAB^+ .

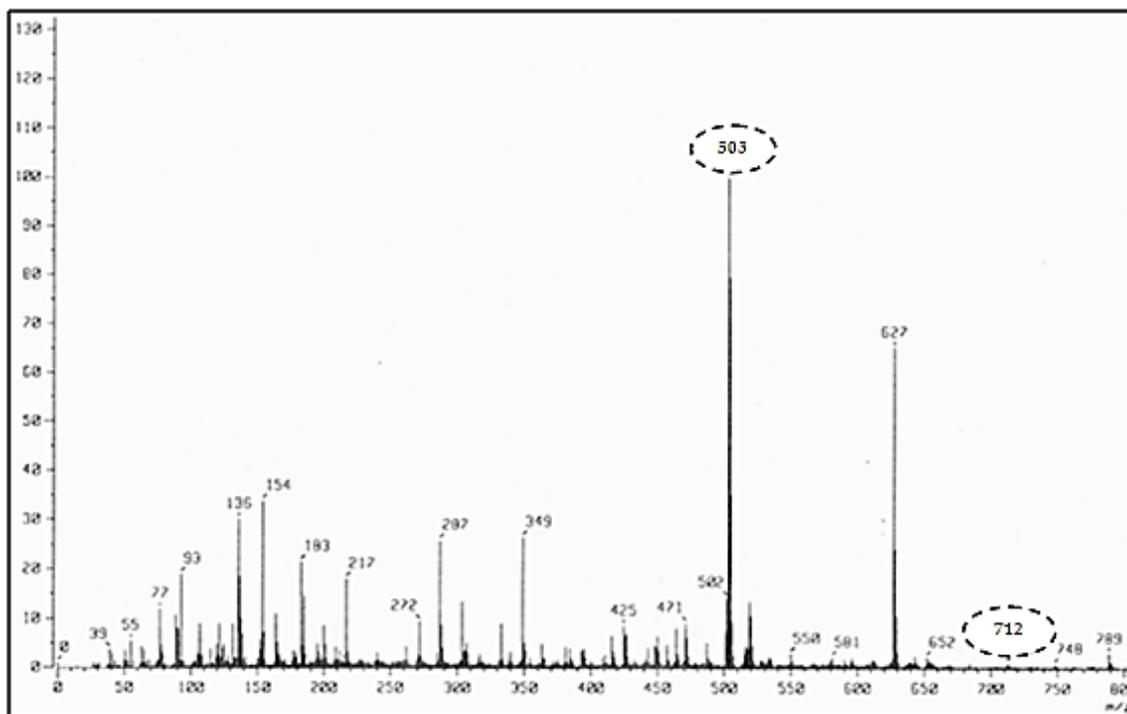


Figura 26. Espectro de masas del $fac\text{-}[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{S,S}\}]$ obtenido con FAB^+ , resaltando el pico base y el ión molecular.

Se propone la pérdida inicial consecutiva de los grupos carbonilo, lo cual es típico para carbonilos metálicos⁷⁶. Posteriormente mediante una pérdida de trimetilfosfito se genera el fragmento correspondiente al pico base, el cual sigue fragmentándose hasta generar el ión-radical Mn^+ .

Con base en la intensidad relativa se puede proponer que, de los fragmentos que aparecen en el espectro, el fragmento $[Mn\{Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2S,S\}]^+$ (503 m/z) es más estable. Lo anterior da una aproximación de la estabilidad proporcionada al fragmento por el ligante aniónico $[(SPPH_2)_2N]^-$ comparándolo con aquellos fragmentos que no cuentan con el ligante inorgánico.

El espectro confirma también la presencia de los grupos fenilo, presentes tanto en la matriz, como en el ligante PNP, mediante la aparición de picos de intensidad relativa apreciable en 77 y 154 m/z.

Los fragmentos con valores de m/z mayores a 712 m/z probablemente son generados por interacciones entre fragmentos del compuesto en estudio o de estos con la matriz utilizada.

La técnica utilizada para espectrometría de masas, Fast Atom Bombardment cuenta con las ventajas de ser rápida y simple, se efectúa a bajas temperaturas; da buenos resultados para una amplia gama de compuestos y genera iones de alta intensidad, además de permitir mediciones de alta resolución. Desafortunadamente suele propiciar alto ruido de fondo, dominar la región baja del m/z por la matriz e interacciones de ésta y requerir de buena estabilidad y solubilidad del analito en la matriz⁷⁷.

El Electro spray involucra la generación de un aerosol de micro gotas altamente cargadas en un fuerte campo eléctrico. Dentro de sus ventajas cuenta con un bajo fondo químico y excelente límite de detección, permite la corrida de muestras

⁷⁶ Litzow, M. R.; Spalding, T.R., **1973**. *Mass spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds*, Elsevier, Londres, pp. 475–500.

⁷⁷ Henderson, W.; MacIndoe, J.S., *Op. Cit.*, pp. 62-72.

sensibles al aire, además de poder controlar la presencia de fragmentaciones. Como principal desventaja es muy sensible a contaminantes y no es conveniente para compuestos apolares, no básicos y no cargados. Sin embargo, su popularidad para el análisis de compuestos inorgánicos y organometálicos ha crecido rápido en últimas fechas⁷⁸.

Se ha reportado que ciertos grupos funcionales, como el $P(OMe)_3$, se pueden detectar fácilmente por espectrometría de masas al incrementar la intensidad relativa de los iones, utilizando la técnica de electrospray. Dicha técnica ha demostrado proveer de espectros que requieren un análisis sencillo para compuestos carbonílicos neutros⁷⁹, por lo que probablemente aporte beneficios en un caso futuro donde se desee realizar una continuación al estudio reportado.

⁷⁸ *Ibid*, pp. 90-100.

⁷⁹ *Ibid*, pp. 198, 204.

6.5.2. Análisis elemental

La fórmula molecular del *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S'}] es C₃₀H₂₉O₆NP₃S₂Mn, lo cual corresponde a una masa molecular de 711,53 g/mol de acuerdo a la siguiente suma:

Átomo	Masa molecular		Cantidad	Total
C	12,01 g/mol	X	30	360,30 g/mol
H	1,01 g/mol	X	29	29,29 g/mol
O	16,00 g/mol	X	6	96,00 g/mol
N	14,01 g/mol	X	1	14,01 g/mol
P	30, 97 g/mol	X	3	92,91 g/mol
S	32,07 g/mol	X	2	64,14 g/mol
Mn	54,94 g/mol	X	1	54,94 g/mol
C₃₀H₂₉O₆NP₃S₂Mn	711,59 g/mol			

Tabla 10. Cálculo de la masa molecular y determinación de la fórmula mínima del producto final.

A partir de lo anterior obtenemos los siguientes porcentajes teóricos:

C 50, 63 %

H 4,12 %

N 1,97 %

Los porcentajes experimentales obtenidos mediante análisis elemental de sólido del producto final (previo procedimiento de purificación mediante lavados) son:

C 43,87 %

H 4,50 %

N 1,50 %

Los porcentajes experimentales obtenidos mediante análisis elemental del producto final en estado cristalino son:

C 48,39 %

H 4,00 %

N 1,85 %

Si se observan los datos anteriores es evidente que hay una discrepancia entre ellos.

Cuando la pureza del compuesto no es óptima el análisis elemental presenta valores diferentes a los esperados, pues no se estaría midiendo un único compuesto, sino una mezcla. En este caso se analizó el producto como polvo y por otra parte en su estado cristalino, obteniendo en ambos casos resultados diferentes a los esperados teóricamente. A pesar de confiar en la pureza óptima de los cristales, ya que el resultado fue distinto al esperado, es factible suponer que la causa principal de la discrepancia con los valores teóricos no se fundamenta en la pureza de la muestra.

En ocasiones, cuando la cristalización se realiza a partir de una disolución, los cristales de los compuestos guardan disolvente, al cual se le conoce como disolvente de cristalización⁸⁰. Cuando lo anterior ocurre hay una diferencia entre los datos obtenidos teóricamente y los adquiridos en el análisis elemental. Dicha diferencia corresponderá a la masa aportada por el disolvente de cristalización. En este caso la estructura de rayos X obtenida muestra que no hay existencia de dicho disolvente en la celda unitaria, por lo cual no es un motivo válido para la obtención de la discrepancia entre los valores.

En el caso de los compuestos organometálicos de manganeso, uno de los principales y comunes problemas es que en presencia de oxígeno muchos de ellos generan óxidos. De igual manera que en el caso de los disolventes de

⁸⁰ Ladd, M.; Palmer, R., **2003**. *Structure Determination by X-ray Crystallography*, 4a edición, Kluwer Academic/Plenum Publishers, Estados Unidos de América, p. 509.

cristalización, la presencia de dichos óxidos afectaría los valores experimentales del análisis elemental. Además, al ser considerable la abundancia del oxígeno en la atmósfera terrestre, es de suponer que la oxidación del manganeso es un factor posible para la variación del resultado.

Considerando la posible presencia de dichos óxidos se realizaron cálculos para determinar, a partir de los porcentajes de C, H y O, si la diferencia entre los valores correspondería a la formación de alguno de ellos.

Fórmula	MM (g/mol)	%C	%H	%N
$C_{30}H_{29}O_6NP_3S_2Mn + MnO$	782,53	46,04 %	3,74 %	1,79%
$C_{30}H_{29}O_6NP_3S_2Mn + 2MnO$	853, 47	42,22 %	3,43 %	1,64 %
$C_{30}H_{29}O_6NP_3S_2Mn + Mn_2O_3$	869,47	41,44 %	3,37 %	1,61 %
$C_{30}H_{29}O_6NP_3S_2Mn + MnO_2$	798,53	45,12 %	3,67 %	1,75 %

Tabla 11. Cálculo de valores teóricos para análisis elemental en presencia de óxidos de manganeso.

Sin embargo, ninguno de los casos propuestos satisface el resultado experimental conocido con exactitud, lo cual indica que si bien es factible la formación de óxidos, en caso de existir no serán las únicas impurezas que afecten el análisis y su proporción será variable.

Los compuestos de manganeso no son particularmente reactivos frente a elementos no metálicos en condiciones de temperatura ambiente, sin embargo a temperaturas mayores a la ambiente reacciona de manera vigorosa con muchos elementos⁸¹. Las altas temperaturas del equipo utilizado para el análisis elemental deben dar la suficiente energía de activación para la realización de dichas reacciones.

Otro punto a considerar es la posible fragmentación (descomposición) y reacción entre fragmentos del compuesto a las temperaturas del análisis. Dichos fragmentos y reacciones no pueden conocerse con exactitud, contribuyendo de

⁸¹ Cotton, F.; Wilkinson, G.; Murillo, C.; Bochmann, M., **1999**. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6a edición, Wiley-Interscience, Estados Unidos de América, p. 758.

manera errática a los porcentajes de los elementos al compararse con los datos esperados teóricamente.

De todos los motivos antes mencionados en el caso particular del *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S'}], los más probables causantes de la discrepancia entre los datos teóricos y los obtenidos experimentalmente son la descomposición y generación alterna de óxidos metálicos provocados por la temperatura del análisis, y la inestabilidad a temperatura ambiente y atmósfera oxigenada propia del producto, afectando tanto al compuesto como polvo y como cristal.

6.5.3. Punto de fusión

El $fac\text{-}[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{S,S}\}]$ no funde, sino que descompone con calentamiento. Cuando el sólido es polvo la descomposición es apreciable a los 122 °C, mientras que cuando es cristal dicha descomposición se nota a partir de 129 °C.

Lo anterior es un indicio de la baja estabilidad del compuesto, ya que el calentamiento en vez de romper las interacciones intermoleculares que determinan el estado sólido del compuesto, comprometen las interacciones intramoleculares, provocando la descomposición del compuesto.

También cabe mencionar que considerando que es bien sabido que la pureza de una muestra es perceptible con su rango de fusión y teniendo en cuenta que el compuesto descompone en vez de fundir, no es aceptable en el caso del $fac\text{-}[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{S,S}\}]$ hablar de pureza a partir del punto de descomposición, ya que este no se presenta en un intervalo de temperatura definido.

6.5.4. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica muy poderosa puesto que a partir de ella se puede determinar la estructura de un compuesto; esto conduce a la identidad de los átomos, su conectividad, ángulos y distancias de enlace. Su gran desventaja estriba en que se requieren cristales de determinada calidad para llevar a cabo el análisis, lo cual no siempre es fácil de obtener.

A partir de los cristales obtenidos se comprobó que la isomería del producto final en estado sólido es *fac*, a pesar que la resonancia de infrarrojo, en principio, parecía indicar que su isomería era del tipo *mer* debido al patrón de bandas presentado en la región de los carbonilos, tal como se detalla en la sección correspondiente a la caracterización del producto final por resonancia de IR.

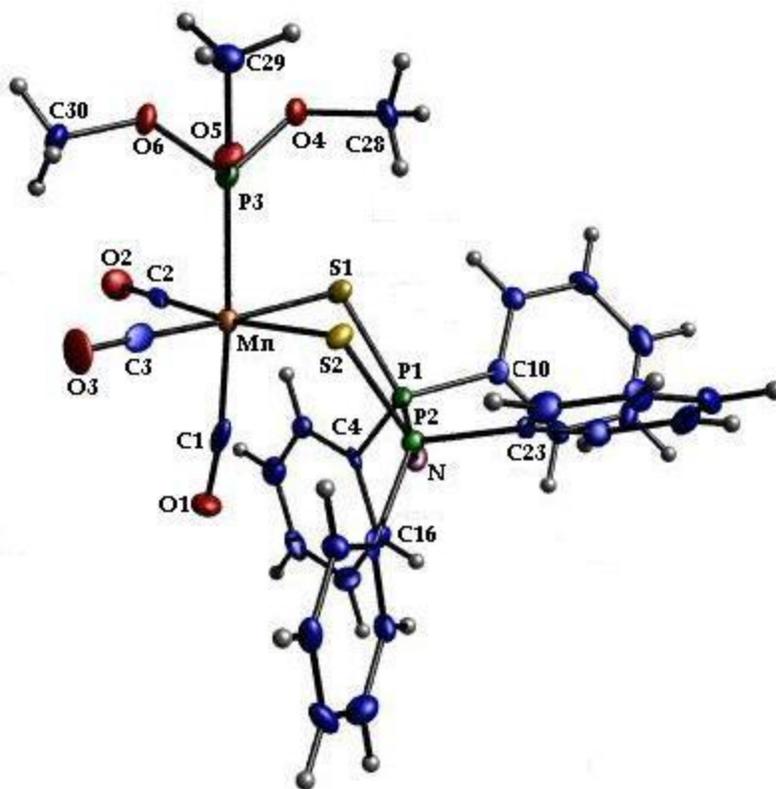


Figura 27. Estructura cristalográfica de *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S}].

Algunas distancias de enlace de interés son:

Átomos enlazados	Distancia de enlace (Å)
Mn(1)-P(3)	2.2715(19)
Mn(1)-C(1)	1.860(7)
Mn(1)-C(2)	1.786(7)
Mn(1)-C(3)	1.797(7)
Mn(1)-S(1)	2.4179(18)
Mn(1)-S(2)	2.4058(19)
P(2)-S(2)	2.021(2)
P(2)-N(1)	1.599(5)
P(1)-S(1)	2.006(2)
P(1)-N(1)	1.591(5)

Tabla 12. Distancias de enlace de interés

En la estructura que se presenta a continuación se omiten los fenilos, lo cual permite una mejor apreciación del anillo de seis miembros en conformación tipo silla formado por Mn, S1, P1, N, S2 y P2.

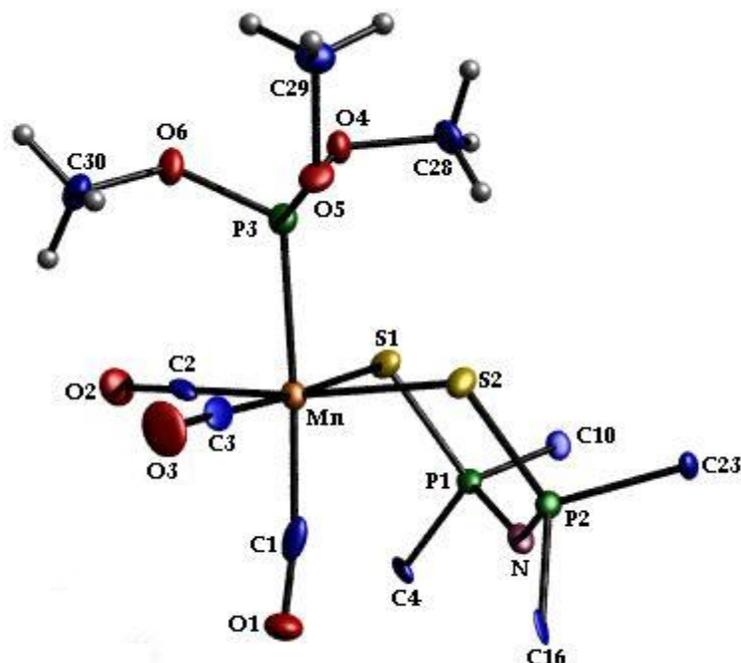


Figura 28. Estructura del *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S}] omitiendo los fenilos.

A partir de las distancias de enlace obtenidas se puede hacer una comparación con sistemas similares. En este caso se realizará la comparación con el sistema análogo utilizando P(CH₃)₃ y Re en lugar de Mn⁵⁷.

En ambos casos el ligante ditionimidodifosfinato se enlaza al átomo metálico mediante los átomos de azufre generando ciclos de seis miembros.

Las distancias M-S(1,2) son equivalentes en el rango del error experimental. Con respecto al *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S}] esto se determinó de la siguiente manera:

$$\text{Mn} - \text{S}(1) = 2,4179(18) \text{ \AA} \rightarrow 2,418 \text{ \AA} \pm (2 \text{ \AA} \times 3) = 2,424 \text{ \AA}, 2,412 \text{ \AA}$$

$$\text{Mn} - \text{S}(2) = 2,4058(19) \text{ \AA} \rightarrow 2,406 \text{ \AA} \pm (2 \text{ \AA} \times 3) = 2,412 \text{ \AA}, 2,400 \text{ \AA}$$

Ya que el valor del límite inferior para el enlace Mn-S(1) y el valor del límite superior del enlace Mn-S(2) son iguales, se declara que las distancias son equivalentes en el rango del error experimental.

Es conocido que una aceptable aproximación de la distancia de un enlace covalente se puede obtener a partir de la suma de los radios covalentes de los átomos involucrados en el enlace⁸². La suma de los radios covalentes del Mn y S es 139 pm + 102 pm = 241 pm = 2,41 Å, lo cual coincide con los valores obtenidos experimentalmente, por lo que se puede inferir que las interacciones Mn-S en ambos casos son predominantemente covalentes.

Lo anterior en principio parecería contraponerse a la regla de los 18 electrones, ya que ella considera al tetrafenilditioimidodifosfinato como un ligante iónico por uno de sus “dientes”, y covalente por el otro. Sin embargo, en este sistema y tipo de metales, es difícil establecer dentro de la estructura el tipo de interacción específica para cada azufre, proponiéndose un equilibrio electrónico entre ambos.

Las distancias de enlace coinciden con aquellas obtenidas en el caso del intermediario tetracarbonilado $\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{S,S}\}$, que no contiene al trimetilfosfito en la esfera de coordinación del centro metálico, reportado con anterioridad⁵². Con ello se deduce que el cambio de un ligante carbonílico por el fosforado no altera la naturaleza covalente de los enlaces Mn-S en el heterociclo de seis miembros.

En el caso donde el metal es Re en lugar de Mn se ha reportado que los enlaces Re-S son de carácter covalente⁵⁷ utilizando el mismo criterio ya mostrado con el Mn. A partir de lo anterior se observa que la naturaleza covalente de los enlaces M-S no es dependiente del cambio en el sistema de un metal perteneciente a la misma familia y/o del ligante fosforado en posición fac al anillo S-M-S.

⁸² Huheey, J.; Keiter, E.; Keiter, R., **1993**. *Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity*, 4^o edición, Harper Collins, Estados Unidos de América, pp. 291-296.

Realizando un análisis similar para determinar si ambos enlaces P-S tienen distancias de enlace equivalente se realizan los siguientes cálculos:

$$P(1) - S(1) = 2,006(2) \text{ \AA} \rightarrow 2,006 \text{ \AA} \pm (2 \text{ \AA} \times 3) = 2,012 \text{ \AA}, 2,000 \text{ \AA}$$

$$P(2) - S(2) = 2,021(2) \text{ \AA} \rightarrow 2,021 \text{ \AA} \pm (2 \text{ \AA} \times 3) = 2,027 \text{ \AA}, 2,015 \text{ \AA}$$

Al no haber traslape entre los límites inferiores y superiores se afirma que la distancia del enlace P(2)-S(2) es mayor que la del enlace P(1)-S(1).

Utilizando la misma aproximación de adición de los radios covalentes es posible aproximar la distancia de enlace covalente para dichos átomos. La suma de los radios covalentes es: $110 \text{ pm} + 102 \text{ pm} = 212 \text{ pm} = 2,12 \text{ \AA}$, lo cual no coincide con alguno de los datos experimentales al ser mayor que éstos.

Gallacher y Pinkerton reportaron las distancias para los enlaces sencillo y doble P-S a partir del bis(difeniltiofosforil)disulfuro [$\text{Ph}_2\text{P}(=\text{S})-\text{S}-\text{S}-\text{P}(=\text{S})-\text{Ph}_2$], siendo estos respectivamente $2.139(1) \text{ \AA}$ y $1.930(1) \text{ \AA}$ ⁸³.

Los valores de distancia de enlace P-S obtenidos en el *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2\text{S}_2\}]$, $2,006(2) \text{ \AA}$ y $2,021(2) \text{ \AA}$, son intermedios entre los valores de enlace sencillo y doble en un sistema no coordinado a un metal. Lo anterior es un indicio de deslocalización electrónica, lo cual se apoya con el mismo análisis para el caso de los enlaces P-N.

En el caso de los enlaces P-N, el cálculo es el siguiente:

$$P(1) - N = 1,591(5) \text{ \AA} \rightarrow 1,591 \text{ \AA} \pm (5 \text{ \AA} \times 3) = 1,606 \text{ \AA}, 1,576 \text{ \AA}$$

$$P(2) - N = 1,599(5) \text{ \AA} \rightarrow 1,599 \text{ \AA} \pm (5 \text{ \AA} \times 3) = 1,614 \text{ \AA}, 1,584 \text{ \AA}$$

⁸³ Gallacher, A. C.; Pinkerton, A. A. *Acta Cryst.*, **1993**, C49, 1793-1796.

Ya que los valores de las distancias de enlace se traslapan entre los límites inferiores y superiores se declara que las distancias son equivalentes en el rango del error experimental.

Nuevamente se lleva a cabo el cálculo del valor del enlace covalente P-N a partir de los valores de radios covalentes reportados en la literatura. La suma de los radios covalentes de P y N es: $110 \text{ pm} + 75 \text{ pm} = 185 \text{ pm} = 1,85 \text{ \AA}$, siendo un valor mayor al compararse con los obtenidos experimentalmente.

Sekar e Ibers reportaron la síntesis de $\text{N}(\text{SPPPh}_2)(\text{CH}_3\text{SPPPh}_2)$ mediante alquilación del $[\text{N}(\text{SPPPh}_2)(\text{SPPPh}_2)]^-$. En dicho estudio reportaron las distancias de enlace sencillo y doble P-N, siendo éstas respectivamente $1,620(2) \text{ \AA}$ y $1,566(1) \text{ \AA}$ ⁸⁴. También se menciona en dicho artículo la distancia de los enlaces sencillos P-N para el ácido tetrafenilditioimidodifosfinato, siendo los valores $1,671(2) \text{ \AA}$ y $1,684(2) \text{ \AA}$, los cuales se utilizarán como referencia para el valor del enlace sencillo.

En el caso del *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{S,S}\}]$ los enlaces P-N tienen un valor intermedio entre los valores de enlace sencillo y doble en comparación con los valores reportados para ligantes no coordinados al centro metálico. Ya que una situación similar ocurre con los enlaces P-S se tiene información suficiente para sugerir que el sistema presenta deslocalización electrónica en el anillo inorgánico formado por los miembros $\text{MnS}_2\text{P}_2\text{N}$.

La estructura de rayos X demuestra que el ciclo inorgánico no tiene una conformación plana, sino de media silla.

Sería interesante comprobar la existencia de la deslocalización electrónica del anillo inorgánico experimentalmente haciendo reaccionar el *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{S,S}\}]$ y a partir de ahí observar si efectúa reacciones típicas de compuestos con nubes electrónicas π como adiciones electrofílicas, ataques nucleofílicos o inclusive alguna reacción pericíclica. También podría estudiarse si el ciclo inorgánico presenta cierto grado

⁸⁴ Sekar, P.; Ibers, J. A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2181-2184.

de aromaticidad, aunque ello se complicaría por la presencia de los grupos fenilo del PNP, mas es un problema de solución con la sustitución de sendos grupos fenilo. Lo anterior, aunque interesante no se aborda en el presente trabajo.

Otro hecho interesante a conocer es lo que ocurriría en caso de una sustitución posterior a la generación del *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S}]. De acuerdo con las distancias de enlace ya conocidas entre los carbonilos restantes, el más lábil sería el indicado con el C(1). El PNP sería difícilmente sustituible por la gran estabilidad inherente al efecto quelato. Finalmente, la otra opción sustituible recae en el fosfito, y si bien la respuesta a la cuestión reside certeramente en la experimentación, la distancia de enlace puede ser un indicativo de labilidad.

La distancia del enlace covalente Mn-P es la suma de los radios covalentes, es decir: 139 pm + 110 pm = 249 pm = 2,49 Å.

Realizando el cálculo correspondiente a partir de los datos experimentales se obtiene:

$$\text{Mn} - \text{P}(3) = 2,2715(19) \text{ \AA} \rightarrow 2,272 \text{ \AA} \pm (2 \text{ \AA} \times 3) = 2,278 \text{ \AA}, 2,266 \text{ \AA}$$

Efectivamente la distancia de enlace es mayor a la esperada teóricamente siendo indicio de una posible labilidad ante una posterior sustitución, sin embargo, como es común en la Química, el experimento es definitorio.

Para hablar de la geometría del átomo central se requieren analizar los ángulos de enlace en los que está involucrado.

Átomos enlazados	Ángulo de enlace (°)	Ángulo de enlace ideal para un octaedro (°)
C(1)-Mn(1)-P(3)	175.9(2)	180
C(2)-Mn(1)-S(2)	172.8(2)	180
C(3)-Mn(1)-S(1)	176.7(2)	180
P(3)-Mn(1)-S(1)	88.28(7)	90
P(3)-Mn(1)-S(2)	85.44(6)	90
C(2)-Mn(1)-P(3)	89.31(19)	90
C(3)-Mn(1)-P(3)	88.6(2)	90
C(1)-Mn(1)-S(1)	95.57(19)	90
C(1)-Mn(1)-S(2)	96.0(2)	90
C(2)-Mn(1)-C(1)	89.5(3)	90
C(3)-Mn(1)-C(1)	87.6(3)	90
C(2)-Mn(1)-S(1)	86.54(19)	90
C(3)-Mn(1)-S(2)	90.36(19)	90

Tabla 13. Ángulos de enlace teóricos y experimentales del *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S'}].

Debido a la discrepancia entre los valores teóricos con los obtenidos experimentalmente se define la geometría alrededor del átomo de manganeso como un octaedro distorsionado, en el cual se tienen dos grupos carbonilo y los átomos de azufre en posición ecuatorial, mientras que un carbonilo y el grupo fosfito se encuentran en posición axial.

En la Figura 29 se presenta la celda unitaria del producto *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S'}].

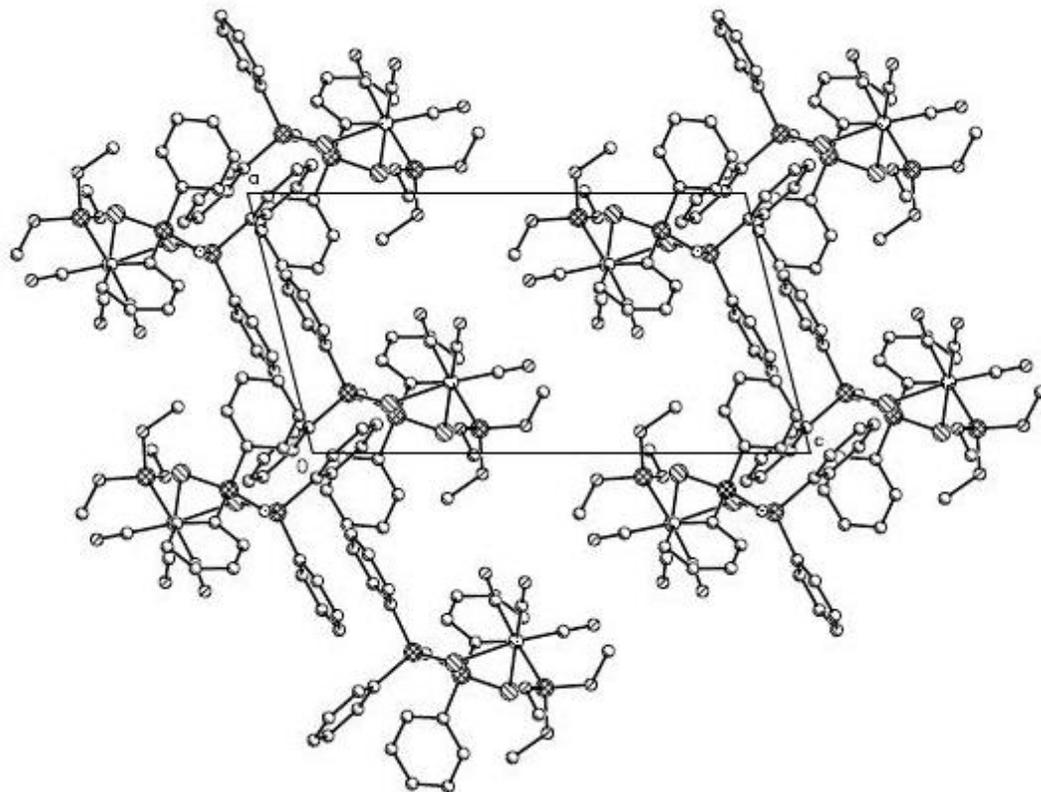


Figura 29. Celda unitaria del fac -[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S}].

La celda unitaria consta de cuatro unidades de fac -[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S}] y no cuenta con disolvente de cristalización dentro de ella.

6.5.5. Espectroscopía de infrarrojo

El producto final $fac\text{-}[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{S,S}\}]$ presenta el siguiente espectro de infrarrojo en distintos disolventes:

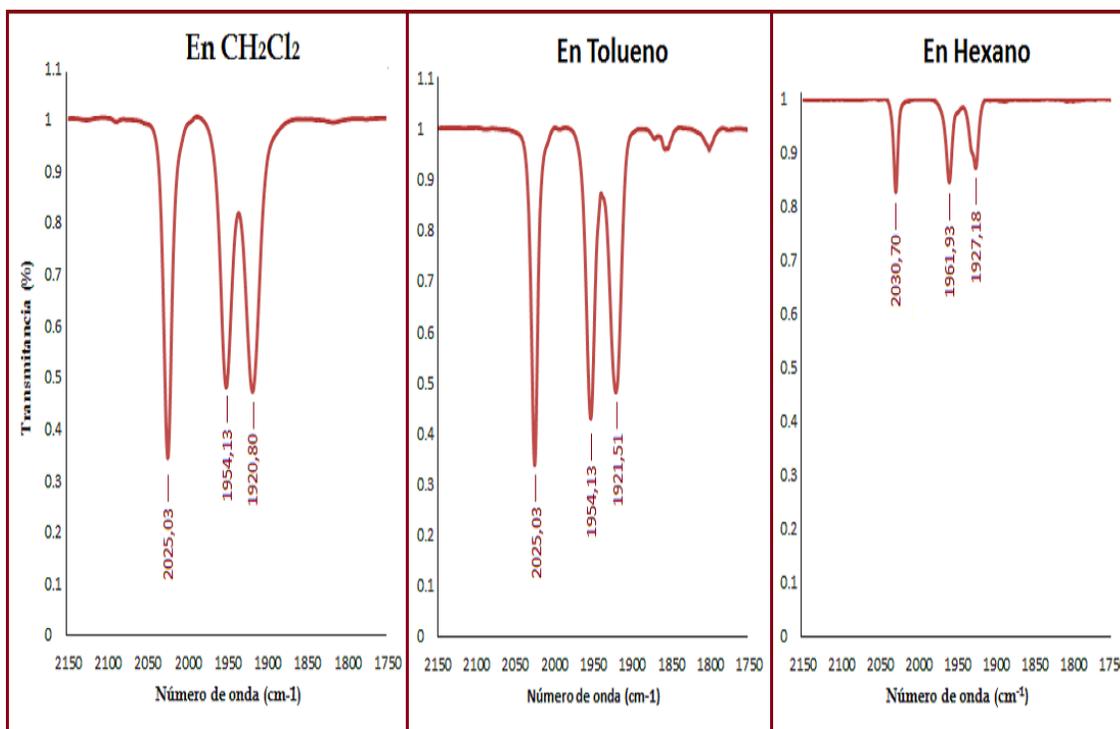


Figura 30. Espectro de infrarrojo del $fac\text{-}[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{S,S}\}]$ en soluciones de CH_2Cl_2 , tolueno y hexano.

Partiendo de los espectros mostrados es evidente que los ligantes carbonilo se encuentran enlazados al centro metálico, ya que las bandas representativas se encuentran a números de onda mayores con respecto a aquellas de los carbonilos en compuestos orgánicos, siendo lo anterior el resultado de la retrodonación entre el metal y cada carbonilo. Además, la región corresponde a la de carbonilos terminales enlazados a un centro metálico ($1850\text{--}2120\text{ cm}^{-1}$)⁸⁵.

De acuerdo con lo reportado en la literatura, generalmente el número de bandas observado en la región de los carbonilos correspondería a una isomería mer ²⁵, aunque el patrón establecido establece una menor intensidad para la banda a

⁸⁵ Elschenbroich, C., *Op. Cit.*, p. 368.

mayor número de onda, sin embargo la información existente propone que los compuestos de tipo *fac*-L₃M(CO)₃ tienen un desdoblamiento de la banda E, generando así un total de tres bandas observables en la región de los carbonilos⁸⁶. Para el caso particular del *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S}] dicho fenómeno se ratifica con la incidencia del fenómeno para el sistema análogo con Re y fosfina en lugar de fosfito⁵⁷, ocurriendo también en sistemas de complejos mononucleares con disposición *fac* que involucran dos átomos de azufre⁸⁷.

Aunada a que la intensidad relativa de las bandas observadas no concuerda con aquella de un compuesto de isomería *mer*, la información anterior brinda la evidencia necesaria para justificar el por qué en un compuesto de isomería *fac*, determinada mediante rayos X, se observan tres bandas en la región de carbonilos en lugar de las dos bandas esperadas habitualmente para dichos sistemas²⁵.

Otro fenómeno es notorio en los espectros de infrarrojo mostrados con anterioridad: El desplazamiento de las bandas difiere considerablemente en el caso de la disolución en hexano.

El fenómeno anterior ha sido estudiado tanto experimentalmente como por métodos cuánticos incluso para compuestos con grupos carbonilo en sus estructuras⁸⁸, a partir de lo cual se ha determinado que existe una relación entre la constante dieléctrica de los disolventes y la frecuencia de sus bandas en la espectroscopía de infrarrojo: Los números de onda sufren un desplazamiento hacia menores números de onda en los disolventes con constantes dieléctricas mayores, tanto para sus bandas fundamentales como para sus sobretonos⁸⁹. Se

⁸⁶ Powell, P., *Op. Cit.*, p. 162.

⁸⁷ Lindner, E.; Matajcek, K. M. *J. Organomet. Chem.*, **1971**, 29, 283.

⁸⁸ Preat, J.; Loos, P. F.; Assfeld, X.; Jacquemin, D.; Perpete, E. A. *Int. J. Quantum Chem.*, **2007**, 107, 574-585.

⁸⁹ Futami, Y.; Ozaki, Y.; Hamada, Y.; Wojcik, M. J.; Ozaki, Y. *J. Phys. Chem. A*, **2011**, 115(7), 1194–1198.

propone que lo anterior se debe a que el cambio en la constante dieléctrica genera un cambio en el momento dipolar sugiriendo que la desviación del cambio eléctrico en la molécula por la vibración molecular aumente con el incremento en el campo eléctrico inducido.

Con respecto a la información anterior es coherente pensar que el *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S'}] en disolución de hexano presenta sus bandas en IR a mayores números de onda con respecto a aquellas en disoluciones de mayor polaridad, lo cual ocurre al comparar los datos experimentales.

Otra notoriedad al observar el conjunto de espectros es la menor intensidad de aquel en disolución de hexano. Lo anterior simplemente se debe a la menor solubilidad del producto en dicho disolvente con respecto a los otros, lo que se refleja en una menor concentración de la disolución. Ya que existe una relación directa entre la concentración y la intensidad es de esperarse que en la disolución de menor concentración la intensidad sea menor.

6.5.6. Resonancia Magnética Nuclear

Como se mencionó con anterioridad la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) proporciona información del ambiente químico de núcleos atómicos específicos dentro de un compuesto. Por lo anterior, la RMN es de gran utilidad tanto para la determinación de estructuras, como para elucidar mecanismos de reacción.

Para los intermediarios reactivos y producto final del presente estudio, la determinación de espectros con fósforo como núcleo requiere de tiempos de adquisición considerablemente mayores en comparación con análogos que contengan metales de la misma familia como el renio. Lo anterior es debido al momento cuadrupolar del manganeso, los acoplamientos con dipolos magnéticos y las transiciones energéticas inducidas. Para el caso de los compuestos estudiados, lo anterior genera un ensanchamiento de las señales en RMN, que a su vez se relaciona con el Principio de Incertidumbre de Heisenberg. Debido a la frecuencia de las transiciones, el tiempo de vida del estado excitado es corto, generando una incertidumbre en la energía y por ende en la frecuencia⁹⁰.

Dentro del cuidado para la adquisición de los compuestos estudiados se tiene la requisición de desgasificar los disolventes utilizados para adquirir espectros. Dicha necesidad requiere de un tiempo de preparación de muestra mayor si se compara con la obtención de un espectro de infrarrojo como ejemplo. De no realizarse se corre el riesgo que la adquisición no se realice con buena resolución dentro del tiempo establecido.

El mayor inconveniente, de hecho inherente a los compuestos en cuestión y no a la técnica en sí, probablemente es la fácil descomposición del *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S'}] en disolventes comunes para RMN y que disuelven dicho producto apreciablemente. Si a esto se le añade que los tiempos de adquisición de espectros son relativamente amplios, dicha

⁹⁰ Mason, J., **1987**. *Multinuclear NMR*, Plenum Press, Estados Unidos de América, pp. 11-15.

descomposición es más notoria. Se comentará un poco más sobre ello en el siguiente apartado.

En la ruta β se obtiene como intermediario la mezcla de los isómeros *fac*, *mer*-bromotricarbonilbis(trimetilfosfito)manganeso(I). Después de efectuar la columna de separación, obteniendo así solo la mezcla de isómeros en cuestión, se generó en cloroformo deuterado, con corto periodo de adquisición, el espectro presentado en la Figura 31.

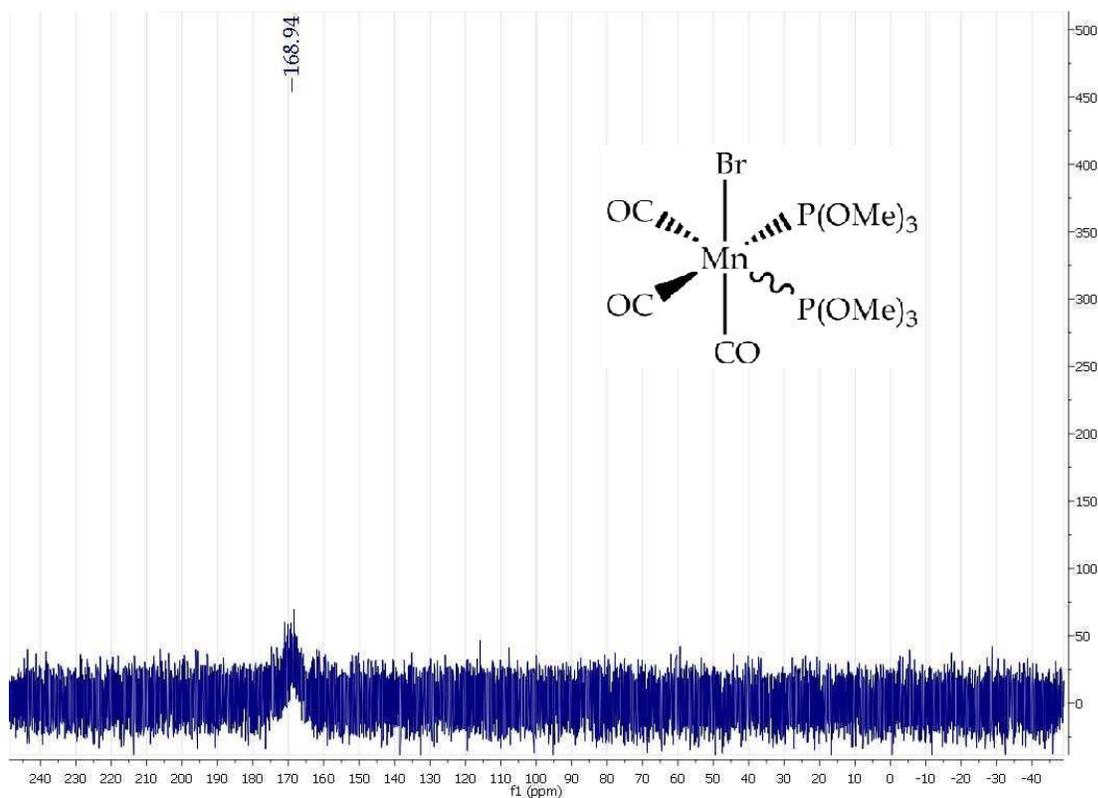


Figura 31. Espectro de RMN-³¹P{¹H} de la mezcla de productos *fac*, *mer*-bromotricarbonilbis(trimetilfosfito)manganeso(I) en CDCl₃.

Como se observa, el espectro presenta un singulete ancho en 168,94 ppm.

No se han reportado en la literatura datos del desplazamiento químico de fósforo-31 de los compuestos *fac*, *mer*-bromotricarbonilbis(trimetilfosfito)manganeso(I), sin embargo se conoce el dato para el fosfito libre, ubicándose éste en 141,473 ppm

en CDCl_3 ⁹¹. Para este sistema se propone que la desprotección del núcleo al donar densidad electrónica al átomo metálico, desplazaría la señal correspondiente al fósforo del fosfito a campo más bajo, inferencia apoyada por la propuesta de Hore⁹².

De acuerdo con lo observado en el espectro, es difícil la asignación de los isómeros fac y mer a través de la RMN de fósforo-31. Ambos compuestos presentan las mismas relaciones de enlace (enlaces de distancia) con los otros grupos presentes en el compuesto. Además, al ser dichos grupos idénticos, el desplazamiento químico debe ser muy similar en ambos casos.

Para comprobar que ambos compuestos comparten el mismo desplazamiento químico, se dispuso a obtener el espectro de uno de los isómeros aislados, en este caso y por su más fácil obtención, el isómero mer, asegurando su identidad mediante espectroscopía de infrarrojo. Su espectro se muestra en la Figura 32.

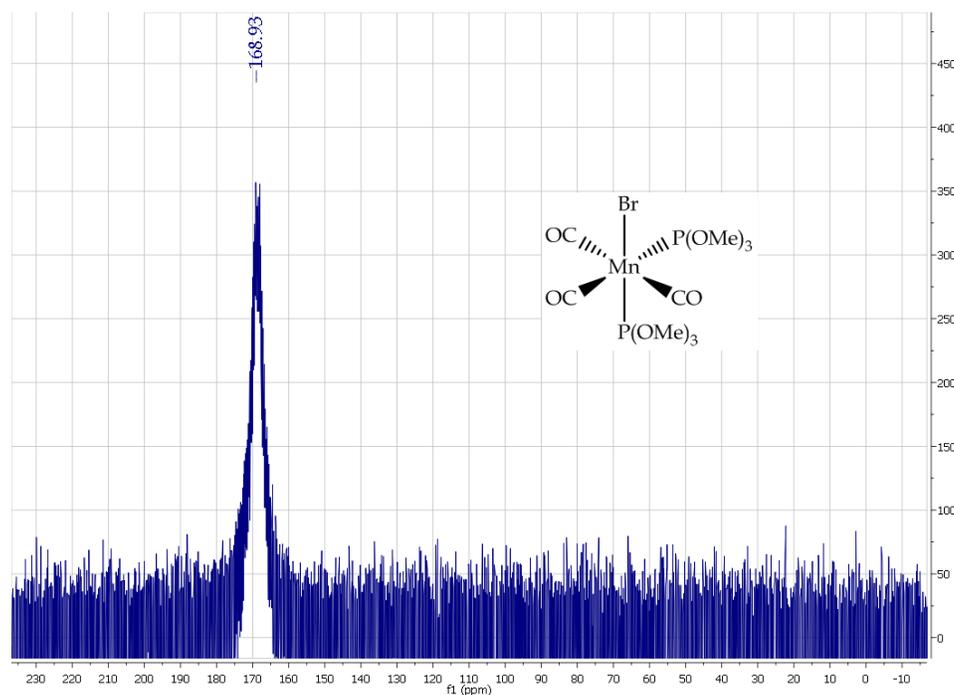
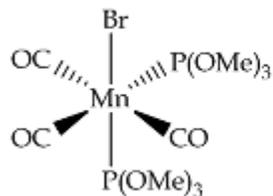


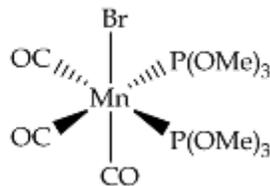
Figura 32. Espectro de RMN-³¹P{¹H} del *mer*-bromotricarbonilbis(trimetilfosfito)manganeso (I) en CDCl_3 .

⁹¹ Dato obtenido experimentalmente.

⁹² Hore, P., *Op. Cit.*, p. 10.



Isómero mer



Isómero fac

Considerando las estructuras de los isómeros fac/mer, mostradas arriba se observa que el isómero mer, considerando desacoplamiento, debería mostrar dos señales distintas en fósforo-31 debido a que los átomos de fósforo de los fosfitos no son equivalentes con respecto a su orientación y ambiente químico dentro del compuesto, mientras que los del isómero fac son equivalentes. Sin embargo sólo se observa una señal ancha. Se puede suponer que el singulete se genera por la combinación del doblete del isómero mer y la señal correspondiente al fac.

El compuesto tetrakis(carbonil)(tetrafenilditioimidodifosfinato)manganeso(I), sintetizado para utilizarse como materia prima en la ruta , al ya haber sido estudiado y reportado en la literatura⁵², no requiere mayor interpretación espectroscópica.

La siguiente cuestión a tratar es la referente al espectro correspondiente al *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S'}] en tolueno deuterado, el cual se muestra en la Figura 33.

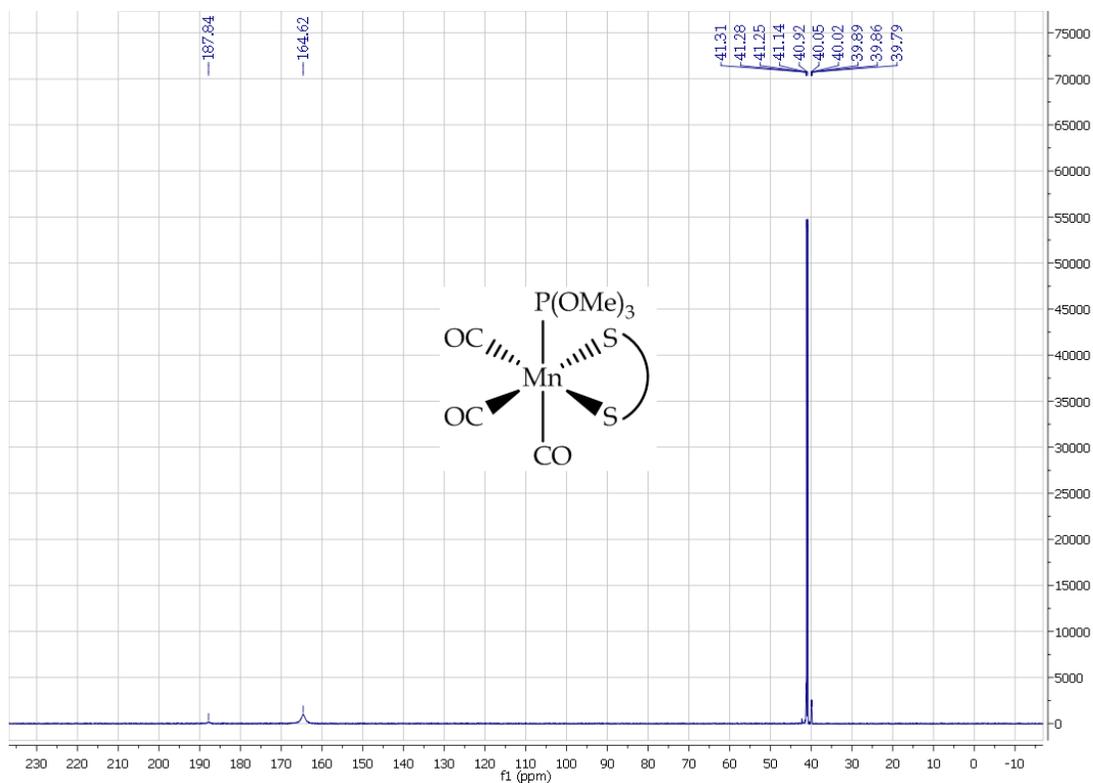


Figura 33. Espectro de $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del $\text{fac-}[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{S,S}\}]$ en tolueno- d_8 .

En la Figura 34 se muestra una ampliación del espectro de la Figura 33 respecto a su región de campo bajo. A su vez, la Figura 35 muestra la ampliación en la región de campo alto.

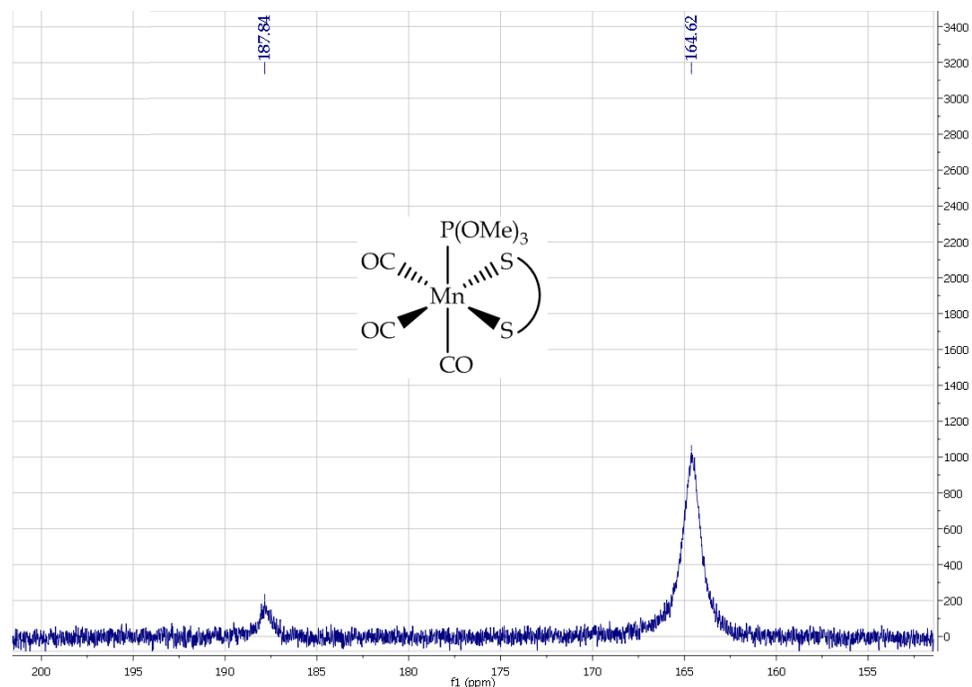


Figura 34. Ampliación de la región a campo bajo del espectro de $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del $\text{fac-}[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}k^2\text{S,S}\}]$.

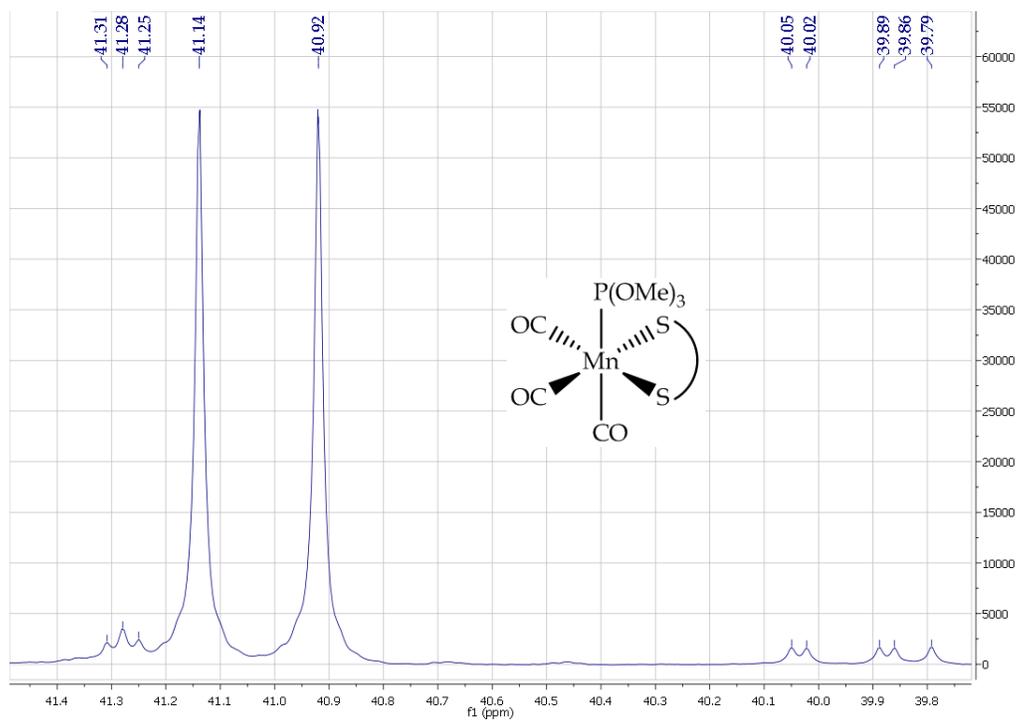


Figura 35. Ampliación de la región a campo alto del espectro de $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del $\text{fac-}[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}k^2\text{S,S}\}]$.

Se observa un doblete centrado en 41,03 ppm. La constante de acoplamiento correspondiente a ambas señales tiene un valor calculado considerando la frecuencia utilizada para el núcleo de fósforo (121,7 MHz⁹³). La constante de acoplamiento tiene un valor de: $(41,14 - 40,92) \times 121,7 = 26,8$ Hz. De acuerdo con la literatura, el desplazamiento de dicho doblete, así como su constante de acoplamiento son característicos del acoplamiento de los fósforos del PNP con un fósforo distinto a ellos^{35, 44, 57}, en este caso a tres enlaces de distancia. Ambos fósforos son equivalentes, por lo que sólo se observa un doblete de alta intensidad.

El singulete ancho ubicado en 164,62 ppm corresponde al fósforo del trimetilfosfito coordinado al centro metálico. Se espera que la señal sea un triplete, ya que dicho fósforo se acopla con los dos fósforos del PNP dando como resultado dicha multiplicidad, sin embargo se observa un singulete con un ancho de banda mayor a 200 Hz.

Dicho lo anterior, el espectro del producto final asignando las señales mencionadas se presenta en la Figura 36.

⁹³ Valor obtenido directamente del equipo Jeol Eclipse de 300 MHz utilizado.

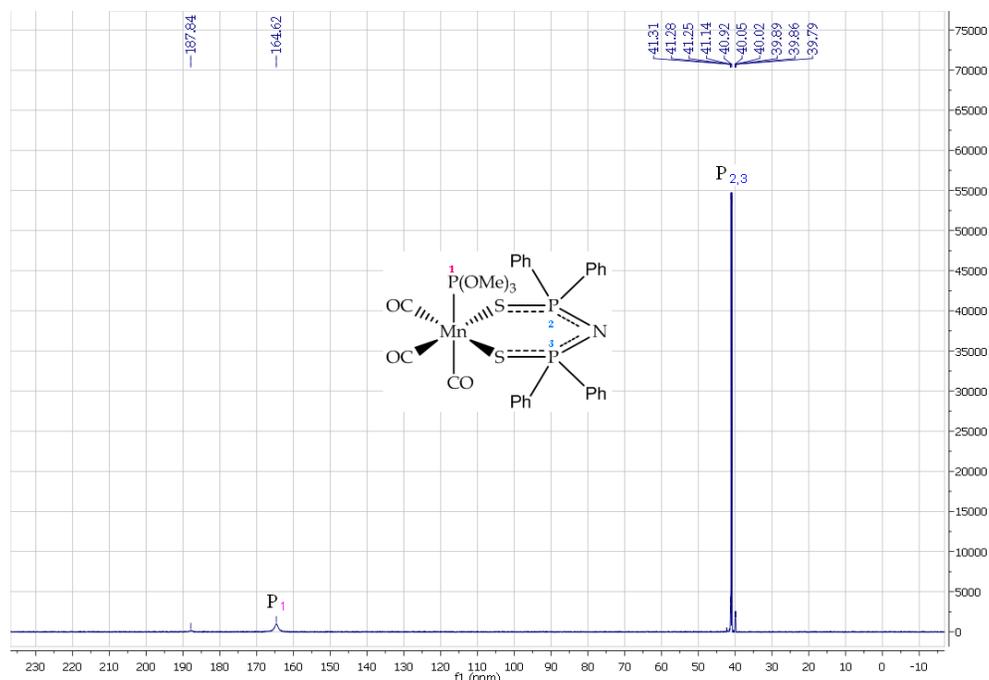


Figura 36. Espectro del RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{S,S}\}]$ con señales esperadas asignadas de acuerdo con la estructura del producto.

La otra característica del espectro es la presencia de señales que no pertenecen al producto final. Se pueden proponer dos posibilidades: 1. El producto presenta una impureza traza y 2. Existen más acoplamientos entre núcleos que los esperados.

Tanto en el producto final del presente trabajo, como en otros realizados en el laboratorio⁷², se han obtenido en los espectros de fósforo desacoplados a protón las siguientes señales: a) Singulete ancho a campo más bajo que el correspondiente a la señal de fósforo del fosfito, b) Dos dobletes ubicados en campos más altos que el doblete correspondiente a los fósforos del PNP. Cabe mencionar que dichas señales, considerando la integración, se presentan en proporciones de 0,01 ó 0,02 en relación a las señales asignadas en la Figura 36 correspondientes al producto final (con proporción de 1), lo cual es indicio de la baja concentración de la especie que las genera.

Respecto al singulete, si se determina su constante de acoplamiento, ésta tampoco corresponde a la obtenida en el doblete del PNP.

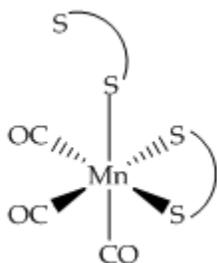
Los dobletes en cuestión presentan las mismas constantes de acoplamiento entre sí.

La señal que aparece en 39,79 ppm, muestra presencia del intermediario tetracarbonilado.

El triplete que aparece en promedio en 41,28 ppm presenta un efecto de disolvente, es decir, si se sustituye el tolueno por cloroformo o diclorometano como disolvente en la muestra, el triplete invierte su ubicación con respecto al doblete del PNP, posicionándose a campo más alto. Lo anterior podría ser indicio que dichas señales corresponden a alguna impureza persistente que por efectos del disolvente modifican su desplazamiento, aunque también podría deberse a la modificación de desplazamiento por el mismo efecto, pero de señales correspondientes al producto final generadas por acoplamientos no previstos.

Lo anterior puede tomarse como evidencia que más que acoplamientos no contemplados entre núcleos, la aparición de las señales no atribuibles al producto final se deban a una impureza traza.

Considerando las señales existentes no asignadas, se propone como impureza el siguiente compuesto:



Una manera de confirmar dicha correspondencia es a partir de la síntesis de dicho compuesto, la obtención de su espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y la comparación de sus señales con las no caracterizadas en el producto final. Aunque no se tenga dicho compuesto caracterizado, se puede estimar la identidad y desplazamiento de sus señales correspondientes tal como se presenta en la Figura 37.

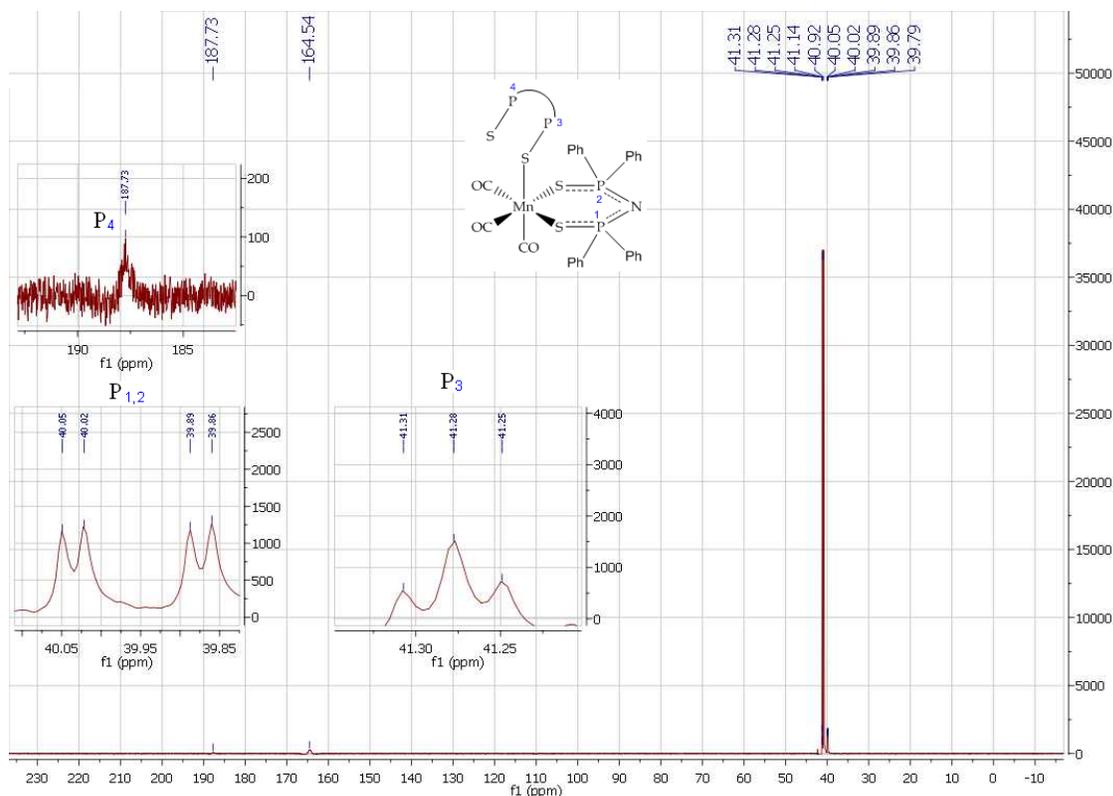


Figura 37. Espectro del RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{S,S}'\}]$ con señales asignadas considerando la impureza traza propuesta. Las señales correspondientes a producto final fueron asignadas en la Figura 36.

En la propuesta planteada en la Figura 37 se considera la formación del triplete localizado en 31,28 ppm como producto de señales traslapadas de dos dobletes generados por el acoplamiento del P_3 con el $\text{P}_{1,2}$. A su vez el acoplamiento de los P_1 y P_2 con el P_3 dan pie a la formación de dos dobletes a campo más alto.

Con respecto a los singuletes que aparecen a campo bajo, la manera de conocer con precisión cuál de ellos corresponde al fósforo del fosfito acoplado con los del PNP puede realizarse a partir de un experimento de irradiación. Irradiando solamente el rango de frecuencias correspondiente a un tipo de fósforo, aquellos con los que se acople aparecerán ampliados en el espectro obtenido. De esta manera se puede conocer no sólo el desplazamiento del fósforo del trimetilfosfito, sino también se comprueba la existencia de acoplamientos entre núcleos no contemplados con anterioridad que pudieran confundirse con impurezas.

Considerando el escenario de la existencia de una impureza, varios procedimientos de purificación fueron efectuados: por placas preparativas, lavado de cristales, incontables filtraciones, separación mediante columnas con distintos medios y modificación de las condiciones de cristalización. Prácticamente todos los procedimientos generaron la obtención del producto final con presencia de una impureza traza, siendo una no total excepción el caso de la columna utilizando fluorisil como medio, que proporcionó el producto con menor presencia de la traza.

En cualquier caso, los resultados obtenidos permiten declarar que las señales caracterizadas de los espectros de fósforo confirman la síntesis del *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S'}].

6.6. Análisis de los procedimientos no exitosos

En el capítulo previo se enumeraron diversos procedimientos no recomendados para aplicar en el sistema de estudio, sin embargo no se ahondó en las explicaciones del por qué se llegó a tan determinante conclusión.

Los reflujos de las reacciones no deben realizarse en CH_2Cl_2 . Lo anterior de inicio no permite una temperatura lo suficientemente alta para una generación cuantitativa de producto, además que dicho medio descompone rápidamente el *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{S,S}\}]$.

De igual manera no se recomienda realizar los reflujos en tolueno a no ser que la temperatura se controle, ya que su punto de ebullición es tan alto que propicia la generación de más productos dificultando aún más la separación. Aun controlando la temperatura a aproximadamente 80 °C el producto final presenta mayor solubilidad en tolueno, lo cual le da desventaja en comparación con el ciclohexano debido a que en este último el producto final no es tan soluble aumentando los rendimientos por mero principio de Le Châtelier, ya que de cierta manera el producto “sale” del medio de reacción propiciando el desplazamiento del equilibrio químico hacia la formación de más producto.

Los lavados con hexano bajo atmósfera inerte como método de purificación del producto final no son efectivos ya que lamentablemente parece ser que algunas de las impurezas generadas durante la síntesis del *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{S,S}\}]$ tienen solubilidad similar a la de dicho producto, haciendo inefectivos los lavados. De igual manera el producto es muy poco, pero aun así soluble en hexano, por lo que la realización de los mencionados lavados disminuye el rendimiento por pérdidas obvias.

Las placas preparativas no son un buen método de purificación para este sistema y posiblemente para la mayoría de los compuestos carbonílicos de manganeso. De inicio el método como tal implica pérdidas del compuesto que se descompone en el espacio de aplicación, para proseguir es inherente a la técnica que el compuesto deba permanecer en disolución a temperatura ambiente y atmósfera

común por un periodo considerable de tiempo. El *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S}] presenta baja estabilidad bajo estas condiciones, por lo que aunque aparentemente en la placa se realice una separación efectiva, al extraer las fracciones y realizar las pruebas pertinentes se detecta que las fracciones están contaminadas.

El lavar los cristales del producto final con hexano a ebullición si bien disminuye la cantidad de impurezas, también reduce la cantidad de producto. La solubilidad del producto en este disolvente, aunque poca, es suficiente para retener parte del producto, causando una pérdida en caso de realizar el lavado mencionado.

La aplicación del producto a las columnas de separación es más efectiva si se realiza adsorbida a celita en lugar de en fase líquida por el simple hecho experimental que el desplazamiento sobre la columna al adicionar la mezcla de elución se lleva a cabo más homogéneamente.

Para la producción de cristales no se recomienda el uso de CH₂Cl₂ como disolvente polar, pues descompone el *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S}] y provoca la generación de cristales con impurezas.

El CH₂Cl₂ y CHCl₃ descomponen el producto final. Uno de los productos de descomposición corresponde a lo que era el ligante PNP, por lo que se infiere que dichos disolventes tienen la suficiente acidez como para descoordinar dicho sistema del átomo metálico central.

PERSPECTIVAS

7. PERSPECTIVAS

La ciencia no es sino una perversión de sí misma a menos que tenga como objetivo final el mejoramiento de la humanidad.

Nikola Tesla

Porque me sigo preguntando qué pasa por tu cabeza... Y el frío aquel que mis huesos aún recuerdan y sonroja mi nariz, esos deseos de abrazarte... Sólo puedo más que cobijar mis ilusiones y seguir adelante.

Catalina Gómez Pérez

Con el tiempo te das cuenta.

Jorge Luis Borges

La solución a los problemas científicos, como bien saben los que se dedican a la ciencia, no tiene fin. Del mismo modo, en sentido estricto, la investigación del presente estudio puede seguir de diversas maneras. Algunas sugerencias, al respecto, se mencionarán en las líneas siguientes.

A pesar de proponerse dentro de los mecanismos de reacción y deducirse a partir de la obtención del producto final en la ruta , no se conoce con precisión si el isómero mer genere preeminentemente el producto *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃)(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S')]. Incluso, se sugiere la posibilidad de que las impurezas obtenidas en el segundo paso de la ruta en cuestión se deban a los productos generados entre el PNP y el isómero mer. La manera de resolver dicha cuestión es sintetizando una cantidad considerable del isómero y realizar la reacción con el PNP.

De acuerdo con los resultados obtenidos en la ruta , se plantea la posibilidad de aislar el compuesto monofosforado. Para ello, la reacción se tendría que

monitorear cuidadosamente para detectar el momento en el que el producto monofosforado sea mayoritario y tratar de aislarlo (un estudio preliminar por ccf mostró que este tiempo fluctúa alrededor de 15 minutos a partir de alcanzar la temperatura de reflujo). La diferencia de r_f 's del producto monofosforado, respecto a los productos difosforados, tendría que ser adecuada para una separación exitosa.

El aislamiento del compuesto monofosforado y la obtención de cristales serían de utilidad para deducir información sobre la influencia *trans* a partir de la estructura molecular determinada por difracción de rayos-X. Sería de interés llevar a cabo estudios de rapidez de reacción con el fin de establecer los efectos *trans* en los grupos presentes en estos sistemas.

La síntesis del compuesto propuesto como subproducto y su análisis espectroscópico proveerán evidencia de la existencia de dicho compuesto y su persistencia a la separación del producto final.

Se propone que la síntesis probablemente pueda realizarse a partir de los siguientes compuestos de partida:

1. Reacción equimolar entre el tetrakis(carbonil)(tetrafenilditioimidodifosfinato)manganeso(I) y $(SPh_2)_2NH$.
2. Reacción equimolar entre el tetrakis(carbonil)(tetrafenilditioimidodifosfinato)manganeso(I) y $K[(SPh_2)_2N]$.

Este estudio, daría información valiosa sobre el poder nucleofílico del ácido tetrafenilditioimidodifosfínico.

La irradiación del intervalo de frecuencias correspondiente al desplazamiento de los fósforos del PNP en RMN confirmará sin duda cuál singulete ancho corresponde al fósforo del fosfito, revelando si en realidad se trata de un triplete. Además, probablemente resuelva la interrogante de la existencia de acoplamientos de fósforo con otros núcleos que pudieron haberse confundido con impurezas.

Debido a la rapidez con que descompone el producto final en disolución (incluso controlando la atmósfera a una inerte), siempre existió la incertidumbre asociada a dicho medio en las muestras utilizadas para determinar los espectro de RMN. Realizar la técnica en estado sólido, a pesar de generar señales con mayor área, probablemente sea un procedimiento definitorio de si las señales no caracterizadas pertenecen a algún producto de descomposición en disolución.

Otra acción a tomar, con fines de un mejor entendimiento del producto final, es la determinación de un espectro de masas utilizando la técnica de electrospray, ya que como se comentó con anterioridad, la literatura revela que compuestos con características como las del *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S'}] pueden generar espectros de mejor calidad con respecto a otros métodos.

Además del trabajo efectuado en el aislamiento del producto final y el intermediario *mer*-bromotricarbonilbis(trimetilfosfito)manganeso(I), en estricto sentido siempre es posible el aislamiento del análogo *fac*. De acuerdo con los resultados obtenidos del seguimiento, lo recomendable es que la reacción tenga una duración aproximada de una hora, que es cuando dicho isómero se presenta mayoritariamente. Posteriormente se deberá proceder a la realización de una columna como las ya comentadas en la sección experimental correspondiente.

Respecto a la caracterización de los diversos productos fosforados (mono, di, tri), posiblemente la RMN-¹³C sea más efectiva para la distinción entre éstos, debido a la diferente presencia de grupos alifáticos en dichos productos distinguible con dicha técnica.

Una vez teniendo un amplio estudio con diversos fosfitos como ligantes, existe la opción de proceder a su comparación con las fosfinas, aunque los conocimientos teóricos actuales permiten estimar *a priori* el resultado de dicha comparación. Dicho estudio puede ampliarse, aún más, involucrando otras familias de compuestos que contengan fósforo como átomo disponible para ataques nucleofílicos, tales como los fosfonitos y los fosfinitos.

Lo anterior sólo involucra a compuestos fosforados. La realidad es que el estudio en cuestión puede realizarse con compuestos nitrogenados o que contengan azufre.

De hecho, más variaciones son factibles, pues además del fosfito se utiliza el PNP como ligante. Los grupos fenilo del PNP pueden sustituirse generando análogos de los cuales sería interesante evaluar la diferencia en el poder nucleofílico, dependiendo de si tienen grupos electroattractores o electrodonadores.

Los estudios de mecanismos de reacción, partiendo de variaciones en la estequiometría de las tres rutas, generan otra gama de posibilidades a plantear. Si bien no serían definitorios, si proporcionarían herramientas para detectar parámetros como el orden de reacción o dar fundamentos para confirmar los mecanismos planteados en este momento.

Saliendo un poco de los esquemas convencionales, es mi deseo plantear la cuestión de la utilidad en la continuación del presente estudio, a pesar de existir una ilimitada gama de posibilidades de extensión.

La respuesta a dicha pregunta es delicada, ya que depende vigorosamente de la visión y autocrítica del científico que la conciba en su mente, e incluso puede generarle conflictos internos relacionados con la situación actual y prospectiva de la academia.

Lo cierto es que, en general, la ciencia se ha sesgado a la variación y ampliación de investigaciones previas, en lugar de dirigir los esfuerzos a la solución de problemas reales.

Actualmente, el prestigio de los grupos de investigación se basa más en el número de publicaciones y citas, siendo culpable también el sistema de evaluación en universidades, pues consideran dicho parámetro con mayor impacto que otras cuantificaciones, tales como el número de patentes comercializadas.

En sí, hay lugar tanto para la ciencia básica como para la aplicada, pues también es absurdo hablar de la una sin la existencia de la otra, mas es necesario

expresar la opinión respecto al grado de conformismo que se ha adoptado en la búsqueda de un mejor perfil dentro de la investigación, en lugar de profundizar en los fines fundamentales de la ciencia que podrían reducirse en lo mencionado por el afamado Nikola Tesla, y consiste en generar mejoras para la humanidad.

Considerando que sea realmente necesario continuar con la investigación de ciencia básica, la cuestión delicada a discutir radica en la cada vez menor disponibilidad de algunos elementos químicos. La repetición sin motivo real de experimentos, el mal uso de reactivos, la falta de consciencia “verde” en los estudiantes y el mal tratamiento para recuperar elementos metálicos de los desechos químicos provoca que la cantidad total en el planeta de diversos elementos, cada vez, se torne más a ser desechos no recuperables, perdiéndose así la oportunidad de darles un uso en beneficio del planeta y las especies que lo habitan.

Lo anterior, es motivo suficiente de introspección, pues mientras un individuo piensa que su investigación requiere de cantidades insignificantes que al final no serán recuperadas, no considera la probabilidad que dicho pensamiento sea compartido por muchos investigadores del globo.

La decisión de continuar la investigación con diversas variaciones recae en cada grupo de investigación; sin embargo, no está de más educar a los estudiantes para que adquieran una consciencia que permita continuar con la investigación, buscar aplicaciones útiles y disminuir al máximo la generación de residuos.

Finalmente, cabe mencionar que la perspectiva más deseada respecto a la presente investigación, es que en algún momento se encuentre aplicación beneficiosa para la humanidad del producto final sintetizado.

CONCLUSIONES

8. CONCLUSIONES

*Te quiero como se quiere a ciertos amores, a la
antigua, con el alma y sin mirar atrás.*

Jaime Sabines

*Te digo adiós, y acaso te quiero todavía.
Quizá no he de olvidarte, pero te digo adiós.
No sé si me quisiste... No sé si te quería...
O tal vez nos quisimos demasiado los dos.*

*Este cariño triste, y apasionado, y loco,
Me lo sembré en el alma para quererte a ti.
No sé si te amé mucho... no sé si te amé poco;
pero sí sé que nunca volveré a amar así.*

*Me queda tu sonrisa dormida en mi recuerdo,
y el corazón me dice que no te olvidaré;
pero, al quedarme solo, sabiendo que te pierdo,
tal vez empiezo a amarte como jamás te amé.*

*Te digo adiós, y acaso, con esta despedida,
mi más hermoso sueño muere dentro de mí...
Pero te digo adiós, para toda la vida,
aunque toda la vida siga pensando en ti.*

José Ángel Buesa

La realización del estudio en cuestión sería absurda de no contar con conclusiones al respecto. A pesar que la gran mayoría ya ha sido mencionada o es fácil de deducir a partir de las inferencias realizadas, se expone en las siguientes líneas. No está de más decir que hay mucho más por concluir, mas no de relevancia suficiente como para ser expresada.

- Las tres rutas de reacción que parten del bromopentacarbonilmanganeso(I) generan el *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S}].
- La espectroscopía de infrarrojo demostró ser la técnica más efectiva para la realización de los seguimientos de reacción.
- La ruta  es la más eficiente para la síntesis del producto final. Dicha determinación se tomó a partir de sus tiempos de reacción, menores a los de las otras rutas, y por ser la que genera la menor proporción de subproductos. El diseño para el mejor método de preparación del producto deseado tiene que tomar en cuenta un balance entre la densidad electrónica del centro metálico y el poder nucleofílico del ligante a coordinar.
- En todas las rutas el poder nucleofílico de las bases de Lewis involucradas dirige la reacción a la formación de intermediarios y el producto final, dando para la ruta , mayor eficiencia respecto al tiempo de reacción y rendimiento, dado que para las condiciones de reacción probadas, el poder nucleofílico resultó ser mayor para el ligante fosforado con respecto al ligante PNP. Dicho poder nucleofílico es fundamental para la reactividad de los compuestos involucrados.
- La RMN-³¹P{¹H} no probó ser un método efectivo para la diferenciación de los isómeros *fac*, *mer*-bromotricarbonilbis(trimetilfosfito)manganeso(I).
- La ruta  posiblemente se lleva a cabo preferentemente mediante un mecanismo que implique la formación de intermediarios fosforados posterior al primer paso de descoordinación de un CO, siendo esto indicativo del poder nucleofílico mayor del trimetilfosfito con respecto al PNP frente al bromopentacarbonilmanganeso(I).
- Se realizó la formación sistemática de enlaces Mn-P y Mn-S partiendo de enlaces Mn-C y Mn-Br.

- El producto *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃)₃{Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-*k*²S,S'}] mostró ser inestable en disolución y difícil de purificar a partir de las tres rutas estudiadas.
- Respecto a la síntesis de los productos difosforados, el *mer*-bromotricarbonilbis(trimetilfosfito)manganeso(I) es el producto termodinámico de la reacción.

BIBLIOGRAFÍA

9. BIBLIOGRAFÍA

Me pregunto si las estrellas se iluminan con el fin de que algún día cada uno pueda encontrar la suya.

Antoine de Saint-Exupéry – Extraído de 'El Principito'.

LIBROS

- Chandrasekaran, A. (editor), **2011**. *Current Trends in X-Ray Crystallography*, InTec, Croacia.
- Cotton, F. A., **1967**. *Chemical Applications of Group Theory*, 3a edición, Wiley-Interscience, Estados Unidos de América.
- Cotton, F. A., **1999**. *Química Inorgánica Avanzada*, 4a edición, editorial Limusa, S. A. de C. V., México.
- Cotton, F.; Wilkinson, G.; Murillo, C.; Bochmann, M., **1999**. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6a edición, Wiley-Interscience, Estados Unidos de América.
- Crabtree, R., **2005**. *The organometallic chemistry of the transition metals*, 4a edición, Wiley-Interscience, Estados Unidos de América.
- De Hoffmann, E., Stroobant, V., **2007**. *Mass Spectrometry: principles and applications*, 3a edición, John Wiley & Sons, Ltd, Gran Bretaña.
- Elschenbroich, C., **2006**. *Organometallics*, 3a edición, WILEY-VCH. Alemania.
- Hartwig, J. F., **2010**. *Organotransition Metal Chemistry. From Bonding to Catalysis*, University Science Books, Estados Unidos de América.
- Henderson, W.; McIndoe, J. S., **2005**. *Mass Spectrometry of Inorganic, Coordination and Organometallic Compounds*, John Wiley & Sons, Ltd, Gran Bretaña.
- Hore, P. J.; **1995**. *Nuclear Magnetic Resonance*, Oxford University Press, Gran Bretaña.
- Huheey, J., **1997**. *Química Inorgánica principios de estructura y reactividad*, 4a edición, Harla, México.

-
- Huheey, J.; Keiter, E.; Keiter, R., **1993**. *Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity*, 4a edición, Harper Collins, Estados Unidos de América.
 - Iggo, J. A., **1999**. *NMR Spectroscopy in Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Gran Bretaña.
 - Kühn, O., **2008**. *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy. A Concise Introduction for the Synthetic Organic and Organometallic Chemist*, Springer, Alemania.
 - Ladd, M.; Palmer, R., **2003**. *Structure Determination by X-ray Crystallography*, 4a edición, Kluwer Academic/Plenum Publishers, Estados Unidos de América.
 - Lancaster, M., **2010**. *Green Chemistry. An Introductory text*, 2a edición, The Royal Society of Chemistry, Gran Bretaña.
 - Litzow, M. R.; Spalding, T.R., **1973**. *Mass spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds*, Elsevier, Londres.
 - Mason, J., **1987**. *Multinuclear NMR*, Plenum Press, Estados Unidos de América.
 - McCleverty, J. A.; Meyer, T. J., **2003**. *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol I, Elsevier. Estados Unidos de América.
 - Mitchell, T. N., Costisella, B., **2007**. *NMR – From Spectra to Structures*, Springer, Alemania.
 - Perrin, D. D.; Amarengo, W. L. F., **1998**. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3a edición, Pergamon Press, Oxford.
 - Powell, P., **1991**. *Principles of Organometallic Chemistry*, 2a edición, ELBS, Gran Bretaña.
 - Spessard, G. O.; Miessler, G. L., **1996**. *Organometallic Chemistry*, Prentice Hall. Estados Unidos de América.
 - Yamamoto, A., **1986**. *Organotransition metal Chemistry*, Wiley-Interscience. Estados Unidos de América.

REVISTAS

- Balazs, G.; Drake, J. E.; Silvestru, C.; Haiduc, I. *Inorganica Chimica Acta*, **1999**, *287*, 61-71.
- Bhattacharyya, P.; Slawin, A. M. Z.; Smith, M. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, *15*, 2467-2475.
- Bhattacharyya, P.; Slawin, A.; Williams, D.; Woollins, D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, *15*, 2489-2495.
- Bereman, R. D.; Wang, F. T.; Najdzionek, J.; Braitsch, D. M. *Journal of the American Chemical Society*, **1976**, *98*, 7266-7268.
- Chen, F.; Kapon, M.; Woollins, J. D.; Eisen, M. S. *Organometallics*, **2009**, *28*, 2391-2400.
- Cupertino, D.; Birdsall, D. J.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D. *Inorganica Chimica Acta*, **1999**, *290*, 1-7.
- Cupertino, D.; Keyte, R.; Slawin, A. M. Z.; Williams, D. J.; Woollins, J. D. *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 2695-2697.
- Ferentinos, E.; Maganas, D.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Psycharis, V.; Robertson, N.; Kyritsis, P. *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 169-180.
- Futami, Y.; Ozaki, Y.; Hamada, Y.; Wojcik, M. J.; Ozaki, Y. *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115* (7), 1194-1198.
- Gallacher, A. C.; Pinkerton, A. A. *Acta Cryst.*, **1993**, *C49*, 1793-1796.
- Gilby, L. M.; Piggott, B. *Polyhedron*, **1999**, *18*, 1077-1082.
- Katkova, M. A.; Burin, M. E.; Logunov, A. A.; Ilichev, V. A.; Konev, A. N.; Fukin, G. K.; Bochkarev, M. N. *Synthetic Metals*, **2009**, *159*, 1398-1402.
- Lindner, E.; Matajcek, K. M. *J. Organomet. Chem.*, **1971**, *29*, 283.
- Preat, J.; Loos, P. F.; Assfeld, X.; Jacquemin, D.; Perpète, E. A. *Int. J. Quantum Chem.*, **2007**, *107*, 574-585.
- Rösler, R.; Drake, J. E.; Silvestru, C.; Yang, J.; Haiduc, I. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 391-399.
- Rösler, R.; Silvestru, C.; Espinosa-Pérez, G.; Haiduc, I.; Cea-Olivares, R. *Inorganica Chimica Acta*, **1996**, *241*, 47-54.

-
- Rösler, R.; Stanciu, M.; Yang, J.; Drake, J. E.; Silvestru, C.; Haiduc, I. *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **1998**, 132, 231-250.
 - Sánchez-Guadarrama, O.; Reyes-Lezama, M.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2012**, 706-707, 135-139.
 - Schmidpeter, V. A.; Groeger, H. *Anorg. Allg. Chem.*, **1966**, 345, 106-118.
 - Sekar, P.; Ibers, J. A. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2181-2184.
 - Siiman, O.; Gray, H. B. *Inorganic Chemistry*, **1974**, 13, 1185-1191.
 - Silvestru, C.; Rösler, R.; Drake, J. E.; Yang, J.; Espinosa-Pérez, G.; Haiduc, I. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 73-78.
 - Silvestru, C.; Rösler, R.; Haiduc, I.; Cea-Olivares, R.; Espinosa-Perez, G. *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 3352-3354.
 - Slawin, A. M. Z.; Ward, J.; Williams, D. J.; Woollins, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 421-422.
 - Tolman, C. A. *Chem. Soc. Rev.*, **1972**, 1, 337-353.
 - Treichel, P. M.; Benedict, J. J. *Journal of Organometallic Chemistry*, **1969**, 17, P37-P39.
 - Wuyts, L. F.; Van Der Kelen, G. P. *Inorganica Chimica Acta*, **1977**, 23, 19-22.
 - Zúñiga-Villarreal, N.; Silvestru, C.; Reyes-Lezama, M.; Hernández-Ortega, S.; Alvarez-Toledano, C. *Journal of Organometallic Chemistry*, **1995**, 496, 169-174.

DATOS CRISTALOGRAFICOS

10. DATOS CRISTALOGRAFICOS

Los científicos dicen que estamos hechos de átomos, pero a mí un pajarito me contó que estamos hechos de historias.

Eduardo Galeano

Tabla 14. Datos cristalográficos y estructura refinada de *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-k²S,S'}].

Fórmula empírica	C30 H29 Mn N O6 P3 S2	
Masa molecular	711.51 g/mol	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P2(1)/c	
Dimensiones de la celda unitaria	a = 8.866(3) Å	α = 90°
	b = 21.994(7) Å	β = 104.011(6)°
	c = 16.717(5) Å	γ = 90°
Volumen	3163.1(16) Å ³	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.494 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	0.745 mm ⁻¹	
F(000)	1464	
Tamaño del cristal	0.45 mm x 0.21 mm x 0.17 mm	
Intervalo θ para recolección de datos	1.56 to 25.00°	
Intervalo de índices	-10<=h<=10, -26<=k<=20, -19<=l<=19	
Reflexiones colectadas	15168	
Reflexiones independientes	5520 [R(int) = 0.1000]	

Total para $\theta = 25.00^\circ$	99.2 %
Corrección por absorción	Ninguna
Transmisión máxima y mínima	0.8838 y 0.7304
Método de refinamiento	Matriz por mínimos cuadrados en F^2
Datos / Restricciones / parámetros	5520 / 0 / 391
Calidad del ajuste en F^2	1.092
Índices finales de R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0769, wR2 = 0.1359
Índices de R (todos los datos)	R1 = 0.1152, wR2 = 0.1494
Diferencia mayor entre máx. y mín.	0.556 and -0.567 e.Å ⁻³

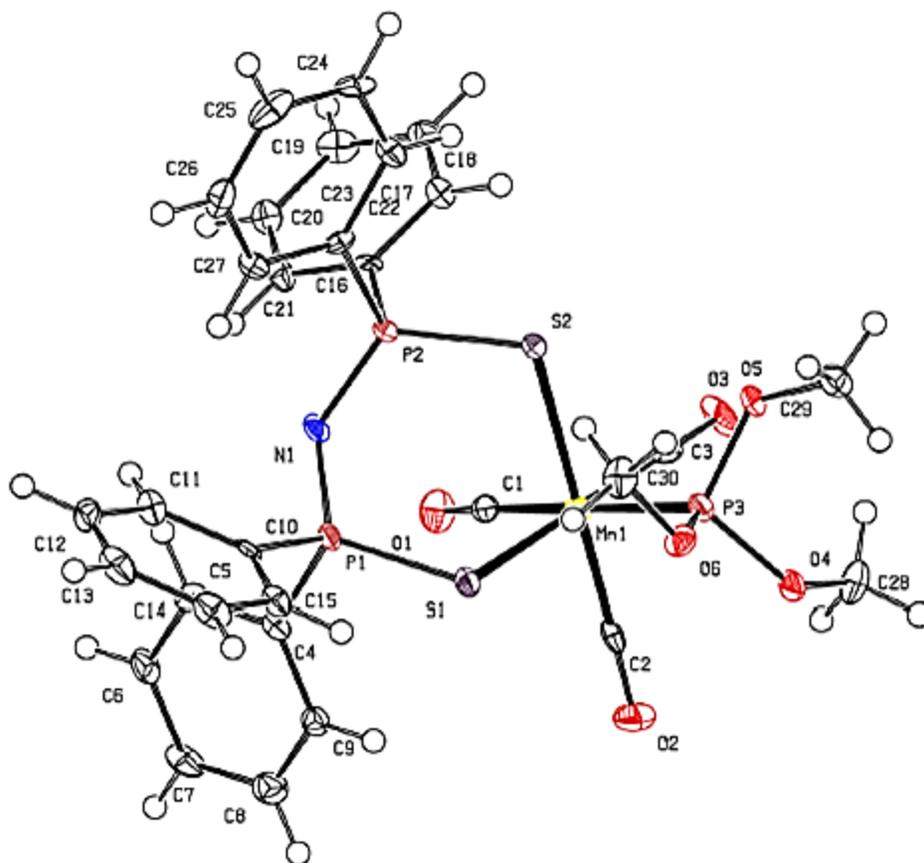


Figura 38. Estructura de *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂- κ^2 S,S'}] determinada con PLATON.

Tabla 15. Distancias de enlace de *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S'}].

Átomos enlazados	Distancia de enlace (Å)
Mn(1)-C(2)	1.786(7)
Mn(1)-C(3)	1.797(7)
Mn(1)-C(1)	1.860(7)
Mn(1)-P(3)	2.2715(19)
Mn(1)-S(2)	2.4058(19)
Mn(1)-S(1)	2.4179(18)
P(1)-N(1)	1.591(5)
P(1)-C(10)	1.815(6)
P(1)-C(4)	1.820(6)
P(1)-S(1)	2.006(2)
P(2)-N(1)	1.599(5)
P(2)-C(22)	1.808(6)
P(2)-C(16)	1.819(6)
P(2)-S(2)	2.021(2)
P(3)-O(5)	1.587(4)
P(3)-O(6)	1.586(4)
P(3)-O(4)	1.610(4)
O(1)-C(1)	1.144(7)
O(2)-C(2)	1.149(7)
O(3)-C(3)	1.151(7)
O(4)-C(28)	1.438(7)
O(5)-C(29)	1.463(7)
O(6)-C(30)	1.451(7)
C(4)-C(9)	1.377(8)
C(4)-C(5)	1.388(8)

C(9)-C(8)	1.384(8)
C(9)-H(9)	0.9500
C(8)-C(7)	1.376(9)
C(8)-H(8)	0.9500
C(7)-C(6)	1.380(8)
C(7)-H(7)	0.9500
C(6)-C(5)	1.396(8)
C(6)-H(6)	0.9500
C(5)-H(5)	0.9500
C(10)-C(15)	1.372(8)
C(10)-C(11)	1.409(8)
C(11)-C(12)	1.384(8)
C(11)-H(11)	0.9500
C(12)-C(13)	1.377(9)
C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-C(14)	1.385(9)
C(13)-H(13)	0.9500
C(14)-C(15)	1.378(8)
C(14)-H(14)	0.9500
C(15)-H(15)	0.9500
C(16)-C(17)	1.388(8)
C(16)-C(21)	1.407(8)
C(17)-C(18)	1.389(8)
C(17)-H(17)	0.9500
C(18)-C(19)	1.384(8)
C(18)-H(18)	0.9500
C(19)-C(20)	1.391(8)
C(19)-H(19)	0.9500

C(20)-C(21)	1.359(8)
C(20)-H(20)	0.9500
C(21)-H(21)	0.9500
C(22)-C(27)	1.402(8)
C(22)-C(23)	1.407(8)
C(23)-C(24)	1.372(8)
C(23)-H(23)	0.9500
C(24)-C(25)	1.380(9)
C(24)-H(24)	0.9500
C(25)-C(26)	1.375(9)
C(25)-H(25)	0.9500
C(26)-C(27)	1.385(8)
C(26)-H(26)	0.9500
C(27)-H(27)	0.9500
C(28)-H(28A)	0.9800
C(28)-H(28B)	0.9800
C(28)-H(28C)	0.9800
C(29)-H(29A)	0.9800
C(29)-H(29B)	0.9800
C(29)-H(29C)	0.9800
C(30)-H(30A)	0.9800
C(30)-H(30B)	0.9800
C(30)-H(30C)	0.9800

Tabla 16. Ángulos de enlace de *fac*-[Mn(CO)₃(P(OCH₃)₃){Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²S,S'}].

Átomos enlazados	Ángulo de enlace (°)
C(2)-Mn(1)-C(3)	94.4(3)
C(2)-Mn(1)-C(1)	89.5(3)
C(3)-Mn(1)-C(1)	87.6(3)
C(2)-Mn(1)-P(3)	89.31(19)
C(3)-Mn(1)-P(3)	88.6(2)
C(1)-Mn(1)-P(3)	175.9(2)
C(2)-Mn(1)-S(2)	172.8(2)
C(3)-Mn(1)-S(2)	90.36(19)
C(1)-Mn(1)-S(2)	96.0(2)
P(3)-Mn(1)-S(2)	85.44(6)
C(2)-Mn(1)-S(1)	86.54(19)
C(3)-Mn(1)-S(1)	176.7(2)
C(1)-Mn(1)-S(1)	95.57(19)
P(3)-Mn(1)-S(1)	88.28(7)
S(2)-Mn(1)-S(1)	88.38(6)
N(1)-P(1)-C(10)	109.7(3)
N(1)-P(1)-C(4)	106.0(3)
C(10)-P(1)-C(4)	103.6(3)
N(1)-P(1)-S(1)	119.29(19)
C(10)-P(1)-S(1)	106.8(2)
C(4)-P(1)-S(1)	110.5(2)
N(1)-P(2)-C(22)	111.3(3)
N(1)-P(2)-C(16)	107.6(3)
C(22)-P(2)-C(16)	103.0(3)
N(1)-P(2)-S(2)	119.0(2)

C(22)-P(2)-S(2)	105.9(2)
C(16)-P(2)-S(2)	108.9(2)
O(5)-P(3)-O(6)	106.4(2)
O(5)-P(3)-O(4)	105.0(2)
O(6)-P(3)-O(4)	92.7(2)
O(5)-P(3)-Mn(1)	110.84(16)
O(6)-P(3)-Mn(1)	122.07(17)
O(4)-P(3)-Mn(1)	117.40(17)
P(1)-S(1)-Mn(1)	104.15(8)
P(2)-S(2)-Mn(1)	105.57(8)
P(1)-N(1)-P(2)	131.6(3)
C(28)-O(4)-P(3)	119.9(4)
C(29)-O(5)-P(3)	121.3(4)
C(30)-O(6)-P(3)	119.9(4)
O(1)-C(1)-Mn(1)	172.1(6)
O(2)-C(2)-Mn(1)	179.3(5)
O(3)-C(3)-Mn(1)	178.1(6)
C(9)-C(4)-C(5)	119.5(6)
C(9)-C(4)-P(1)	121.6(5)
C(5)-C(4)-P(1)	118.7(5)
C(4)-C(9)-C(8)	120.4(6)
C(4)-C(9)-H(9)	119.8
C(8)-C(9)-H(9)	119.8
C(7)-C(8)-C(9)	120.5(6)
C(7)-C(8)-H(8)	119.7
C(9)-C(8)-H(8)	119.7
C(8)-C(7)-C(6)	119.5(6)
C(8)-C(7)-H(7)	120.3

C(6)-C(7)-H(7)	120.3
C(7)-C(6)-C(5)	120.3(6)
C(7)-C(6)-H(6)	119.8
C(5)-C(6)-H(6)	119.8
C(4)-C(5)-C(6)	119.7(6)
C(4)-C(5)-H(5)	120.1
C(6)-C(5)-H(5)	120.1
C(15)-C(10)-C(11)	118.3(6)
C(15)-C(10)-P(1)	123.3(5)
C(11)-C(10)-P(1)	118.4(5)
C(12)-C(11)-C(10)	120.2(6)
C(12)-C(11)-H(11)	119.9
C(10)-C(11)-H(11)	119.9
C(13)-C(12)-C(11)	120.1(6)
C(13)-C(12)-H(12)	120.0
C(11)-C(12)-H(12)	120.0
C(12)-C(13)-C(14)	120.2(6)
C(12)-C(13)-H(13)	119.9
C(14)-C(13)-H(13)	119.9
C(15)-C(14)-C(13)	119.4(6)
C(15)-C(14)-H(14)	120.3
C(13)-C(14)-H(14)	120.3
C(10)-C(15)-C(14)	121.8(6)
C(10)-C(15)-H(15)	119.1
C(14)-C(15)-H(15)	119.1
C(17)-C(16)-C(21)	119.3(5)
C(17)-C(16)-P(2)	119.6(4)
C(21)-C(16)-P(2)	120.9(4)

C(16)-C(17)-C(18)	120.4(6)
C(16)-C(17)-H(17)	119.8
C(18)-C(17)-H(17)	119.8
C(19)-C(18)-C(17)	119.8(6)
C(19)-C(18)-H(18)	120.1
C(17)-C(18)-H(18)	120.1
C(18)-C(19)-C(20)	119.5(6)
C(18)-C(19)-H(19)	120.2
C(20)-C(19)-H(19)	120.2
C(21)-C(20)-C(19)	121.3(6)
C(21)-C(20)-H(20)	119.4
C(19)-C(20)-H(20)	119.4
C(20)-C(21)-C(16)	119.8(6)
C(20)-C(21)-H(21)	120.1
C(16)-C(21)-H(21)	120.1
C(27)-C(22)-C(23)	119.0(6)
C(27)-C(22)-P(2)	119.8(4)
C(23)-C(22)-P(2)	121.1(5)
C(24)-C(23)-C(22)	120.1(6)
C(24)-C(23)-H(23)	120.0
C(22)-C(23)-H(23)	120.0
C(23)-C(24)-C(25)	120.6(6)
C(23)-C(24)-H(24)	119.7
C(25)-C(24)-H(24)	119.7
C(26)-C(25)-C(24)	120.0(6)
C(26)-C(25)-H(25)	120.0
C(24)-C(25)-H(25)	120.0
C(25)-C(26)-C(27)	120.9(6)

C(25)-C(26)-H(26)	119.6
C(27)-C(26)-H(26)	119.6
C(26)-C(27)-C(22)	119.4(6)
C(26)-C(27)-H(27)	120.3
C(22)-C(27)-H(27)	120.3
O(4)-C(28)-H(28A)	109.5
O(4)-C(28)-H(28B)	109.5
H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5
O(4)-C(28)-H(28C)	109.5
H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5
H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5
O(5)-C(29)-H(29A)	109.5
O(5)-C(29)-H(29B)	109.5
H(29A)-C(29)-H(29B)	109.5
O(5)-C(29)-H(29C)	109.5
H(29A)-C(29)-H(29C)	109.5
H(29B)-C(29)-H(29C)	109.5
O(6)-C(30)-H(30A)	109.5
O(6)-C(30)-H(30B)	109.5
H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5
O(6)-C(30)-H(30C)	109.5
H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5
H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5