



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**FORMACIÓN DE COMPUESTOS CARBÓNÍlicos DE RENIO CON LIGANTES
DIFOSFORADOS MONOCALCOGENADOS**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. DAVID MARTÍNEZ VELÁZQUEZ

TUTOR: DR. NOÉ ZÚÑIGA VILLARREAL
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, NOVIEMBRE 2016



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: Dra. Martha Elena Sosa Torres
Vocal: Dra. María de Jesús Rosales Hoz
Vocal: Dra. Erika Martin Arrieta
Vocal: Dr. Ronan Le Lagadec
Secretario: Dra. Verónica García Montalvo

Tutor: Dr. Noé Zúñiga Villarreal

Sustentante: Q. David Martínez Velázquez



El presente trabajo se realizó en el Laboratorio 3 del edificio C del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría de Dr. Noé Zúñiga Villarreal y con el apoyo de la beca de maestría, con número de becario **335844** y del proyecto CB2009/131329 otorgadas por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT).

Los resultados obtenidos en este proyecto se presentaron en los siguientes congresos en la modalidad de cartel:

- Martínez-Velázquez, D.; Zúñiga-Villarreal, N. *Complejos carbonílicos de renio con ligantes hemilábiles: dppmO y dpppO*. Simposio Interno del Instituto de Química de la UNAM. **2015**. Ciudad de México.
- Martínez-Velázquez, D.; Zúñiga-Villarreal, N. *Oxidación de ligantes difosforados mediante complejos carbonílicos de renio(I)*. Encuentro de Química Inorgánica (EQI) **2015**. Saltillo, Coahuila.
- Martínez-Velázquez, D.; Sánchez-Guadarrama, O.; Zúñiga-Villarreal, N. *Bis-phosphine mono-chalcogenation using rhenium carbonyls*. Simposio conmemorativo del 75 aniversario del Instituto de Química de la UNAM. **2016**. Ciudad de México.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por darme la oportunidad de formarme no solamente como químico dentro de sus aulas, sino como un ciudadano y científico con un pensamiento crítico.

Al Instituto de Química de la UNAM, en el cual desarrollé el presente trabajo de investigación y que me ha proporcionado las herramientas necesarias para concluir exitosamente mis estudios de maestría.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por proporcionarme los medios económicos para realizar mis estudios de maestría a través de la beca para estudios de posgrado, N° de becario **335844**.

A los integrantes del jurado asignado, Dra. Erika Martin, Dra. Verónica García, Dra. Martha Sosa, Dra. María de Jesús Rosales y Dr. Ronan Le Lagadec, por sus valiosos comentarios y sugerencias realizadas durante la revisión de este trabajo.

Al Dr. Noé Zúñiga Villarreal, por aceptarme dentro de su grupo de investigación y enseñarme a disfrutar la labor científica, sin importar lo desafiante que pueda parecer. Gracias por enseñarnos, a todos sus estudiantes, a apreciar cada momento tanto dentro como fuera del laboratorio.

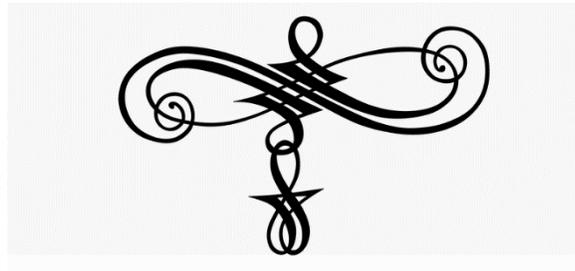
A la Dra. Obdulia Sánchez Guadarrama, por todas las enseñanzas recibidas y los valiosos comentarios y observaciones hechas y su participación activa durante el desarrollo de este trabajo. Gracias por tu amistad y por ser un ejemplo de perseverancia y esfuerzo para todos dentro del grupo de investigación, particularmente, para mí.

A La Dra. Marisol Reyes Lezama, por las aportaciones y comentarios hechos para este trabajo. Gracias por alegrar el laboratorio y contagiarnos con tu característico entusiasmo.

Al personal técnico del Instituto de Química de la UNAM. Q. María de la Paz Orta Pérez por los análisis elementales; I. Q. Luis Velasco Ibarra por la espectrometría de masas; M. en C. Simón Hernández Ortega por los experimentos de difracción de rayos X; Ing. Gladys Edith Cortés Romero por su asistencia técnica (área de cómputo), así como al personal de la Biblioteca Dr. Jesús Romo Armería, del Instituto de Química.

A mis compañeros del Laboratorio 3-C, Karla Salas, Josué Solís, Liliana Capulín, Othoniel Reyes e Ingrid Espinoza. Por compartir conmigo su conocimiento y su amistad durante todos estos años.

Para mi abuela, María de la Luz Caracheo y para mi madre, Aida Velázquez. Los pilares que me sostienen y las estrellas que me guían.



Contenido

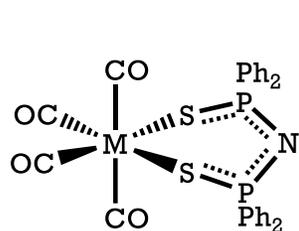
Abreviaturas y Símbolos.....	vii
Relación de Compuestos.....	viii
1. Introducción.....	1
2. Antecedentes.....	4
2.1. Ácidos imidodifosfínicos y sus sales alcalinas.....	4
2.1.1. Síntesis.....	4
2.2. Complejos metálicos con ácidos imidodifosfínicos e imidodifosfinatos.....	10
2.2.1. Complejos con manganeso y renio.....	12
2.3. Monóxidos de bis-fosfina (BPMO) y difosfinas monocalcogenadas.....	22
2.3.1. Métodos Sintéticos de los BPMO's.....	24
2.4. Complejos metálicos transicionales con difosfinas monocalcogenadas.....	30
2.4.1. Complejos con manganeso y renio.....	31
Referencias.....	33
3. Planteamiento del problema e hipótesis.....	36
3.1. Planteamiento del Problema.....	36
3.2. Hipótesis.....	37
4. Objetivos.....	38
5. Resultados y Discusión.....	39
5.1. Oxidación selectiva del fósforo libre del complejo $fac-[Re(CO)_3(Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S)(Ph_2PCH_2PPh_2-\kappa^1-P)]$ (1b) con tres diferentes calcógenos: Síntesis de $fac-[Re(CO)_3(Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S)(Ph_2PCH_2P(E)Ph_2-\kappa^1-P)]$; E = O (1a), S (1b), Se (1c).....	39
5.1.1. Obtención del complejo (1a).....	39
5.1.2. Obtención de los complejos (1b) y (1c).....	40
5.2. Reactividad del complejo $fac-[Re(CO)_3(Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S)(Ph_2PCH_2P(O)Ph_2-\kappa^1-P)]$ (1a) frente a bases de Lewis.....	45
5.3. Reactividad de los complejos (1a), (1b) y (1c) frente a $[MBr(CO)_5]$; M=Mn, Re: obtención de los complejos $fac-[ReBr(CO)_3(Ph_2PCH_2P(E)Ph_2-\kappa^2-P,E)]$; E = O (4a), S (4b), Se(4c).....	58
5.3.1. Reacción de (1a), (1b) y (1c) frente a $[ReBrCO)_5]$	58
5.3.1.1. Reacción de (1a) frente a $[MnBrCO)_5]$	62
5.3.2. Comparación de los complejos $fac-[ReBr(CO)_3(Ph_2PCH_2P(E)Ph_2-\kappa^2-P,E)]$; E = O (4a), S (4b) y Se(4c).....	69
5.4. Reactividad del complejo $fac-[ReBr(CO)_3(Ph_2PCH_2P(E)Ph_2-\kappa^2-P,E)]$; E = O (4a), S(4b) y Se(4c) frente a dppe.....	80
Referencias.....	87
6. Caracterización.....	89
6.1. Complejos $fac-[Re(CO)_3(Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S)(Ph_2PCH_2P(E)Ph_2-\kappa^1-P)]$; E = O (1a), S (1b) y Se (1c).....	89
6.1.1. Espectrometría de Masas.....	89

6.1.2. Espectroscopía de Infrarrojo.....	90
6.1.3. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H	93
6.1.4. Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	95
6.1.5. Resonancia Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	100
6.1.6. Resonancia Magnética Nuclear de ^{77}Se	101
6.1.7. Análisis Estructural.....	102
6.2. Caracterización de los complejos <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (Ph ₂ PCH ₂ P(E)Ph ₂ -κ ² -P,E)]; E = O (4a), S (4) y Se (4c).....	105
6.2.1. Espectrometría de Masas.....	105
6.2.2. Espectroscopía de Infrarrojo.....	106
6.2.3. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H	108
6.2.4. Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	111
6.2.5. Resonancia Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	116
6.2.6. Resonancia Magnética Nuclear de ^{77}Se	118
6.2.7. Análisis Estructural.....	118
<i>Referencias</i>	123
7. Conclusiones.....	124
8. Sección Experimental.....	126
8.1. Consideraciones Generales.....	126
8.1.1. Instrumentación	126
8.2. Oxidación selectiva del precursor (b) con tres diferentes calcógenos.....	127
8.2.1. Obtención del complejo (1a) <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (Ph ₂ P(S)NP(S)Ph ₂ -κ ² -S,S)(Ph ₂ PCH ₂ P(O)Ph ₂ -κ ¹ -P)].....	127
8.2.2. Obtención de los complejos (1b) y (1c): <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (Ph ₂ P(S)NP(S)Ph ₂ -κ ² -S,S)(Ph ₂ PCH ₂ P(E)Ph ₂ -κ ¹ -P)]; E = S, Se].....	128
8.3. Reactividad del complejo (1a) y (1b) frente a otra base de Lewis.....	130
8.3.1. Reactividad de (1a) frente a dppm.....	130
8.3.2. Reactividad de (1a) y (1b) frente a dppe.....	131
8.3.3. Reactividad de (1a) frente a trifenilfosfina.....	131
8.4. Reactividad de los complejos (1a), (1b) y (1c) frente a [MBr(CO) ₅]; M=Mn, Re: obtención de los complejos <i>fac</i> -[ReBr(CO) ₃ (Ph ₂ PCH ₂ P(E)Ph ₂ -κ ² -P,E)]; E = O (4a), S (4b), Se(4c).....	132
8.4.1. Reactividad frente a [ReBr(CO) ₅]	132
8.4.2. Reactividad frente a [MnBr(CO) ₅]	135
8.4.3. Reactividad del complejo (4a) frente a dppe.....	136
<i>Referencias</i>	137
Datos Cristalográficos.....	138

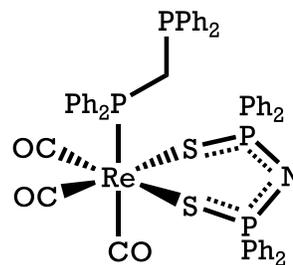
Abreviaturas y Símbolos

°	Grado
Å	Angstrom
BPMO	<i>Bis</i> -Phosphine monoxide (monóxido de <i>bis</i> -fosfina)
dppm	1,2- <i>bis</i> (difenilfosfino)metano
dppmE	Monocalcógeno de 1,2- <i>bis</i> (difenilfosfino)metano, E = O, S, Se
dppe	1,2- <i>bis</i> (difenilfosfino)etano
BINAP	2,2'- <i>bis</i> (difenilfosfino)-1,1'-binaftilo
DPPA	Difenilfosfinamina
PNP	Tetrafenilditioimidodifofinato [Ph ₂ P(S)NP(S)Ph ₂]-
°C	Grado Celsius
Ph	Sustituyente fenilo
Me	Sustituyente metilo
Ar	Sustituyente arilo
R	Sustituyente alquilo
E	átomo de calcógeno (O, S, Se)
X	Sustituyente haluro (Cl, Br)
min	minutos
h	hora
IR	Espectroscopia de Infrarrojo
ATR	Reflexión total atenuada
ν	frecuencia de vibración en infrarrojo (cm ⁻¹)
<i>fac</i>	Isomería facial
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
³¹ P	Núcleo fósforo-31
¹ H	Núcleo hidrógeno-1
¹³ C	Núcleo carbono-13
⁷⁷ Se	Núcleo selenio-77
{ ¹ H}	Experimento desacoplado del núcleo hidrógeno-1
δ	desplazamiento químico
ppm	partes por millón
<i>n</i> J	constante de acoplamiento a " <i>n</i> " enlaces de distancia
Hz	Hertz
EM	Espectrometría de masas
m/z	Relación masa/carga
FAB	Bombardeo con Átomos Rápidos, por sus siglas en ingles
[M] ⁺	Ión molecular
Tol	Tolueno
p.f.	Punto de fusión

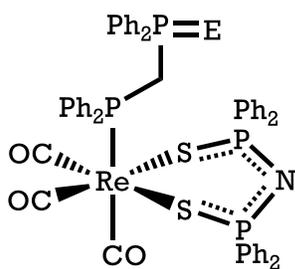
Relación de Compuestos



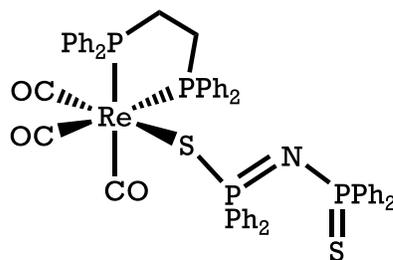
M = Re (a)
Mn (a')



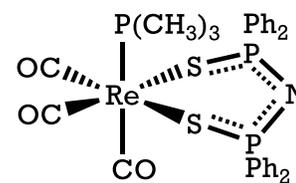
(b)



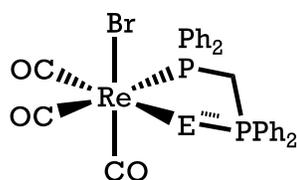
E = O (1a)
S (1b)
Se (1c)



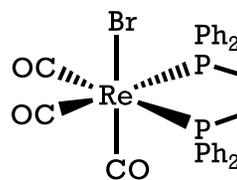
(2)



(3)



E = O (4a)
S (4b)
Se (4c)



(5)

1 Introducción

Una de las familias de complejos más representativa de la Química Organometálica, la constituyen los carbonilos metálicos. Desde el descubrimiento del $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ en 1890,¹ se han sintetizado numerosos complejos carbonílicos con la mayoría de los metales de transición, los cuales son ampliamente usados en Química Organometálica, principalmente como precursores en la síntesis de otros complejos metálicos en bajo estado de oxidación, mediante la sustitución de los carbonilos por otros ligantes, como fosfinas, fosfitos, aminas, por mencionar algunos.

El monóxido de carbono, como ligante, es capaz de estabilizar bajos estados de oxidación en el centro metálico debido a sus propiedades de donación σ y aceptación π , que dan lugar al efecto sinérgico conocido como retrodonación^{1,2} por lo que los complejos carbonílicos generalmente son estables a la oxidación y a la descomposición térmica.

Dentro de la gran variedad de complejos carbonílicos transicionales, los carbonilos de renio son de relevancia ya que encuentran aplicaciones en catálisis homogénea³⁻⁷, síntesis de complejos luminiscentes⁸⁻¹⁰, química bioinorgánica¹¹⁻¹⁵ y síntesis de complejos metálicos de mayor nuclearidad (cúmulos metálicos)¹⁶⁻¹⁸, entre otras. La estabilidad del fragmento *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3]$ ¹¹ en diferentes medios, resulta útil en la síntesis de diferentes tipos de complejos de renio, pudiendo modificar las propiedades del complejo al modificar los ligantes auxiliares coordinados al centro metálico.

En años recientes se ha estudiado la coordinación de los ácidos tetrafenildicalcogenoimidodifosfínicos ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{NHP}(\text{E})\text{Ph}_2$); E = O, S, Se y sus aniones $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{NP}(\text{E})\text{Ph}_2]^-$ frente a $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$, observando que el cambio en los calcógenos presentes modifican la forma de coordinación del ligante frente al centro metálico, manifestándose así la versatilidad de la coordinación de estos ligantes.¹⁹⁻²¹

Particularmente, Sánchez-Guadarrama²² reportó la reactividad del $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ frente a la sal $\text{K}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]$ y tres fosfinas bidentadas con diferente cadena espaciadora: $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$; n = 1 (dppm), 2 (dppe) y 3 (dppp), observando que, bajo ciertas condiciones de reacción, se favorece la formación de complejos tricarbonilados de renio en los que el ligante inorgánico forma un renaciclo de seis miembros y el

ligante difosforado se coordina únicamente por uno de los átomos de fósforo. El fósforo que permanece sin coordinar conserva las propiedades de una fosfina terciaria, e incluso, se puede oxidar formando compuestos difosforados monoxidados (BPMO's por sus siglas en inglés).²³ Los BPMO's cuando fungen como ligantes en un complejo metálico tienen un comportamiento hemilábil dado que en su estructura poseen una base blanda (P) y una base dura (O).

A pesar de que esta familia de ligantes tiene numerosas aplicaciones, principalmente dentro del terreno de la catálisis homogénea,²³⁻²⁵ la síntesis de los mismos representa un reto. Se ha reportado que el uso de complejos de metales de transición conducen a mejores rendimientos y selectividad en la síntesis de los BPMO's.²⁶

Es así, que en este trabajo se reporta la obtención del monóxido de 1,2-bis(difenilfosfino)metano (dppmO) y sus análogos azufrado (dppmS) y selenado (dppmSe) a partir de la oxidación selectiva del fósforo libre en el complejo *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂- κ^2 -S,S)(Ph₂PCH₂PPh₂- κ^1 -P)]²² y la reactividad de los complejos con la difosfina monocalcogenada frente a otra base de Lewis y frente a otro complejo metálico del tipo [MBr(CO)₅]; M = Mn, Re (Capítulo 5). En el Capítulo 6 se muestra- la caracterización detallada de los complejos nuevos sintetizados.

Referencias

- (1) Prushnik, F. P. *Organometallic Chemistry of the Transition Elements*, 2°.; Plenum Press: Nueva York, E.U.A., 1990.
- (2) Spessard, G. O.; Miessler, G. L. *Organometallic Chemistry*, 2° Interna.; Press, O. U., Ed.; Nueva York, E.U.A., 2010.
- (3) Murai, M.; Omura, T.; Kuninobu, Y.; Takai, K. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4583–4586.
- (4) Kuninobu, Y.; Takai, K. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1938–1953.
- (5) Kuninobu, Y.; Nishina, Y.; Kawata, A.; Shouho, M.; Takai, K. *Pure and Applied Chem.* **2008**, *80*, 1149–1154.
- (6) Li, M. J.; Liu, X.; Nie, M. J.; Wu, Z. Z.; Yi, C. Q.; Chen, G. N.; Yam, V. W. W. *Organometallics* **2012**, *31*, 4459–4466.
- (7) Ryashentseva, M. A. *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **1998**, *67*, 157–177.
- (8) Ng, C.; Cheng, S.; Chu, W.; Tang, K.; Yiu, S.; Ko, C. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7969–7979.
- (9) Visbal, R.; Gimeno, M. C. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3551–3574.
- (10) Bhuvaneshwari, J.; Mareeswaran, P. M.; Anandababu, K.; Rajagopal, S. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 34659.
- (11) Kannan, R.; Pillarsetty, N.; Gali, H.; Ho, T. J.; Barnes, C. L.; Jurisson, S. S.; Smith, C. J.; Volkert, W. A. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6210–6219.
- (12) Teets, T. S.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **2014**, *33*, 4107–4117.
- (13) Sulieman, S.; Can, D.; Mertens, J.; N'Dongo, H. W. P.; Liu, Y.; Schmutz, P.; Bauwens, M.; Spingler, B.; Alberto, R. *Organometallics* **2012**, *31*, 6880–6886.
- (14) Hayne, D. J.; North, A. J.; Fodero-Tavoletti, M.; White, J. M.; Hung, L. W.; Rigopoulos, A.; McLean, C. a.; Adlard, P. a.; Ackermann, U.; Tochon-Danguy, H.; Villemagne, V. L.; Barnham, K. J.; Donnelly, P. S. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 4933–4944.

- (15) Davies, L. H.; Kasten, B. B.; Benny, P. D.; Arrowsmith, R. L.; Ge, H.; Pascu, S. I.; Botchway, S. W.; Clegg, W.; Harrington, R. W.; Higham, L. J. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15503–15505.
- (16) Kessler, V. G.; Seisenbaeva, G. a. *Minerals* **2012**, *2*, 244–257.
- (17) Zhang, Y.; Zhang, D.; Huo, Z.; Ma, P.; Niu, J.; Wang, J. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 28848.
- (18) Zhu, B.; Huang, X.; Hao, X. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 16726–16736.
- (19) Zúñiga-Villarreal, N.; Germán-Acacio, J. M.; Lemus-Santana, A. A.; Reyes-Lezama, M.; Toscano, R. A. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2827–2832.
- (20) Márquez-Pallares, L.; Pluma-Pluma, J.; Reyes-Lezama, M.; Güizado-Rodríguez, M.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 1698–1707.
- (21) Rodríguez-Palacios, R.; Reyes-Lezama, M.; Márquez-Pallares, L.; Lemus-Santana, A. A.; Sánchez-Guadarrama, O.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N. *Polyhedron* **2010**, *29*, 3103–3110.
- (22) Sánchez-Guadarrama, O. Síntesis de compuestos carbonílicos de renio con ligantes imidodifosfínicos. Tesis de Doctorado, UNAM, 2014.
- (23) Grushin, V. V. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1629–1662.
- (24) Baker, M. J.; Giles, M. F.; Orpen, a. G.; Taylor, M. J.; Watt, R. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, *1*, 197.
- (25) Wegman, R. W.; Abatjoglou, A. G.; Harrison, A. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1891–1892.
- (26) Grushin, V. V. *Organometallics* **2001**, *20*, 3950–3961.

2 Antecedentes

2.1 Ácidos imidodifosfínicos y sus sales alcalinas

2.1.1 Síntesis

En la química de coordinación existen numerosos ejemplos de ligantes bidentados capaces de formar complejos metálicos con modos de coordinación diversos. Entre los ligantes más estudiados se encuentran aquellos que contienen C, N, O, P y S en sus estructuras, pues han mostrado ser útiles en aplicaciones en catálisis, extracción de metales, química bioinorgánica (síntesis de radiofármacos), por mencionar algunas.¹ Los ligantes que tienen en su esqueleto átomos de fósforo y nitrógeno resultan de particular interés ya que son compuestos estables y, a la vez, presentan una reactividad versátil.

Un ejemplo de compuestos que contienen átomos de nitrógeno y fósforo en su estructura molecular son los ácidos tetraorganodicalcogenoimidodifosfínicos y sus sales alcalinas, cuyo esqueleto se ha definido como inorgánico (ya que no contiene átomos de carbono, Fig. 1) y cuya química de coordinación ha sido ampliamente estudiada, tanto con elementos de grupo principal como con metales de transición.^{1,2} El estudio de estos compuestos inició en la década de los 60 cuando Schmidpeter y colaboradores^{3,4} reportaron la síntesis general de los ácidos y de sus respectivas sales alcalinas (Fig. 1).

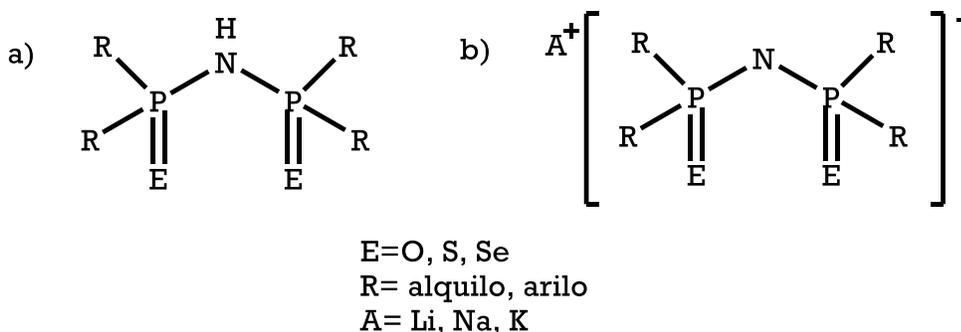
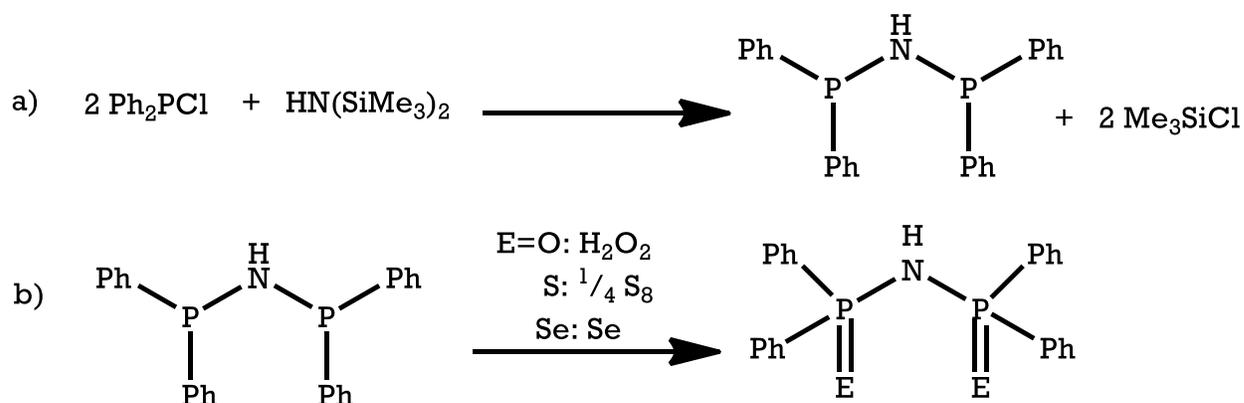


Fig. 1. Estructura molecular de a) los ácidos imidodifosfínicos b) y sus correspondientes sales con metales alcalinos.

Las propiedades de estos compuestos se modifican al cambiar los sustituyentes sobre los grupos fosfinoilo ($P(E)R_2$, $E = O, S$ o Se ; $R =$ alquilo o arilo), ya sea variando los sustituyentes orgánicos R o los calcógenos E ; incluso, es posible sintetizar los compuestos donde los calcógenos son diferentes.⁵

El método sintético mayormente empleado para obtener los ácidos imidodifosfínicos es la reacción de condensación entre una halofosfina (usualmente clorofosfina) y una sililamina, para generar la difosfinoamina deseada,⁶ siendo las más empleadas las dialquilo o diarilclorofosfinas; en el caso de la amina sililada generalmente se emplea hexametildisilazano. Nuestro grupo de investigación se ha enfocado en el estudio de los derivados calcogenados de la difenildifosfinoamina (DPPA), cuyas síntesis se detallan a continuación.

En 1967 Nöth⁷ describió la síntesis de la DPPA a partir de hexametildisilazano y clorodifenilfosfina con un rendimiento del 82%. Posteriormente se oxidan ambos átomos de fósforo con calcógenos (O, S o Se) para generar los ácidos tetrafenildicalcogenoimidodifosfínicos^{2,6} como se muestra en el Esquema 1.



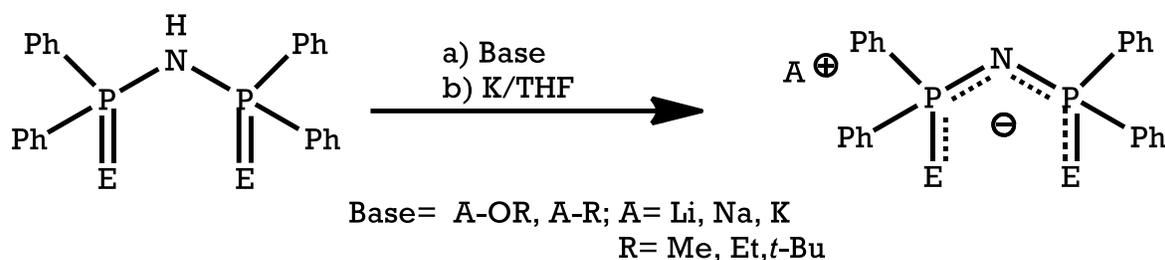
Esquema 1. a) Síntesis de la DPPA y b) oxidación para generar los ácidos tetrafenildicalcogenoimidodifosfínicos.

La mayoría de los ácidos tetraorganodicalcogenoimidodifosfínicos son sólidos cristalinos, solubles en disolventes orgánicos y, en algunos casos, también en agua; son ácidos de Brønsted-Lowry débiles y dicha fuerza ácida puede ser modulada al cambiar los sustituyentes orgánicos (alquilo y arilo) y el calcógeno en los grupos fosfinoilo, como se mencionó anteriormente. Se ha reportado que para los compuestos $R_2(S)PNHP(S)R_2$ los pK_a 's, determinados en disolución acuosa de etanol al 90%,^{2, 8} presentan un valor de 8.7 cuando el sustituyente R es metilo y de 9.6 cuando R es etilo; se espera, entonces, que el valor de pK_a para el ácido $\text{Ph}_2(S)PNHP(S)\text{Ph}_2$ sea menor.

La desprotonación de los ácidos imidodifosfínicos se lleva a cabo con bases fuertes; usualmente se emplean las que dan lugar a las sales alcalinas de dichos

compuestos. Éstas son de particular interés debido a que presentan modos de coordinación diversos, resultado de la deslocalización de la carga negativa a lo largo de todo el esqueleto inorgánico y la flexibilidad del mismo. Los modos de coordinación de estos compuestos se expondrán posteriormente.

El método más empleado para formar los aniones fue descrito por Schmidpeter⁴ y consiste en tratar el ácido imidodifosfínico con alcóxidos de sodio o potasio para obtener las correspondientes sales con rendimientos cuantitativos. También se puede hacer reaccionar al ácido con litio metálico en THF o dioxano. Se ha reportado también la reacción del ácido tetrafenilditioimidodifosfínico con K/THF,⁹ sin embargo, el rendimiento de la reacción es menor en comparación con la desprotonación por alcóxidos. El procedimiento general se muestra en el Esquema 2.



Esquema 2. Desprotonación del ácido tetrafenildicalcogenoimidodifosfínico.

2.1.2 Propiedades estructurales y espectroscópicas

Es bien conocido que el átomo de hidrógeno presente en el esqueleto de los ácidos imidodifosfínicos simétricos puede cambiar de posición, dando lugar a dos tautómeros: El primero de ellos es cuando el protón está enlazado al átomo de nitrógeno y, el segundo, cuando el protón se encuentra enlazado a cualquiera de los dos calcógenos como se muestra en la Figura 2.

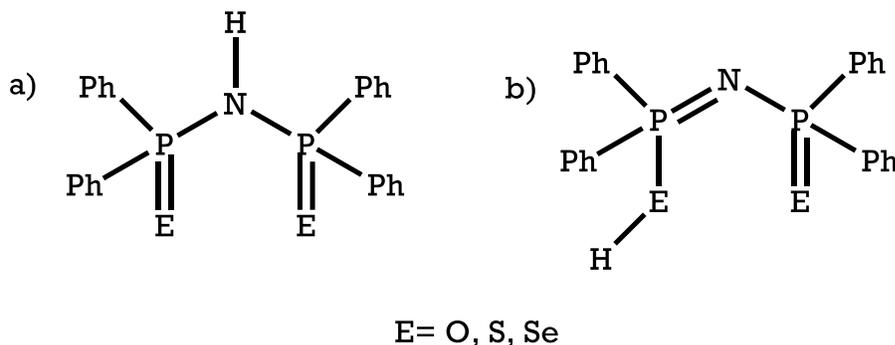


Fig. 2. Tautómeros de los ácidos tetrafenildicalcogenoimidodifosfínicos simétricos

Se ha encontrado que la estructura más favorecida es donde el hidrógeno está unido al nitrógeno (Fig. 2 a)). Esta observación se hizo con base en los estudios por espectroscopía vibracional, mostrando que la mayoría de los ácidos imidodifosfínicos, presentan en su espectro de IR presenta una banda intensa entre 950 y 900 cm^{-1} asignada a la vibración de estiramiento asimétrico de los enlaces P-N-P del fragmento P_2NH y no se observa la banda en 1250 cm^{-1} asignada a la vibración del fragmento P_2N desprotonado.²

Para el caso de los ácidos tetrafenildicalcogenoimidodifosfínicos la observación anterior se ha corroborado por estudios estructurales por difracción de rayos-X de monocristal, los cuales muestran para el compuesto $\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2\text{NH}$ un ángulo de enlace P-N-P de 180° ¹⁰, mientras que para los compuestos $\{\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2\text{NH}$ y $\{\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2\}_2\text{NH}$ dicho ángulo es de 132.68° ^{10,11} y 132.3° ¹² respectivamente. Por otro lado, al analizar las distancias de enlace se observa que para el compuesto con oxígenos la distancia de enlace P-N es 1.535(1) Å para ambos enlaces, indicando un enlace doble P-N (1.571 Å¹³), que, junto con el ángulo de enlace, sugieren una hibridación sp en el átomo de nitrógeno, mientras que las distancias de enlace P-O son de 1.519(2) Å, sugiriendo un enlace sencillo P-O (1.513-1.560 Å¹³), por lo que se propone que el protón ácido se encuentra enlazado a uno de los oxígenos. En el caso de los compuestos con azufre y selenio, la distancia de enlace P-N son en promedio 1.68 Å; dicha distancia sugiere un enlace sencillo P-N (1.662 Å¹³). En ambos casos el protón ácido se encuentra en el átomo de nitrógeno, por lo que se podría suponer que la hibridación en el nitrógeno es sp^3 , sin embargo, el ángulo de enlace P-N-P y la planaridad del sistema sugieren una hibridación sp^2 en el átomo de nitrógeno.² Las distancias P=E para estos compuestos es 1.94 Å cuando el calcógeno es S ($\text{P-S}_{\text{doble}} = 1.954 \text{ Å}^{13}$) y 2.09 Å cuando es Se ($\text{P-Se}_{\text{doble}} = 2.093 \text{ Å}^{13}$); consistentes con un enlace doble fósforo-calcógeno. Se puede concluir que cuando el calcógeno es oxígeno, se prefiere el tautómero b) de la Fig. 2, mientras que con azufre y selenio se prefiere el tautómero a), Fig. 2. En la Figura 3 se presentan las estructuras moleculares para los tres ácidos tetrafenildicalcogenoimidodifosfínicos y se aprecia el tautómero preferido para cada calcógeno; así mismo se observa que, en todos los casos, los calcógenos se encuentran en posición *anti* respecto al eje (E = O) o al plano P-N-P (E = S, Se).

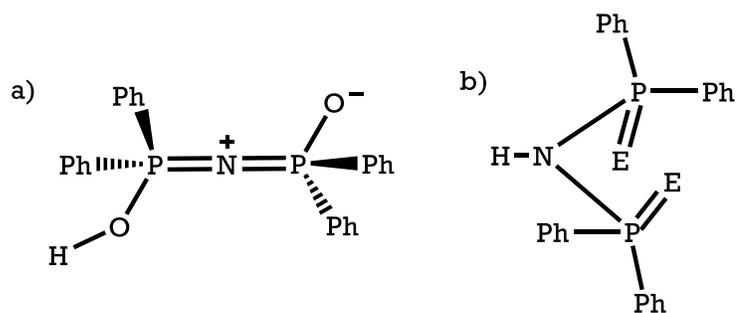


Fig. 3. Estructura molecular a) del ácido $\text{NH}\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2$ y b) de los ácidos $\text{NH}\{\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}_2$; E = S, Se.²

Así mismo, los estudios por RMN- ^{31}P de los ácidos simétricos muestran una sola señal en todos los casos, debido a que ambos fósforos en la molécula tienen el mismo ambiente electrónico.

En contraste, la estructura de los aniones es más variada y depende, en gran medida, del catión en el compuesto. De hecho, se ha observado que los aniones calcogenoimidodifosfinato suelen coordinarse a más de un centro metálico en el caso de los metales alcalinos. Un ejemplo es la sal $\text{Na}[\text{N}\{\text{P}(\text{O})(\text{OPh})_2\}_2]$ que, en estado sólido, tiene una estructura hexamérica en tres dimensiones en la cual los átomos de oxígeno del anión forman puentes entre los átomos metálicos.¹⁴ (Fig. 4)

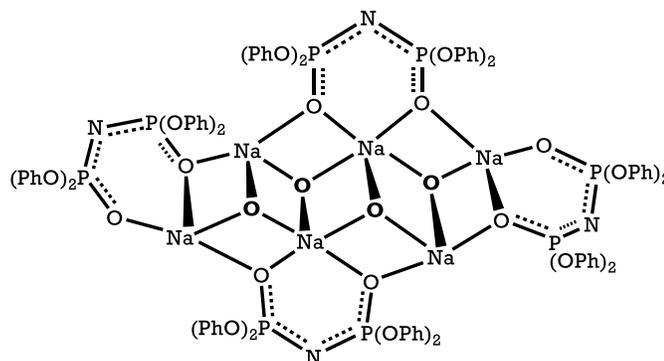


Fig. 4. Estructura molecular hexamérica de la sal $\text{Na}[\text{N}\{\text{P}(\text{O})(\text{OPh})_2\}_2]$. Se omiten los esqueletos de los ligantes correspondiente a los oxígenos en negritas, orientados hacia el frente y hacia atrás, para mayor claridad.²

En el caso del anión tetrafenilditioimidodifosfinato, Woollins y colaboradores¹⁵ observaron que cuando el contraión es K^+ se favorece la formación de un quelato entre el anión y el centro metálico, sin embargo, cada azufre del anión se coordina a dos átomos de potasio, dando origen a una estructura polimérica como la que se muestra en la Figura 5. La conformación del quelato de seis miembros es de bote torcido, mientras que el metalociclo de cuatro miembros K_2S_2 es muy cercano a un plano cuadrado. Aunado a esto, existen interacciones π entre el centro metálico y uno de los enlaces C-C de los grupos fenilo en el fosfinoilo (la distancia $\text{K}\cdots(\text{C}-\text{C})$ es de 3.36 \AA); se propone entonces que la geometría del centro metálico es octaédrica distorsionada.

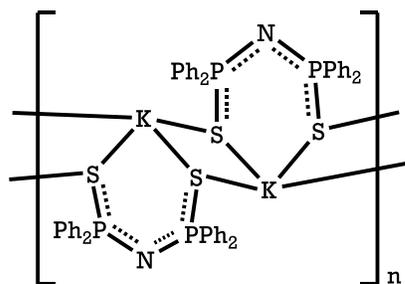
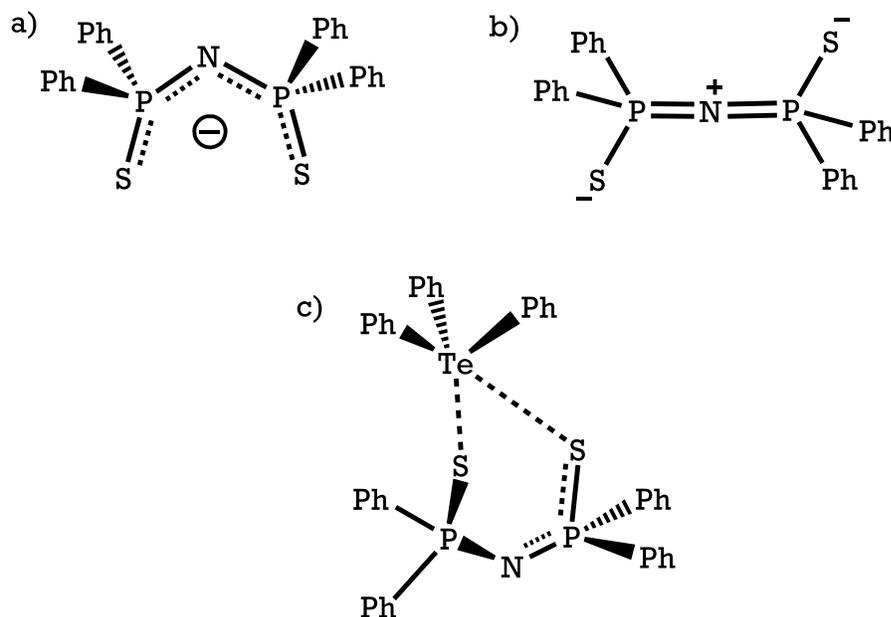


Fig. 5. Estructura molecular de la sal $\text{K}[\text{N}\{\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2]$.

Posteriormente Cea⁹ reportó la síntesis y caracterización del anión de la sal tetrafenilditioimidodifosfinato usando como contraión el complejo catiónico [K(18-corona-6)]⁺. En este caso el anión solo muestra interacciones iónicas con el catión y presenta una conformación *syn*, diferente a la del ácido correspondiente (*anti*). Las distancias de enlace P-N son iguales a 1.59 Å mientras que las distancias P-S, que también son iguales, tienen un valor 1.98 Å; tanto la distancia de enlace P-N como la P-S son intermedias entre un enlace sencillo y uno doble, sugiriendo la deslocalización de la carga negativa del anión en todo el esqueleto S-P-N-P-S, como se muestra en la Figura 6 a).

Resulta de interés mencionar el caso del anión de la misma sal con los cationes [N(PPh₃)₂]⁺ (Fig. 6 b) y [TePh₃]⁺ (Fig. 6 c). En el caso del primero, Haiduc y colaboradores¹⁶ reportaron la estructura cristalina para dicha sal, en la que el esqueleto P-N-P del anión [N{P(S)Ph₂}₂]⁻ posee una estructura lineal (el ángulo P-N-P tiene un valor de 180°) y los átomos de azufre se disponen en una conformación *anti* (Fig. 6 b)). Las distancias de enlace P-N son iguales entre sí, con un valor de 1.554(2) Å lo que sugiere un carácter de doble enlace y una hibridación *sp* en el nitrógeno.

Cuando se emplea el catión [TePh₃]⁺, la estructura del [N{P(S)Ph₂}₂]⁻ es muy similar a la de la sal [K(18-corona-6)][N{P(S)Ph₂}₂] con la excepción de que en este caso hay interacciones débiles Te---S; cuya distancia es de 3.264 y 5.451 Å,¹⁷ (Fig. 6 c)).



Los estudios por espectroscopía vibracional son consistentes con los datos obtenidos por análisis de rayos X de cristal único. En los espectros de IR de las sales, la banda $\nu_{as}(\text{P}_2\text{NH})$ que aparece entre 900 y 950 cm^{-1} no se observa y aparece una banda intensa alrededor de 1250 cm^{-1} que corresponde a $\nu_{as}(\text{P}_2\text{N})$.

Complementarios a los estudios anteriores, los experimentos de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de las sales de los aniones tetrafenildicalcogenoimidodifosfínicos muestran una señal simple en todos los casos; sin embargo, en comparación con los ácidos correspondientes, las señales aparecen desplazadas a menores frecuencias. Los valores de desplazamiento químico para los ácidos y sus respectivas sales de potasio se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Datos espectroscópicos de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los ácidos tetrafenildicalcogenoimidodifosfínicos y sus sales de potasio ²		
Compuesto	Disolvente	δ (ppm/m), J (Hz)
$\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2\text{NH}$	CDCl_3	19.4 s
$\{\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2\text{NH}$	CDCl_3	57.6 s
$\{\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2\}_2\text{NH}$	CDCl_3	53.2 s, $^1J_{\text{P-Se}}=786$
$\text{K}\{\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2\text{N}\}$	DMSO-d_6^*	10.5 s
$\text{K}\{\{\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2\text{N}\}$	DMSO-d_6	35.6 s
$\text{K}\{\{\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2\}_2\text{N}\}$	DMSO-d_6	28.5 s, $^1J_{\text{P-Se}}=687$

*Aunque la bibliografía no indica el disolvente se deduce, por nuestra experiencia en el laboratorio, que el disolvente utilizado es DMSO-d_6 .

2.2 Complejos metálicos con ácidos imidodifosfínicos e imidodifosfinatos

Como se mencionó anteriormente, el estudio de la química de coordinación de los ácidos imidodifosfínicos y sus aniones resulta de interés debido a las propiedades estructurales y electrónicas de los complejos que forman. Un ejemplo es el ángulo de mordida de los imidodifosfinatos, que es consecuencia de la flexibilidad de los anillos que puede formar y del tamaño del ángulo P-N-P. Para los imidodifosfinatos el tamaño de mordida oscila entre 94° y 97°,¹⁸ distancia mayor en comparación con el tamaño de mordida de los análogos 1,1-ditiofosfinatos (alrededor de 83°).¹⁹

Los ácidos imidodifosfínicos son capaces de coordinarse a un centro metálico, pero generalmente se desprotonan, generando los aniones correspondientes. Se sabe de muy pocos complejos en los que el protón ácido se conserva dentro de la estructura del complejo y generalmente éstos son con metales de grupo principal o de transición tardía.²⁰ Algunos de los ejemplos son los complejos de plata(I) reportados por James²¹ en los que se observa que dos moléculas del ácido $\{\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2\}_2\text{NH}$ quelatan al centro metálico, el cual posee una geometría tetraédrica. Cuando se emplea el ácido asimétrico, con azufre y selenio, se observa el mismo comportamiento, sin embargo, cuando se usa

el ácido con oxígeno y selenio, sólo se coordina el átomo de selenio, dando lugar a un complejo lineal. A continuación, se muestran las estructuras de los complejos reportados por James (Fig. 7).

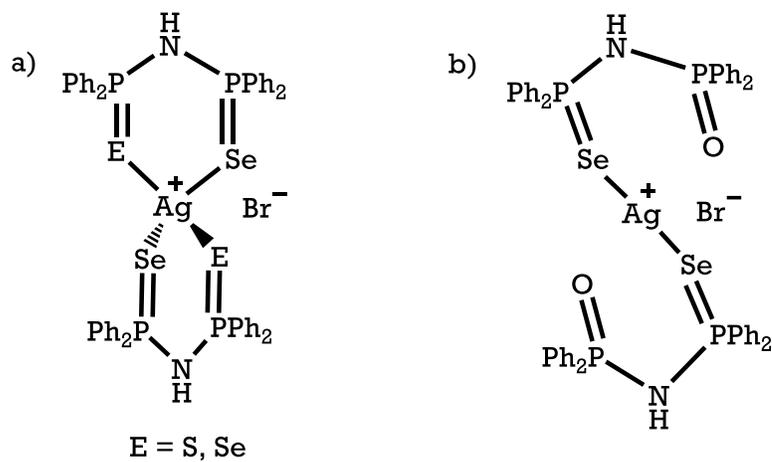


Fig. 7. Complejos de plata con los ácidos tetrafenildicalcogenoimidodifosfínicos.

Los aniones imidodifosfinato presentan una amplia variedad en sus modos de coordinación, por lo que sólo se describirán las más usuales. La forma de coordinación más usual que presentan estos compuestos es formando un quelato de seis miembros a través de los dos calcógenos; esta forma se ha denominado *monometálica biconectiva*. Se ha observado también la coordinación de estos ligantes en forma de puente, pudiendo encontrarla en tres variantes: *bimetálica biconectiva*, *bimetálica triconectiva* y *bimetálica tetraconectiva*, dependiendo del número de enlaces entre el ligante y los centros metálicos. Dos formas peculiares de coordinación son la *monometálica triconectiva*, en la que un centro metálico está coordinado a ambos calcógenos y al nitrógeno, y la *monometálica monoconectiva*, en la que el ligante sólo se enlaza a través de uno de los calcógenos.²⁰ En la Figura 8 se ilustran los diferentes modos de coordinación descritos.

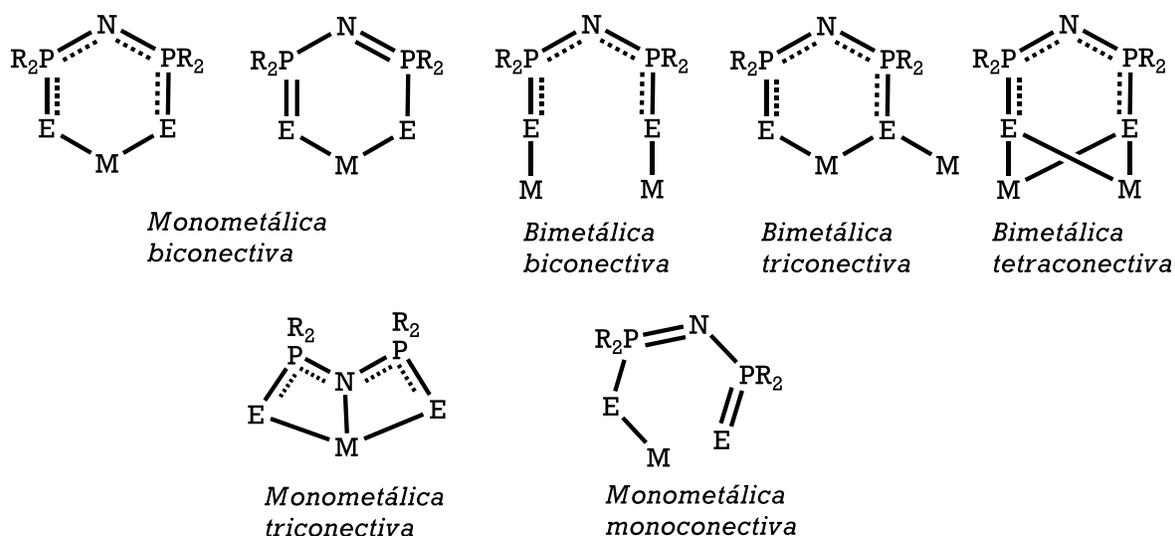


Fig. 8. Modos de coordinación más usuales de los aniones dicalcogenoimidodifosfato. E = O, S, Se. R = alquilo, arilo. M = metal.

2.2.1 Complejos con manganeso y renio

La química de coordinación de los imidodifosfinatos con metales transicionales del grupo 7 ha sido ampliamente estudiada principalmente para manganeso y renio. La reactividad del Mn(II) con el anión $[N\{P(S)Ph_2\}_2]^-$ produce un complejo con estequiometría 1:2 metal-ligante, en la que dos ligandos se unen al centro metálico, el cual posee una geometría tetraédrica.²² Por otro lado, se reportó la síntesis del complejo $[Mn(CO)_4\{P(S)Ph_2NP(S)Ph_2\}-\kappa^2-S,S]$,²³ en el cual el estado de oxidación del metal es +1 y presenta una disposición octaédrica alrededor del centro metálico y en la que el anión ditionimidodifosfinato forma un metalacido de seis miembros. El estudio por difracción de rayos X mostró dos conformaciones posibles para el anillo; la primera es de bote torcido (**b**) y la segunda de silla (**c**), ambas en la misma celda cristalina (Fig. 9).

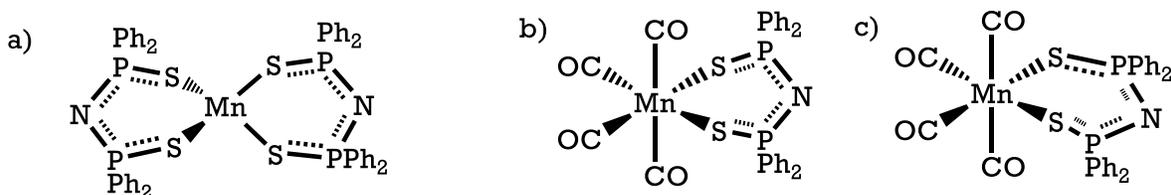


Fig. 9. Estructuras moleculares de a) el complejo de Mn(II) con el ligante tetrafenilditionimidodifosfinato; b) y c) conformeros del complejo de Mn(I) $[Mn(CO)_4\{P(S)Ph_2NP(S)Ph_2\}-\kappa^2-S,S]$

Cabe resaltar que las distancias de enlace Mn-S son equivalentes para cada complejo y tienen un valor de 2.240(2) Å para **(b)** y 2.417(2) Å para **(c)**, lo que pone de manifiesto la naturaleza covalente del enlace ($\Sigma_{cov}\{\text{Re}, \text{S}\} = 2.56 \text{ \AA}^{24}$); Los enlaces P-S y P-N también son equivalentes y tienen un valor intermedio entre un enlace sencillo y uno doble, P-S = 2.021(2) y P-N = 1.584(2) Å respectivamente, indicando la deslocalización de la carga negativa alrededor del anillo. El complejo $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\}-\kappa^2\text{-S,S}]$ es un claro ejemplo de la flexibilidad de los metalaciclos que pueden formar los ligantes imidodifosfinato.

El estudio de la coordinación de los imidosdifosfinatos con renio se inició con los reportes de Rossi²⁵ de los complejos de Re(V) $[\text{ReOCl}_2\{\text{N}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\}\text{PPh}_3]$ y $[\text{ReOCl}\{\text{N}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\}_2]$, que se muestran en la Figura 10. La estructura molecular de ambos complejos muestra una geometría octaédrica alrededor del centro metálico, en la que el renaciclo de seis miembros se encuentra en posición *cis* respecto al grupo oxo; en ambos casos la conformación del renaciclo es de bote torcido.

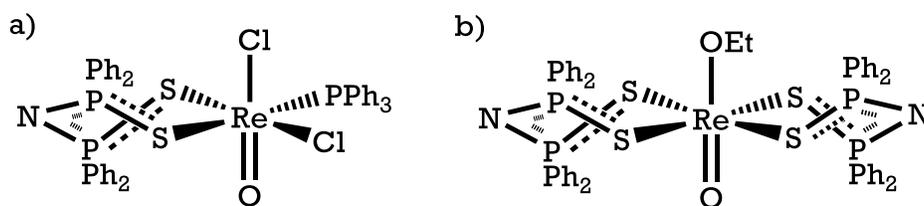


Fig. 10. Estructuras moleculares de a) $[\text{ReOCl}_2\{\text{N}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\}\text{PPh}_3]$ y b) $[\text{ReO}(\text{OEt})\{\text{N}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2\}_2]$.

Las distancias de enlace P-N y P-S en ambos casos son equivalentes (alrededor de 1.59 y 2.04 Å respectivamente) mientras que las distancias de enlace Re-S difieren en ambos complejos. Para el primero **(a)** la distancia Re-S, en posición *trans* a la trifenilfosfina, tiene un valor de 2.394(2) Å mientras que la distancia Re-S *trans* al cloro es de 2.450(2) Å. Esto indica una mayor influencia *trans* del cloro que de la trifenilfosfina, lo cual es un comportamiento atípico atribuible al alto estado de oxidación del centro metálico, ya que, al tener una deficiencia en electrones, el efecto de aceptación π de la trifenilfosfina disminuye, haciendo que la influencia *trans* que ésta ejerce no sea apreciable. En el caso del otro complejo de renio **(b)**, las distancias de enlace Re-S son todas equivalentes y tienen un valor promedio de 2.475 Å.

Así mismo, también se reportó la síntesis del complejo imido²⁶ $[\text{ReNCIPPh}_3\{\text{N}(\text{SPPH}_2)\}]$, el cual presenta una geometría de pirámide de base cuadrada en la que el ápice lo ocupa el átomo de nitrógeno. Al igual que en los complejos oxo descritos anteriormente, la conformación del renaciclo es de bote torcido y las distancias de enlace P-N y P-S son equivalentes.

Con respecto a los complejos organometálicos de renio con ligantes imidodifosfinato, se reportó la síntesis del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N}\{\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2)(\text{CH}_3\text{CN})]$ a partir del tetrafenilditioimidodifosfinato de sodio y la sal $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$.²⁷ En el complejo obtenido el estado de oxidación del renio es +1 y los ligantes presentan una disposición octaédrica alrededor del centro metálico (Fig. 11). El análisis estructural del complejo demostró la coordinación simétrica del ligante ditioimidodifosfinato a través de los calcógenos y la disposición facial de los tres grupos carbonilo, ubicándose en posición *trans* al fragmento $[\text{N}\{\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}]$ y al acetonitrilo.

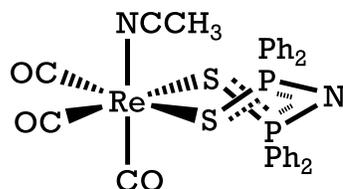


Fig. 11. Estructura molecular del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N}\{\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2)(\text{CH}_3\text{CN})]$

Cabe resaltar que, al igual que en los complejos de $\text{Re}(\text{V})$ anteriormente descritos, la coordinación del ligante ditioimidodifosfinato es simétrica y la conformación del metalacilo en el quelato es de bote torcido. Así mismo, las distancias de enlace P-N, P-S y Re-S (1.591(6), 2.019(3) y 2.536(4) Å respectivamente) son equivalentes, lo que sugiere la deslocalización de la carga negativa en todo el renacilo.

Cuando se trata el compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N}\{\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2)(\text{CH}_3\text{CN})]$ con un equivalente de piridina resulta la sustitución del acetonitrilo debido al efecto *trans* ejercido por el carbonilo en dicha posición. La sustitución del acetonitrilo se evidencia a través del espectro vibracional, el cual muestra para el complejo $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N}\{\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2)(\text{CH}_3\text{CN})]$ en la región correspondiente a $\nu(\text{CN})$ una banda ancha en 2362 cm^{-1} y en la región de $\nu(\text{CO})$ tres bandas en 1919, 1948 y 2043 cm^{-1} , mientras que para el complejo $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N}\{\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2)(\text{py})]$ la banda correspondiente a $\nu(\text{CN})$ está ausente y las bandas correspondientes a los carbonilos metálicos aparecen en 1924, 1962, 2020 cm^{-1} . El cambio en la frecuencia en la que aparecen las bandas se asocia a la mayor capacidad donadora σ de la piridina respecto al acetonitrilo.

En años recientes, se reportaron estudios de la química de coordinación de las sales alcalinas de los aniones $[\text{N}\{\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}_2]^-$; E = O, S y Se; frente al complejo $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$.²⁸⁻³⁰ Se observó que la reactividad de dichos aniones depende tanto del calcógeno, como el catión alcalino presente.

La reacción de las sales $\text{Li}[\text{N}\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2]$ y $\text{Na}[\text{N}\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2]$ frente al precursor organometálico, a reflujo de tolueno en cantidades equimolares, produce los complejos dinucleares denominados criptatos, en los cuales tres ligantes imidodifosfínicos se coordinan de forma bimetálica biconectiva a dos centros metálicos de $\text{Re}(\text{I})$, formando una cavidad en la que se aloja el catión del metal alcalino correspondiente. Cuando la misma reacción se lleva a cabo con la sal $\text{K}[\text{N}\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2]$, el complejo dinuclear

obtenido contiene dos fragmentos $[N\{P(O)Ph_2\}_2]$ coordinados de forma monometálica biconectiva a los centros metálicos de Re(I) y otro fragmento igual formado un puente entre los núcleos de renio. Al igual que en los casos anteriores, el catión K^+ presenta interacciones con los oxígenos de los ligantes imidodifosfinato. Se propone que la formación del criptato en el caso de la sal de potasio no se lleva a cabo como con las sales de Li y Na, debido, precisamente, al mayor tamaño del catión, respecto al tamaño de la cavidad generada por los ligantes imidodifosfinatos. En la Figura 12 se muestran las estructuras moleculares para estos tres complejos.

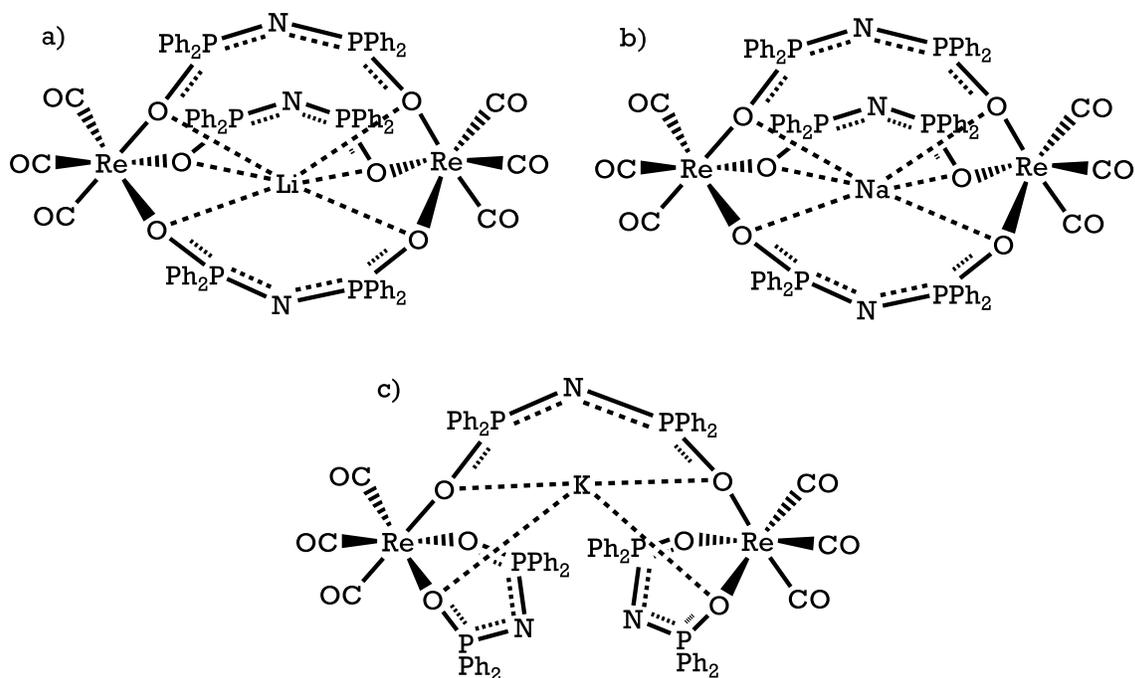
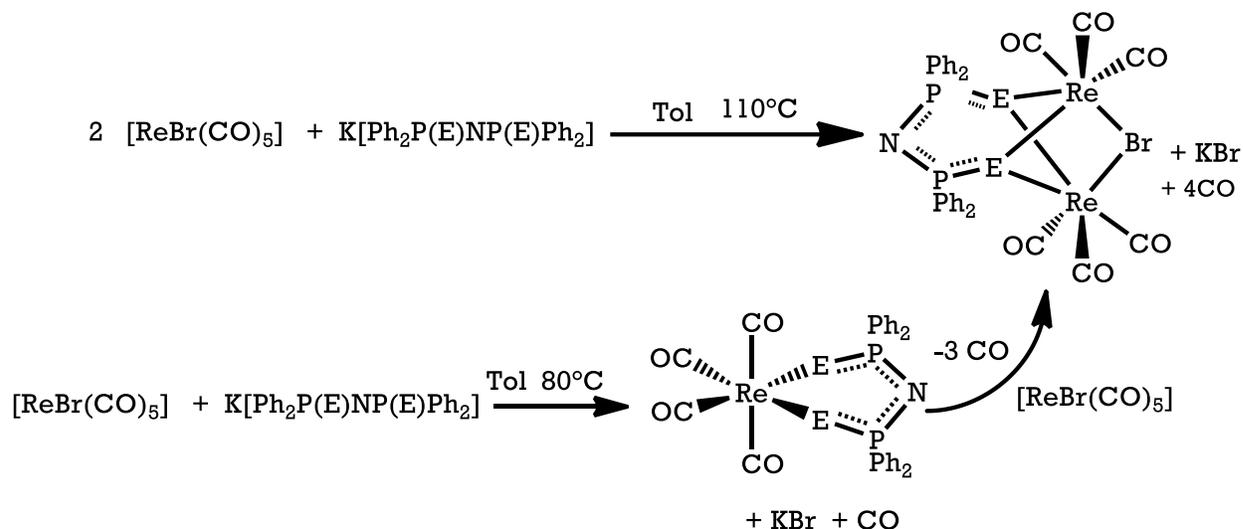


Fig. 12. Estructuras moleculares de los criptatos a) $Li[Re_2(CO)_6\{\mu-Ph_2P(O)NP(O)Ph_2-\kappa^2-O,O\}_3]$ ²⁸; b) $Na[Re_2(CO)_6\{\mu-Ph_2P(O)NP(O)Ph_2-\kappa^2-O,O\}_3]$ ³⁰; c) $K[Re_2(CO)_6\{\mu-Ph_2P(O)NP(O)Ph_2-\kappa^2-O,O\}_2\{Ph_2P(O)NP(O)Ph_2-\kappa^2-O,O\}_2]$ ²⁸

Las estructuras de Rayos X de (a) y (b) demostraron que la geometría alrededor de los centros metálicos de Re(I) es pseudooctaédrica, mientras el catión alcalino muestra un número de coordinación de seis y posee una geometría de antiprisma trigonal. En el caso del complejo (c), los centros metálicos de renio también son pseudooctaédricos, mientras que el K^+ solo interacciona con cuatro oxígenos y presenta una geometría irregular. La obtención de este tipo de criptatos organometálicos demuestra claramente la flexibilidad del esqueleto O-P-N-P-O y la versatilidad de su coordinación.

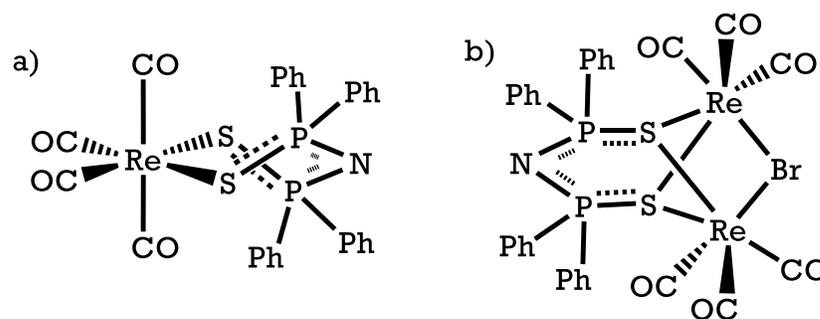
Con el objetivo de generar los criptatos de potasio análogos a los descritos de litio y sodio del tipo $M[Re_2(CO)_6\{\mu-Ph_2P(O)NP(O)Ph_2-\kappa^2-O,O\}_3]$; $M = Li, Na$, sólo que ahora con S y Se, se exploró la reactividad de las sales $K[N\{P(E)Ph_2\}_2]$; $E = S, Se$ frente al mismo precursor $[ReBr(CO)_5]$ en relación molar 2:1 ($[ReBr(CO)_5]/K[N\{P(E)Ph_2\}_2]$)

a reflujo de tolueno, formándose los complejos dinucleares $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Br})\{\mu\text{-Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{NP}(\text{E})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-E,E}\}]$; E = S, Se. Al monitorear el avance de la reacción mediante espectroscopía de IR se detectó el intermediario $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{NP}(\text{E})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-E,E}\}]$; E = S, Se, el cual se pudo sintetizar mediante la reacción de cantidades equimolares de las respectivas sales de potasio con $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$; cuando se hicieron reaccionar los complejos $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{NP}(\text{E})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-E,E}\}]$; E = S, Se con un equivalente de $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$, se obtuvieron los complejos $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Br})\{\mu\text{-Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{NP}(\text{E})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-E,E}\}]$; E = S, Se. (Esquema 3).

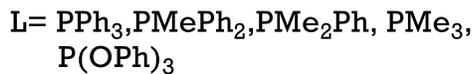
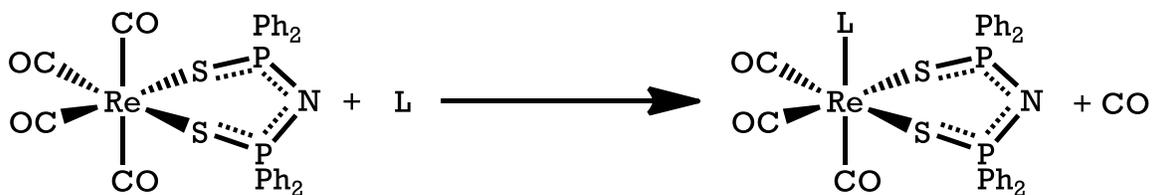


Esquema 3. Síntesis de los complejos $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Br})\{\mu\text{-Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{NP}(\text{E})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-E,E}\}]$; E = S, Se por medio de dos rutas sintéticas.

Los complejos mononucleares tetracarbonilados $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{NP}(\text{E})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-E,E}\}]$; E = S, Se pudieron ser aislados y caracterizados por difracción de rayos X de monocristal, la cual mostró que el ligante imidodifosfinato se coordina de forma monometálica biconectiva simétrica formando un renacido de seis miembros en el cual las distancias de enlace Re-E, P-E y P-N son equivalentes, demostrando la deslocalización de la carga negativa. Por otro lado, la conformación del renacido en ambos casos es de bote torcido. Las estructuras moleculares de los complejos dinucleares $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Br})\{\mu\text{-Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{NP}(\text{E})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-E,E}\}]$; E = S, Se, mostraron la misma deslocalización en los enlaces del ligante imidodifosfinato, que ahora se encuentra coordinado de forma bimetálica tetraconectiva. Sin embargo, la característica más sobresaliente de estos complejos es que el ligante imidodifosfinato presenta una conformación plana. A continuación, se muestran las estructuras moleculares reportadas para los complejos con el ligante azufrado, (Fig. 13).



Resulta de interés el compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S,S}\}]$, ya que es análogo al complejo $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S,S}\}(\text{NCCH}_3)]$ (descrito anteriormente), por lo que se espera que también sea susceptible de sufrir reacciones de sustitución. Recientemente se ha reportado la reacción del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S,S}\}]$ con diversas bases de Lewis como fosfinas terciarias,^{31,32} trifenilfosfito,³³ entre otras. Se observó que cuando se lleva a cabo la reacción del complejo tetracarbonilado con los ligantes fosforados, se produce la sustitución de uno de los grupos carbonilo en posición axial. El producto de la reacción es un complejo tricarbonilado, donde los tres carbonilos presentan una disposición facial. El rendimiento de la reacción es superior al 90% en todos los casos. (Esquema 4).



Esquema 4. Reacción del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S,S}\}]$ frente a diversos ligantes fosforados.

El estudio estructural de los complejos fosforados tricarbonilados $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S,S}\}]$; $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PMePh}_2, \text{PPh}_3, \text{P(OPh)}_3$ mostró que la conformación del renacido cambia de bote torcido a silla o media silla, dependiendo de los factores estéricos y electrónicos del ligante fosforado empleado.

Cuando el ligante es PPh_3 , PMe_2Ph , PMePh_2 o P(OPh)_3 , la conformación del anillo es de silla, mientras que cuando el ligante es PMe_3 la conformación del metalaciclo es de media silla. (Fig. 14).

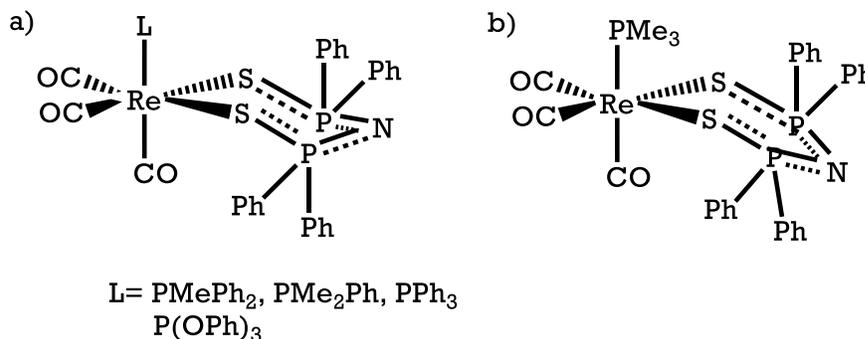
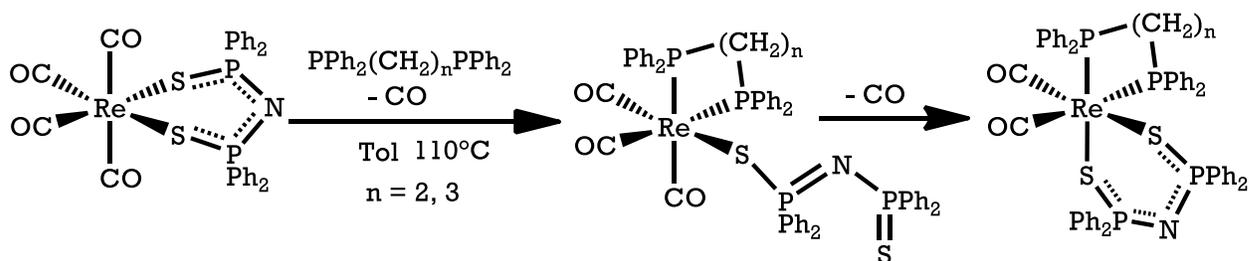


Fig. 14. Estructura molecular general para los complejos $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S,S}\}]$ a) $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PMePh}_2, \text{P(OPh)}_3$; b) $\text{L} = \text{PMe}_3$.

Las distancias de enlace P-N y P-S, son equivalentes y tienen un valor promedio de 1.592 y 2.016 Å respectivamente. Estos valores indican distancias de enlace intermedias a un enlace sencillo y uno doble, sugiriendo deslocalización electrónica a través del esqueleto inorgánico.

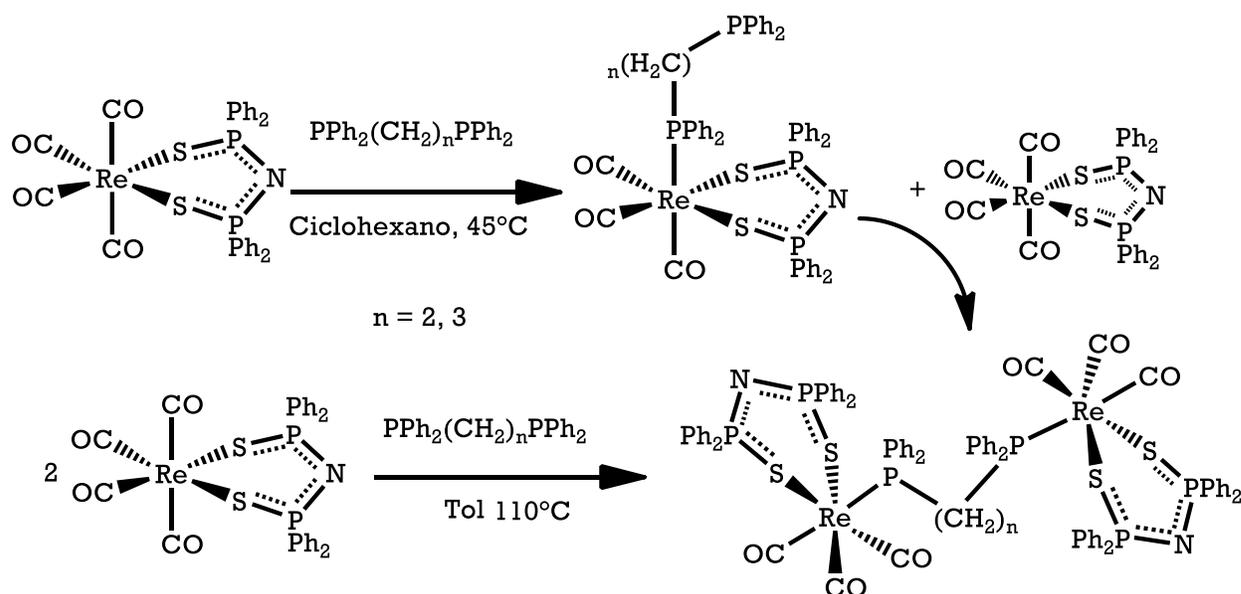
Por otro lado, se exploró la reactividad del complejo tetracarbonilado $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S,S}\}]$, frente a tres fosfinas bidentadas, variando la cadena espaciadora alquílica entre los grupos fosfino: bis(difenilfosfino)metano (dppm), bis(difenilfosfino)etano (dppe) y bis(difenilfosfino)propano (dppp).³²

La reacción equimolar entre el complejo $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S,S}\}]$ y las fosfinas bidentadas dppe y dppp a reflujo de tolueno, produjeron el correspondiente complejo tricarbonilado donde el ligante difosforado se coordina de manera monometálica biconectiva y el tetrafenilditioimidodifosfinato se coordina de manera monometálica monoconectiva. Bajo estas condiciones de reacción a tiempos largos (alrededor de 97 horas) se favorece la sustitución de otro carbonilo para formar los complejos tipo espiro (Esquema 5).



Esquema 5. Reacción del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S,S}\}]$ frente a las difosfinas dppe y dppp.³²

El seguimiento del avance de reacción anteriormente mencionada reveló dos productos intermedios de reacción, los cuales pueden ser sintetizados selectivamente. La reacción con estequiometría 1:1 del complejo tetracarbonilado $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}\}]$ con la fosfina bidentada (dppe o dppp) en ciclohexano a 45°C por 24 h, produce los complejos monocoordinados del tipo $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2-\kappa^1-\text{P}\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}\}]$; $n = 2, 3$ con rendimientos de alrededor del 70%. Éstos, en presencia del precursor $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}\}]$, producen los complejos dinucleares $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}\}_2\{\mu\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2-\kappa^2-\text{P},\text{P}\}]$; $n = 2, 3$ donde el ligante difosforado forma un puente entre los dos centros metálicos de renio. Por otro lado, los complejos dinucleares también pueden ser sintetizados selectivamente, con un rendimiento de alrededor de 90%, mediante la reacción de dos equivalentes del precursor tetracarbonilado $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}\}]$ con un equivalente de fosfina bidentada respectiva a reflujo de tolueno en un tiempo entre 20 y 90 min. (Esquema 6).

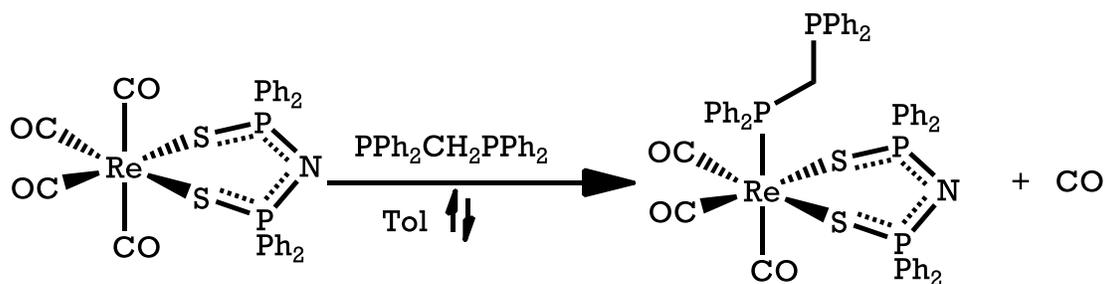


Esquema 6. Reacciones del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}\}]$ frente a las difosfinas dppe y dppp bajo condiciones de reacción controladas.³²

El seguimiento de la reacción anterior mostró la aparición de los complejos con difosfina monocoordinada, cuando aumenta la concentración de los mismos en el medio de reacción, se observa la aparición de los complejos dinucleares. Esto se debe a que la nucleofilia del fósforo no coordinado en los complejo mononucleares no se ve afectada, y en presencia del complejo tetracarbonilado $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}\}]$ forma los complejos dinucleares. Dicha reacción está en competencia con la formación de los complejos con difosfina monocoordinada. Es posible obtener los complejos monocoordinados en rendimientos medianos (alrededor de 70%) bajo control cinético de la reacción. En este caso se emplean condiciones de reacción suaves,

temperaturas menores a 45°C y concentraciones bajas de los reactivos en el medio de reacción.

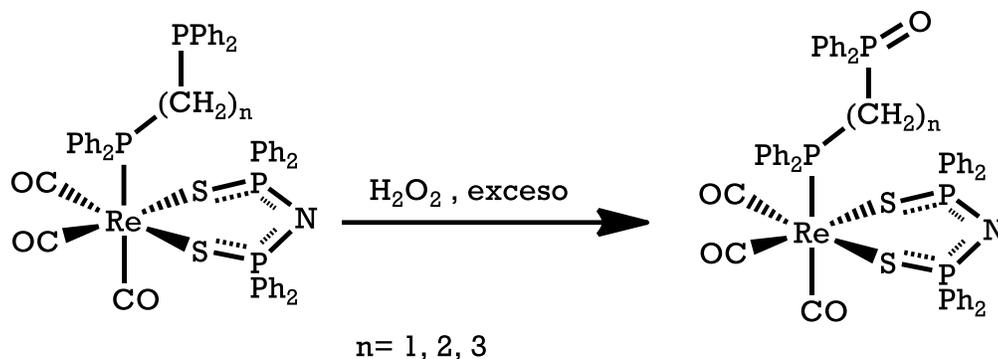
La reactividad del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}\}]$ con la difosfina dppm es diferente a las dos difosfinas anteriores: La reacción con estequiometría 1:1 del complejo tetracarbonilado con dppm a reflujo de tolueno por 20 min (Esquema 7) produce el complejo $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2-\kappa^1-\text{P}\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}\}]$ con un rendimiento del 93%. En ese caso no se observó la formación de otros productos análogos a los descritos anteriormente para los casos de la dppe y de la dppp, lo cual se explica por el tamaño de la cadena espaciadora, que para la dppm, en el caso de estos complejos, es muy pequeño para formar un complejo dinuclear.



Esquema 7. Reacción del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}\}]$ frente a la difosfina dppm.³²

Al analizar las estructuras moleculares se observó que, al igual que con las fosfinas terciarias, los complejos monocoordinados de dos difosfinas (dppm y dppe), mostraban un cambio en la conformación del anillo inorgánico en el complejo, de bote torcido a media silla en los tres casos. También se observó la deslocalización de la carga negativa a lo largo del renaciclo, ya que las distancias de enlace son equivalentes y en promedio: Re-S (2.54 Å), P-S (2.017 Å) y P-N (1.585 Å). Las distancias de enlace Re-P son iguales dentro del error experimental para ambas difosfinas y tienen un valor promedio de 4.485 Å.

Por otro lado, se observó que, en estos complejos, la coordinación de las difosfinas se lleva a cabo a través de un solo grupo fosfino, mientras que el otro grupo fosforado que permanece sin coordinar presenta propiedades semejantes a las de una fosfina terciaria, particularmente su nucleofilia: es susceptible de oxidarse con el oxígeno del aire, generando así el fragmento fosfinoilo correspondiente. Incluso se reporta la oxidación selectiva del fósforo en estos complejos empleando un exceso de peróxido de hidrógeno como agente oxidante (Esquema 8).



Esquema 8. Oxidación selectiva del fósforo libre en los complejos tipo $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{Ph}_2-\kappa^1-\text{P}\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S,S}\}]$ con peróxido de hidrógeno.³²

Este fenómeno se aprecia claramente mediante espectroscopía de RMN $^{-31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. El complejo monocoordinado del dppm presenta tres señales en su espectro de fósforo-31: Una señal en 39.41 ppm correspondiente a los fósforos del ligante imidodifosfínico; una señal en -0.59 ppm que corresponde al núcleo de fósforo coordinado al centro metálico y la señal en -28.23 ppm correspondiente al fósforo libre. Cuando el átomo de fósforo del dppm que se encuentra libre se oxida, la señal correspondiente de RMN de fósforo-31 aparece en 24.04 ppm. En el caso del complejo con dppe se observa un comportamiento similar. En la Tabla 2 se muestran los valores de desplazamiento químico correspondientes al fósforo libre en ambos complejos antes y después de ser oxidados.

Tabla 2. Datos espectroscópicos de RMN $^{-31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos de renio con difosfinas monocoordinadas dppm y dppe.³²

Compuesto	Disolvente	δ (ppm)	$\Delta\delta$ (ppm)
$[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{dppm}-\kappa^1-\text{P}\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\}]$	CDCl_3	-28.23	52.25
$[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{dppmO}-\kappa^1-\text{P}\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\}]$	CDCl_3	24.02	
$[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{dppe}-\kappa^1-\text{P}\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\}]$	CDCl_3	-11.65	44.39
$[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{dppeO}-\kappa^1-\text{P}\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\}]$	CDCl_3	32.74	

El estudio por difracción de rayos-X de monocristal de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2-\kappa-\text{P}\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S,S}\}]$ $n = 1, 2$ mostró que son isoestructurales a los compuestos donde el fósforo libre no se encuentra oxidado. Por otro lado, en la Tabla 3 se muestran datos de espectroscopía de infrarrojo en la región de $\nu(\text{CO})$ para los complejos descritos. Se observa que las frecuencias de vibración de los carbonilos en los complejos no cambian significativamente cuando el fósforo libre se oxida. Esto indica claramente que el ambiente electrónico en el centro metálico no se ve afectado por la oxidación del fósforo libre.

Tabla 3. Datos espectroscópicos de IR en la región $\nu(\text{CO})$ de los complejos de renio con difosfinas monocoordinadas dppm y dppe en disolución de CH_2Cl_2 .³²

Compuesto	$\nu\text{CO}(\text{cm}^{-1})$	$\nu\text{P}=\text{O}^*(\text{cm}^{-1})$
$[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{dppm}-\kappa^1-\text{P}\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\}]$	2022, 1931, 1900	
$[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{dppmO}-\kappa^1-\text{P}\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\}]$	2023, 1931, 1900	1199
$[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{dppe}-\kappa^1-\text{P}\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\}]$	2022, 1932, 1899	
$[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{dppeO}-\kappa^1-\text{P}\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\}]$	2024, 1934, 1900	1188

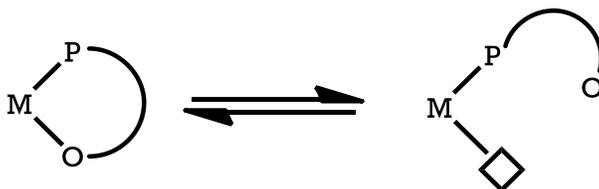
* Obtenidas mediante la técnica de ATR

La generación de los compuestos difosforados monooxidados dentro del mismo complejo es de particular interés, ya que éstos pertenecen a una familia de compuestos llamados *monóxido de bis-fosfina* (BPMO, por sus siglas en inglés) y que en este caso se encuentran monocoordinados al átomo de renio. En la próxima sección se discuten las propiedades, síntesis y reactividad de estos compuestos tanto cuando se encuentran libres, como coordinados a un centro metálico.

2.3 Monóxidos de bis-fosfina (BPMO) y difosfinas monocalcogenadas

Dentro del estudio de la síntesis de complejos organometálicos transicionales y la catálisis homogénea, la elección de los ligantes es tan importante como la elección del metal de transición que se va a emplear, es así que se emplean diversos ligantes con diferentes propósitos. Dentro de las variadas familias de ligantes encontramos a aquellos que en su estructura molecular contienen dos átomos con basicidades de Lewis distintas y cuya diferencia radica en que una de ellas es una base dura (O) y la otra es una base blanda (P(III)) en términos de la teoría de Pearson.^{34,35}

Dichos compuestos son conocidos como Ligantes P,O y al coordinarse a un metal transicional formando un quelato, presentan un comportamiento hemilábil, es decir, uno de los centros nucleofílicos permanece enlazado al centro metálico (P) mientras el otro (O) puede descoordinarse generando un sitio vacante en la esfera de coordinación del centro metálico. El comportamiento de hemilabilidad puede representarse mediante el equilibrio mostrado en el Esquema 9.



Esquema 9. Fenómeno de hemilabilidad de los ligantes tipo P,O. M = metal de transición blando.

Los *monóxidos de bis-fosfina* o BPMO,^{34,35} cuya fórmula general se muestra en la Figura 15, son una familia de compuestos que cumplen con las características descritas anteriormente. Son compuestos que poseen dos grupos fosforados en diferente estado de oxidación y están separados por un esqueleto orgánico (Z); la cadena espaciadora puede ser alquílica, alquénica, alquínica o aromática. También se conocen aquellos compuestos en los que el calcógeno enlazado al átomo de P(V) es azufre e incluso selenio.

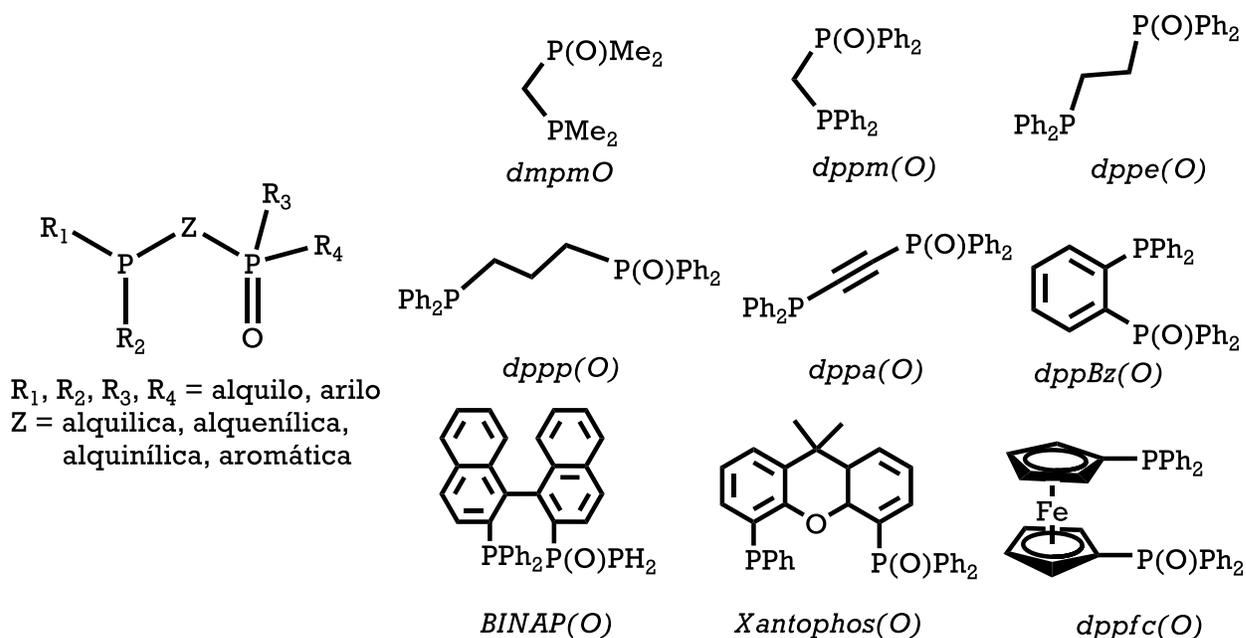


Fig. 15. Estructura general de los monóxidos de bis-fosfina y algunos BPMO's comunes.³⁵

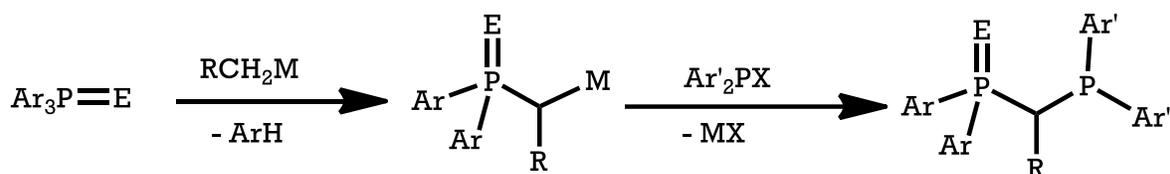
Estos ligandos pueden formar quelatos con metales en diferentes estados de oxidación y que al ser hemilábiles, pueden generar especies reactivas y coordinativamente insaturadas, lo cual es necesario en diferentes pasos elementales involucrados en procesos catalíticos como intercambio de ligandos, adiciones oxidantes, eliminaciones reductoras, inserciones migratorias e isomerizaciones.³⁵

En años recientes, complejos de metales de transición tardíos (principalmente rodio, iridio, paladio y platino) con BPMO's han sido empleados en la síntesis catalítica de diversos productos de gran valor para la industria, como carbonilación de metanol,^{36,37} hidroformilación e hidrocarboxilación de olefinas,^{38,39} oligomerización de etileno⁴⁰ y copolimerización de etileno y CO,^{41,42} entre otras. Cabe resaltar que también se han empleado difosfinas monoazufradas, en particular la *dppmS* para el proceso de carbonilación de metanol.³⁶

Sin embargo, la síntesis de los BPMO's es todavía un reto, ya que en muchos casos los rendimientos son medianos y algunos métodos sintéticos no resultan selectivos.³⁵

2.3.1 Métodos Sintéticos de los BPMO's

El primer reporte de este tipo de compuestos se hizo en 1960, cuando Issleib⁴³ informó sobre la formación del monóxido de 1,2-bis(difenilfosfino)metano (dppmO) a partir de la reacción de clorodifenilfosfina con diazometano en presencia de humedad. Posteriormente, Seyferth⁴⁴ reportó el método sintético general para los BPMO's con fórmula general $\text{Ar}_2\text{PCH(R)P(O)Ar}'_2$ (derivados de la dppmO) utilizando compuestos organolitados o reactivos de Grignard. Por su parte, Grim⁴⁵ logró extender este método a la síntesis de los complejos análogos, derivados de la difosfina monoazufrada dppmS; sin embargo, al intentar extender el mismo procedimiento a la difosfina monoselenada, la reacción no resulta selectiva y da lugar a varios productos de descomposición. En el Esquema 10 se muestra la síntesis general del método de Seyferth, el cual consiste en hacer reaccionar el óxido de una triarilfosfina con un reactivo de Grignard u organolitado para generar un intermediario del tipo $\text{Ar}_2\text{P(O)CH(R)M}$; R = H, Me, Et, Pr, Bu y M = Mg, Li. Como subproducto de esta reacción se obtiene un areno. En el segundo paso del método se hace reaccionar el intermediario descrito con una diarilhalofosfina. El producto de la reacción es el compuesto difosforado monooxidado con una cadena espaciadora de un átomo de carbono. La fuerza directriz de este paso es la formación del halogenuro de Li o Mg.



M = Li, MgX; X = Cl, Br

E = O, S

R = H, Me, Et, Pr, Bu

Ar = Arilo

Ar' = Arilo

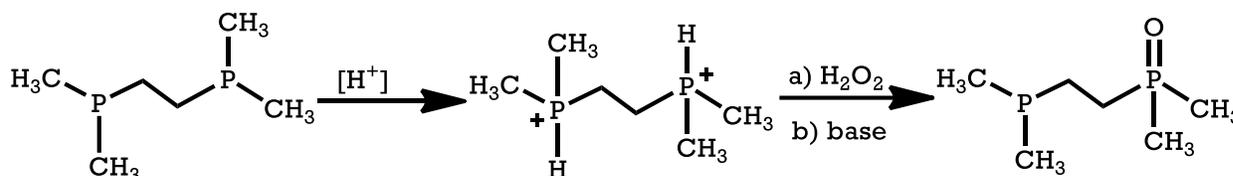
Esquema 10. Síntesis general de Seyferth para compuestos difosforados monooxidados derivados de dppmO y dppmS.^{44,45}

Cabe resaltar que el rendimiento con que se obtiene la especie difosforada monooxidada deseada oscila entre el 50 y el 70%. Otra desventaja de este método es que sólo puede aplicarse para la obtención de difosfinas monocalcogenadas con un átomo de carbono como cadena espaciadora.

Las limitantes de este método obligaron a buscar otros que permitieran obtener una mayor variedad de difosfinas monocalcogenadas y que incrementaran los rendimientos con que se obtienen las mismas. Muchas fosfinas bidentadas, incluyendo aquellas que resultan de mayor interés para aplicaciones en catálisis, se encuentran comercialmente disponibles por lo que la oxidación directa de éstas resulta una ruta atractiva para la síntesis de BPMO's y sus análogos azufrados y selenados. Sin embargo, la oxidación de uno de los grupos fosfino de estos compuestos empleando agentes

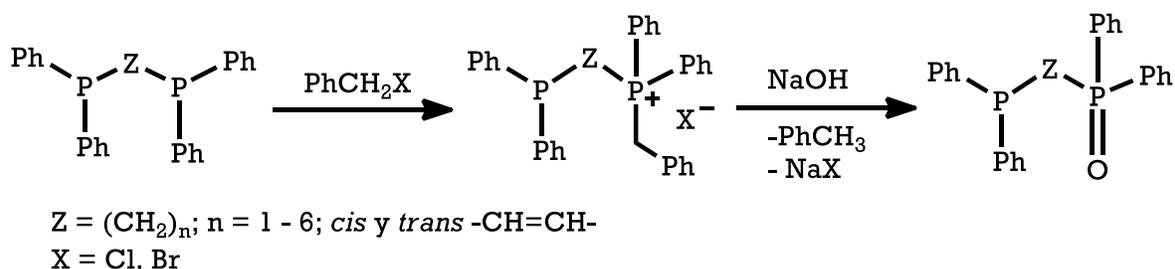
oxidantes comunes como O_2 , H_2O_2 , Br_2/H_2O , peróxidos orgánicos e incluso agua, es poco selectiva, aún bajo control estequiométrico, produciéndose mezclas de la difosfina sin reaccionar, el monóxido y el dióxido de la misma.^{35,46} La separación de esta mezcla es difícil y el rendimiento con el que se obtiene la difosfina monooxidada es de alrededor del 30%. Cuando se emplea azufre⁴⁵ o selenio⁴⁷ elementales como agentes oxidantes, a pesar de que el problema de selectividad persiste, el rendimiento es mejor (50-70%).

Ante el problema de la baja selectividad de la reacción de monooxidación, Mäding y Scheller⁴⁸ propusieron proteger los grupos fosfino, protonándolos para formar las respectivas sales de fosfonio, haciéndolos menos susceptibles a la oxidación. Posteriormente llevaron a cabo la oxidación con un oxidante común, como H_2O_2 , y la desprotonación con una base fuerte como NaOH, para producir el BPMO correspondiente (60 – 65%). Dicho método también fue probado con azufre (70 %). Este método se sustenta en la basicidad de las difosfinas, por lo que es muy efectivo con sustratos como alquildifosfinas, sin embargo, resulta poco eficiente con difosfinas menos básicas, como es el caso de las arildifosfinas y otros compuestos de interés. En el Esquema 11 se muestra la ruta sintética de Mäding y Scheller para el 1,2-bis(dimetilfosfino)etano.



Esquema 11. Obtención de monóxido de 1,2-bis(dimetilfosfino)etano (dmpeO) por el método de Mäding y Scheller.⁴⁸

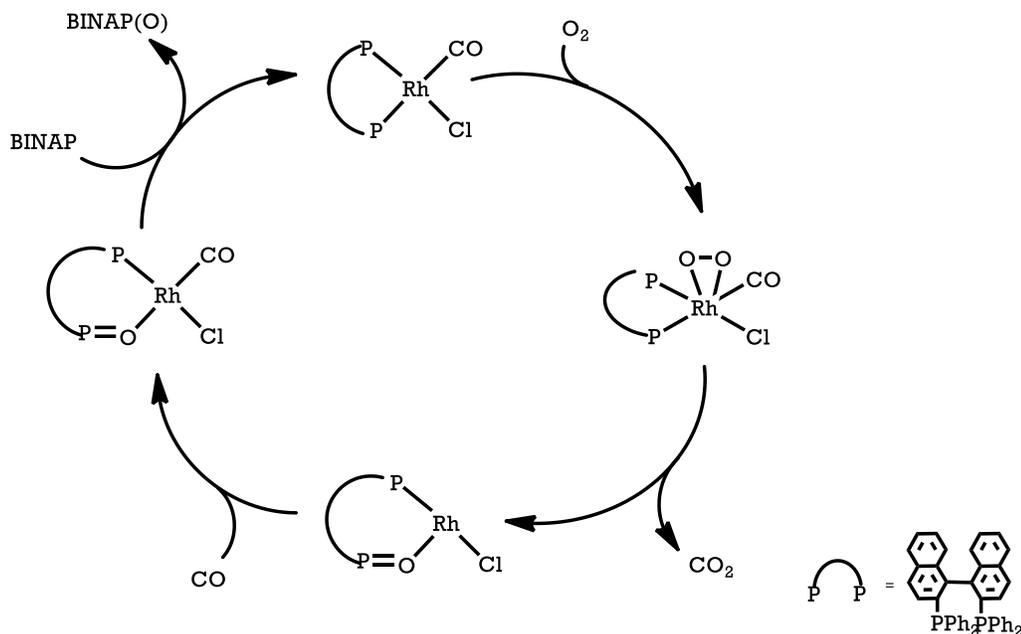
Posteriormente, Abatjoglou y Kapicak⁴⁹ patentaron un método similar al de Mäding y Scheller, para difosfinas con sustituyentes arílicos (Esquema 12). Dicho método consiste en la reacción de la difosfina con un equivalente de haluro de bencilo para formar la correspondiente sal de fosfonio con uno de los fragmentos fosforados. Este proceso se lleva a cabo en un disolvente poco polar, como tolueno, para favorecer la precipitación de la sal de fosfonio y evitar la bencilación del segundo grupo fosforado. Después de aislar el producto de monobencilación, se trata con una disolución acuosa de NaOH, produciendo el monóxido de bis-fosfina deseado. Se han reportado rendimientos entre 50 y 80% para aril difosfinas con una cadena espaciadora alquímica de entre uno y seis átomos de carbono, e incluso para ambos isómeros geométricos del 1,2-bis(difenilfosfino)etileno. Sin embargo, tanto este método, como el de Mäding y Scheller, solo pueden ser usados cuando el sustrato difosforado es simétrico.



Esquema 12. Obtención de monóxidos de varias difosfinas arílicas por el método de Abatjoglou y Kapicak.⁴⁹

Recientemente, y con el desarrollo de la catálisis homogénea, se comenzó a explorar la posibilidad de sintetizar los monóxidos de bis-fosfina empleando métodos catalíticos con complejos de metales de transición. Mastrorilli⁵⁰ reportó la monooxidación de las difosfinas dppm y dppe en aire empleando como catalizador el complejo $[\text{Co}(\text{acac})_2]$ en presencia de 3-metilbutanal, obteniendo conversiones de entre 88 y 100% pero baja selectividad para la obtención del monóxido (65% para dppmO y 55% para dppeO). El rendimiento reportado es el obtenido por cromatografía de gases y no del producto aislado.

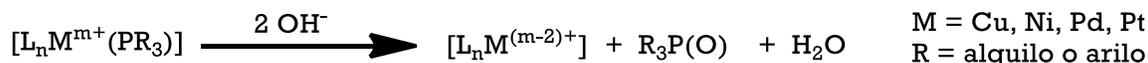
Así mismo, Buntén⁵¹ reportó la oxidación selectiva de BINAP a partir del complejo $[\text{Rh}(\text{BINAP}-\kappa^2-P,P)(\text{CO})\text{Cl}]$ en una atmósfera de CO/O_2 . En el mecanismo de reacción (Esquema 13) se propone primeramente la coordinación de una molécula de oxígeno al centro metálico para formar el complejo $[\text{Rh}(\text{BINAP}-\kappa^2-P,P)(\text{CO})\text{Cl}(\text{O}_2-\kappa^2)]$, posteriormente se lleva a cabo la oxidación intramolecular de uno de los fósforos del ligante BINAP y del CO_2 generando el complejo coordinativamente insaturado $[\text{Rh}(\text{BINAP}(\text{O})-\kappa^2-P,O)\text{Cl}]$ y liberando CO_2 como subproducto. Bajo atmósfera de CO , rápidamente se forma el complejo $[\text{Rh}(\text{BINAP}(\text{O})-\kappa^2-P,O)(\text{CO})\text{Cl}]$ que, en presencia de un exceso de BINAP en el medio, regenera el complejo de partida y libera el $\text{BINAP}(\text{O})$.



Esquema 13. Ciclo catalítico de la monooxidación de BINAP.⁵¹

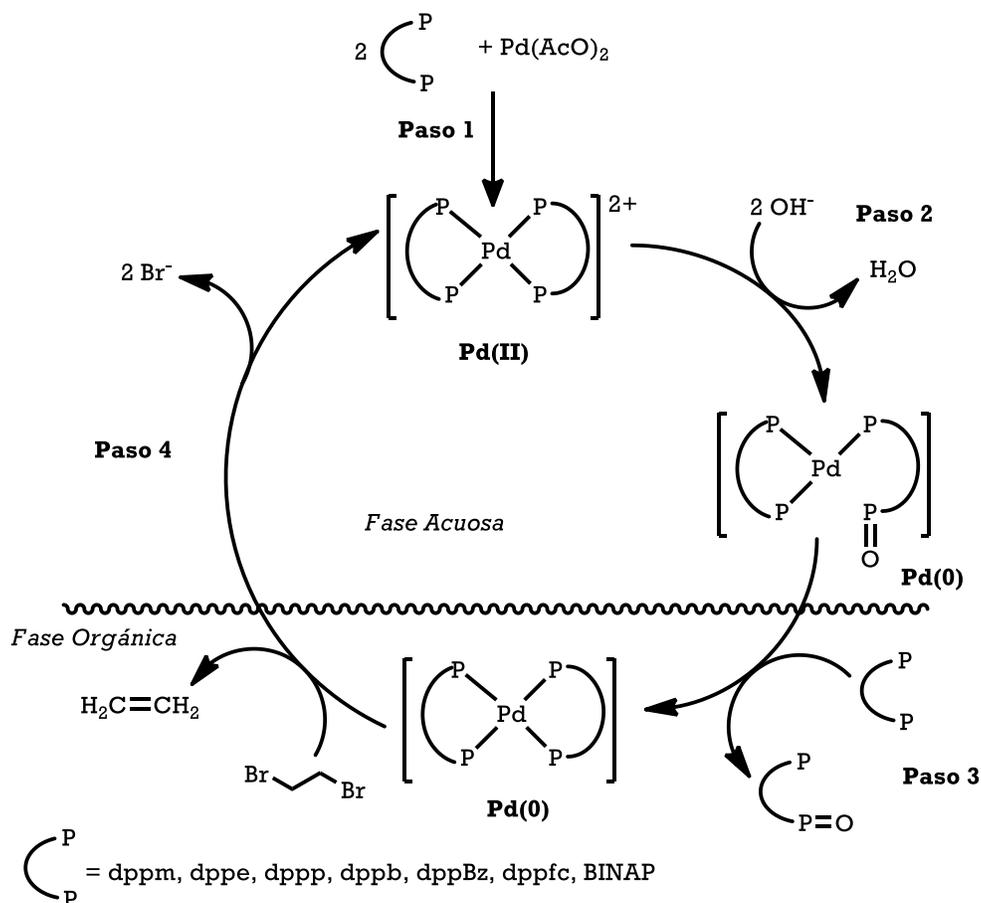
Sin embargo, se observó que el rendimiento con el que se aísla el BINAP(O) es de 50%, lo que se atribuye a la formación del dióxido BINAP(O₂) y a la descomposición del catalizador.

Un método más general es el que propuso Grushin^{52,53} el cual emplea como catalizador, una sal de Pd(II) (usualmente acetato de paladio) y como agente oxidante, 1,2-dibromoetano. Esta reacción se lleva a cabo en un solo paso y en un medio bifásico, en el cual la fase orgánica es usualmente diclorometano o 1,2-dicloroetano y la fase acuosa la disolución de una base (NaOH). El método se basa en la habilidad de ciertos ligandos duros, como F⁻, O²⁻, OH⁻ y AcO⁻, de promover procesos redox de esfera interna, sobre todo en complejos de fosfinas con metales de transición tardía como Cu, Ni, Pd y Pt.^{35,54,55} (Esquema 14).



Esquema 14. Proceso redox promovido por ligandos aniónicos duros en complejos con fosfinas.⁵³⁻⁵⁵

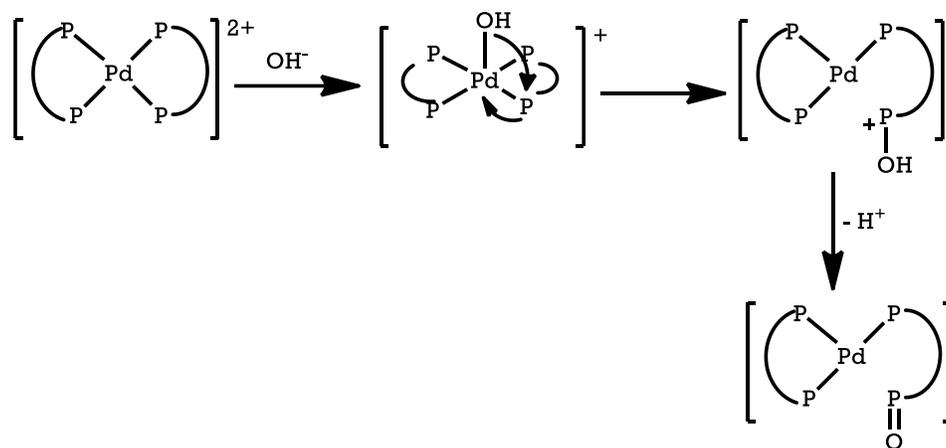
En el Esquema 15 se muestra el ciclo catalítico para la monooxidación de fosfinas bidentadas propuesto por Grushin. Para mayor claridad, se dividió en cuatro pasos que se explican a continuación.



Esquema 15. Ciclo catalítico para la monooxidación selectiva de difosfinas con un catalizador de paladio.⁵³

El **paso 1** consiste en la formación de la especie catalítica $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P-Z-PPh}_2-\kappa^2\text{-P,P})_2]^{2+}$; donde Z representa a la cadena espaciadora alquílica o aromática; en la fase orgánica a partir de acetato de paladio(II) y dos equivalentes de fosfina bidentada en proporciones 1:2. El complejo catiónico pasa rápidamente a la fase acuosa.

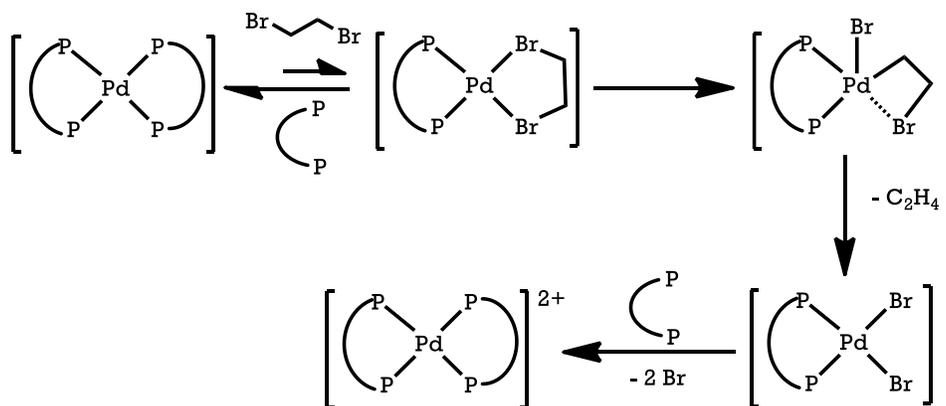
En el **paso 2** se lleva a cabo el proceso redox promovido por los OH^- presentes en el medio, en dicho proceso uno de los fósforos de cualquiera de las fosfinas bidentadas se oxida mientras que el centro metálico se reduce para formar el complejo neutro $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P-Z-PPh}_2-\kappa^2\text{-P,P})(\text{Ph}_2\text{P-Z-P(O)Ph}_2-\kappa^1\text{-P})]$. Se ha reportado⁵⁶ que complejos de paladio(II) con fosfinas terciarias sufren este proceso redox mediante un mecanismo similar al que se propone a continuación (Esquema 16). Primeramente, el OH^- se coordina al centro metálico para generar un intermediario pentacoordinado de 18 electrones. Posteriormente la eliminación reductora del enlace P-O genera un intermediario tricoordinado de Pd(0) y el fragmento de P(V). Este paso concluye con la desprotonación del grupo fosfinoilo por el medio de reacción.



Esquema 16. Mecanismo de reacción propuesto para el proceso de oxidación de difosfinas.

En el **paso 3** se lleva a cabo la sustitución del ligante monooxidado por otra molécula de difosfina, generando el complejo $[\text{Pd}(\kappa^2\text{-Ph}_2\text{P-Z-PPh}_2)_2]$, que es un intermediario neutro de 18 electrones. Se propone que la fuerza directriz de esta reacción es la formación del quelato fósforo-fósforo con la difosfina no oxidada.

Finalmente, en el **paso 4** se observa la oxidación de la especie neutra $[\text{Pd}(\kappa^2\text{-Ph}_2\text{P-Z-PPh}_2)_2]$ por 1,2-dibromoetano, regenerando así el complejo de partida $[\text{Pd}(\kappa^2\text{-Ph}_2\text{P-Z-PPh}_2)_2]^{2+}$. Este proceso (Esquema 17) consiste primeramente en la sustitución de una de las difosfinas por el 1,2-dibromoetano, posteriormente se lleva a cabo la adición oxidante de uno de los enlaces C-Br, formando un ciclo de cuatro miembros. La tensión anular de dicho ciclo favorece la β -eliminación del segundo bromo, liberando etileno y formando un intermediario dibromado. Finalmente, la sustitución de los bromuros por la difosfina regenera el complejo de partida y cierra el ciclo catalítico.



Esquema 17. Mecanismo de reacción propuesto para la regeneración del catalizador en el ciclo de Grushin.⁵³

Cabe resaltar que este proceso fue probado exitosamente para una gran variedad de difosfinas con una cadena espaciadora alquílica e incluso para la BINAP,

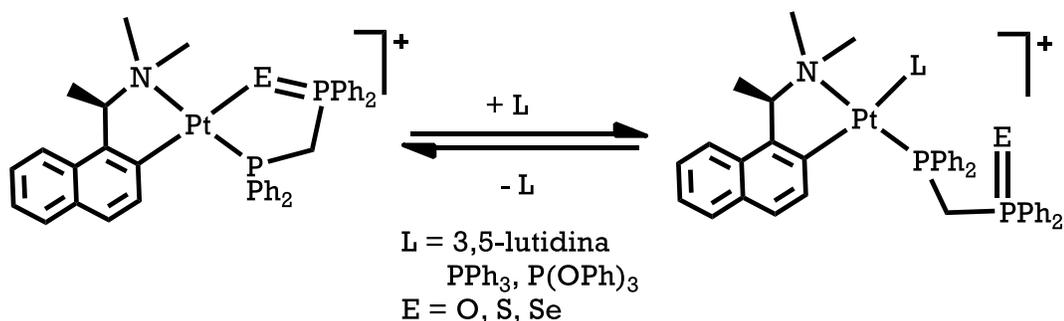
obteniendo rendimientos de entre 50 y 80% de los monóxidos de bis-fosfina aislados, por lo que resulta el método más conveniente para la síntesis de BPMO's reportado, sin embargo, no se ha probado la posibilidad de aplicarlo a la síntesis de los análogos azufrados o selenados de los BPMO's.

2.4 Complejos metálicos transicionales con difosfinas monocalcogenadas

Como se mencionó anteriormente y como su nombre lo indica, los compuestos difosforados monocalcogenados poseen dos grupos fosforados con diferente estado de oxidación. A pesar de esta diferencia, el fósforo en estado de oxidación +5 no afecta las propiedades electrónicas del fósforo en estado de oxidación +3, el cual conserva su poder nucleofílico. Esta particularidad confiere a estos compuestos gran versatilidad en la manera en que se coordinan a un centro metálico transicional.

A la fecha se han reportado numerosos complejos de difosfinas monocalcogenadas con metales de transición, la mayoría de ellos, de transición tardía. Esto se debe a que el fósforo(III) (base blanda), de acuerdo a la teoría de Pearson,⁵⁷ se enlaza mejor con centros metálicos en bajos estados de oxidación (ácidos blandos), mientras que el oxígeno del grupo fosfinoilo, $-PO(R)_2$, (base dura) interacciona debilmente con dichos metales. Esto provoca que los quelatos formados con estos ligantes den lugar al fenómeno denominado como hemilabilidad.^{34,35}

Sin embargo, se ha observado que cuando se cambia el calcógeno por azufre o selenio, al ser éstos más blandos, las propiedades de hemilabilidad disminuyen. Recientemente, Faller⁵⁸ reportó la síntesis de una serie de complejos de platino con la familia de ligantes monocalcogenados dppmO, dppmS y dppmSe. Al agregar un equivalente de un ligante neutro $L = 3,5$ -lutidina, trifenilfosfina, trifenilfosfito (Esquema 18), se observó que solo cuando el ligante en el complejo es dppmO, hay una conversión significativa de la forma quelatada del ligante a la forma monocoordinada. En el caso de las difosfinas dppmS y dppmSe no se observa dicha conversión.



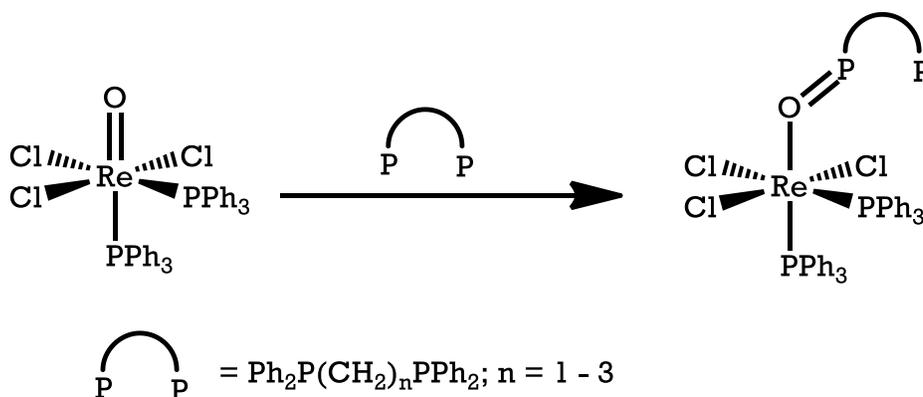
Esquema 18. Sustitución del calcógeno por un ligante neutro en los complejos de Faller.⁵⁸

Se puede deducir que, como se esperaba, únicamente se logró labilizar el enlace Pt-O, mientras que los enlaces Pt-S y Pt-Se mostraron una menor tendencia a labilizarse. Este resultado concuerda con la teoría ácido-base de Pearson, ya que el oxígeno, al ser una base dura, muestra una menor interacción con el ácido blando Pt^{2+} , mientras que el azufre y selenio, que son bases más blandas, interaccionan mejor con el centro metálico.

Por otro lado, las estructuras moleculares de los complejos con $dppmO$ y $dppmSe$, mostraron importantes diferencias estructurales que también pueden contribuir a la diferente reactividad. Se observó que el ángulo de mordida (P-Pt-E; E=O, Se) tiene un valor de 87.1° cuando el calcógeno es oxígeno, mientras que cuando es selenio aumenta a 91.9° ; este último es más cercano al ángulo de mordida preferido por el metal (90°) y contribuye a estabilizar el anillo de cinco miembros.

2.4.1 Complejos con manganeso y renio

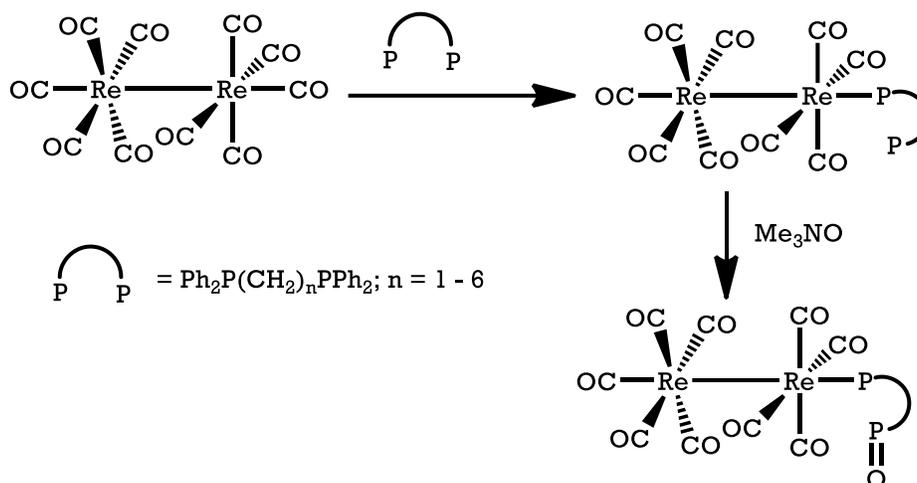
En el caso de los metales de grupo 7, particularmente Mn y Re, existen escasos reportes de complejos metálicos con ligantes difosforados monocalcogenados. Se han reportado algunos complejos de renio en altos estados de oxidación con ligantes difosforados monooxidados. Una reactividad interesante es la reportada por Chakravorty⁵⁹ en la cual el complejo $[ReOCl_3(PPh_3)_2]$ transfiere el oxígeno a una difosfina bidentada, reduciendo al centro metálico, como se muestra en el Esquema 19.



Esquema 19. Reactividad de fosfinas bidentadas con complejos de renio en alto estado de oxidación.

En lo que respecta a complejos organometálicos con difosfinas monocalcogenadas, Blagborough y colaboradores⁶⁰ sintetizaron el complejo $[Mn_2(CO)_8(dppeO-\kappa^1-P)_2]$ a partir de la reacción de un equivalente de deca carbonildimanganeso con dos equivalentes de $dppeO$. Este complejo puede sufrir la adición oxidante de una molécula de bromo generando mayoritariamente el isómero *cis* del complejo $[MnBr(CO)_4(dppeO-\kappa^1-P)]$. De manera similar, Fan y colaboradores⁶¹ sintetizaron una serie de complejos del tipo $[Re_2(CO)_9(Ph_2P(CH_2)_nPPh_2-\kappa^1-P)]$ $n = 1 - 6$ a partir de la reacción de deca carbonildirenio con un equivalente de la serie de difosfinas (Esquema 20). Cuando este complejo reacciona con N-óxido de trimetilamina, se observa la

oxidación del fósforo libre para formar el correspondiente monóxido de bis-fosfina monocoordinado.



Esquema 20. Síntesis de los complejos $[\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2-\kappa^1\text{-P})]$; $n = 1 - 6$.

Por otro lado, Bond⁶² exploró la reactividad de los complejos $[\text{MBr}(\text{CO})_5]$; $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ frente a las difosfinas monocalcogenadas dppmS y dppmSe a reflujo de cloroformo en cantidades equimolares, obteniendo complejos del tipo *fac*- $[\text{MBr}(\text{CO})_3(\text{dppmE}-\kappa^2\text{-P},\text{E})]$; $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$; $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$. Las espectroscopías de RMN-³¹P e IR resultan determinantes para proponer las estructuras de estos complejos, ya que no fue posible la obtención de cristales adecuados para el estudio por difracción de rayos X. Resulta interesante el hecho de que, en estos compuestos, el estado de oxidación del metal es de +1.

La isomería facial fue determinada por espectroscopía de IR (Tabla 4) que, para estos complejos, muestra tres bandas en la región de carbonilos metálicos. Así mismo, se observa un corrimiento de la banda del enlace $\text{P}=\text{E}$; $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$; a menor frecuencia, lo cual es indicio de la coordinación del calcógeno al centro metálico.

Tabla 4. Datos espectroscópicos de IR en la región $\nu(\text{CO})$ y $\nu(\text{P}=\text{E})$; $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$; de los complejos reportados por Bond⁶²

Compuesto	$\nu_{\text{CO}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{P}=\text{E}}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu_{\text{P}=\text{E}}^*(\text{cm}^{-1})$
dppmS		597	
dppmSe		529	
<i>fac</i> - $[\text{MnBr}(\text{CO})_3(\text{dppmS}-\kappa^2\text{-P},\text{S})]$	2035, 1955, 1910	575	22
<i>fac</i> - $[\text{MnBr}(\text{CO})_3(\text{dppmSe}-\kappa^2\text{-P},\text{Se})]$	2010, 1950, 1910	510	19
<i>fac</i> - $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{dppmS}-\kappa^2\text{-P},\text{S})]$	2030, 1945, 1895	580	17
<i>fac</i> - $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{dppmSe}-\kappa^2\text{-P},\text{Se})]$	2050, 1950, 1905	515	14

* entre los valores $\nu_{\text{P}=\text{E}}$ para el ligante libre y $\nu_{\text{P}=\text{E}}$ en los complejos.

Así mismo los espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de estos complejos muestran diferencias significativas entre éstos y los ligantes libres. En la Tabla 5 se presentan las señales reportadas por Bond. Para todos los compuestos se observan dos señales dobles.

Tabla 5. Datos de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para los complejos reportados por Bond en CD_2Cl_2 ⁶²			
Compuesto	P(III): $\delta(\text{ppm/m})$	P(V): $\delta(\text{ppm/m})$	$^2J_{PP}$ (Hz) $^1J_{PSe}$ (Hz)
dppmS	-28.8 d	39.8 d	78
dppmSe	-27.7 d	30.4 d	85 732
<i>fac</i> -[MnBr(CO) ₃ (dppmS- κ^2 -P,S)]	59.3 d	33.4 d	66
<i>fac</i> -[MnBr(CO) ₃ (dppmSe- κ^2 -P,Se)]	61.6 d	36.4 d	71 601
<i>fac</i> -[ReBr(CO) ₃ (dppmS- κ^2 -P,S)]	19.1 d	30.6 d	59
<i>fac</i> -[ReBr(CO) ₃ (dppmSe- κ^2 -P,Se)]	20.7 d	39.7 d	64 596

Al analizar la tabla 5, puede apreciarse que, al coordinarse, la señal correspondiente al P(III) sufre un corrimiento notorio a mayores frecuencias, mientras que la señal correspondiente al P(V), aparece con un desplazamiento químico similar al del ligante libre. En el caso de la difosfina monoselenada, la asignación se hizo con base en los satélites de selenio; debe notarse también que la constante de acoplamiento P-Se disminuye tras la coordinación del calcógeno al centro metálico.

Es necesario precisar que no se ha reportado la síntesis ni la caracterización de los complejos de Re y Mn con el ligante dppmO. Así mismo, los complejos con las difosfinas dppmS y dppmSe no se encuentran completamente caracterizados.

Referencias

- (1) Ly, T. Q.; Woollins, J. D. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*(1), 451–481.
- (2) Silvestru, C.; Drake, J. E. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*(1), 117–216.
- (3) Schmidpeter, A.; Böhm, R.; Groeger, M. H. *Angew. Chem.* **1964**, *76*(20), 860–861.
- (4) Schmidpeter, A.; Groeger, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *345*(1–2), 106–118.
- (5) Woollins, J. D. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1996**, No. 14, 2893–2901.
- (6) Bhattacharyya, P.; Woollins, J. D. *Polyhedron* **1995**, *14*(23–24), 3367–3388.
- (7) Nöth, H.; Meinel, L. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *349*(5–6), 225–240.
- (8) Bödeker, J.; Zärtner, H. *J. für Prakt. Chemie* **1976**, *318*(1), 149–156.
- (9) Cea-Olivares, R.; Heinrich, N. *Z. Naturforsch. B.* **1987**, *42*(12), 1507–1509.

- (10) Nöth, H. *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 1491–1498.
 - (11) Husebye, S.; Maartmann-Moe, K. *Acta Chemical Scandinava*. 1983, pp 439–441.
 - (12) Bhattacharyya, P.; Novosad, J.; Phillips, J.; Slawin, A. M. Z.; Williams, D. J.; Woollins, J. D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, No. 10, 1607–1613.
 - (13) Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A. G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1987**, 1–19.
 - (14) Bock, H.; Schödel, H.; Havlas, Z.; Herrmann, E. *Angew. Chem. Int. Edit.* **1995**, *34*(12), 1355–1357.
 - (15) Slawin, A. M. Z.; Ward, J.; Williams, D. J.; Woollins, J. D. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, No. 4, 421–422.
 - (16) Haiduc, I.; Cea-Olivares, R.; Hernández-Ortega, S.; Silvestru, C. *Polyhedron* **1995**, *14*(15), 2041–2046.
 - (17) Silvestru, A.; Haiduc, I.; Toscano, R. A.; Breunig, H. J. *Polyhedron* **1995**, *14*(15), 2047–2053.
 - (18) Silvestru, C.; Rosler, R.; E. Drake, J.; Yang, J.; Espinosa-Perez, G.; Haiduc, I. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1998**, No. 1, 73–78.
 - (19) Rösler, R.; Silverstru, C.; Espinosa-Pérez, G.; Haiduc, I.; Cea-Olivares, R. *Inorganica Chim. Acta* **1996**, *241*(2), 47–54.
 - (20) McCleverty, J. A. Meyer, T. J. E. *COMC. II* **2005**, *1*.
 - (21) Wilton-Ely, J. D. E. T.; Schier, A.; Schmidbaur, H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, No. 24, 3647–3651.
 - (22) Siiman, O.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*(5), 1185–1191.
 - (23) Zúñiga-Villarreal, N.; Silvestru, C.; Lezama, M. R.; Hernández-Ortega, S.; Toledano, C. A. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *496*(2), 169–174.
 - (24) Cordero, B.; Platero-prats, A. E.; Rev, M.; Echeverr, J.; Cremades, E.; Barrag, F. *DaltonTrans.* **2008**, 2832–2838.
 - (25) Rossi, R.; Marchi, A.; Magon, L.; Casellato, U.; Tamburini, S.; Graziani, R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, No. 2, 263–268.
 - (26) Rossi, R.; Marchl, A.; Marvelli, L.; Magon, L.; Peruzzini, M.; Casellatoc, U.; Graziani, R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, No. 1, 723–729.
 - (27) Abram, U.; Abram, S.; Schibli, R.; Alberto, R.; Dilworth, J. R. *Polyhedron* **1998**, *17*(8), 1303–1309.
 - (28) Rodríguez-Palacios, R.; Reyes-Lezama, M.; Márquez-Pallares, L.; Lemus-Santana, A. A.; Sánchez-Guadarrama, O.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N. *Polyhedron* **2010**, *29*(16), 3103–3110.
 - (29) Zúñiga-Villarreal, N.; Germán-Acacio, J. M.; Lemus-Santana, A. A.; Reyes-Lezama, M.; Toscano, R. A. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*(17), 2827–2832.
 - (30) Lemus-Santana, A. A.; Reyes-Lezama, M.; Zúñiga-Villarreal, N.; Toscano, R. A.; Espinosa-Pérez, G. E. *Organometallics* **2006**, *25*(8), 1857–1860.
 - (31) Sánchez-Guadarrama, O.; Reyes-Lezama, M.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *706–707*, 135–139.
 - (32) Sánchez-Guadarrama, O. Síntesis de compuestos carbonílicos de renio con ligantes imidodifosfínicos, Tesis de Doctorado, UNAM, 2014.
 - (33) Capulín Flores, L. Estudio comparativo de la reactividad de complejos carbonílicos de Re y Mn frente a tetrafenilditioimidodifosfinato de potasio y trifenilfosfito, Tesis de Maestría, UNAM, 2015.
 - (34) Bader, A.; Lindner, E. *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *108*(1), 27–110.
 - (35) Grushin, V. V. *Chem. Rev.* **2004**, *104*(3), 1629–1662.
 - (36) Baker, M. J.; Giles, M. F.; Orpen, a. G.; Taylor, M. J.; Watt, R. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, *1*(0), 197.
 - (37) Wegman, R. W.; Abatjoglou, A. G.; Harrison, A. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, *1*, 1891–1892.
 - (38) Abatjoglou, A. G.; Billing, E. Eur. Pat. Appl. EP 73961, 1983; U.S. Patent 4400548, 1983; U.S. Patent 4522933, 1985.
 - (39) Abatjoglou, A. G.; Bryant, D. R. Eur. Pat. Appl. EP 73398, 1983; U.S. Patent 4491675, 1985; U.S. Patent 4593011, 1986.
 - (40) Brassat, I.; Keim, W.; Killat, S.; Möthrrath, M.; Mastroilli, P.; Nobile, C. F.; Suranna, G. P. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2000**, *157*(1–2), 41–58.
-

- (41) Keim, W.; Heiko, M.; Mecking, S. *Z. Naturforsch. B.* **1995**, *50*, 430–438.
- (42) Robertson, R. a. M.; Cole-Hamilton, D. J.; Poole, A. D.; Payne, M. J. *Chem. Commun.* **2001**, No. 1, 47–48.
- (43) Issleib, K.; Baldauf, L. *Pharm. Zentralhalle* **1960**, *99*, 329.
- (44) Seyferth, D.; Welch, D. E.; Heeren, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*(6), 1100–1105.
- (45) Grim, Samuel O.; Satek, Larry C.; Tolman, Chadwick O.; Jesson, J. P. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*(3), 656–660.
- (46) Ellermann, J.; Schirmacher, D. *Chem. Ber.* **1967**, *100*(7), 2220–2227.
- (47) Grim, S. O.; Walton, E. D. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*(17), 1982–1987.
- (48) Mäding, P.; Scheller, D. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *567*, 179–191.
- (49) Abatjoglou, A. G.; Kapicak, L. A. Eur. Pat. Appl. EP 72560, 1983; U.S. Patent 4429161, 1984.
- (50) Mastrorilli, P.; Muscio, F.; Francesco Nobile, C.; Suranna, G. P. *J. Mol. Catal. A Chem.* **1999**, *148*(1–2), 17–21.
- (51) Bunten, K. A.; Farrar, D. H.; Poe, A. J.; Lough, A. *Organometallics* **2002**, *21*, 3344–3350.
- (52) Grushin, V. V.; Laurier, W.; Uni, V.; Ni, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*(24), 5831–5832.
- (53) Grushin, V. V. *Organometallics* **2001**, *20*(18), 3950–3961.
- (54) Mason, M. R.; Verkade, J. G. *Organometallics* **1990**, *9*(3), 864–865.
- (55) Mason, M. R.; Verkade, J. G. *Organometallics* **1992**, *11*(6), 2212–2220.
- (56) Grushin, V. V.; Alper, H. *Organometallics* **1993**, *12*(2), 1890–1901.
- (57) Pearson, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*(22), 3533–3539.
- (58) Faller, J. W.; Friss, T.; Parr, J. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*(24), 2644–2650.
- (59) Mathur, P.; Mukhopadhyay, S.; Ahmed, M. O.; Lahiri, G. K.; Chakraborty, S.; Walawalkar, M. G. *Organometallics* **2000**, *23*(12).
- (60) Blagborough, T.; David, R.; Ivison, P. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *467*(1), 85–94.
- (61) Fan, W.; Zhang, R.; Leong, W. K.; Chu, C. K.; Yan, Y. K. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*(16), 3765–3773.
- (62) Bond, A. M.; Colton, R.; Panagiotidou, P. *Organometallics* **1988**, *7*(8), 1767–1773.

3 Planteamiento del problema e hipótesis

3.1 Planteamiento del Problema

Dentro de nuestro grupo de investigación se han realizado extensos estudios sobre la química de coordinación de los ligantes dicalcogenoimidodifosfínicos $\text{Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{NHP}(\text{E})\text{Ph}_2$ y sus respectivos aniones $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{NP}(\text{E})\text{Ph}_2]^-$ E = O, S, Se frente a complejos carbonílicos de Mn y Re¹ demostrando que al cambiar los calcógenos en el ligante imidodifosfínico, se modifica la forma de coordinación del mismo hacia el centro metálico. También se han realizado estudios sobre la sustitución de un carbonilo en los complejos $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{NP}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{E},\text{E})]$ M = Mn, Re; E = S, Se por un ligante neutro L para generar complejos del tipo $[\text{ML}_n(\text{CO})_{4-n}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{NP}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{E},\text{E})]$, donde L es un ligante fosforado mono- o bidentado.²⁻⁵

Particularmente, el estudio realizado por Sánchez-Guadarrama⁴ demostró que la presencia del ligante $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]^-$ en el complejo $[\text{ML}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S})]$ L = dppm, dppe, dppp, favorece la coordinación de la difosfina de manera monodentada, observándose que el fragmento fosforado que permanece fuera de la esfera de coordinación conserva las propiedades de una fosfina terciaria, siendo susceptible de ser oxidado selectivamente, generando el monóxido de la difosfina correspondiente monocoordinado al centro metálico.

Como se mencionó en los antecedentes, la síntesis de compuestos difosforados monoxidados representa un reto debido a los bajos rendimientos y baja selectividad que ofrecen los métodos sintéticos reportados.⁶ La mayoría de los métodos no ofrecen rendimientos mayores al 60%, siendo aquellos que involucran complejos metálicos transicionales los que presentan mejores resultados, rendimiento de alrededor de 80% y mayor selectividad.⁷

Es así que en este trabajo se dirigió la atención al estudio de la oxidación selectiva del fósforo libre de la difosfina dppm en el complejo *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2-\kappa^1-\text{P})]_4$ (b) empleando tres calcógenos: O, S y Se, para posteriormente, obtener la difosfina monocalcogenada libre (dppmE; E = O, S, Se) mediante dos rutas de reacción.

La primera ruta propuesta consiste en la reacción de los complejos con la difosfina monocalcogenada *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-$

κ^1-P]; E = O (**1a**), S (**1b**) y Se (**1c**) frente a otro ligante fosforado (dppm, dppe y $P(CH_3)_3$), esperando que se lleve a cabo la sustitución del ligante monocalcogenado.

La segunda ruta consiste en la reacción entre los complejos *fac*- $[Re(CO)_3(Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S)(Ph_2PCH_2P(E)Ph_2-\kappa^1-P)]$; E = O (**1a**), S (**1b**) y Se (**1c**) frente al $[ReBr(CO)_5]$, ya que en estudios anteriores,⁸ se observó una redistribución de los ligantes entre ambos centros metálicos. En el caso presente se espera que esta reacción de redistribución genere los complejos *fac*- $[ReBr(CO)_3(Ph_2PCH_2P(E)Ph_2-\kappa^2-P,E)]$ E = O (**4a**), S (**4b**) y Se (**4c**). Posteriormente se espera que la reacción de estos complejos con un ligante fosforado conduzca a la liberación del dppmE.

3.2 Hipótesis

El estudio sobre la química de carbonilos de renio frente al ligante $K[Ph_2P(S)NP(S)Ph_2]$ y la difosfina $Ph_2PCH_2PPh_2$ (dppm) permitió establecer que la presencia del ligante imidodifosfinato en el complejo metálico favorece la coordinación del ligante difosforado por uno de los fragmentos fosforados, y por otro lado brinda estabilidad al centro metálico frente al ataque de agentes oxidantes. Dada esta estabilidad, se propone que se podrá oxidar el fósforo no coordinado del ligante dppm en el complejo *fac*- $[Re(CO)_3(Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S)(Ph_2PCH_2PPh_2-\kappa^1-P)]$ con tres diferentes calcógenos (O, S y Se), sin afectar al centro metálico.

Por otro lado, se propone que el efecto *trans* que ejerce el carbonilo sobre los ligante dppmE en los complejos *fac*- $[Re(CO)_3(Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S)(Ph_2PCH_2P(E)Ph_2-\kappa^1-P)]$; E = O (**1a**), S (**1b**) y Se (**1c**) favorecerá la sustitución del mismo, haciendo posible la obtención de los compuestos monocalcogenados libres. Se propone que la sustitución del ligante difosforado está favorecida ante la sustitución de uno de los azufres del ligante $[Ph_2P(S)NP(S)Ph_2]^-$ debido al efecto quelato de este último.

Referencias

- (1) Rodríguez-Palacios, R.; Reyes-Lezama, M.; Márquez-Pallares, L.; Lemus-Santana, A. A.; Sánchez-Guadarrama, O.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N. *Polyhedron* **2010**, *29*, 3103–3110.
- (2) Sánchez-Guadarrama, O.; Reyes-Lezama, M.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *706–707*, 135–139.
- (3) Capulín Flores, L. Estudio comparativo de la reactividad de complejos carbonílicos de Re y Mn frente a tetrafenilditioimidodifosfinato de potasio y trifenilfosfito. Tesis de Maestría, UNAM, 2015.
- (4) Sánchez-Guadarrama, O. Síntesis de compuestos carbonílicos de renio con ligantes imidodifosfínicos. Tesis de Doctorado, UNAM, 2014.
- (5) Márquez-Pallares, L.; Pluma-Pluma, J.; Reyes-Lezama, M.; Güizado-Rodríguez, M.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 1698–1707.
- (6) Grushin, V. V. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1629–1662.
- (7) Grushin, V. V. *Organometallics* **2001**, *20*, 3950–3961.
- (8) Martínez-Velázquez, D. Estudio de compuestos carbonílicos de renio(I) con ligantes difosforados monooxidados. Tesis de Licenciatura, UNAM, 2014.

4 Objetivos

4.1 Objetivo General

Sintetizar los compuestos difosforados monocalcogenados derivados del ligante 1,2-bis(difenilfosfino)metano (dppm) empleando para tal propósito, complejos carbonílicos de renio con el ligante $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]$.

4.2 Objetivos Particulares

- Oxidar selectivamente el fósforo no coordinado del complejo precursor *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S,S})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2-\kappa^1-\text{P})]$ (**b**) con tres calcógenos distintos. Se usan como agentes oxidantes H_2O_2 , S_8 y Se (gris).
- Explorar la reacción de sustitución del ligante difosforado monocalcogenado presente en los complejos *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S,S})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^1-\text{P})]$; E = O (**1a**), S (**1b**) y Se (**1c**) por otro ligante fosforado, con la finalidad de obtener los compuestos dppmE; E = O, S, Se libres.
- Estudiar la reacción de redistribución de ligantes entre los complejos *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S,S})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^1-\text{P})]$; E = O (**1a**), S (**1b**) y Se (**1c**) y $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$, con el propósito de elucidar un posible mecanismo de reacción para este proceso.
- Explorar la reacción de sustitución de los ligantes dppmE presente en los complejos *fac*- $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{P,E})]$ E = O (**4a**), S (**4b**) y Se (**4c**). por el ligante 1,2-bis(difenilfosfosfino)etano (dppe), con la finalidad de obtener los compuestos dppmE; E = O, S, Se libres.

5

Resultados y Discusión

En este capítulo se presenta y discute la obtención de los complejos *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂PCH₂P(E)Ph₂-κ¹-P)]; E = O (**1a**), S (**1b**), Se (**1c**) a partir del tratamiento complejo [Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂PCH₂PPh₂-κ¹-P)] (**b**) con diferentes calcógenos. El complejo (**1a**) fue sintetizado anteriormente por Sánchez-Guadarrama¹, por lo que este trabajo se limitará a la reproducción de la síntesis y la comparación espectroscópica y estructural del mismo con los análogos (**1b**) y (**1c**). Posteriormente se discute la reacción de (**1a**), (**1b**) y (**1c**) con [MBr(CO)₅]; M = Re, Mn para generar los complejos *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂PCH₂P(E)Ph₂-κ²-P,E)]; E = O (**4a**), S (**4b**), Se (**4c**). Todos los complejos nuevos reportados fueron caracterizados por espectroscopías convencionales, análisis elemental y análisis de rayos-X de cristal único de acuerdo a los resultados reportados en el Capítulo 6. Los métodos experimentales para la formación de los nuevos compuestos se encuentran en el Capítulo 8.

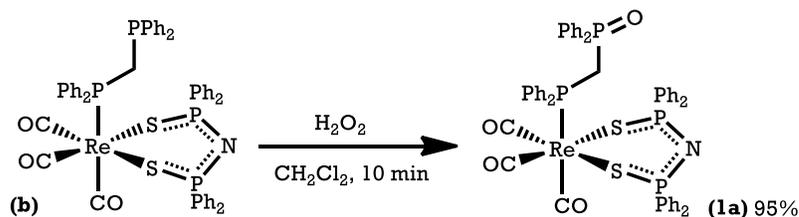
5.1 Oxidación selectiva del fósforo libre del complejo *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂PCH₂PPh₂-κ¹-P)] (**b**) con tres diferentes calcógenos: Síntesis de *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂PCH₂P(E)Ph₂-κ¹-P)]; E = O (**1a**), S (**1b**), Se (**1c**)

En esta sección se presenta la oxidación selectiva del fósforo libre del complejo *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂PCH₂PPh₂-κ¹-P)] (**b**), con oxígeno, azufre y selenio. La síntesis del complejo precursor (**b**) se llevó a cabo de acuerdo al procedimiento descrito por Sánchez-Guadarrama¹, que consiste en la reacción directa entre el precursor tetracarbonilado [Re(CO)₄(Ph₂(S)NP(S)PPh₂-κ²-S,S)] (**a**) y la difosfina dppm (Ph₂PCH₂PPh₂) en cantidades equimolares a reflujo de tolueno por 30 minutos. El complejo (**b**) se obtiene con un rendimiento de 90%.

5.1.1 Obtención del complejo (**1a**)

Como se mencionó anteriormente, la síntesis de este complejo fue reportada por Sánchez-Guadarrama¹ a partir del complejo *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂PCH₂PPh₂-κ¹-P)] (**b**) y un exceso de H₂O₂ acuoso al 30%. En este trabajo la oxidación se hizo empleando una relación molar 1:1 del complejo (**b**) y del agente

oxidante H_2O_2 en CH_2Cl_2 por 10 minutos con agitación vigorosa a temperatura ambiente (Esquema 21).

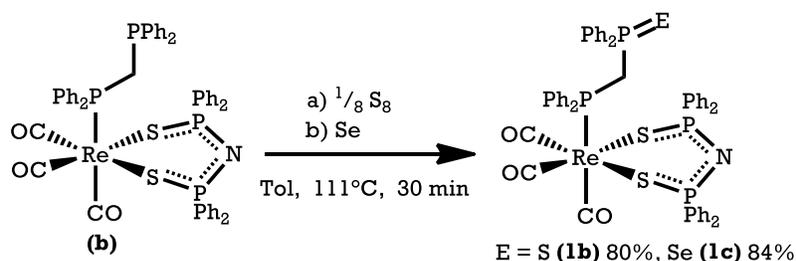


Esquema 21. Obtención del complejo (1a)

Cabe mencionar que el proceso de oxidación se llevó a cabo en 10 min bajo condiciones suaves de reacción y un rendimiento del 95%, es decir, el rendimiento no se vio afectado al disminuir los equivalentes de H_2O_2 utilizado.

5.1.2 Obtención de los complejos (1b) y (1c)

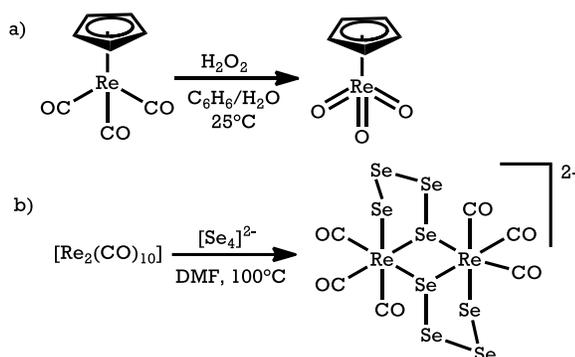
Para obtener los complejos análogos de (1a) con azufre *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^1-\text{P})]$ (1b) y selenio *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2-\kappa^1-\text{P})]$ (1c), se hizo reaccionar el complejo precursor *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2-\kappa^1-\text{P})]$ (b) con un equivalente del calcógeno respectivo en estado elemental (S_8 o Se gris) a reflujo de tolueno por 30 min (Esquema 22). Al inicio de la reacción se observó la disolución completa del precursor (b) y con el avance de la reacción, se observó la aparición de un precipitado blanco en ambos casos. Esto se debe a la saturación de la disolución de los complejos monocalcogenados en tolueno.



Esquema 22. Obtención de los complejos (1b) y (1c).

La purificación de los complejos (1b) y (1c) se llevó a cabo por recrystalización por par de disolventes CH_2Cl_2 -hexano y se obtuvieron con rendimientos de alrededor del 80%. Los complejos *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^1-\text{P})]$; E = O(1a), S(1b) y Se(1c) son sólidos blancos cristalinos, solubles en disolventes orgánicos polares como CH_2Cl_2 , CHCl_3 , DMSO y acetona e insolubles en disolventes de baja polaridad como tolueno y hexano, aunque en cantidades pequeñas, es posible disolverlos en tolueno al incrementar considerablemente la temperatura ($\sim 80^\circ\text{C}$). Estos complejos son estables a la oxidación y al calentamiento.

Es importante resaltar que la oxidación se llevó a cabo en el fósforo no coordinado al centro metálico en el complejo *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂PCH₂PPh₂-κ¹-P)] (**b**), ya que se ha reportado que la reacción de diferentes complejos de renio con agentes oxidantes comunes, como H₂O₂, conduce a oxocompuestos de renio (Esquema. 23-a) debido a la alta oxofilia del metal;^{2,3} así mismo, la reactividad de complejos carbonílicos de renio frente a calcógenos más pesados como S y Se producen calcogenuros de renio con diferente nuclearidad⁴ (Esquema 23-b). Se propone que la estabilidad del centro metálico ante la oxidación en el complejo (**b**) resulta del efecto sinérgico de los carbonilos y el ligante ditioimidodifosfinato (PNP) presentes en este complejo.



Esquema 23. Ejemplos de reactividad de complejos de renio frente a diferentes calcógenos. a) [ReCp(CO)₃] frente a H₂O₂ b) [Re₂(CO)₁₀] frente a Se₄²⁻.

En la Tabla 6 se muestran los datos espectroscópicos de IR encontrados experimentalmente.

Tabla 6. Datos espectroscópicos de IR de los complejos (1a) ¹ , (1b) y (1c) en la región ν(CO) en disolución de CH ₂ Cl ₂ y ν(P=E)*; E = O, S, Se		
Complejo	ν _{CO} (cm ⁻¹)	ν _{P=E*} (cm ⁻¹)
<p>(1a)</p>	2024, 1934, 1904	1199
<p>(1b)</p>	2024, 1934, 1905	597
<p>(1c)</p>	2024, 1934, 1906	522

*Obtenido mediante la técnica de ATR

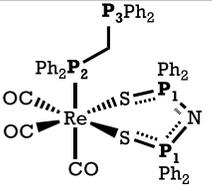
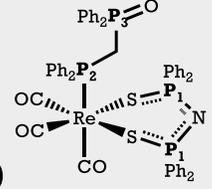
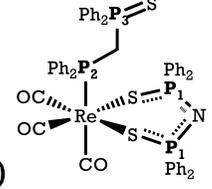
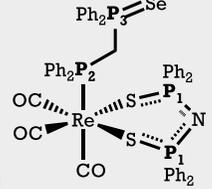
La espectroscopía vibracional de esta serie de complejos (**1a-1c**) resulta particularmente interesante pues se observa que los tres complejos presentan el mismo patrón de bandas en la región de carbonilos metálicos (ν_{CO}). De acuerdo con las bandas de infrarrojo los complejos (**1a**), (**1b**) y (**1c**) son especies tricarboniladas con los grupos carbonilo en disposición facial (ver sección 6.1.2, pag. 88), destacando el hecho de que, para los tres complejos, la frecuencia en la que aparecen las bandas son similares sin importar el calcógeno unido al fósforo libre del dppm monocoordinado. Es bien conocido⁵ que la frecuencia de vibración de los enlaces C-O está íntimamente relacionada con el ambiente electrónico del metal al que se encuentran enlazados; entre mayor sea la densidad electrónica en el centro metálico, más favorecido estará el efecto sinérgico de retrodonación entre el metal y el carbonilo y, por consecuencia, las bandas correspondientes a la vibración C-O aparecerán a menores frecuencias. El efecto contrario ocurrirá si el centro metálico posee menor densidad electrónica por lo que las bandas de los carbonilos en el complejo aparecerían ahora a frecuencias mayores.

Teniendo en cuenta lo anterior, es claro que, el calcógeno enlazado al fósforo libre, como se había mencionado anteriormente, no modifica el ambiente electrónico del renio en los complejos (**1a**), (**1b**) o (**1c**).

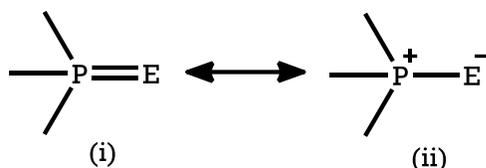
En la Tabla 6 también aparecen los valores encontrados para la vibración P=E; E = O, S, Se observadas en los espectros correspondientes. En este caso, los espectros se adquirieron mediante la técnica de ATR. Se observó que la frecuencia de vibración encontrada para cada complejo es muy similar a la reportada para las difosfinas monocalcogenadas libres,^{6,7} lo cual indica, nuevamente, que no hay interacción entre el calcógeno correspondiente y el centro metálico.

La resonancia magnética nuclear fue otra espectroscopía que dio información sobre las propiedades electrónicas de los complejos (**1a**), (**1b**) y (**1c**); en la Tabla 7 se muestran sus desplazamientos de $^{31}P\{^1H\}$ así como las constantes de acoplamiento P-P. Los datos para el complejo (**b**) son los reportados por Sánchez-Guadarrama.¹

Tabla 7. Datos de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para los complejos (b)¹, (1a)¹, (1b) en CDCl_3 y (1c) en CD_2Cl_2

Complejo	P ₁ : $\delta(\text{ppm/m})$ $^nJ_{PP}$ (Hz)	P ₂ : $\delta(\text{ppm/m})$ $^nJ_{PP}$ (Hz)	P ₃ : $\delta(\text{ppm/m})$ $^nJ_{PP}$ (Hz)
(b) 	39.4 (dd) $^3J_{P1P2} = 18.2$ $^5J_{P1P3} = 3.6$	-0.35 (dt) $^3J_{P1P2} = 18.2$ $^2J_{P2P3} = 43.8$	-28.2 (dt) $^2J_{P2P3} = 43.8$ $^5J_{P1P3} = 3.6$
(1a) 	38.3 (d) $^3J_{P1P2} = 18.2$	-2.3 (dt) $^3J_{P1P2} = 18.2$ $^2J_{P2P3} = 30.4$	24.0 (d) $^2J_{P2P3} = 30.4$
(1b) 	37.8 (d) $^3J_{P1P2} = 18.2$	-2.5 (dt) $^3J_{P1P2} = 18.2$ $^2J_{P2P3} = 30.4$	33.3 (d) $^2J_{P2P3} = 30.4$
(1c) 	37.7 (d) $^3J_{P1P2} = 18.2$	-2.3 (dt) $^3J_{P1P2} = 18.2$ $^2J_{P2P3} = 30.4$	22.6 (d) $^2J_{P2P3} = 30.4$

Al comparar los espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observa que los desplazamientos químicos de las señales correspondientes a los fósforos P₁ y P₂ en los complejos *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂- κ^2 -S,S)(Ph₂PCH₂P(E)Ph₂- κ^1 -P)], E = O (1a), S(1b) y Se(1c) sufren un ligero desplazamiento a menores frecuencias (alrededor de 1 ppm para P₁ y 2 ppm para P₂), en comparación a las señales para los mismos fósforos en el complejo precursor *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂- κ^2 -S,S)(Ph₂PCH₂PPh₂- κ^1 -P)] (b). Por otro lado, la señal correspondiente al P₃ en los complejos monocalcogenados, sufre un notorio desplazamiento a bajo campo respecto al precursor (b). El desplazamiento químico para dicho fragmento fosforado aparece en el siguiente orden: P(S)Ph₂ > P(O)Ph₂ > P(Se)Ph₂, en concordancia con los datos reportados en la literatura para los compuestos monocalcogenados libres dppmE, E = O, S, Se.⁸⁻¹⁰ Se sabe que el desplazamiento químico de los núcleos de fósforo depende de diversos factores tanto electrónicos como estéricos, como el ángulo de enlace entre los sustituyentes del fósforo y los enlaces σ y π del mismo.^{11,12} Estudios sobre el momento dipolar en calcogenuros de fosfinas terciarias,⁹ plantean que, formalmente, hay dos formas canónicas que pueden contribuir al enlace P=E, como se muestra en el Esquema 24.



Esquema 24. Formas canónicas que contribuyen al híbrido de resonancia del enlace fósforo-calcógeno.

Cuando el calcógeno enlazado al fósforo es oxígeno hay una mayor contribución de la estructura (i), y cuando es un calcógeno más pesado (S, Se), la contribución más importante la tiene la estructura (ii). Estudios teóricos¹³ han comprobado que, efectivamente, el oxígeno contribuye mayormente a formar un enlace π con el fósforo y dicha contribución disminuye al descender en los elementos del grupo 16 de la tabla periódica. Los enlaces fósforo-azufre y fósforo-selenio presentan mayor carácter de enlace sencillo, por lo que la carga formal positiva sobre el fósforo es mayor. De hecho, las distancias de enlace P=E en los complejos **(1a)**, **(1b)** y **(1c)** obtenidas por el análisis de difracción de rayos X de monocristal (el análisis completo se muestra en la sección 6.1.7, pag. 100) muestran un comportamiento similar. Sánchez-Guadarrama observó que la distancia P=O tiene un valor de 1.357(7) Å¹, mientras que en este trabajo se obtuvo el valor para las distancias de enlace P=S y P=Se de 1.940(1) y 2.097(1) Å respectivamente. El valor de la distancia de enlace P=O es menor al reportado (1.487 Å),¹⁴ mientras que cuando el calcógeno es azufre o selenio, el valor es el esperado S(1.954 Å) y Se (2.093 Å)¹⁴.

Por lo tanto, no es posible comparar los desplazamientos químicos de los fósforos oxidados en los complejos **(1a)**, **(1b)** y **(1c)**. El fragmento P(O)Ph₂ posee un mayor carácter de enlace doble fósforo-oxígeno, mientras que los fragmentos P(S)Ph₂ y P(Se)Ph₂ poseen un mayor carácter de enlace sencillo fósforo-calcógeno. Se observa que en los complejos **(1b)** y **(1c)** el desplazamiento químico se ve afectado por la electronegatividad del calcógeno (S > Se), por lo que se podría esperar que si el orden de enlace P-O disminuyera, el desplazamiento químico de dicho fósforo aparecería a mayores frecuencias.

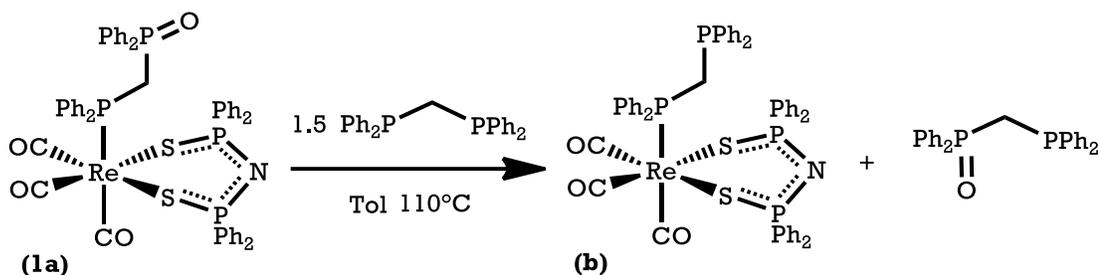
Retomando la discusión sobre la espectroscopía de RMN-³¹P en estos sistemas (complejos **(1a-1c)**), es importante analizar el acoplamiento entre los tres tipos de fósforo presentes en la molécula. De acuerdo con los datos mostrados en la Tabla 7, se observa que la constante de acoplamiento a tres enlaces de distancia entre los fósforos equivalentes P₁ del ligante PNP y el fósforo coordinado P₂ del ligante dppmE muestra un valor de 18.2 Hz en todos los tres complejos **(1a-1c)** y es igual a la del complejo sin oxidar **(b)**, lo cual es de esperarse, debido a que las propiedades electrónicas del centro metálico no se ven afectadas por la oxidación, y los núcleos P₁ y P₂ se acoplan, precisamente, a través del renio. Por otro lado, se observa que la constante de acoplamiento entre P₂ y P₃ tiene un valor de 30.4 Hz para todos los complejos **(1a)** -

(1c), y es menor que la constante de acoplamiento de los mismos núcleos en (b) (438 Hz). Se sabe¹¹ que el acoplamiento entre dos núcleos de fósforo puede modificarse al cambiar los sustituyentes unidos a los estos átomos, sin embargo, en estos complejos se observa que el cambio del calcógeno unido al fósforo P₃ no afecta la constante de acoplamiento entre P₂ y P₃, por lo que la disminución en el valor de la misma en comparación a la observada en el complejo (b) sólo puede atribuirse al cambio en el estado de oxidación del fósforo libre (P₃) (de P(III) a P(V)). Finalmente, se observa la pérdida de la constante de acoplamiento a cinco enlaces de distancia entre el fósforo P₃ y los fósforos equivalentes del ligante imidodifosfinato (P₁) cuando el átomo de fósforo libre se oxida. En conclusión, se observa que la calcogenación del fósforo libre en el complejo *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂PCH₂P(O)Ph₂-κ¹-P)] (b), no afecta significativamente las propiedades electrónicas del centro metálico en los complejos (1a), (1b) y (1c).

A partir de los datos espectroscópicos presentados se concluye que los complejos *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂PCH₂P(E)Ph₂-κ¹-P)]; E = O, S y Se, además de ser isoestructurales, presentan las mismas propiedades electrónicas alrededor del centro metálico, por lo que se espera que su reactividad sea similar.

5.2 Reactividad del complejo *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂PCH₂P(O)Ph₂-κ¹-P)] (1a) frente a bases de Lewis

Como se expuso en la sección 2.3.1 (pag. 24) la síntesis de los monóxidos de bis-fosfina (BPMO's) es un reto en la actualidad, debido a la baja selectividad de los métodos reportados, así como el bajo rendimiento con el que se obtienen, sin embargo, los métodos sintéticos que involucran metales de transición han mostrado mayor eficiencia en la obtención los mencionados BPMO's. Con el objetivo de recuperar el compuesto difosforado monoxidado (dppmO), se exploró la reacción de sustitución del complejo *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂PCH₂P(O)Ph₂-κ¹-P)] (1a) frente a 1,2-bis(difenilfosfino)metano (dppm) como se muestra en el Esquema 25.



Esquema 25 Reacción de (1a) con la difosfina dppm.

Se sabe que los carbonilos, al ser ligantes fuertes aceptores π , ejercen un efecto labilizador sobre el ligante en posición *trans* a ellos en un complejo metálico (efecto *trans*).⁵ En el complejo **(1a)** hay un ligante fosforado en posición *trans* a un carbonilo, que a pesar de que también es un ligante aceptor π , el efecto *trans* que ejerce el carbonilo sobre él, es mayor, favoreciendo su sustitución. Se propone que dicha labilización es la fuerza directriz de la reacción. A pesar de que los azufres del ligante PNP se encuentran en posición *trans* a un ligante CO, la sustitución de los mismos no está favorecida debido al efecto quelato del metalacilo en el complejo.

La reacción se llevó cabo a reflujo de tolueno y fue monitoreada mediante cromatografía en placa fina, debido a que las bandas de infrarrojo $\nu(\text{CO})$ de los complejos *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂- κ^2 -S,S)(Ph₂PCH₂PPh₂- κ^1 -P)] **(b)** y **(1a)** se traslapan.

Al inicio de la reacción, se observa la aparición del complejo *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂- κ^2 -S,S)(Ph₂PCH₂PPh₂- κ^1 -P)] **(b)** y del compuesto libre dppmO, sin embargo, a medida que avanza la reacción y disminuye la concentración de dppm en el medio y la reacción alcanza un equilibrio (2.5 h). Se decidió detener el calentamiento y se evaporó el disolvente a sequedad, obteniéndose un sólido blanco. A través de espectroscopía de RMN-³¹P se determinó que dicho sólido era una mezcla de los complejos **(1a)** y **(b)**, así como de la dppm sin reaccionar, la difosfina monoxidada (dppmO) y la fosfina dioxidada (dppmO₂). En la Figura 16 se muestra el espectro de RMN-³¹P de dicha mezcla.

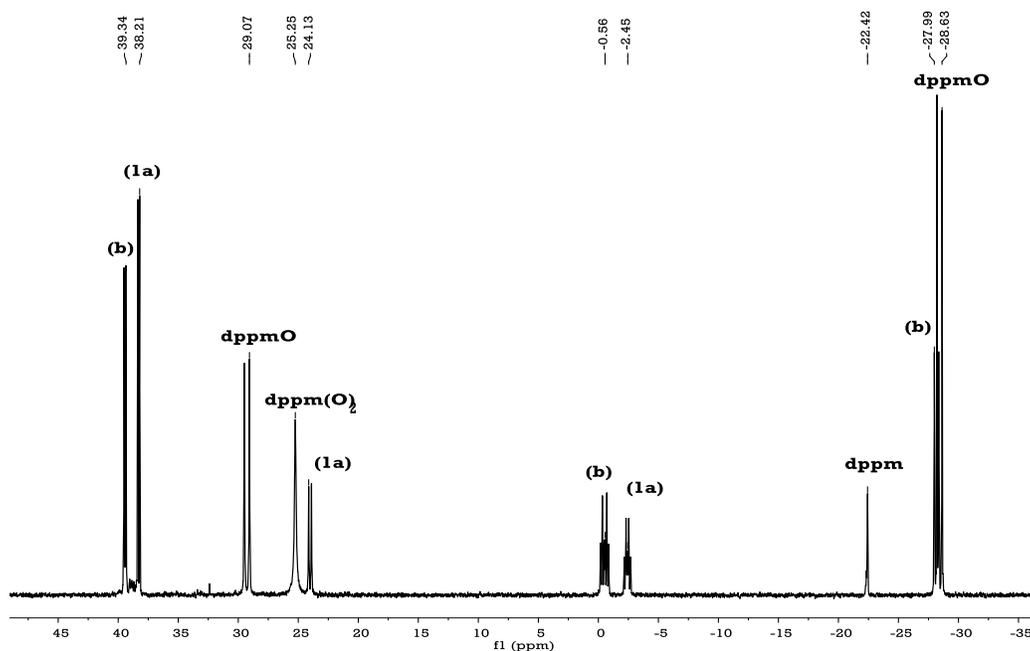
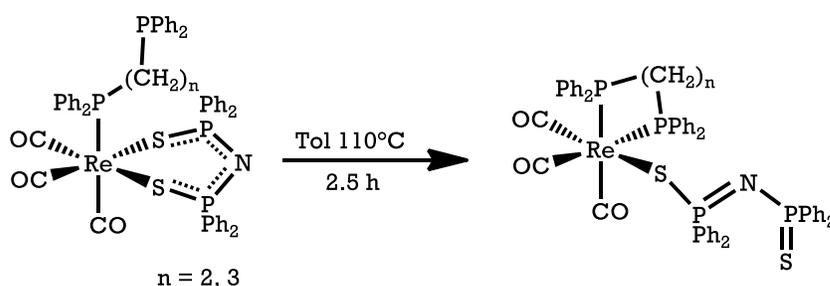


Fig. 16. Espectro de RMN-³¹P{¹H} del crudo de la reacción de **(1a)** frente a la difosfina dppm. Se muestran las señales para los complejos **(b)** y **(1a)**, así como para los compuestos dppm, dppmO y dppmO₂.

Es evidente, en el caso anterior, que el poder nucleofílico del fragmento fosfino coordinado al centro metálico en el complejo (**1a**), es muy similar al de la *dppm*, razón por la cual este proceso carece de una fuerza directriz que lo lleve a término. Sin embargo, también es prueba de que la oxidación del fósforo libre no afecta el poder nucleofílico del fragmento fosforado coordinado de la *dppmO*.

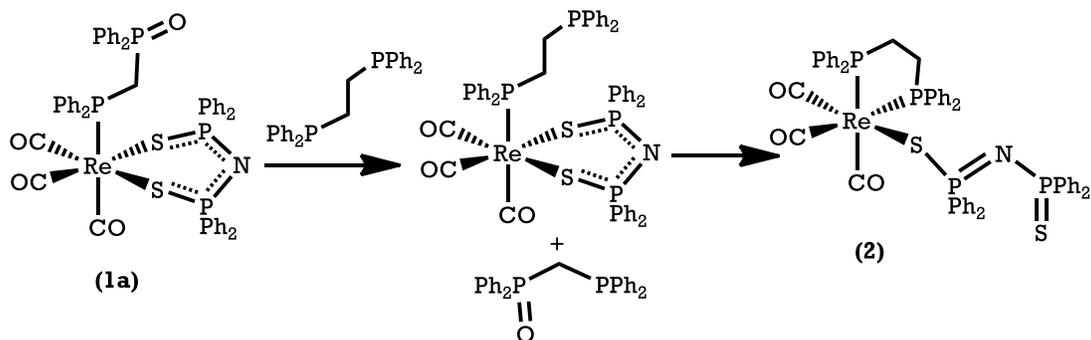
Con el objetivo de obtener la difosfina monoxidada libre, se optó por buscar una posible fuerza directriz para esta reacción. Sánchez-Guadarrama¹ reportó la reacción de sustitución intramolecular en los complejos *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂P(CH₂)_nP(O)Ph₂-κ¹-P)]; *n* = 2(*dppe*), 3(*dppp*); para formar un renaclo de cinco o seis miembros con el ligante difosforado, mientras que el ligante inorgánico PNP se coordina solamente por uno de los azufres (Esquema 26).



Esquema 26. Sustitución intramolecular en los complejos *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂P(CH₂)_nP(O)Ph₂-κ¹-P)]; *n* = 2(*dppe*), 3(*dppp*)¹

Es interesante señalar que el complejo que forma el renaclo con el ligante difosforado Ph₂P(CH₂)_nPPh₂, *n* = 2, 3 es más estable que el complejo donde el renaclo se forma con el ligante inorgánico PNP. Esto se puede explicar debido a dos efectos: El primero es que los átomos de fósforo de las difosfinas son bases más blandas, de acuerdo con la teoría de Pearson,¹⁵ en comparación a los azufres del ligante PNP, por lo que el centro metálico, al ser un ácido blando, prefiere interactuar con el ligante difosforado. El segundo efecto es el ángulo de mordida natural de los ligantes, que por definición es el ángulo P-M-P donde M es un metal¹⁴ y está íntimamente relacionado con la cadena espaciadora entre los grupos fosforados y la distancia P...P cuando el quelato está formado. Se sabe que para los ligantes *dppe* y *dppp*, los ángulos de mordida natural son de 86° y 91° respectivamente¹⁷, mientras que el ángulo de mordida del ligante PNP en el complejo *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂PCH₂P(O)Ph₂-κ¹-P)] (**1a**) es de 97°¹⁸, por lo que se prefiere la formación de los renalaclos con los ligantes difosforados; pues el centro metálico posee una geometría octaédrica y el ángulo de mordida preferido fluctúa alrededor de 90°.

La formación del complejo quelato con la difosfina (más estable) constituye, entonces, la fuerza directriz de esta reacción, por lo que se decidió emplearla en el proceso de sustitución de la dppmO. La reacción se llevó a cabo en un solo paso, colocando el complejo (1a) con un exceso de 1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppe, 1.2 equivalentes) a reflujo de tolueno por 5 h como se muestra en el Esquema 27.



Esquema 27. Proceso de sustitución del ligante dppmO por el ligante dppe.

El proceso consta de dos pasos: En el primero se da la sustitución del ligante dppmO en el complejo *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂PCH₂P(O)Ph₂-κ¹-P)] (1a) por el ligante dppe, mientras que, en el segundo, se favorece la sustitución intramolecular de uno de los azufres del ligante inorgánico y la formación de metalacido de cinco miembros con el ligante difosforado, produciendo el complejo *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ¹-S)(Ph₂P(CH₂)₂PPh₂-κ²-P,P)] (2).

La reacción se monitoreó por espectroscopía de infrarrojo en la región correspondiente a las bandas ν(CO), como se muestra en la Figura 17.

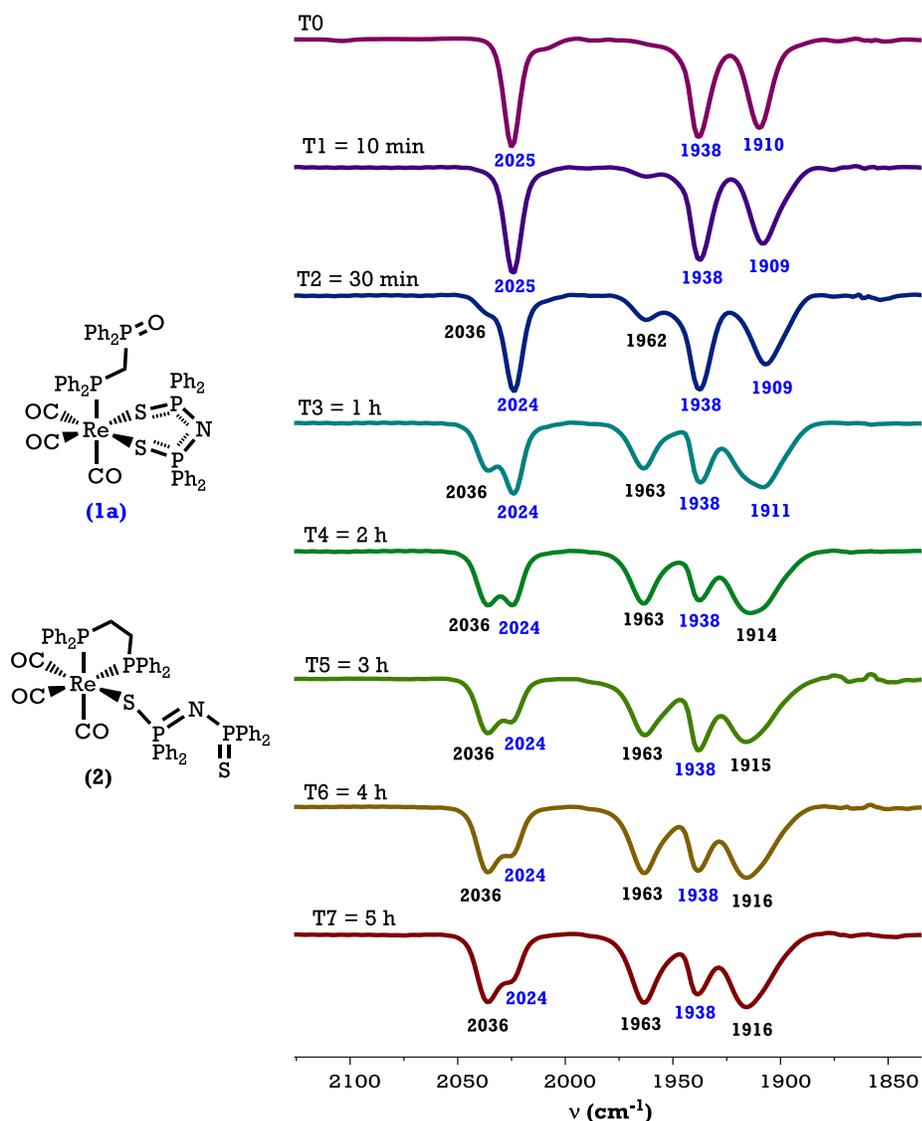


Fig. 17. Espectros de IR a diferentes tiempos de la reacción del complejo (1a) con dppe. Los espectros fueron adquiridos en disolución de tolueno en una celda de ZnSe.

Como se observa en la Figura 17, al inicio de la reacción, tiempo (**T0**), aparece únicamente el patrón de bandas características del complejo *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂PCH₂P(O)Ph₂-κ¹-P)] (**1a**): 2025, 1938 y 1910 cm⁻¹. Conforme avanza la reacción, **T2** = 30 min, comienzan a aparecer las bandas características del complejo *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ¹-S)(Ph₂P(CH₂)₂PPh₂-κ²-P,P)] (**2**), dos de ellas, en 2036 y 1963 cm⁻¹, son visibles, mientras que la otra banda característica de (**2**), en 1916 cm⁻¹, se traslapa con la banda en 1910 cm⁻¹ del complejo (**1a**).

A medida que la reacción transcurre se observa el aumento en intensidad de las bandas del complejo (**2**) y la consecuente disminución en intensidad de las bandas del

complejo (**1a**); en el caso de la banda a menor frecuencia en el espectro, se observa un corrimiento de 1910 a 1916 cm^{-1} . Transcurridas 5 h del tiempo de reacción (**T7**) no se detecta ningún cambio en la intensidad de los patrones de bandas observados, por lo que se decidió suspender el calentamiento. Cabe destacar que no se detectó la presencia del intermediario *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S})(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2-\kappa^1-\text{P})]$, ya que no se observó la aparición de su patrón de bandas en IR (2022, 1932 y 1899 cm^{-1}).^{1,19}

Al término de la reacción, se procedió a separar la mezcla de reacción mediante cromatografía en placa preparativa de gel de sílice, usando como eluyente una mezcla de CH_2Cl_2 -hexano en proporciones 8:2 respectivamente. Las fracciones obtenidas se analizaron mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de fósforo -31. En la primera fracción se aisló el complejo *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^1-\text{S})(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2-\kappa^2-\text{P},\text{P})]$ (**2**) (Fig. 18), cuyo espectro de RMN- ^{31}P muestra tres señales, la primera es una señal doble en 28 ppm ($^3J_{\text{P-P}} = 17 \text{ Hz}$), que corresponde a los fósforos equivalentes del ligante dppe. La segunda señal en 39.4 ppm (s, ancho) corresponde al fósforo del fragmento coordinado del ligante PNP y la última en 41.4 ppm (s, ancho) corresponde al fragmento fosforado libre del mismo ligante.

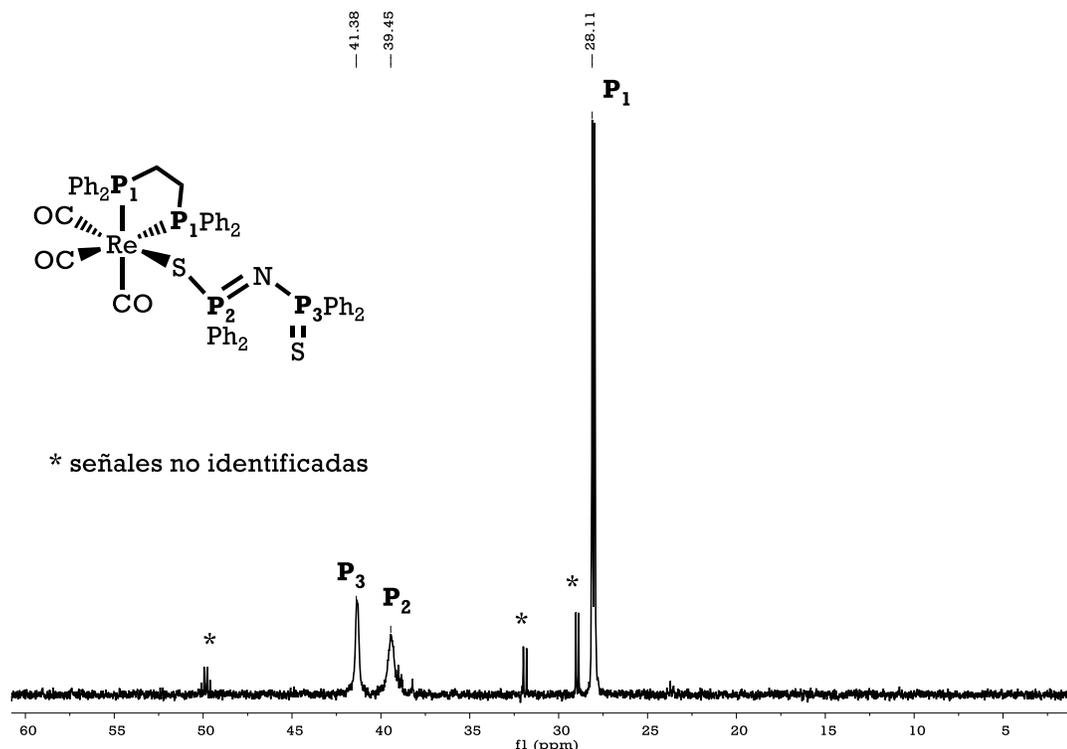


Fig. 18. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^1-\text{S})(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2-\kappa^2-\text{P},\text{P})]$ (**2**). * señales no identificadas.

En otra fracción, se recuperó el compuesto dppmO libre, cuyo espectro de RMN- ^{31}P se muestra a continuación (Fig. 19). En el espectro se observan dos señales dobles, cuyos valores de desplazamiento químico (29.4 ppm y -28.4 ppm) y constante de acoplamiento (48 Hz) concuerdan con los datos reportados en la literatura.⁸

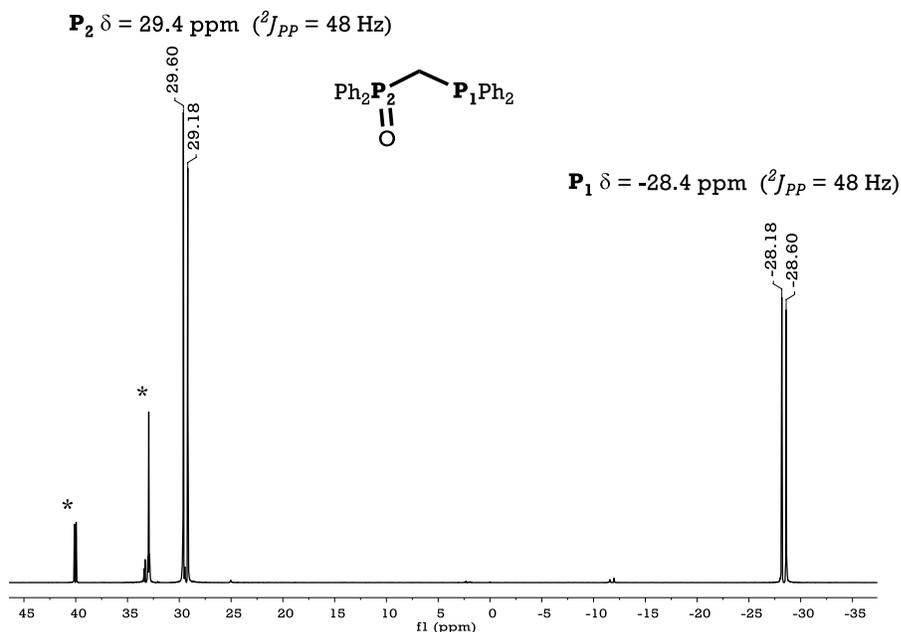


Fig. 19. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto dppmO libre. Se observan impurezas no identificadas (*).

A pesar de que la formación del metalaciclo con la difosfina dppe favorece la liberación del compuesto dppmO, el rendimiento con el que se obtiene éste es muy bajo. La disminución del rendimiento con el que se obtiene el producto puede deberse a que la reacción no llega a término y a las pérdidas durante el proceso de purificación.

Con el propósito de observar si el calcógeno afecta la reactividad del centro metálico ante la sustitución, se decidió probar la reactividad del complejo (**1b**) frente a la difosfina dppe.

La reacción se llevó a cabo de la misma manera: Se hizo reaccionar el complejo *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂- κ^2 -*S,S*)(Ph₂PCH₂P(S)Ph₂- κ^1 -*P*)] (**1b**) con 1.2 equivalentes de dppe para obtener la difosfina monoazufrada dppmS, empleando las mismas condiciones de reacción que con el complejo (**1a**). El avance de la reacción también se monitoreó mediante espectroscopía vibracional (Fig. 20). Al inicio de la reacción, tiempo (**T0**), sólo se observa el patrón de bandas característico para el complejo (**1b**): 2025, 1938 y 1910 cm^{-1} . Conforme transcurre el tiempo de reacción, **T2** = 30 min, comienzan a aparecer las bandas características del complejo *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂- κ^1 -*S*)(Ph₂P(CH₂)₂PPh₂- κ^2 -*P,P*)] (**2**), dos de ellas, en 2036 y 1963 cm^{-1} , son visibles. Al igual que en la reacción con el complejo (**1a**), la otra banda

característica de (2), en 1916 cm^{-1} , se traslapa con la banda en 1910 cm^{-1} del complejo (1b).

A medida que avanza la reacción, se observa la disminución de la intensidad de las bandas correspondientes al complejo (1b) y el incremento de las bandas del complejo (2). Al cabo de 6 h del tiempo de reacción (T6) ya no se observan cambios en los patrones de bandas observados, por lo que se suspendió el calentamiento.

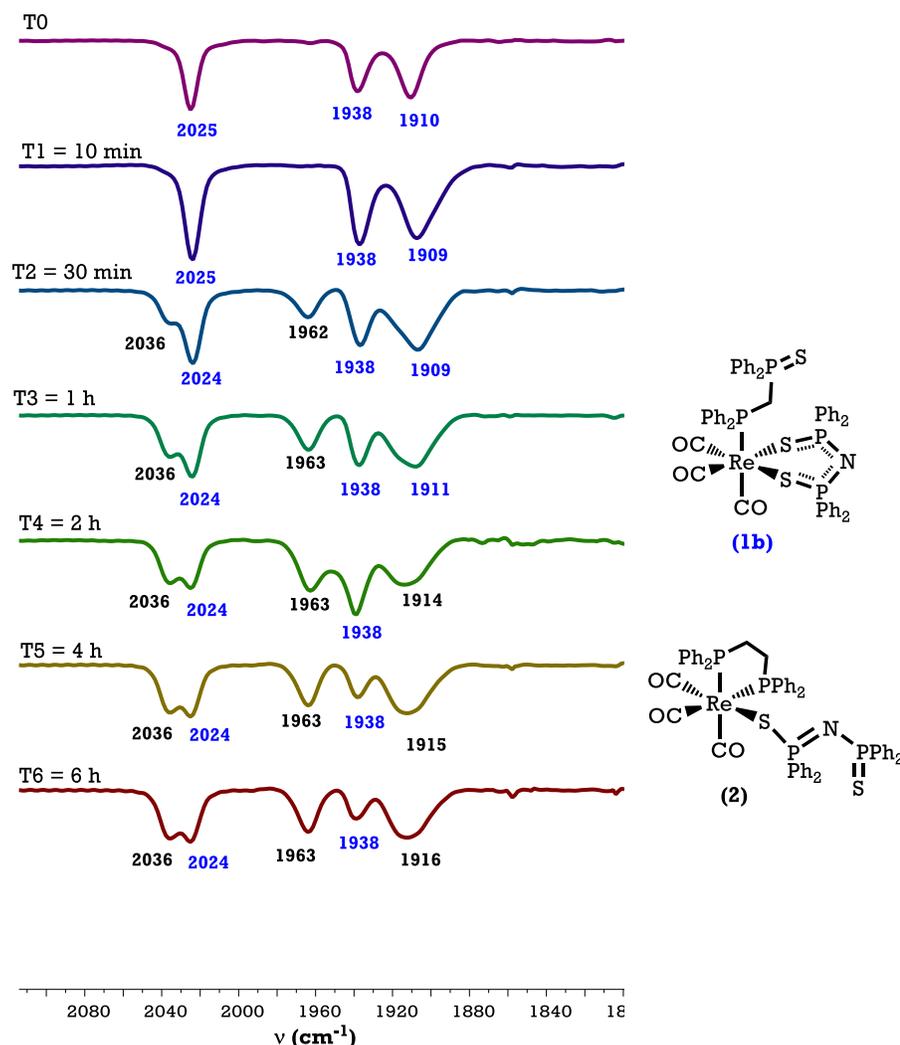


Fig. 20. Espectros de IR a diferentes tiempos de la reacción del complejo (1b) con dppe. Los espectros fueron adquiridos en disolución de tolueno en una celda de ZnSe.

Al igual que en la reacción anterior, la mezcla de reacción se separó mediante cromatografía en placa preparativa de gel de sílice, usando como eluyente una mezcla de CH_2Cl_2 -hexano en proporciones 8:2 respectivamente. Las fracciones obtenidas se analizaron mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de fósforo-31. En la primera fracción se aisló el complejo *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^1-\text{S})(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2-\kappa^2-P,P)]$ (2).

En la segunda fracción se aisló el compuesto monoazufrado dppmS. En la Figura 21 se muestra su espectro de RMN- ^{31}P . Se observan dos señales dobles, una en 40.2 ppm y otra en -28.0 ppm, características para este compuesto. La constante de acoplamiento tiene un valor de 75 Hz, y coincide con el valor reportado.²⁰

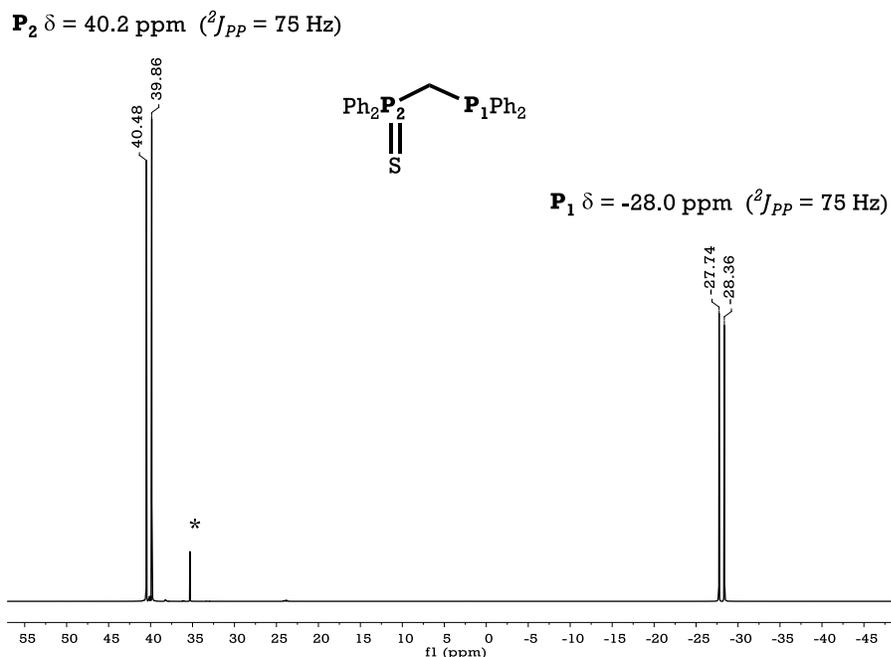


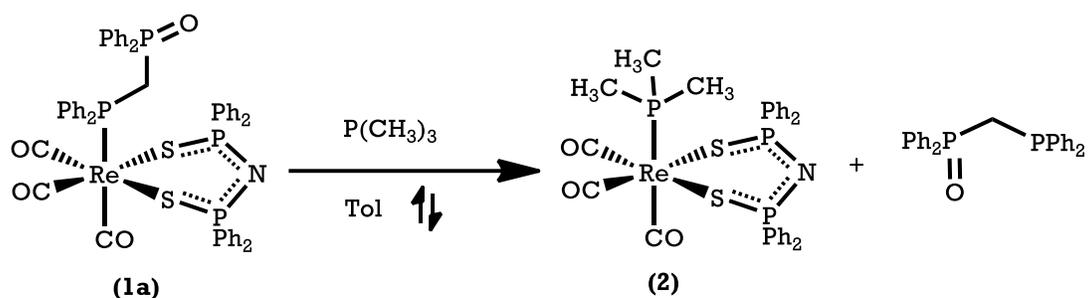
Fig. 21. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto dppmS libre. Se observan impurezas no identificadas (*).

Al igual que en el caso anterior, no fue posible obtener el compuesto dppmS con un buen rendimiento.

Los seguimientos de las reacciones de **(1a)** y **(1b)** frente a la difosfina dppe, muestran que, al disminuir la concentración de la difosfina en el medio de reacción, la reacción alcanza el equilibrio, provocando los bajos rendimientos con los que se obtienen las difosfinas monocalcogenadas dppmO y dppmS.

Los resultados obtenidos al usar las difosfinas dppm y dppe nos llevan a inferir que el paso lento de la reacción es la sustitución del ligante monocalcogenado (dppmE, E = O, S) y a pesar de que al usar la difosfina dppe se genera un complejo con un metalacilo más estable, como *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂- κ^1 -S)(Ph₂P(CH₂)₂PPh₂- κ^2 -P,P)] (**2**), esto no es suficiente para dirigir la reacción a término.

Se decidió entonces emplear una fosfina con un poder nucleofílico mayor para favorecer la sustitución del ligante monocalcogenado. Se hizo reaccionar el complejo *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂- κ^2 -S,S)(Ph₂PCH₂P(O)Ph₂- κ^1 -P)] (**1a**) con una cantidad equimolar de trimetilfosfina, a reflujo de tolueno por 30 min, como se muestra en el Esquema 28.



Esquema 28. Reacción de (1a) con trimetilfosfina.

En este caso, el proceso consta de un paso y es la sustitución del ligante monoxidado dppmO en el complejo *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-*S,S*)(Ph₂PCH₂P(O)Ph₂-κ¹-*P*)] (1a), por la trimetilfosfina, para generar el complejo [Re(CO)₃P(CH₃)₃(Ph₂(S)NP(S)PPh₂-κ²-*S,S*)] (3). La reacción también se monitoreó mediante espectroscopía vibracional en la región de carbonilos metálicos, como se muestra en la Figura 22.

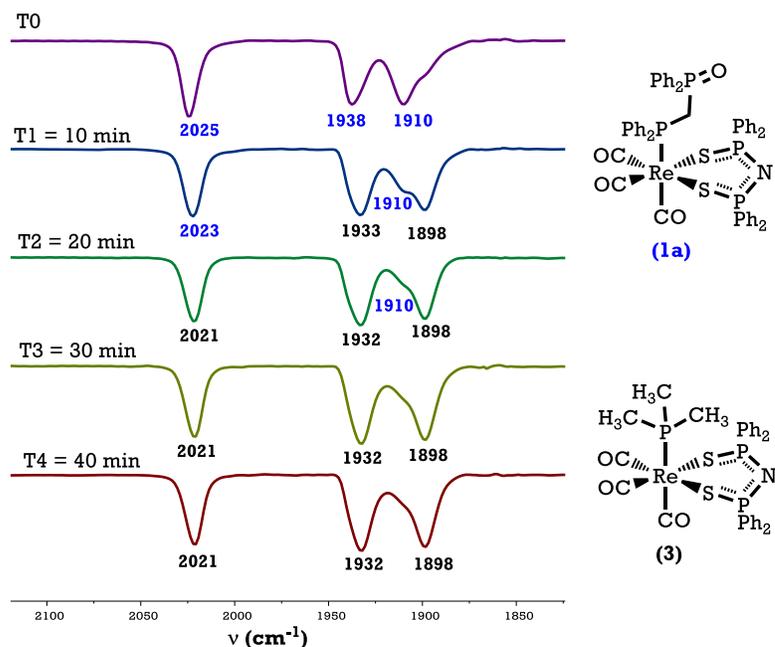


Fig. 22. Espectros de IR a diferentes tiempos de la reacción del complejo (1a) con trimetilfosfina. Los espectros fueron adquiridos en disolución de tolueno en una celda de ZnSe.

Al inicio de la reacción, (**T0**), se observa el patrón de bandas característico para el complejo *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂PCH₂P(O)Ph₂-κ¹-P)] (**1a**): 2025, 1938 y 1910 cm⁻¹, pero en contraste con los experimentos con dppm y dppe, a los 10 min del tiempo de reacción, (**T1**), ya se observa la aparición del patrón de bandas característico del complejo [Re(CO)₃P(CH₃)₃(Ph₂(S)NP(S)PPh₂-κ²-S,S)] (**3**): 2021, 1932 y 1898 cm⁻¹, mientras que la banda en 1910 cm⁻¹, correspondiente al complejo (**1a**) disminuye su intensidad considerablemente. A los 30 min de reacción, sólo se observa mayoritariamente el patrón de bandas correspondiente al complejo (**3**).

Se decidió detener el calentamiento a los 30 minutos del tiempo de reacción y se evaporó el disolvente a sequedad; la mezcla de reacción se separó mediante cromatografía en placa preparativa de gel de sílice, usando como eluyente una mezcla de diclorometano-hexano en proporción 7:3 respectivamente. Se logró aislar e identificar el complejo (**3**) mediante espectroscopía de RMN-³¹P (Fig 23). Se observaron las dos señales descritas en la literatura²¹ para dicho complejo: Una señal doble en 39.9 ppm (²J_{P1P2} = 22 Hz) correspondiente a los núcleos de fósforo equivalentes del ligante PNP y una señal triple en -37.4 ppm con el mismo acoplamiento correspondiente al átomo de fósforo de la trimetilfosfina coordinada al renio.

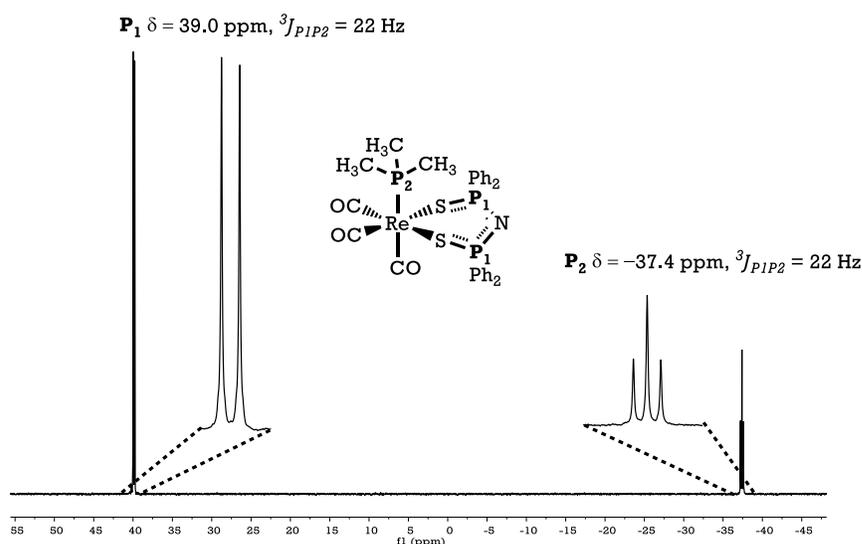


Fig. 23. Espectro de RMN-³¹P{¹H} del complejo (**3**).

Por otro lado, se obtuvo la mezcla del compuesto dppmO libre y del complejo (**1a**) que no reaccionó. La separación de esos compuestos es difícil, debido a que su polaridad es similar. A continuación, se muestra el espectro de RMN-³¹P de esta mezcla (Fig. 24). Se observan dos señales dobles características del dppmO libre en 29.5 ppm para el fragmento fosfinoilo y en -28.4 ppm para el fragmento fosfino, con una constante de acoplamiento de 50 Hz. También se observan las señales del complejo (**1a**) y una señal simple alrededor de 25 ppm que corresponde al compuesto dppmO₂.

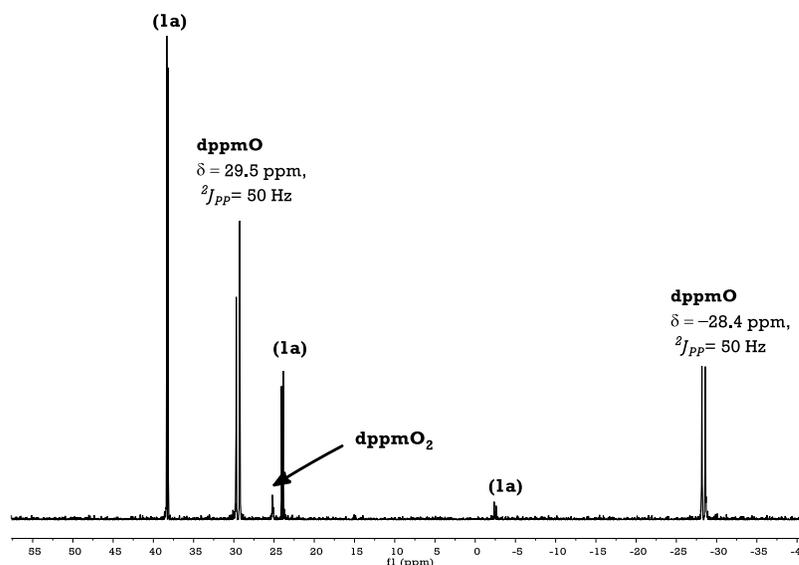


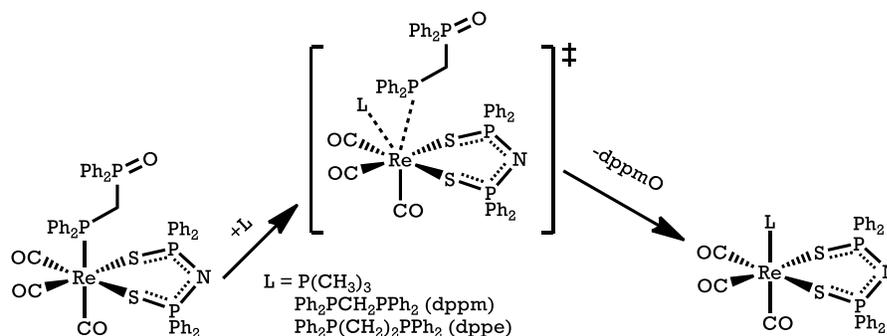
Fig. 24. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla obtenido del compuesto libre dppmO y el complejo $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^1\text{-P})]$ (**1a**).

Al ser tan semejantes en polaridad el complejo (**1a**) y el dppmO libre, la separación de la mezcla es difícil, y mucho del producto esperado (dppmO) se pierde durante el proceso de purificación. En consecuencia, no fue posible determinar el rendimiento con el que se obtuvo el compuesto dppmO.

Resulta evidente la alta estabilidad de los complejos $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^1\text{-P})]$, E = O, S, y Se, dada su inercia a sufrir sustitución del ligante fosforado (en todos los casos se observó la presencia del compuesto (**1a**)), esto provoca los bajos rendimientos con los que se obtienen los compuestos dppmO y dppmS.

A pesar de que en ninguno de los casos la reacción se completa, se observó que la velocidad de reacción está relacionada con la nucleofilia del grupo fosforado entrante. Cuando se emplea la fosfina con mayor poder nucleofílico (trimetilfosfina²²), el tiempo de reacción es de 30 min; mientras que cuando se emplean una difosfina (dppm o dppe), el tiempo de reacción aumenta considerablemente (2.5 a 6 h). La dependencia de la velocidad de la reacción con el poder nucleofílico del grupo entrante, sugiere que el proceso de sustitución sobre el complejo $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^1\text{-P})]$ sucede mediante un mecanismo asociativo (**A**).²³ En este tipo de mecanismo, es necesaria la formación de un intermediario de reacción heptacoordinado de 20 electrones, lo cual resulta muy improbable. Sin embargo, no se detectó la presencia de ningún intermediario de reacción durante el transcurso de la misma, lo que nos lleva a proponer que la reacción ocurre mediante un proceso de intercambio (I) (Esquema 29).

En los procesos de intercambio no existe un intermediario de reacción, sino que en el estado de transición se forma el enlace entre el metal y el nucleófilo (grupo entrante) al mismo tiempo que se rompe el enlace del metal-grupo saliente. Los mecanismos de intercambio pueden ser de dos tipos: intercambio disociativo (I_d) en los que el orden de enlace metal-nucleófilo y metal-grupo saliente son pequeños; e intercambio asociativo (I_a) en el que se propone el efecto contrario. Discernir entre estos dos mecanismos no es sencillo, y para asignar con mayor certeza el correcto, es necesario un estudio cinético más profundo.



Esquema 29. Mecanismo de reacción propuesto para la sustitución del ligante dppmO en el complejo (1a).

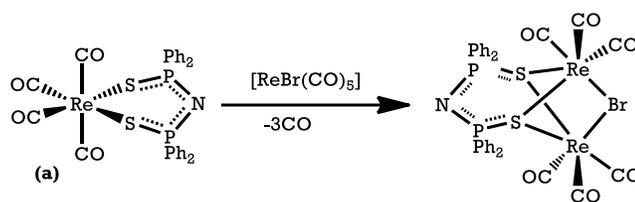
En estudios anteriores, se ha propuesto un mecanismo I_d para la sustitución de un carbonilo por una fosfina terciaria en los complejos tetracarbonilados $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S})]^{21}$ y $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{PPh}_2-\kappa^2-\text{Se},\text{Se})]^{24}$ así como para la sustitución de un carbonilo por trifenilfosfito en los complejo $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S})]$; $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$.²⁵ La asignación de un mecanismo I_a se hizo con base en los requerimientos electrónicos del metal, ya que es un complejo de 18 electrones, sin embargo, se requiere un estudio cinético más detallado, particularmente sobre los parámetros de activación (ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger) para confirmar el mecanismo propuesto.

Otro aspecto a abordar es la quimioselectividad de la sustitución. En los tres casos se observó que el ligante que se sustituye es la difosfina monoxidada (dppmO), esto puede ser atribuido al efecto *trans* que ejerce el carbonilo que se encuentra en dicha posición al ligante fosforado. Como se mencionó anteriormente, es bien sabido⁵ que la gran acidez π del carbonilo labiliza al enlace del ligante que se encuentra en posición *trans* al mismo, y a pesar de que los ligantes fosfina también son aceptores π , el grupo CO es un mejor aceptor π . En este caso, se favorece la sustitución del ligante fosfina ante la sustitución del ligante imidodifosfínico debido a la estabilización que genera el metalaciclo de seis miembros en estos complejos (efecto quelato).

Al observar la falta de reactividad de los complejos *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^1-\text{P})]$; $\text{E} = \text{O}(\mathbf{1a})$ y $\text{S}(\mathbf{1b})$, se

particularmente sensible al cloroformo u otros disolventes de mayor polaridad, descomponiéndose en productos no identificados.

Por otro lado, es importante señalar que, con la finalidad de evitar reacciones secundarias, se debe tener cuidado con las condiciones de reacción, particularmente con la temperatura; pues, como se mencionó en el capítulo 2 (pag. 16), se sabe que a temperaturas mayores de 80°C, el complejo tetracarbonilado $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S})]$ (**a**) reacciona con $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ para formar el complejo dinuclear $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Br})[\mu\text{-Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}]]^{18}$, de acuerdo con el Esquema 31.



Esquema 31. Formación del complejo dinuclear $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Br})[\mu\text{-Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}]]$ a partir de (**a**) y $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$.

Este tipo de reacción no es común, por lo que resulta de interés un estudio más detallado. Se decidió monitorear la reacción mostrada en el Esquema 30 mediante espectroscopía de infrarrojo en la región correspondiente a la vibración ν_{CO} . Las tres reacciones estudiadas mostraron patrones de bandas similares, sin importar el calcógeno presente, por lo que sólo se mostrará el seguimiento de reacción entre el complejo (**1a**) y el bromopentacarbonilrenio (Fig. 25).

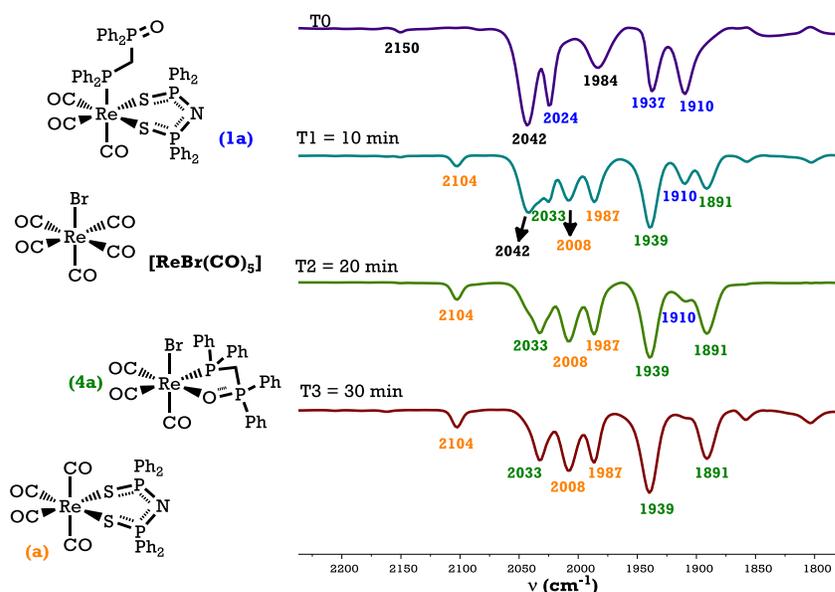


Fig. 25. Espectros de IR a diferentes tiempos de reacción entre el complejo (**1a**) y $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$. Los espectros fueron adquiridos en disolución de tolueno en una celda de ZnSe.

Al inicio de la reacción, tiempo (**T0**), es posible distinguir dos patrones de bandas. El primero corresponde al complejo *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂PCH₂P(O)Ph₂-κ¹-P)] (**1a**): 2024, 1937 y 1910 cm⁻¹ y el segundo corresponde al [ReBr(CO)₅]: 2150, 2042 y 1984 cm⁻¹.²⁶ Transcurridos 10 min del tiempo de reacción (**T1**), se observa una notoria disminución en la intensidad de las bandas correspondientes a los reactivos y la aparición de dos patrones de bandas nuevos, el del complejo tetracarbonilado [Re(CO)₄(Ph₂(S)NP(S)PPh₂-κ²-S,S)] (**a**): 2104, 2008, 1987 y 1940 cm⁻¹,¹⁸ y el patrón de bandas del complejo *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂PCH₂P(O)Ph₂-κ²-P,O)] (**4a**): 2033, 1939 y 1891 cm⁻¹ (la intensidad de la banda en 1939 cm⁻¹ se debe al traslape de las bandas de los complejos (**a**) 1939 cm⁻¹ y (**4a**) 1937 cm⁻¹, pues aparecen en frecuencias muy semejantes). Con el avance de la reacción se observa la disminución y eventual desaparición de las bandas correspondientes a los reactivos. Al tiempo **T3** = 30 min solo se observan los patrones de bandas característicos de los complejos (**a**) y (**4a**). Debe notarse que en este caso tampoco se detectó la presencia de ningún intermediario de reacción que nos aporte información sobre el posible mecanismo por el que ocurre esta reacción.

Ante la posibilidad de detectar un intermediario de reacción, se decidió monitorear la reacción mediante espectroscopía de RMN-³¹P{¹H}. La reacción se llevó a cabo usando benceno deuterado (C₆D₆) como disolvente y con una temperatura de 80°C. Los espectros adquiridos se muestran en la Fig. 26.

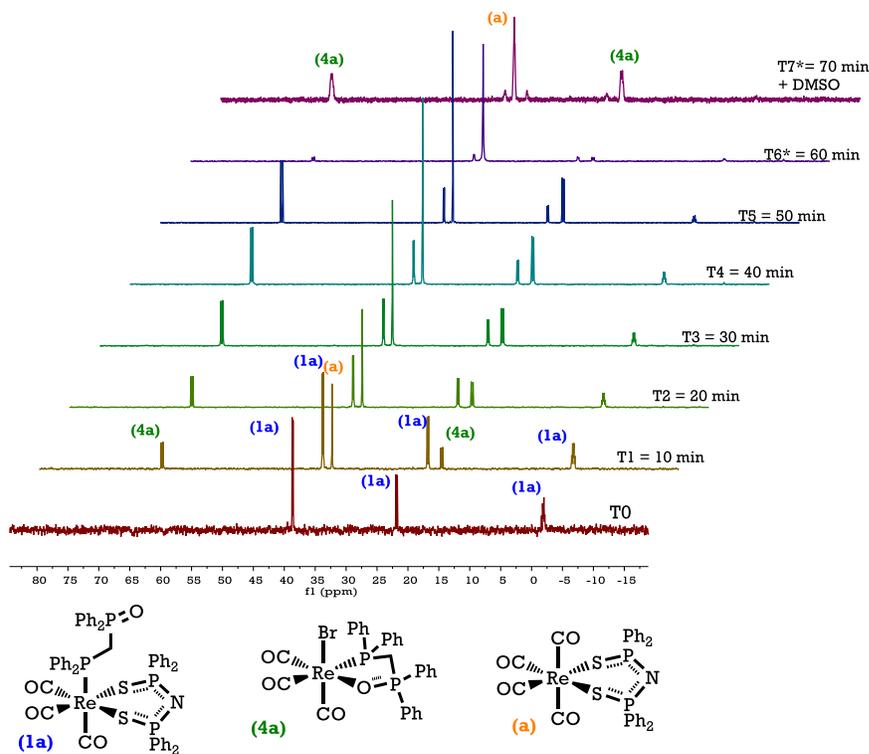


Fig. 26. Espectros de RMN-³¹P{¹H} a diferentes tiempos de la reacción del complejo (**1a**) con [ReBr(CO)₅] en C₆D₆. (*ver texto)

Se colocaron en un tubo de RMN cantidades equimolares del complejo *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂PCH₂P(O)Ph₂-κ¹-P)] (**1a**) y [ReBr(CO)₅] y se agregaron 0.4 mL de benceno-d₆. Se observó que el complejo (**1a**) era poco soluble en el medio de reacción. Se adquirió el espectro correspondiente al inicio de la reacción, tiempo **T0**, cuyo espectro muestra las tres señales esperadas para el complejo (**1a**): 38.65, 21.83 y -2.01 ppm. La relación señal/ruido se atribuye a la baja solubilidad del complejo en el benceno-d₆.

Posteriormente se colocó el tubo en un baño de aceite a 80°C, observando la solubilización completa de los reactivos al llegar a esta temperatura. En el espectro correspondiente al tiempo **T1** = 10 min se observan las señales de tres complejos: las señales del complejo (**1a**), descritas anteriormente; se observan también las señales del complejo *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂PCH₂P(O)Ph₂-κ²-P,O)] (**4a**): 64.66 y 19.41 ppm. Finalmente se observa una señal simple en 37.16 ppm, que corresponde al complejo tetracarbonilado [Re(CO)₄(Ph₂(S)NP(S)PPh₂-κ²-S,S) (**a**).¹⁸

A medida que transcurre la reacción, la intensidad de las señales del complejo (**1a**) disminuye, mientras que la intensidad de las señales de los complejos (**4a**) y (**a**) aumenta progresivamente. A los 60 min del tiempo de reacción (**T6**) se observa una repentina disminución de la intensidad de las señales del complejo (**4a**), esto es debido a que dicho complejo es insoluble en benceno, y al saturarse el medio de reacción, se produce la precipitación de (**4a**). La señal del complejo tetracarbonilado (**a**) no se ve afectada debido a que este complejo es altamente soluble en el disolvente empleado. Con la finalidad de homogeneizar el medio de reacción, se agregaron 2 gotas de DMSO-d₆, observando la solubilización del sólido presente en el medio. Se adquirió el espectro correspondiente al tiempo **T7** = 70 min, en el cual se observa la considerable disminución de las señales correspondientes al complejo (**1a**), por lo que se decidió suspender el calentamiento. Cabe destacar que no se detectó la presencia de un intermediario de reacción por espectroscopía de RMN-³¹P.

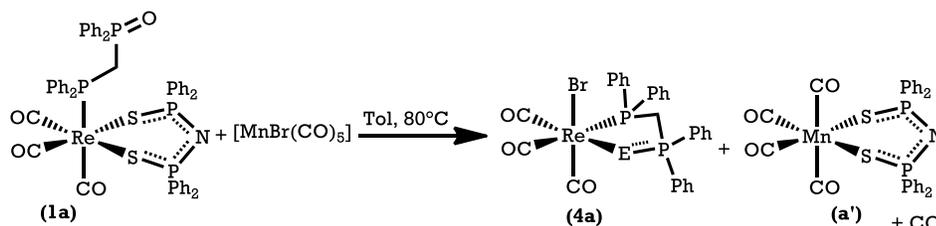
Los tiempos de reacción se asignaron con base en los seguimientos de reacción mediante espectroscopía de IR, al no observarse cambios significativos en los patrones de bandas observados. Se determinó que el tiempo de reacción para la formación de los complejos *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂PCH₂P(E)Ph₂-κ²-P,E)]; E = O(**4a**), S(**4b**) y Se(**4c**) muestra la siguiente tendencia: (**4a**, O, 30 min) > (**4b**, S, 20 min) > (**4c**, Se, 15 min). Es claro que, en este caso, la velocidad de reacción se ve afectada por el poder nucleofílico del calcógeno presente, siendo más rápida para el más nucleofílico (Se) y más lenta con el menos nucleofílico (O). Esto nos lleva a suponer que el ataque del calcógeno a uno de los centros metálicos está involucrado en el paso determinante de la reacción.

Dado que en ambos complejos de partida el centro metálico es renio, resulta difícil identificar sobre cuál de ellos se lleva a cabo el ataque nucleofílico del calcógeno. Por esta razón se decidió efectuar la reacción del complejo *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂PCH₂P(O)Ph₂-κ¹-P)] (**1a**) frente a [MnBr(CO)₅],

ya que es bien conocido que los halopentacarbonilos de metales de grupo 7 muestran una reactividad similar.²⁷

5.3.2 Reacción de (1a) frente a [MnBrCO]₅

Con la finalidad de entender a mayor profundidad la reacción de redistribución de ligantes entre dos centros metálicos, se probó la reactividad entre el complejo *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂PCH₂P(O)Ph₂-κ¹-P)], (1a) y [MnBr(CO)₅] como se muestra en el Esquema 32. La reacción se llevó a cabo bajo las mismas condiciones de reacción que el caso anterior (tolueno, 80°C).



Esquema 32. Reacción del complejo (1a) con [MnBr(CO)₅].

Al igual que con la reacción con bromopentacarbonilrenio, se decidió monitorear la reacción mediante espectroscopía de infrarrojo. En la Figura 27 se muestra el seguimiento de esta reacción.

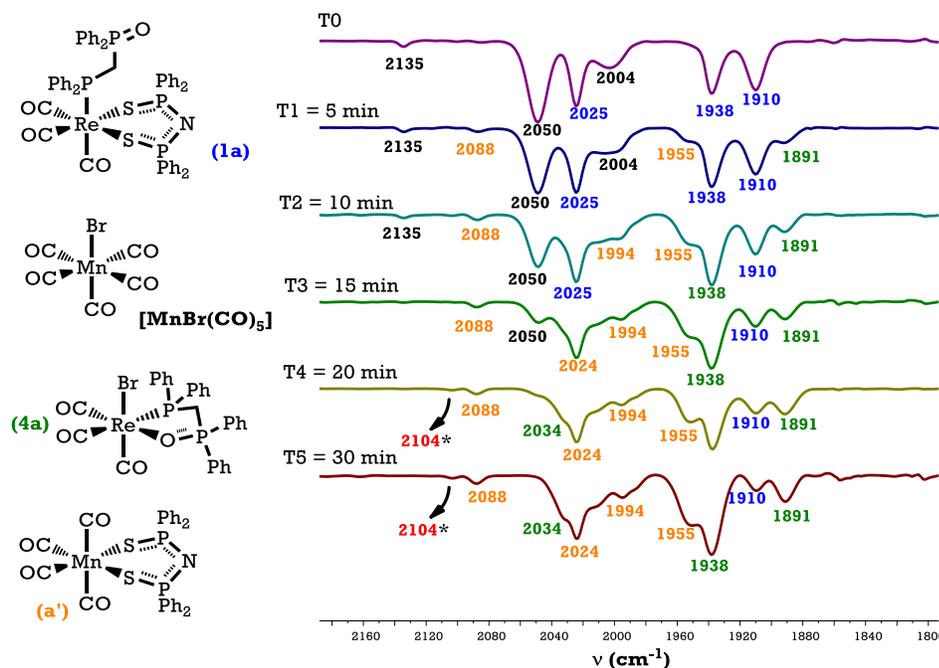
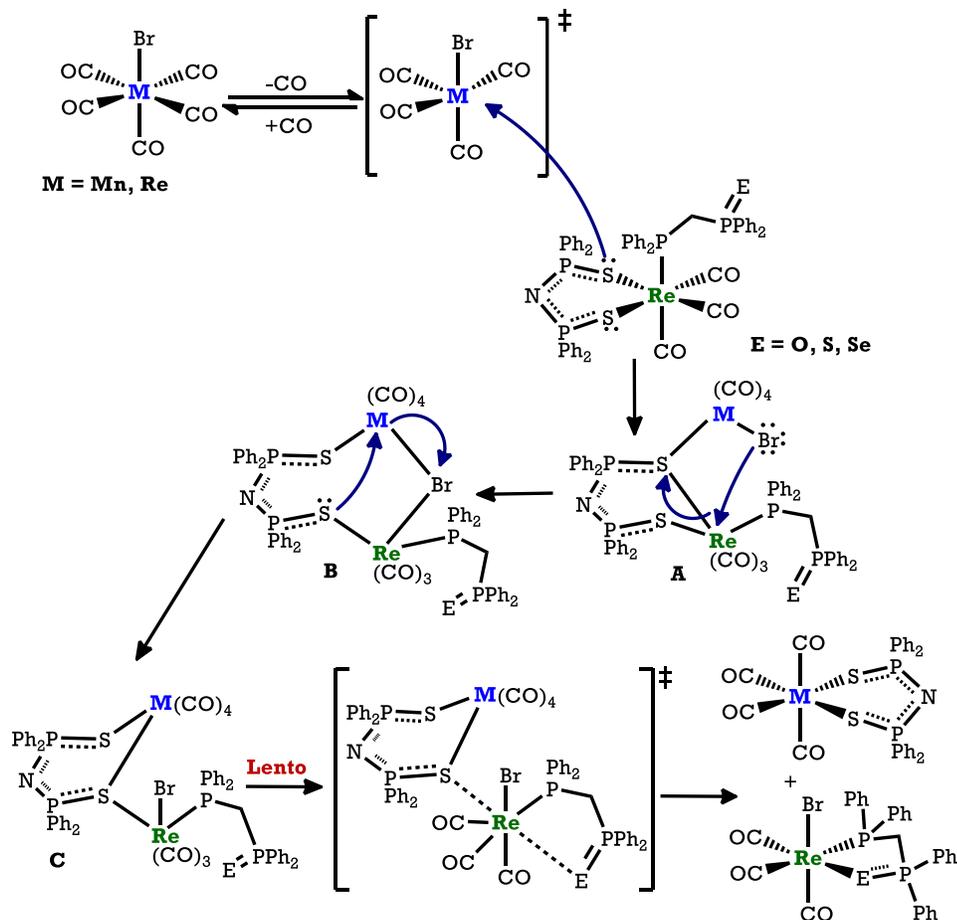


Fig. 27. Espectros de IR a diferentes tiempos de la reacción del complejo (1a) con [MnBr(CO)₅]. Los espectros fueron adquiridos en disolución de tolueno en una celda de ZnSe. (* ver texto)

A partir de los seguimientos de reacción de los complejos (**1a-c**) con $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ tanto por espectroscopía de IR como de RMN- ^{31}P , así como de los resultados obtenidos de la reacción del complejo (**1a**) frente a $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$, se propone que la reacción de redistribución de ligantes procede por el siguiente mecanismo (Esquema 34).



Esquema 34. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de los complejos (**4a-c**) a partir de (**1a-c**) y $[\text{MBr}(\text{CO})_5]$; $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$.

La fuerza directriz de esta reacción es el desprendimiento de monóxido de carbono y la formación de dos complejos quelato, uno con el ligante imidodifosfínico y otro con el ligante dppmE.

Se propone que el **primer paso** de la reacción es la pérdida de un grupo carbonilo del complejo $[\text{MBr}(\text{CO})_5]$ $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ para generar un intermediario pentacoordinado, ya que es bien sabido que la sustitución de un grupo carbonilo en los halopentacarbonilos de metales de grupo 7 de la tabla periódica procede por un mecanismo disociativo.²⁶ Dicho intermediario sufre el ataque nucleofílico por parte de uno de los átomos de azufre del ligante coordinado $[\text{Ph}_2(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2]$ presente en los complejos *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^1-\text{P})]$; $\text{E} = \text{O}$ (**1a**), S (**1b**), Se (**1c**). El ataque nucleofílico por parte del ligante PNP coordinado produce el

intermediario de reacción **A**, una especie dinuclear, en la que el ligante ditionimidodifosfinato se coordina de forma bimetálica triconectiva (ver sección ANTECEDENTES). El intermediario propuesto **A**, es una especie neutra y cumple la regla de los 18 electrones.

En el **segundo paso** de la reacción, se propone el ataque del bromo que se encuentra enlazado al fragmento metálico tetracarbonilado (M) sobre el renio vecino, formando un puente, y la ruptura del quelato que forma el ligante PNP con dicho centro metálico, para generar el intermediario **B**. Se propone que dicho ataque es factible debido a que al formarse el enlace S-M en el intermediario **A**, el enlace S-Re se debilita, haciendo que el átomo de azufre del ligante PNP sea susceptible de ser sustituido por el calcógeno de los ligantes dppmE; E = O, S, Se.

En el intermediario propuesto **B**, el ligante ditionimidodifosfinato se coordina de manera bimetálica biconectiva, mientras que el bromo forma un puente entre ambos centros metálicos. El resultado es la formación de un ciclo de ocho miembros. Este intermediario también es neutro y cumple la regla de los 18 electrones.

En el **tercer paso** de la reacción, se propone el ataque del átomo de azufre coordinado al renio hacia el centro metálico vecino (M), y la consecuente ruptura del enlace M-Br para formar el intermediario **C**, el cual es un complejo dinuclear análogo al complejo **A**. En el intermediario **C**, ya se han intercambiado los ligantes aniónicos y sólo queda un enlace entre uno de los azufres del ligante PNP y el fragmento tricarbonilado de renio. Se propone que este enlace, al igual que en **A**, está labilizado.

Finalmente, en el **cuarto paso** de la reacción se propone el ataque del calcógeno de los ligantes dppmE; E=O, S, Se hacia el renio para sustituir al átomo de azufre restante, produciendo el complejo tetracarbonilado $[M(CO)_4(Ph_2(S)NP(S)PPh_2-\kappa^2-S,S)]$; M = Re(**a**), Mn(**a'**) y el complejo correspondiente *fac*- $[ReBr(CO)_3(Ph_2PCH_2P(E)Ph_2-\kappa^2-P,E)]$; E = O(**4a**), S(**4b**), Se(**4c**). Experimentalmente se observó que el poder nucleofílico del calcógeno está relacionado con la velocidad de la reacción. Se sabe que en los mecanismos de intercambio, tanto **I_a** como **I_d**²³ la velocidad de la reacción es sensible a la concentración y al poder nucleofílico del grupo entrante; la expresión del poder nucleofílico del calcógeno en esta reacción sugiere que el paso determinante es, precisamente, la sustitución del azufre del PNP por el calcógeno del ligante dppmE mediante un mecanismo de intercambio. Se propone un mecanismo **I_d** para este proceso debido a los requerimientos electrónicos del centro metálico. Estudios hechos por Darensbourg²⁹ muestran que muchos complejos carbonílicos transicionales sufren la sustitución de uno de sus ligantes mediante una combinación de dos mecanismos: disociativo (**D**) e intercambio disociativo (**I_d**), siendo la determinación de los parámetros de activación indispensable para la asignación inequívoca del mecanismo correcto. En el caos de este trabajo, se requiere un estudio cinético detallado para confirmar el mecanismo de reacción.

Con respecto a los intermediarios de reacción propuestos **A**, **B** y **C** para el mecanismo anterior, en estudios anteriores^{18,28} se reportó que los complejos carbonilados de renio y manganeso que contienen ligantes imidodifosfínicos tienden a formar especies dinucleares como las que se presentan en la Fig. 28.

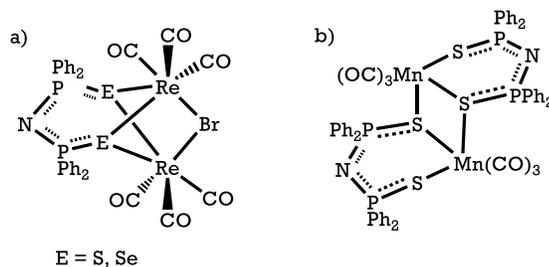


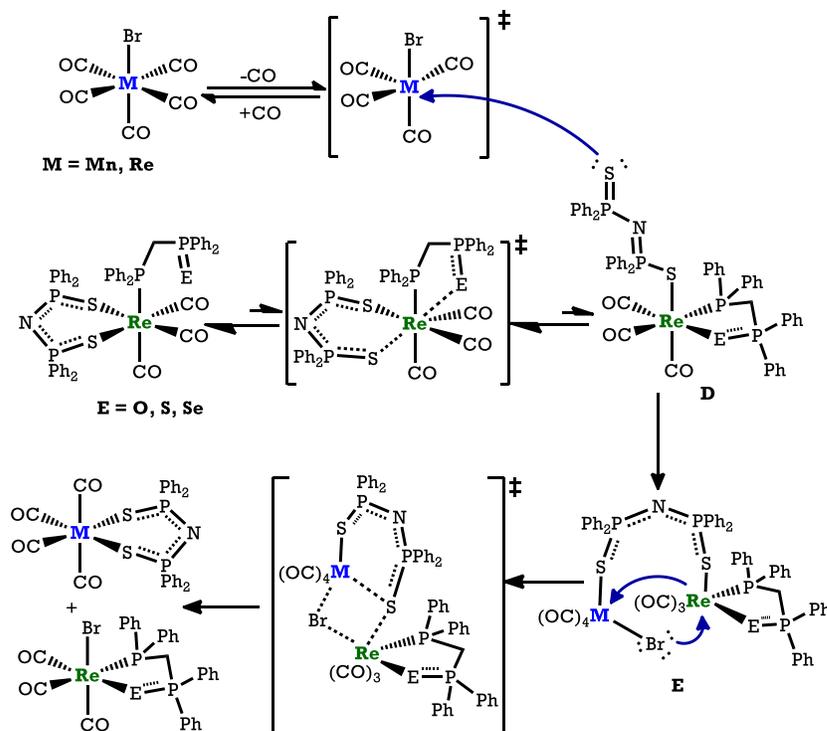
Fig. 28. Estructura molecular de los complejos dinucleares de renio y manganeso con ligantes imidodifosfínicos.

Como se observa en la figura anterior, el ligante imidodifosfínico (PNP) es capaz de coordinarse a otro centro metálico, de manera bimetalica triconectiva o tetraconectiva, mediante los pares electrónicos disponibles en los calcógenos. Se propone que los centros metálicos en $[MBr(CO)_5]$; $M = Re, Mn$ son lo suficientemente ácidos como para sufrir el ataque nucleofílico por parte del ligante PNP.

Un punto importante a tener en cuenta, consiste en que la formación del complejo dinuclear $[Re_2(CO)_6(\mu-Br)[\mu-Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S]]$ (Fig. 28 (a)) se lleva a cabo a reflujo de tolueno ($\sim 110^\circ C$)¹⁸, mientras que en este trabajo, la formación de los intermediarios de reacción se llevó a cabo a $80^\circ C$. Esto puede deberse a que los complejos *fac*- $[Re(CO)_3(Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S)(Ph_2PCH_2P(E)Ph_2-\kappa^1-P)]$; $E = O, S, Se$ son más ricos en densidad electrónica que el complejo tetracarbonilado $[Re(CO)_4(Ph_2(S)NP(S)PPh_2-\kappa^2-S,S)]$, ya que poseen un ligante fosforado, que es un excelente donador σ y, a pesar de poseer capacidad de aceptor π , ésta no es comparable a la de un carbonilo, por lo que el metal será más rico en densidad electrónica, dicho efecto favorece el incremento en la nucleofilia de los azufres del ligante tetrafenilditioimidodifosfinato (PNP) enlazado al renio. En el caso del complejo $[Re(CO)_4(Ph_2(S)NP(S)PPh_2-\kappa^2-S,S)]$, al tener cuatro carbonilos, éstos retiran densidad electrónica del metal por efecto de la retrodonación, reduciendo así el poder nucleofílico del complejo.

Por otro lado, es de destacarse que los intermediarios propuestos son eléctricamente neutros, ya que los intermediarios iónicos resultan poco estables en el medio de reacción (tolueno) y que todos los intermediarios propuestos son especies de 18 electrones, ya que se sabe que los complejos carbonílicos de renio y manganeso, al ser complejos de campo fuerte y bajo espín, obedecen dicha regla.⁵

Otro posible mecanismo para esta reacción se muestra en el Esquema 35.



Esquema 35. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de los complejos (4a-c) a partir de (1a-c) y $[MBr(CO)_5]$; $M = Mn, Re$.

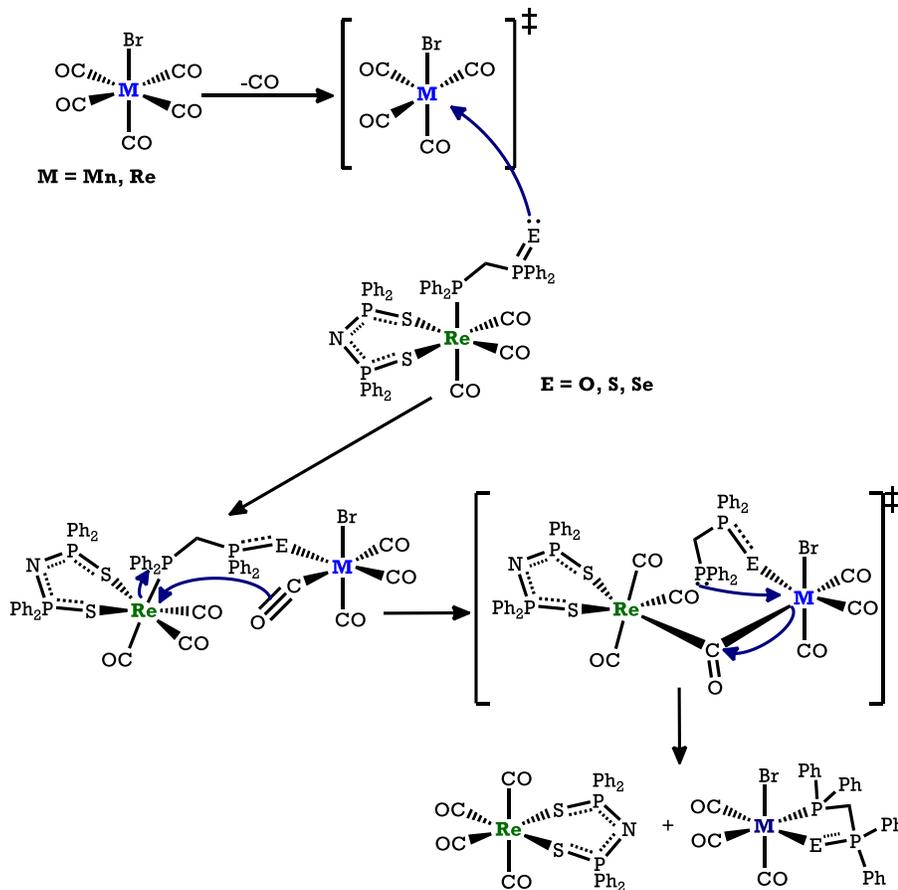
El mecanismo propuesto en el Esquema 35 consta de tres pasos. En el **primer paso** se propone la pérdida de un grupo carbonilo del complejo $[MBr(CO)_5]$ $M = Mn, Re$ para generar una especie pentacoordinada. De manera simultánea, se propone la formación del intermediario **D** a partir del ataque intramolecular del calcógeno del ligante $dppmE$ al renio y la sustitución de uno de los azufres del ligante imidodifosfínico. Se propone que esta reacción es un equilibrio que se encuentra desplazado hacia los reactivos. Dada la dependencia de la velocidad de reacción con el poder nucleofílico del calcógeno presente, se propone que este paso ocurre mediante un proceso de intercambio disociativo (I_d) y es el paso lento del proceso.

En el **segundo paso** del mecanismo se propone el ataque del azufre libre del ligante imidodifosfínico a la especie pentacoordinada, produciendo el intermediario dinuclear **E** en la que el ligante PNP funge como puente entre ambos centros metálicos.

Finalmente, en el **tercer paso** se propone el intercambio de los ligandos aniónicos entre los centros metálicos. Dada la estabilidad del fragmento *fac*- $[M(CO)_3]$ $M = Re, Mn$ la salida de un carbonilo necesita mucha energía, y por lo tanto, es poco probable. Se propone que el intercambio de los ligandos aniónicos ocurre vía un estado de transición tetracéntrico, para finalmente producir los complejos (4a-4c) y (a).

Para establecer claramente el mecanismo de reacción, es necesario un estudio cinético detallado, donde se establezcan los parámetros de activación, con el objetivo de identificar los intermediarios energéticamente más probables.

Por otro lado, los mecanismos propuestos en los Esquemas 34 y 35 no explican la presencia del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S})]$ (**a**) en la reacción de *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2-\kappa^1-\text{P})]$ (**1a**) frente a $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$. Es necesario proponer, por lo tanto, un mecanismo de reacción secundario en el cual se intercambian los ligantes neutros (dppmO y un CO) Esquema 36.



Esquema 36. Mecanismo de reacción secundario propuesto para la reacción de los complejos (**1a-c**) frente a $[\text{MBr}(\text{CO})_5]$; $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$.

En el **primer paso** del mecanismo, al igual que en el anterior, se propone la formación de un intermediario de reacción pentacoordinado a partir de la pérdida de monóxido de carbono del complejo $[\text{MBr}(\text{CO})_5]$; $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$ el cual sufre el ataque nucleofílico del calcógeno del grupo fosfinoilo libre de los complejos *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^1-\text{P})]$; $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$, para formar un intermediario de reacción dinuclear en el que el ligante dppmE funge como puente entre los dos centros metálicos.

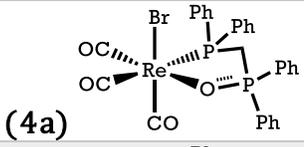
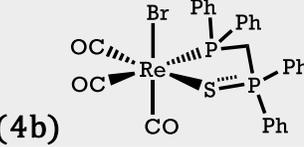
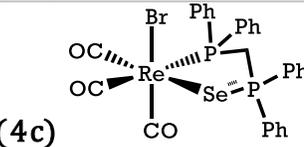
En el **segundo paso** se propone el ataque de uno de los carbonilos del complejo tetracarbonilado sobre el renio y la sustitución del fragmento fosforado para generar un estado de transición con un carbonilo puente entre ambos centros metálicos. Se propone que la formación de dicho complejo activado es el paso lento de este mecanismo. El ataque del fragmento fosforado libre sobre el centro metálico (M) genera el complejo (**a**) y el complejo *fac*-[MBr(CO)₃(Ph₂PCH₂P(E)Ph₂-κ²-P,E)]; M = Mn, Re; E = O, S, Se. Al igual que en el mecanismo principal, los intermediarios de reacción propuestos son eléctricamente neutros y cumplen la regla de los 18 electrones. La diferencia radica en que los ligantes intercambiados son neutros, la difosfina monocalcogenada y un carbonilo.

Debe notarse que cuando la reacción se hace entre los complejos (**1a-c**) y [ReBr(CO)₅], los productos son los mismos que los obtenidos por el mecanismo de reacción principal, sin embargo, en la reacción de (**1a**) frente a [MnBr(CO)₅] se observa la aparición del complejo [Re(CO)₄(Ph₂(S)NP(S)PPh₂-κ²-S,S)] (**a**) hacia el final de la reacción, por lo que se propone que el mecanismo secundario opera cuando la concentración de los reactivos en el medio de reacción es baja, y contribuye poco a la formación de los productos, de forma que no se detecta la presencia del complejo *fac*-[MnBr(CO)₃(Ph₂PCH₂P(O)Ph₂-κ²-P,O)] que, en principio, debe formarse a partir del mecanismo secundario.

5.3.3 Comparación de los complejos *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂PCH₂P(E)Ph₂-κ²-P,E)]; E = O (**4a**), S (**4b**) y Se (**4c**)

En la sección anterior se discutió la síntesis de los complejos *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂PCH₂P(E)Ph₂-κ²-P,E)]; E = O (**4a**), S (**4b**) y Se (**4c**). y su purificación. A continuación, se discuten algunos aspectos sobre sus propiedades espectroscópicas y su estructura. La caracterización completa se presenta en el capítulo 6.

En la Tabla 8 se presentan los datos de espectroscopía de infrarrojo para los complejos (**4a-c**).

Tabla 8. Datos espectroscópicos de IR de los complejos (4a), (4b) y (4c) en la región $\nu(\text{CO})$ en disolución de CH_2Cl_2 y $\nu(\text{P}=\text{E})^*$; E = O, S, Se		
Complejo	$\nu_{\text{CO}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{P}=\text{E}}^*(\text{cm}^{-1})$
 <p>(4a)</p>	2035, 1938, 1890	1137
 <p>(4b)</p>	2033, 1942, 1898	583
 <p>(4c)</p>	2030, 1939, 1896	516

*Valor obtenido mediante la técnica de ATR.

De acuerdo con los datos mostrados en la tabla anterior, se aprecia que los tres complejos (4a-c) muestran tres bandas intensas en la región correspondiente a las vibraciones $\nu(\text{CO})$. Los complejos son tricarbonilados con isomería *facial* (simetría local C_{3v}). Aunque se esperarían dos bandas intensas correspondientes para los modos vibracionales A_1+E , la degeneración del modo vibracional E se rompe debido a la baja simetría molecular; el grupo puntual de estos complejos es C_1 , por lo que aparecen tres bandas correspondientes a los modos vibracionales 3A .

Estudios teóricos de complejos tricarbonilados similares³⁰ proponen que la banda que aparece a mayor frecuencia proviene del modo vibracional A_1 en una simetría ideal C_{3v} , al que correspondería la vibración de estiramiento de los tres carbonilos en fase (Fig. 29).

Las dos bandas que aparecen a menor frecuencia provienen del modo vibracional E en una simetría ideal C_{3v} y corresponderían a la combinación de las vibraciones antisimétrica de los carbonilos ecuatoriales en la molécula y la vibración simétrica de los carbonilos ecuatoriales y antisimétrica respecto al carbonilo axial (Fig. 29).

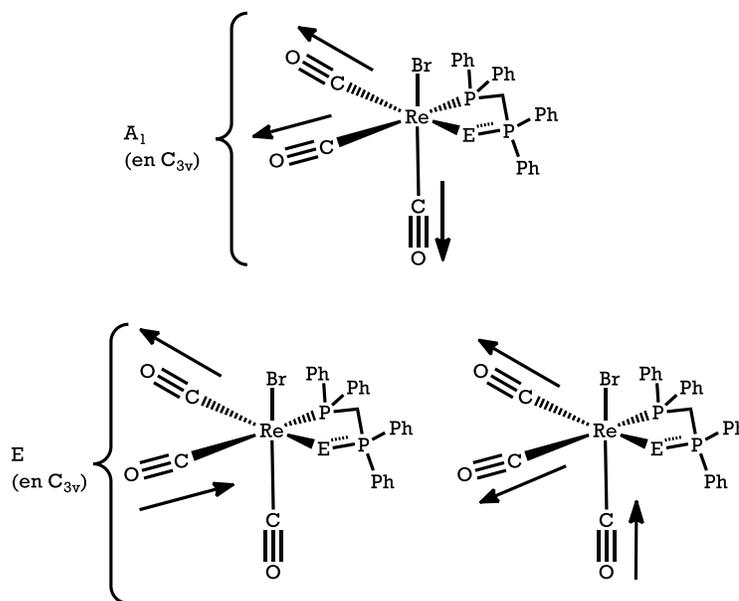


Fig. 29. Modos vibracionales esperados para los carbonilos de los complejos *fac*- $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-P,E})]$; E = O, S, Se.

Sin embargo, al tratarse de moléculas con simetría tan baja (C_1), los carbonilos ecuatoriales no son equivalentes, rompiendo la degeneración del modo vibracional E, que se transforma en dos modos vibracionales con etiqueta A.

Se propone que la banda a mayor frecuencia en el espectro de los complejos *fac*- $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-P,E})]$; E = O (**4a**), S (**4b**) y Se (**4c**) corresponde a la vibración totalmente simétrica de los carbonilos y aparece a frecuencias muy semejantes para los tres complejos (entre 2030 y 2035 cm^{-1}).

La banda que aparece intermedia se asigna al modo vibracional antisimétrico de los carbonilos en posición ecuatorial en la molécula y aparece entre 1938 y 1942 cm^{-1} para estos complejos. Finalmente, la banda que aparece a menores frecuencias se asigna a la vibración simétrica de los carbonilos ecuatoriales y fuera de fase respecto al carbonilo axial. Se observó que cuando el calcógeno presente es azufre o selenio, esta banda aparece a una frecuencia de 1898 y 1896 cm^{-1} respectivamente, mientras que cuando el calcógeno es oxígeno, la banda aparece en 1890 cm^{-1} . Es claro que la única banda que se ve afectada por la modificación del calcógeno en los complejos es esta última y dicho cambio puede atribuirse a las propiedades donadoras/aceptoras del calcógeno en los ligantes monocalcogenados, sin embargo, no se observa una tendencia clara sobre el efecto que tienen los calcógenos sobre los modos vibracionales de los carbonilos en estos complejos.

Estudios teóricos reportados por Kraatz³¹ sobre las propiedades de donación σ /aceptación π de una serie de ligantes calcogenados neutros como H_2O , H_2S , H_2Se , OMe_2 , SMe_2 , SeMe_2 , SF_2 y SeF_2 coordinados al fragmento $\text{Cr}(\text{CO})_5$, (Fig. 30), mostraron que, la capacidad de donación σ sigue el orden: $\text{H}_2\text{O} \sim \text{OMe}_2 \ll \text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{Se} < \text{SMe}_2$

$< \text{SeMe}_2 < \text{SF}_2 < \text{SeF}_2$, en concordancia con lo esperado por la teoría ácido-base de Pearson,¹⁵ ya que las bases más blandas (azufradas y selenadas) muestran mejor interacción con el centro metálico, que en este caso es un ácido blando (Cr^0); mientras que las bases duras (H_2O y OMe_2) no muestran una interacción tan fuerte con el Cr.

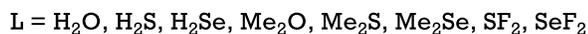
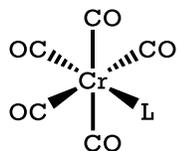


Fig. 30. Complejos $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}]$.³¹

Por otro lado, al estudiar las propiedades de aceptación π de los mismos ligantes, se encontró que obedecen la siguiente tendencia: $\text{H}_2\text{O} \sim \text{OMe}_2 \ll \text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{Se} < \text{SMe}_2 < \text{SeMe}_2 < \text{SF}_2 < \text{SeF}_2$. Se propone que los ligantes con azufre o selenio son capaces de aceptar densidad electrónica en orbitales d/σ^* , lo que se ve reflejado en el incremento de la distancia de enlace entre el calcógeno y los sustituyentes (H, Me, F). El orbital σ^* de los ligantes selenados y tiolados, tiene la energía adecuada para interactuar con los orbitales d del metal, sin embargo, en el caso del oxígeno, dicho orbital está alto en energía como para ser un aceptor π . En este mismo estudio también se propone que el orbital σ^* tiene una importante contribución de los orbitales p y d del átomo de calcógeno, para el caso de S o Se, pues en el caso del oxígeno, tales orbitales están demasiado altos en energía, haciendo que dicha combinación no sea posible.

Con base en la información expuesta anteriormente, se propone una posible explicación a las diferencias de los espectros de IR para los complejos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2-P,E)]$; E = O(**4a**), S(**4b**), Se(**4c**). Se propone que el oxígeno en el ligante $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ actúa como donador σ , pero nulo aceptor π , lo que provoca un aumento en la densidad electrónica del renio, disminuyendo así la frecuencia de la vibración ($\nu(\text{CO})$). Por otro lado, cuando el calcógeno es S o Se, actúa como donador σ y aceptor π (con respecto al caso del ligante con oxígeno) y, por lo tanto, compite con los carbonilos por la densidad electrónica del centro metálico, de aquí que la frecuencia de vibración del CO disminuye menos en los complejos (**4b**) y (**4c**) comparada con el complejo (**4a**). Sin embargo, esta explicación no considera las propiedades de donación π que pueden presentar los átomos de azufre y selenio en estos ligantes. Sin embargo, la evidencia experimental no es suficiente para explicar la tendencia observada.

Otro aspecto a abordar, respecto a los espectros de IR de los complejos (**4a-c**), es el cambio en la frecuencia de vibración de los enlaces $\text{P}=\text{E}$ (E = O, S, Se). Se observa que la coordinación del calcógeno al renio provoca un corrimiento a frecuencias menores de la banda $\text{P}=\text{E}$ en comparación con la banda correspondiente al mismo enlace en los complejos *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-S,S)(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2-$

P]; $E = O$ (**1a**), S (**1b**), Se (**1c**). En la Tabla 9 se muestran los valores de la frecuencia de vibración para el enlace $P=E$ de ambas familias de compuestos.

Tabla 9. Datos espectroscópicos de IR en la región $\nu(P=E)$; $E = O, S, Se$; de los complejos (**1a-c**) y (**4a-c**) obtenidos mediante ATR.

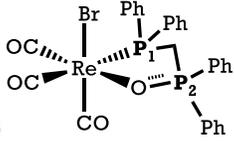
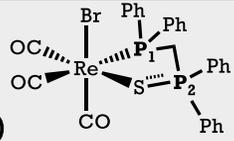
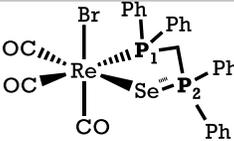
Compuesto	$\nu_{P=E}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{P=E^*}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$
(1a) $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2-\kappa^1-\text{P})]$	1199	1181-1206 ³²	62
(4a) $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{P},\text{O})]$	1137		
(1b) $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^1-\text{P})]$	597	570 - 618 ³³	14
(4b) $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{P},\text{S})]$	583		
(1c) $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2-\kappa^1-\text{P})]$	522	560 - 522 ³³	6
(4c) $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{P},\text{Se})]$	516		

* Valores reportados para calcogenuros de fosfinas terciarias

El corrimiento a menores frecuencias de la banda $P=E$ cuando el átomo de calcógeno se encuentra coordinado al centro metálico sugiere una disminución del orden de enlace fósforo-calcógeno. Se observa también que en la vibración que corresponde al enlace $P=O$ es la que sufre el corrimiento mayor.

Al igual que con los compuestos con la difosfina monocoordinada, la espectroscopía de RMN-³¹P, es de suma importancia en la determinación estructural de estos complejos. Se observó que los complejos *fac*- $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{P},\text{E})]$; $E = O$ (**4a**), S (**4b**) y Se (**4c**), presentan dos señales dobles con un sistema de espín AX. En la tabla 10 se muestran los valores de RMN-³¹P{¹H} de estos complejos.

Tabla 10. Datos de RMN-³¹P{¹H} para los complejos (**4a**), (**4b**) en CDCl_3 y (**4c**) en CD_2Cl_2

Complejo	$P_1: \delta(\text{ppm/m})$ ${}^nJ_{PP}(\text{Hz})$	$P_2: \delta(\text{ppm/m})$ ${}^nJ_{PP}(\text{Hz})$
(4a) 	19.8 (d) ${}^2J_{P_1P_2} = 36.5$	66.0 (d) ${}^2J_{P_1P_2} = 36.5$
(4b) 	19.5 (d) ${}^2J_{P_1P_2} = 58.4$	60.7 (d) ${}^2J_{P_1P_2} = 58.4$
(4c) 	21.3 (d) ${}^2J_{P_1P_2} = 62.0$	40.4 (d) ${}^2J_{P_1P_2} = 62.0$ ${}^1J_{P-Se} = 596$

Como se mencionó anteriormente, los tres complejos presentan dos señales dobles. La señal a mayor campo se asignó al fósforo coordinado al centro metálico (P_1), mientras la señal a menor campo se asignó al fósforo del fragmento fosfinoilo (P_2). La asignación es inequívoca debido a la presencia de las señales satélite, producto del acoplamiento entre los núcleos ^{31}P y ^{77}Se en el complejo *fac*- $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2-\kappa^2\text{-P,Se})]$ (**4c**) a un enlace de distancia. Esto permitió asignar las señales de los complejos (**4a**) y (**4b**) por comparación.

Se observó que la señal del núcleo P_1 en estos complejos sufre un desplazamiento notorio a campo bajo con respecto a la señal para el mismo núcleo de fósforo en los complejos *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2\text{-S,S})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2\text{-P})]$; E = O(**1a**,-2.3 ppm), S(**1b**,-2.5 ppm), Se(**1c**,-2.3 ppm), o cual es debido a la formación de un anillo de cinco miembros; ya que se sabe que cuando un ligante fosforado forma parte de un quelato, el desplazamiento químico para el fósforo generalmente aparece a mayores frecuencias, siendo dicho efecto mucho más marcado cuando se forman ciclos de cinco miembros.³⁴

Se puede observar que el desplazamiento químico del fósforo (P_1) de los complejos anteriores es muy semejante. Para los complejos con oxígeno (**4a**) y azufre (**4b**) la señal para dichos fósforos aparece en 19.8 y 19.5 ppm respectivamente, mientras que para el complejo con selenio (**4c**), la señal del mismo fósforo aparece en 21.3 ppm. Este cambio puede deberse a efectos del disolvente empleado, ya que para el complejo selenado se empleó CD_2Cl_2 en vez de CDCl_3 en la adquisición de sus espectros de resonancia magnética nuclear, debido a que el complejo (**4c**) sufre descomposición cuando se disuelve en cloroformo.

En cuanto al fósforo del grupo fosfinoilo (P_2), se observó que los desplazamientos químicos siguen la siguiente tendencia: $-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ (66.0 ppm) > $-\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ (60.7 ppm) > $-\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$ (40.4 ppm). Este orden concuerda con el esperado por efectos de la electronegatividad de los calcógenos ($\chi_{\text{O}} > \chi_{\text{S}} > \chi_{\text{Se}}$). Como se mostró anteriormente (Esquema 24)¹¹⁻¹³, se ha sugerido que el enlace $\text{P}=\text{O}$ tiene mayor carácter de doble enlace, mientras que los enlaces $\text{P}=\text{E}$; E = S, Se tienen mayor carácter de enlace sencillo generando una carga positiva sobre el fósforo. Sin embargo, al coordinarse el átomo de oxígeno al renio, el orden de enlace $\text{P}=\text{O}$ disminuye, por lo que la carga positiva sobre el fósforo debe aumentar, haciendo que la señal del fósforo P_2 , cuando el calcógeno es oxígeno, aparezca a frecuencias mayores. Esta propuesta también se apoya en la espectroscopía de IR, donde se observó la disminución de la frecuencia de vibración del enlace $\text{P}=\text{O}$, que es indicio de la disminución de la fuerza del enlace. Es posible observar que en este caso, los tres enlaces $\text{P}=\text{E}$ disminuyen su carácter de doble enlace.

Con base en la observación anterior, los enlaces fósforo-calcógeno en los complejos (**4a-c**) son más comparables, y la tendencia en el desplazamiento químico del

fósforo unido al calcógeno (P_2) se atribuye únicamente al efecto de desprotección que ejercen los calcógenos sobre el fósforo.

Otro aspecto que debe analizarse en cuanto a la resonancia magnética nuclear de fósforo-31, son las constantes de acoplamiento entre los fósforos P_1 y P_2 . En la Fig. 31 se muestran los valores observados para la constante de acoplamiento entre los núcleos P_1 y P_2 para los complejos con los ligantes $dppmE$; $E = O, S$ y Se tanto monocoordinado (**1a-c**) como bicoordinado formando un anillo (**4a-c**).

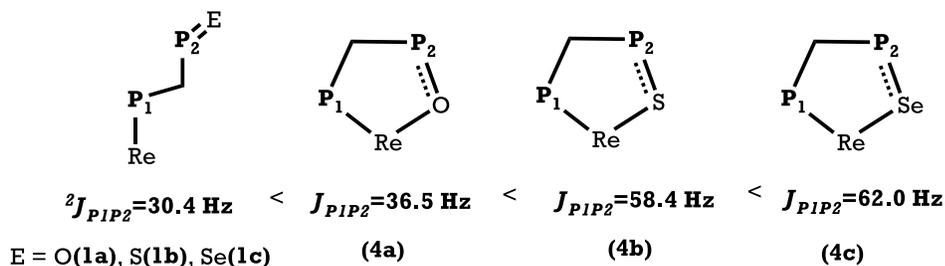


Fig. 31. Acoplamientos (${}^nJ_{P_1P_2}$) observados para los complejos (**1a-c**) y (**4a-c**).

Como se aprecia en la figura anterior, la tendencia observada es la siguiente: En los complejos fac -[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂PCH₂P(E)Ph₂-κ¹-P)]; $E = O, S$ y Se ; en los que las difosfinas $dppmE$ se encuentran monocoordinadas, la constante de acoplamiento tiene el mismo valor sin importar el calcógeno presente. En contraste, cuando las difosfinas $dppmE$ se encuentran formando un metalacido de cinco miembros, (complejos fac -[ReBr(CO)₃(Ph₂PCH₂P(E)Ph₂-κ²-P,E)]; $E = O, S, Se$) el valor de la constante de acoplamiento aumenta a medida que el calcógeno es más pesado ($O \ll S < Se$).

En otros trabajos se ha observado que en complejos quelato similares con difosfinas con un esqueleto orgánico (Fig. 32), la constante de acoplamiento observada entre los dos núcleos de fósforo es el resultado de la suma de dos constantes de acoplamiento: una a través del centro metálico y otra a través del esqueleto orgánico. Estas constantes de acoplamiento no necesariamente tienen el mismo signo. En caso de ser de signo contrario, el valor de la constante de acoplamiento observada disminuye.³⁴ Este fenómeno fue observado en una serie de complejos de paladio con difosfinas conteniendo una cadena espaciadora de dos y tres átomos de carbono. Para el primer complejo (Fig. 32 a)), la constante de acoplamiento observada es mayor que para segundo complejo (Fig. 32 b). Para el primer complejo, el acoplamiento a través de la cadena alquílica es casi nulo, por lo que el acoplamiento observado corresponde únicamente al acoplamiento a través del paladio. Para el segundo complejo existe acoplamiento a través del centro metálico y a través de la cadena hidrocarbonada, se propone que el valor de los mismos es de signo contrario, por lo que al sumarse, dan como resultado una constante de acoplamiento de menor valor.

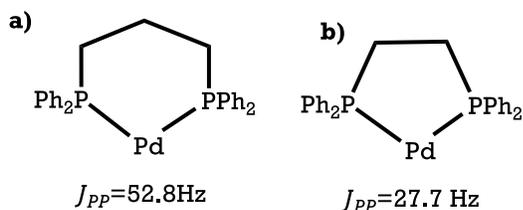


Fig. 32. Complejos de Pd con dos difosfinas y sus constantes de acoplamiento P-P.³⁴

Con base en las observaciones anteriores, se propone que en los complejos $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2\text{-P,E})]$; E = O, S, Se (**4a-c**), los núcleos P₁ y P₂ se acoplan a través del metileno, a dos enlaces, y también a través del metal, a tres enlaces (P₁-Re-E-P₂). El aumento en el valor de la constante de acoplamiento observada sugiere que ambas constantes, tanto a través del CH₂ como a través del renio, tienen el mismo signo.

Resulta evidente que el valor de la constante de acoplamiento en el complejo (**4a**, $J = 36.5\text{ Hz}$), cuando el calcógeno es oxígeno, es mucho menor en comparación con el valor para la constante de acoplamiento cuando el calcógeno es S (**4b**, $J = 58.4\text{ Hz}$) o Se (**4c**, $J = 62\text{ Hz}$), estas últimas siendo similares. Esta tendencia puede explicarse por las propiedades donadoras/aceptoras de los calcógenos en los ligantes dppmE ; E = O, S y Se. En la discusión de la espectroscopía de IR de los complejos (**4a-4c**) (pag. 71) se propuso que, cuando el calcógeno coordinado al renio es S o Se, hay orbitales disponibles de energía adecuada (σ^* y d) que interactúan con los orbitales d del renio, mientras que cuando el calcógeno es O, únicamente hay interacción a través de la donación sigma del oxígeno al metal. A partir de esta observación, se propone que el acoplamiento entre los núcleos P₁ y P₂, a través del centro metálico, se facilita por la interacción de los orbitales del S y Se con los del Re, incrementando el valor de la constante de acoplamiento considerablemente, mientras que, con oxígeno, el acoplamiento sólo se da a través del enlace σ Re-O. Apoyando esta propuesta, las distancias de enlace Re-E determinadas por difracción de rayos X para los complejos (**4a-4c**), muestran que el enlace Re-O en (**4a**) tiene una distancia de $2.206(3)\text{ \AA}$, que es mayor a la suma de los radios covalentes ($\Sigma r_{\text{cov}}\{\text{Re},\text{O}\} = 2.17\text{ \AA}$) mientras que las distancias de enlace Re-S en (**4b**) y Re-Se en (**4c**) tienen un valor de $2.524(2)\text{ \AA}$ y $2.642(4)\text{ \AA}$ respectivamente, y son menores a la suma de los radios covalentes correspondientes ($\Sigma r_{\text{cov}}\{\text{Re},\text{S}\} = 2.56\text{ \AA}$ y $\Sigma r_{\text{cov}}\{\text{Re},\text{Se}\} = 2.75\text{ \AA}$) sugiriendo una mayor interacción entre el metal con azufre y selenio en comparación con oxígeno.

Como se expuso anteriormente, la resonancia magnética nuclear de fósforo-31 nos proporciona información importante sobre la estructura de los complejos (**4a-4c**), sin embargo, al analizar los espectros de RMN-¹H de los mismos, se observó un comportamiento peculiar para los protones del metileno que une los fragmentos fosforados. En la Figura 33 se muestra el espectro de RMN-¹H para estos complejos en la zona de los metilenos.

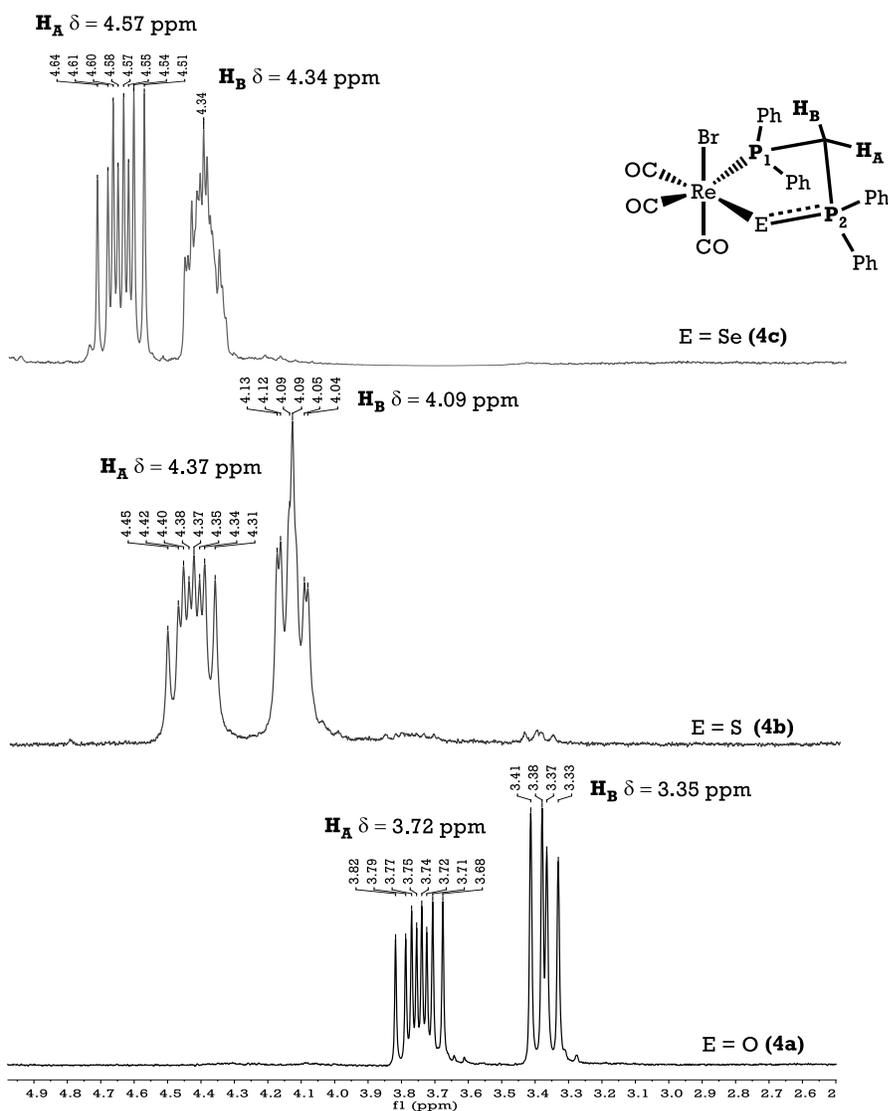


Fig. 33. Espectro de RMN- ^1H de los complejos (**4a-4c**) en la región donde aparecen los protones metilénicos del ligante dppmE ; $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$.

Como se observa en la figura anterior, los protones del metileno en los complejos $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2\text{-P,E})]$; $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ (**4a-c**), no son magnéticamente equivalentes; este efecto puede ser atribuido a la formación del metalacido de cinco miembros, ya que se restringe la libre rotación de los enlaces C-P. Por otro lado, debe notarse que los hidrógenos del metileno en estos complejos son diastereotópicos, debido a la naturaleza proquiral del carbono al que se encuentran unidos.³⁵ Se observan, entonces, dos señales correspondientes a los protones del metileno, como se muestra en la Fig. 33; una para el protón en posición axial (H_B) y otra para el protón en posición ecuatorial (H_A). En general se observa que el desplazamiento químico para ambas señales sufre un corrimiento a campo bajo al cambiar el calcógeno, mostrando el siguiente orden: $\text{O} < \text{S} < \text{Se}$. La explicación a esta tendencia, al igual que en el caso de

los espectros de fósforo-31, se basa en las propiedades del enlace P=E; E = O, S, Se (ver pag. 44), ya que el S y Se provocan un aumento en la carga positiva sobre el fósforo, por efecto inductivo generando un efecto de desprotección sobre los protones vecinos; dicho efecto no es tan marcado cuando el calcógeno es oxígeno.

Por otro lado, se observa que el desplazamiento químico para el protón ecuatorial H_A es mayor frecuencia que para el protón axial H_B. Esto puede explicarse debido a efectos anisotrópicos: Los fenilos que se orientan en dirección del protón H_A, generan un efecto de desprotección debido a las corrientes magnéticas del anillo aromático, por lo que la señal para el protón H_B aparece a campo más alto. En el caso del hidrógeno H_B, los fenilos se encuentran orientados en dirección opuesta al mismo, por lo que no influyen su desplazamiento químico (ver Fig. 34).

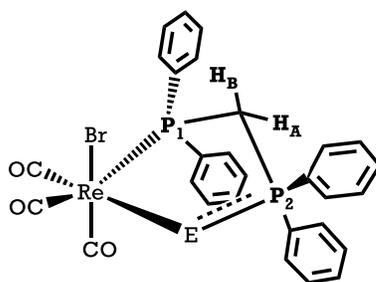


Fig. 34. Estructura molecular de los complejos $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2\text{-P,E})]$; E = O, S, Se (**4a-c**). Nótese que fenilos se orientan en dirección del hidrógeno H_A y opuestos al hidrógeno H_B.

Otro fenómeno interesante a analizar en este caso es el acoplamiento de los protones H_A y H_B con ambos fósforos de los ligantes dppmE; E = O, S, Se. En la Tabla 11 se muestran las constantes de acoplamiento fósforo-protón y protón-protón para los complejos (**4a**), (**4b**) y (**4c**).

Tabla 11. Valores de las constantes de acoplamiento fósforo-protón y protón-protón para los complejos (4a), (4b) en CDCl ₃ y (4c) en CD ₂ Cl ₂		
Complejo	H _A (ⁿ J = Hz)	H _B (ⁿ J = Hz)
$[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2-\kappa^2\text{-P,O})]$ (4a)	(ddd) $^2J_{\text{HAP1}} = 18$ $^2J_{\text{HAP2}} = 9$ $^2J_{\text{HAHB}} = 15$	(dd) $^2J_{\text{HBP2}} = 12$ $^2J_{\text{HAHB}} = 15$
$[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2\text{-P,S})]$ (4b)	(ddd) $^2J_{\text{HAP1}} = 18$ $^2J_{\text{HAP2}} = 9$ $^2J_{\text{HAHB}} = 12$	(ddd) $^2J_{\text{HBP1}} = 12$ $^2J_{\text{HBP2}} = 3$ $^2J_{\text{HAHB}} = 12$
$[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2-\kappa^2\text{-P,Se})]$ (4c)	(ddd) $^2J_{\text{HAP1}} = 16.5$ $^2J_{\text{HAP2}} = 9$ $^2J_{\text{HAHB}} = 13$	Señal múltiple

La señal correspondiente al protón H_A , en los tres complejos, muestra una multiplicidad doble de doble de dobles (ddd), producto del acoplamiento de este núcleo con los dos átomos de fósforo distintos del correspondiente ligante y con el protón H_B .

Es interesante observar que, para el núcleo H_B , a pesar de que se esperaría la misma multiplicidad que para H_A , en el complejo (4a), la multiplicidad de la señal de H_B consiste en un doble de dobles (dd); mientras que en el complejo (4b) esta misma señal exhibe una multiplicidad de doble de doble de dobles, finalmente, la señal para H_B en el complejo (4c) es un multiplete. Resulta evidente la modificación en el acoplamiento del protón H_B con sus núcleos vecinos.

Una posible explicación a los cambios en el acoplamiento observados para el núcleo H_B se encuentra en los estudios sobre la resonancia magnética nuclear de fosfinas terciarias realizados por Albrand³⁶ establecen una dependencia entre la constante de acoplamiento fósforo-protón a dos enlaces de distancia ($^2J_{P-H}$) y el ángulo α , que se definió como el ángulo entre dos planos, Fig. 35; el primero está conformado por el fragmento P-C-H y el segundo por el fragmento C-P y el eje C_3 alrededor de los tres sustituyentes del fósforo. Se considera que sobre este eje se orienta el par libre del fósforo.

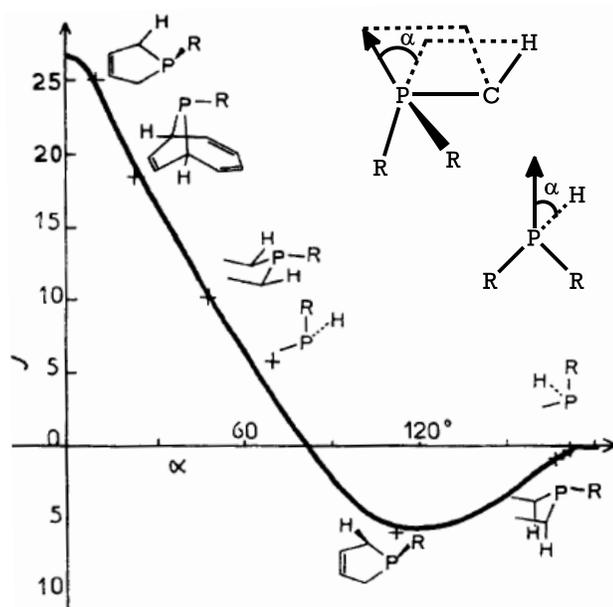


Fig. 35. Gráfico $^2J_{P-H}$ en función del ángulo α . Tomando de la referencia citada.³⁶

Al analizar la gráfica anterior, se observa que cuando el protón y el par libre están en posición eclipsada ($\alpha = 0^\circ$), la constante de acoplamiento fósforo-protón alcanza un valor máximo. Al aumentar el valor del ángulo α , la constante de acoplamiento disminuye. Cuando α alcanza un valor próximo a 85° , la constante de acoplamiento tiene un valor de cero. El valor de la constante de acoplamiento alcanza

su valor mínimo cuando $\alpha = 120^\circ$. Finalmente, cuando el par libre y el protón están en posición antiperiplanar ($\alpha = 180^\circ$), la constante de acoplamiento tiene un valor de cero.

Es posible aplicar la propuesta anterior a la situación presente, considerando que el eje C_3 propuesto por Albrand, a donde se orienta el par libre, en nuestro caso es el vector de enlace Re-P₁ de acuerdo con la Fig. 36.

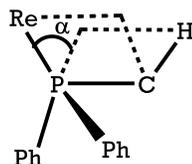


Fig. 36. Ángulo α calculado para los complejos (4a-4c).

En la Tabla 12 se muestran los valores de los ángulos α en los complejos (4a-4c) y su relación con la constante de acoplamiento $^2J_{H-P}$. El valor del ángulo diedro se obtuvo a partir de las estructuras de rayos X que se presentan en el capítulo siguiente (pag. 116).

Tabla 12. Valores del ángulo α en relación con la constante de acoplamiento.			
Complejo	α (H _A -C-P-Re)	α (H _B -C-P-Re)	$^2J_{P-H}$ (Hz)
[ReBr(CO) ₃ (Ph ₂ PCH ₂ P(O)Ph ₂ - κ^2 -P,O)] (4a)	154.5 °	85.7°	0
[ReBr(CO) ₃ (Ph ₂ PCH ₂ P(S)Ph ₂ - κ^2 -P,S)] (4b)	167.2°	74.3°	3
[ReBr(CO) ₃ (Ph ₂ PCH ₂ P(Se)Ph ₂ - κ^2 -P,Se)] (4c)	166.9°	74.8 °	Señal múltiple

Con base en los datos reportados en la tabla anterior y comparándolos con la gráfica de Albrand, es posible ver que el ángulo α para el caso de H_B en el complejo (4a) tiene un valor de 85.7°, por lo que se espera que la constante de acoplamiento fósforo-protón sea muy pequeña y como resultado, la señal aparece como un doble de dobles. El mismo ángulo en el caso de (4b) tiene un valor de 74.3°, observándose una constante de acoplamiento de alrededor de 3 Hz. A pesar que en el caso de (4c) no fue posible calcular una constante de acoplamiento, debido a la dificultad que presenta la multiplicidad de la señal, es posible ver un aumento en el acoplamiento para la misma señal.

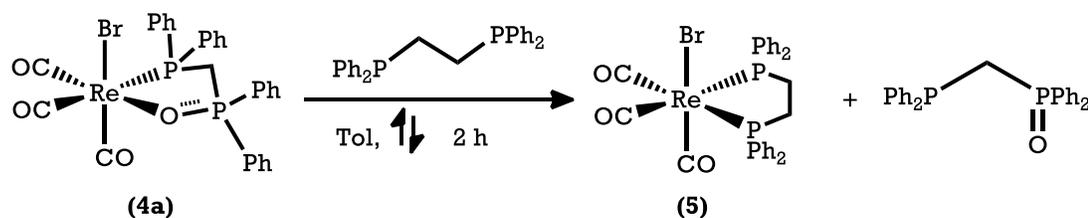
5.4. Reactividad del complejo *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂PCH₂P(E)Ph₂- κ^2 -P,E)]; E = O(4a), S(4b) y Se(4c) frente a dppe

Como se mencionó anteriormente, la síntesis de monóxidos de bis-fosfina es un reto de la química moderna. En la sección 5.2 se discutieron los resultados obtenidos sobre la reactividad del complejo *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂- κ^2 -

S,S -(Ph₂PCH₂P(O)Ph₂- κ^1 -P)] (**1a**) frente a tres bases de Lewis: Las difosfinas dppm y dppe y la fosfina terciaria P(CH₃)₃. Se observó que los mejores resultados se obtenían cuando se usaba la difosfina dppe, ya que se pudo obtener el compuesto dppmO libre, e incluso, cuando se probó la reactividad del complejo análogo azufrado *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂- κ^2 - S,S)(Ph₂PCH₂P(S)Ph₂- κ^1 -P)] (**1b**), se logró obtener el compuesto dppmS libre, sin embargo, los rendimientos fueron muy bajos.

Por tal motivo se decidió explorar la reactividad de los complejos *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂PCH₂P(E)Ph₂- κ^2 -P,E)]; E = O(**4a**), S(**4b**), Se(**4c**) frente a bis(difenilfosfino)etano (dppe), debido a la formación de un anillo de cinco miembros con dos grupos donadores fosforados, que en principio, es más estable que el metalacilo con los ligantes dppmE.

La reacción del complejo (**4a**) con la difosfina dppe se llevó a cabo en cantidades equimolares a temperatura de reflujo de tolueno por 2 h, como se muestra en el Esquema 37.



Esquema 37. Reacción del complejo (**4a**) frente a dppe.

El ligante dppmO coordinado al renio en el complejo (**4a**) es un ligante hemilábil³⁷ por lo que se el enlace Re-O es susceptible de romperse, generando una especie pentacoordinada de 16 electrones, sumamente reactiva. La generación de esta especie en presencia de un nucleófilo más fuerte, como la difosfina dppe, produce el ataque de uno de los fósforos sobre el centro metálico. Posteriormente sustituye al fósforo del ligante dppmO y generando un metalacilo de cinco miembros, con dos fósforos como átomos donadores (**5**), que es más estable. Se propone que la formación del complejo quelato con el ligante dppe es la fuerza directriz de esta reacción.

La reacción fue monitoreada mediante espectroscopía vibracional en la región de carbonilos metálicos. En la Fig. 37 se muestra el seguimiento para esta reacción.

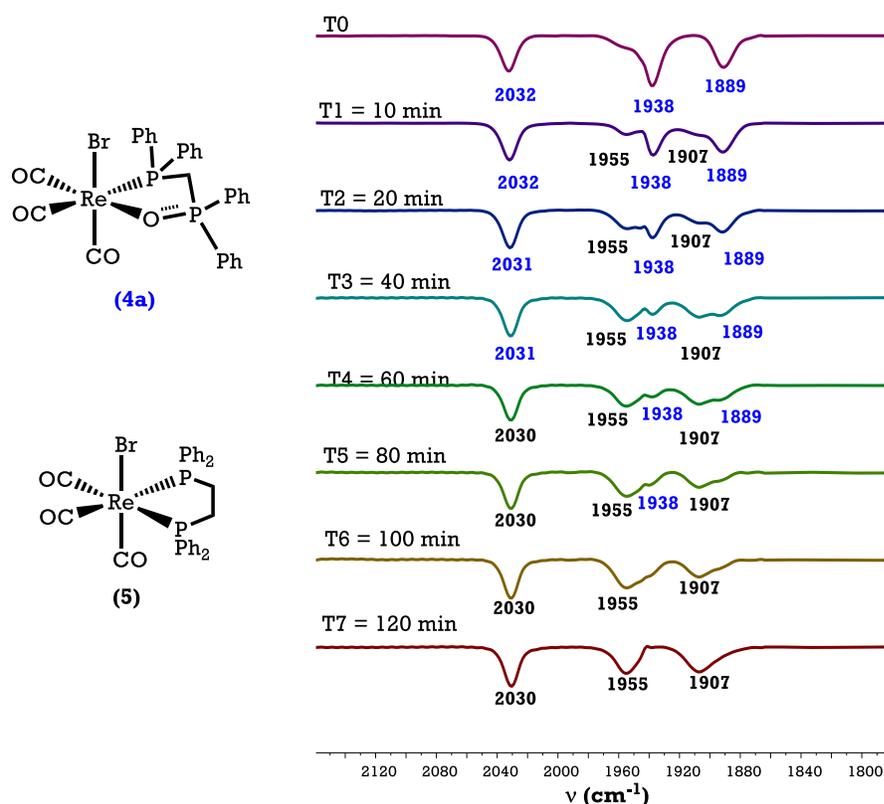


Fig. 37. Espectros de IR a diferentes tiempos de la reacción del complejo **(4a)** con dppe. Los espectros fueron adquiridos en disolución de tolueno en una celda de ZnSe.

Al inicio de la reacción, tiempo **T0**, se observa el patrón de bandas característico del complejo *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂PCH₂P(O)Ph₂-κ²-P,O)] **(4a)**: 2032, 1938 y 1989 cm⁻¹. Con el avance de la reacción, al tiempo **T1** = 10 min, se observa la aparición de dos de las tres bandas características del complejo *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂P(CH₂)₂PPh₂-κ²-P,P)] **(5)**: 1955 y 1907 cm⁻¹. La banda en 2030 cm⁻¹ del complejo **(5)** se traslapa con la banda de frecuencia similar de **(4a)**. Al transcurrir la reacción se observa la disminución en la intensidad de las bandas correspondiente al complejo **(4a)** y el aumento en la intensidad de las bandas correspondientes al complejo **(5)**. Al tiempo **T7** = 120 min se observa únicamente el patrón de bandas correspondiente al complejo **(5)**. Al no observar cambios en el patrón de bandas, se decidió suspender el calentamiento.

Al término de la reacción, se evaporó el disolvente a sequedad y el sólido remanente se separó mediante cromatografía en placa preparativa de gel de sílice, usando como eluyente una mezcla de diclorometano-hexano en proporciones 8:2. Se separaron dos fracciones, las cuales fueron caracterizadas por resonancia magnética nuclear de fósforo-31.

En la primer fracción se obtuvo el complejo *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂P(CH₂)₂PPh₂-κ²-P,P)] **(5)**. En la Figura 38 se muestra el espectro de RMN-31P correspondiente a dicha

fracción. Se observa una señal simple en 28.43 ppm, que corresponde con el valor reportado en la literatura.¹

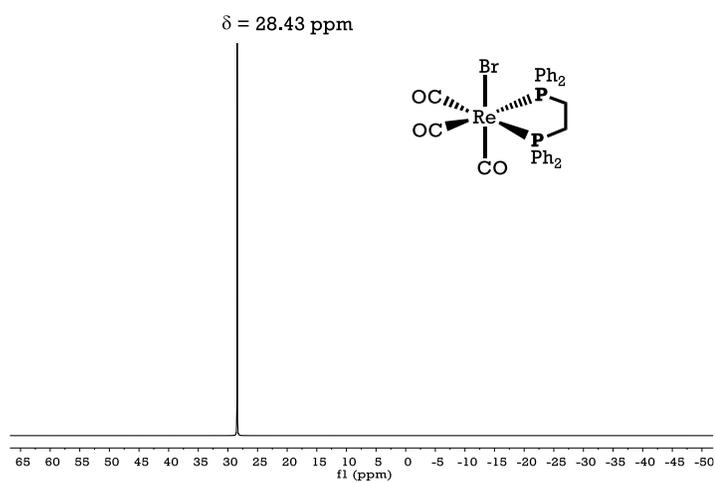


Fig. 38. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo (5).

En la segunda fracción, se logró aislar el compuesto libre dppmO, cuyo espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo-31 (Fig 39) muestra dos señales dobles; la señal para el fósforo del grupo fosfino aparece en -28.59 ppm, mientras que la señal para el fósforo del grupo fosfinoilo aparece en 27.80 ppm. La constante de acoplamiento observada tiene un valor de 50 Hz, en concordancia con las señales reportadas en la literatura.⁸ El compuesto dppmO libre se obtuvo con un rendimiento de 82%.

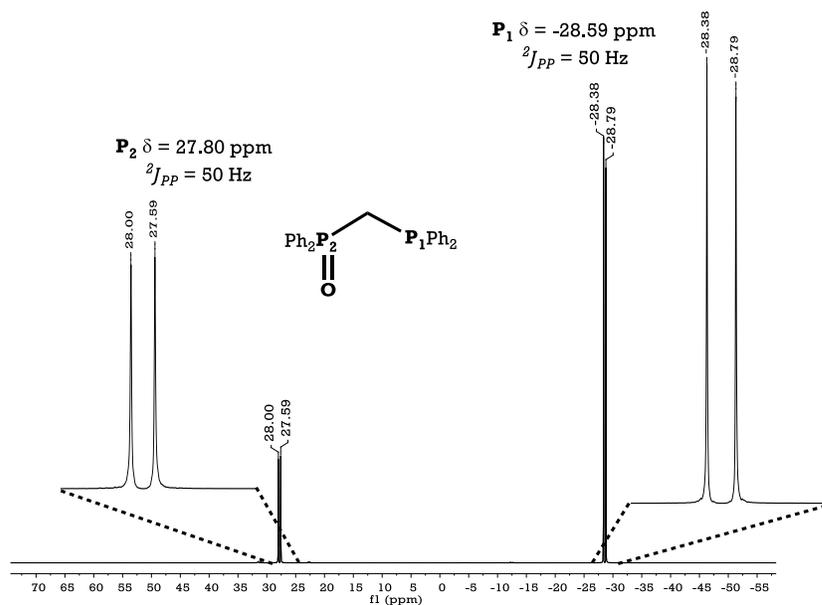
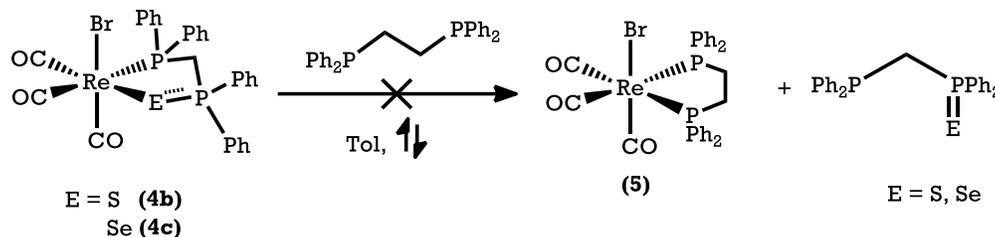


Fig. 39. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto dppmO libre.

A partir de los buenos resultados obtenidos para la difosfina monooxidada dppmO, se exploró la reactividad de los complejos *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂PCH₂P(E)Ph₂-κ²-P,E)]; E = S (**4b**) y Se (**4c**), como se muestra en el Esquema 38.



Esquema 38. Reacción del complejo (**4b**) y (**4c**) frente a dppe.

La reacción se llevó a cabo en cantidades equimolares de los complejos y de la difosfina dppe, a temperatura de reflujo de tolueno. Sin embargo, se observó que la reacción no procede en estas condiciones de reacción.

Esta reactividad se puede explicar debido a la fuerza del enlace renio-calcógeno. En la Tabla 13 se presentan los valores de las distancias de enlace Re-E; E = O, S, Se obtenidos de las estructuras de rayos X, en comparación con la suma de los radios covalentes para estos átomos.³⁸

Tabla 13. Valores de la distancia de enlace Re-E en comparación con la suma de los radios covalentes para los mismos	
Distancia de enlace Re-E (Å)	$\Sigma_{cov}\{\text{Re},\text{E}\}^{38}$ (Å)
Re-O = 2.206(3)	{Re, O} = 2.17
Re-S = 2.524(2)	{Re, S} = 2.56
Re-Se = 2.642(4)	{Re, Se} = 2.75

A partir de los datos mostrados en la tabla anterior, es notorio que las distancias de enlace Re-S y Re-Se son menores que la suma de los radios covalentes {Re,S} y {Re, Se} respectivamente, mientras que la distancia de enlace Re-O es mayor que la suma de los radios covalentes {Re,O}. Se propone, entonces que el enlace entre el renio y los calcógenos azufre y selenio, tiene un mayor carácter covalente, por lo que están más fortalecidos en comparación con el enlace Re-O.

Esto se debe a que el oxígeno, al ser una base dura, interactúa más débilmente con el renio, que, por su estado de oxidación, se comporta como un ácido blando. El azufre y el selenio al ser bases más blandas, interactúan más fuertemente con el centro metálico.

Por otro lado, como se discutió en la sección anterior (pag. 77), se ha propuesto que ligantes con azufre y selenio son capaces de recibir densidad electrónica del centro

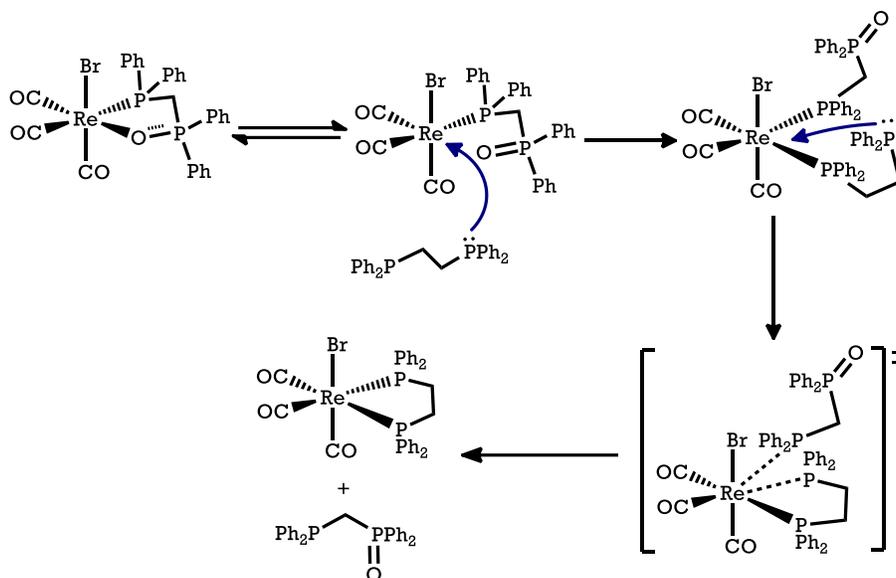
metálico, generando el efecto sinérgico de retrodonación, fortaleciendo el enlace Re-E; E = S, Se. Sin embargo, los ligantes con oxígeno no son capaces de ejercer tal efecto, haciendo al enlace Re-O más débil en comparación con los calcógenos más pesados.

Otro factor que puede jugar un papel importante en esta diferencia de reactividad es el ángulo y la distancia de mordida de los renacidos en los complejos (**4a-4c**) (Tabla 14).

Tabla 14. Valores de la distancia P---E y ángulo de mordida de los complejos (4a-c)		
	d: distancia P---E (Å)	β = ángulo de mordida (°)
	P --- O = 3.097	P-Re-O = 82.8°
	P --- S = 3.487	P-Re-S = 88.4°
	P --- Se = 3.620	P-Re-Se = 90.1°

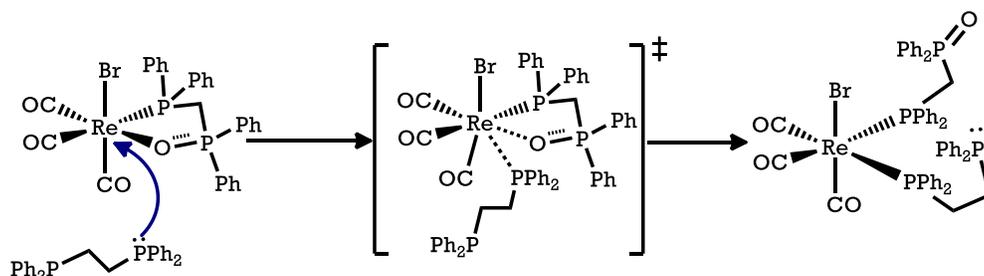
En la tabla anterior se aprecia que, tanto la distancia P---E como el ángulo de mordida es mucho menor para el ligante dppmO en comparación con los ligantes dppmS y dppmSe. Se observa un aumento considerable en la distancia de mordida cuando el calcógeno es más pesado. Por otro lado, el ángulo de mordida cuando el calcógeno es S o Se tiene un valor cercano a 90°, el cual es el ángulo de mordida preferido por el centro metálico al tratarse de un complejo octaédrico. A partir de los valores consignados anteriormente, puede concluirse que el renacido con el ligante dppmO sufre una gran tensión anular, mientras que los anillos con los ligantes azufrado y selenado, no sufren la misma tensión anular y, por lo tanto, los complejos son más estables. En conclusión, la tensión anular en el complejo (**4a**) favorece la labilización del enlace Re-O.

Con base en lo anterior, es evidente que el fenómeno de hemilabilidad de los ligantes dppmE; E = O, S y Se sólo puede expresarse cuando el calcógeno es oxígeno, mientras que cuando el calcógeno es azufre o selenio, se requiere mayor energía para romper el enlace Re-E. Se propone, entonces, que la sustitución del ligante dppmO por la difosfina dppe en el complejo (**4a**) ocurre mediante el siguiente mecanismo (Esquema 39).



Esquema 39. Mecanismo de reacción propuesto para la sustitución del ligante dppmO por dppe en el complejo (4a).

En el primer paso del mecanismo, se propone la ruptura del enlace Re-O, para formar un intermediario de reacción pentacoordinado de 16 electrones, el cual sufre el ataque nucleofílico por parte de uno de los fósforos del ligante dppe presente en el medio de reacción, para formar un complejo intermediario difosforado de 18 electrones. Estudios de RMN-³¹P a temperatura variable en complejos de paladio con el ligante dppmO³⁹ sugieren un equilibrio dinámico entre la especie coordinada por P y O y la especie monocoordinada por el átomo de fósforo. Sin embargo, en este caso, la evidencia experimental es insuficiente para determinar que este equilibrio se lleve a cabo. Existe la posibilidad que la ruptura del enlace Re-O se lleve a cabo mediante el ataque nucleofílico de la dppe sobre el centro metálico vía un mecanismo de intercambio disociativo (I_d) como se muestra en el Esquema 40.



Esquema 40. Sustitución del ligante dppmO por dppe en el complejo (4a) mediante un mecanismo I_d.

Con la intención de discernir claramente por cual mecanismo procede la reacción, se propone llevar a cabo un estudio de RMN-³¹P a temperatura variable. Sin embargo, se puede observar que en ambas propuestas mecanísticas conducen a la

formación de un intermediario en el que tanto el ligante dppmO como el ligante dppe se encuentran monocoordinados al centro metálico a través de un fósforo.

Posteriormente, en un segundo paso, se propone el ataque del segundo fósforo del ligante dppe sobre el centro metálico, liberando al ligante monooxidado dppmO. Como se mencionó anteriormente, la fuerza directriz de esta reacción es la formación del renacido de cinco miembros con el ligante dppe, que, al tener dos bases blandas como grupos donadores, forma un anillo más estable.

Como puede notarse en el esquema anterior, la fuerza del enlace Re-O juega un papel sumamente importante en la reactividad del complejo *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂PCH₂P(O)Ph₂-κ²-P,O)] (**4a**). La labilización del enlace Re-O facilita la sustitución de del oxígeno por un nucleófilo más fuerte. Cuando el calcógeno en el complejo es azufre o selenio, al ser mejor la interacción Re-S y Re-Se, se requiere una mayor energía de activación para llevar a cabo la ruptura de los mismos, por lo que los complejos *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂PCH₂P(S)Ph₂-κ²-P,S)] (**4b**) y *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂PCH₂P(Se)Ph₂-κ²-P,Se)] (**4c**) parecen inertes a la sustitución del ligante monocalcogenado dppmE; E = S, Se. Se propone que estos complejos serán más reactivos bajo condiciones de reacción más severas.

Referencias

- (1) Sánchez-Guadarrama, O. Síntesis de compuestos carbonílicos de renio con ligantes imidodifosfínicos, Tesis de Doctorado, UNAM, 2014.
- (2) Herrmann, W. a. *Angew. Chem. Int. Edit.* **1988**, *27*(10), 1297–1313.
- (3) Greenwood, N.; Earnshaw, A. In *Chemistry of the Elements*; Butterworth-Heinemann: Oxford, 1997; pp 1040–1069.
- (4) O'Neal, S.; Pennington, W. T.; Kolis, J. W. *Can. J. Chem.* **1989**, *2*, 4–7.
- (5) Spessard, G. O.; Miessler, G. L. *Organometallic Chemistry*, 2° Interna.; Press, O. U., Ed.; Nueva York, E.U.A., 2010.
- (6) Grim, Samuel O.; Satek, Larry C.; Tolman, Chadwick O.; Jesson, J. P. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*(3), 656–660.
- (7) Bond, A. M.; Colton, R.; Panagiotidou, P. *Organometallics* **1988**, *16*(15), 1767–1773.
- (8) Grim, S. O.; Walton, E. D. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*(17), 1982–1987.
- (9) Carlson, R. R.; Meek, D. W. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*(28), 1741–1747.
- (10) Köhl, O. *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy*, 1°.; Springer: Berlin, Alemania, 2008.
- (11) Pregosin, P. S.; Kunz, R. W. *31P and 13C NMR of transition metal phosphine complexes*, 1°.; Springer, 1979.
- (12) Lecher, J. H.; Van Wazer, J. R. *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 815–829.
- (13) Sandblom, N.; Ziegler, T.; Chivers, T. *Can. J. Chem.* **1996**, *74*(12), 2363–2371.
- (14) Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A. G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1987**, 1–19.
- (15) Pearson, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*(22), 3533–3539.
- (16) Casey, C. P.; Whiteker, G. T. *Isr. J. Chem.* **1990**, *30*(4), 299–304.
- (17) Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of Transition Metals*, 6°.; Wiley: Nueva Jersey, E. U. A., 2014.
- (18) Rodríguez-Palacios, R.; Reyes-Lezama, M.; Márquez-Pallares, L.; Lemus-Santana, A. A.; Sánchez-Guadarrama, O.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N. *Polyhedron* **2010**, *29*(16), 3103–3110.
- (19) Martínez-Velázquez, D. Estudio de compuestos carbonílicos de renio(I) con ligantes difosforados

- monooxidados, Tesis de Licenciatura, UNAM, 2014.
- (20) Grim, Samuel O.; Walton, E. D. *Inorg. Chem.* **1979**, *19*, 1982–1987.
- (21) Sánchez-Guadarrama, O.; Reyes-Lezama, M.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *706–707*, 135–139.
- (22) Tolman, C. a. *Chem. Rev.* **1977**, *77*(3), 313–348.
- (23) Jordan, R. B. *Reaction Mechanisms of Inorganic and Organometallic Systems*, 3°.; Oxford University Press: Nueva York, E.U.A., 2007.
- (24) Márquez-Pallares, L.; Pluma-Pluma, J.; Reyes-Lezama, M.; Güizado-Rodríguez, M.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*(8), 1698–1707.
- (25) Capulín Flores, L. Estudio comparativo de la reactividad de complejos carbonílicos de Re y Mn frente a tetrafenilditioimidodifosfinato de potasio y trifenilfosfito, Tesis de Maestría, UNAM, 2015.
- (26) Brown, D. A.; Sane, R. T. *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2088–2090.
- (27) Pruchnik, F. P. *Organometallic Chemistry of the Transition Elements*, 2°.; Plenum Press: Nueva York, E.U.A., 1990.
- (28) Zúñiga-Villarreal, N.; Silvestru, C.; Lezama, M. R.; Hernández-Ortega, S.; Toledano, C. A. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *496*(2), 169–174.
- (29) Darensbourg, D. J. *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *21*, 113–141.
- (30) Ault, B. S.; Becker, T. M.; Li, G. Q.; Orchin, M. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2004**, *60*(11), 2567–2572.
- (31) Kraatz, H. B.; Jacobsen, H.; Ziegler, T.; Boorman, P. M. *Organometallics* **1993**, *12*(1), 76–80.
- (32) Zingaro, R. A.; Hedges, R. M. *J. Phys. Chem.* **1960**, *65*(6), 1957–1958.
- (33) Zingaro, R. A. *Inorg. Chem.* **1961**, *322*(6), 192–196.
- (34) Pregosin, P. S. *NMR in Organometallic Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, Alemania, 2012.
- (35) Friebolin, H. *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*, 5°.; VCH: Weinheim, Alemania, 2010.
- (36) Albrand, J. P.; Gagnaire, D.; Robert, J. B. *Chem. Commun.* **1968**, 1469–1470.
- (37) Grushin, V. V. *Chem. Rev.* **2004**, *104*(3), 1629–1662.
- (38) Cordero, B.; Platero-prats, A. E.; Rev, M.; Echeverr, J.; Cremades, E.; Barrag, F. *Dalton Trans.* **2008**, 2832–2838.
- (39) Faller, J. W.; Friss, T.; Parr, J. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*(24), 2644–2650.

6 Caracterización

En este capítulo se presenta un análisis espectroscópico y estructural detallado de los nuevos complejos sintetizados *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂PCH₂P(E)Ph₂-κ¹-P)]; E = S (**1b**) y Se (**1c**). El complejo *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂PCH₂P(O)Ph₂-κ¹-P)] (**1a**) fue completamente caracterizado por Sánchez-Guadarama¹, por lo que este trabajo se limitará a comparar los datos obtenidos experimentalmente con los reportados.

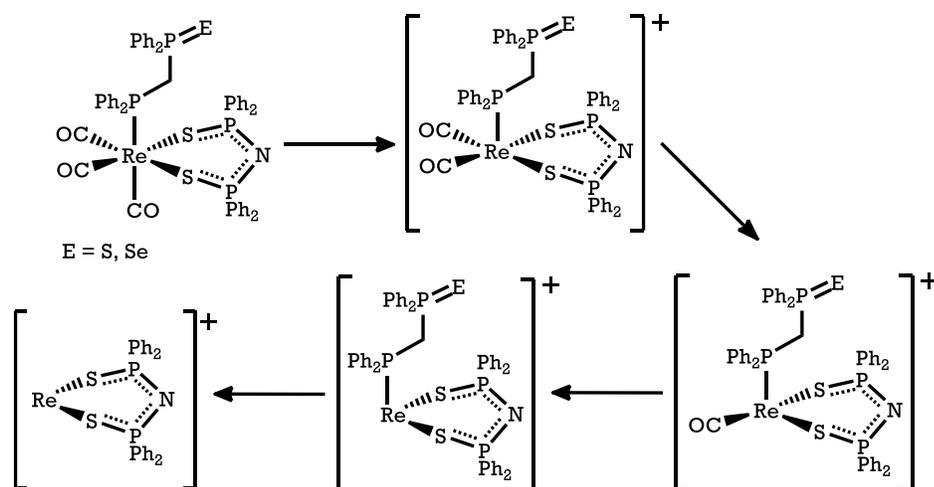
También se presentará la caracterización completa de los complejos *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂PCH₂P(E)Ph₂-κ²-P,E)]; E = O (**4a**), S (**4b**) y Se (**4c**). A pesar de que los complejos (**4b**) y (**4c**) fueron reportados por Bond² en 1988, la caracterización de los mismos se limita al infrarrojo y RMN-³¹P, por lo que es una aportación de este trabajo la caracterización por espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear de hidrógeno-1, carbono-13 y selenio-77, así como la determinación de la estructura molecular por difracción de rayos X.

6.1 Complejos *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂PCH₂P(E)Ph₂-κ¹-P)]; E = O (**1a**), S (**1b**) y Se (**1c**)

6.1.1 Espectrometría de Masas

Los experimentos de espectrometría de masas se realizaron mediante la técnica de bombardeo con átomos rápidos (FAB⁺).

En el espectro de masas del complejo *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂PCH₂P(S)Ph₂-κ¹-P)] (**1b**) se observa el ión molecular [M]⁺ en 1136 m/z con el patrón isotópico característico de ¹⁸⁵Re (37.4%) y ¹⁸⁷Re (62.6%). En el espectro del complejo *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂PCH₂P(Se)Ph₂-κ¹-P)] (**1c**) se observa el ión molecular en [M]⁺ = 1183 m/z con el patrón isotópico característico para el renio. Ambos complejos exhiben un patrón de fragmentación similar, mostrando la pérdida consecutiva de los carbonilos en el complejo. En el Esquema 41 y en la tabla 15 se muestra el patrón de fragmentación para estos complejos.



Esquema 41. Patrón de fragmentación propuesto para los complejos (1b) y (1c).

Tabla 15. Fragmentos observados por espectrometría de masas de los complejos (1b) y (1c)

Fragmento	m/z	
	E = S (1b)	E = Se (1c)
$[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2)(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2)]^+$	1136	1183
$[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2)(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2)]^+$	1107	1155
$[\text{Re}(\text{CO})(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2)(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2)]^+$	1079	1127
$[\text{Re}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2)(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2)]^+$	1051	1099
$[\text{Re}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2)]^+$	635	No se observa

La salida de los carbonilos antes que la difosfina monocalcogenada sugiere una menor fuerza de enlace Re-C en comparación a la fuerza de enlace Re-P. Se propone que el fragmento más estable es el renacilo que se forma con el ligante ditiimidodifosfinato.

6.1.2 Espectroscopía de Infrarrojo

La caracterización por espectroscopía de IR de los complejos *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S,S})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^1-\text{P})]$; E = S(1b) y Se(1c), se realizó tanto en disolución empleando una celda de ZnSe, así como en ATR.

En la tabla 16 se muestran los valores observados para las vibraciones $\nu(\text{CO})$ de los complejos (1b) y (1c). Los espectros se adquirieron en disolución de CH_2Cl_2 y en estado sólido mediante la técnica de ATR.

Tabla 16. Datos espectroscópicos de IR de los complejos (1a)*, (1b) y (1c) en la región $\nu(\text{CO})$ en disolución de CH_2Cl_2 y estado sólido (ATR)

Complejo	$\nu_{\text{CO}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{CO}}(\text{cm}^{-1})$
	CH_2Cl_2	ATR
(1a)*	2024, 1934, 1904	2020, 1929, 1889
(1b)	2024, 1934, 1905	2018, 1928, 1887
(1c)	2024, 1934, 1906	2018, 1928, 1887

*Datos obtenidos de Sánchez-Guadarrama¹

Como se observa en la tabla anterior, los tres complejos, sin importar el calcógeno, muestran tres bandas intensas en la región correspondiente a carbonilos metálicos ($1700\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$). Dichos valores coinciden con los esperados para carbonilos terminales.³ Se observa que las bandas observadas en estado sólido aparecen a menor frecuencia respecto a las bandas observadas en disolución. Se propone que esto se debe a las interacciones intermoleculares entre el disolvente y los carbonilos en disolución, teniendo en cuenta que las interacciones intermoleculares en estado sólido en estos compuestos son más débiles.

Como se discutió en el capítulo anterior, la frecuencia de vibración de los carbonilos en estos complejos es muy similar, por lo que se concluye que el ambiente electrónico alrededor del centro metálico es el mismo, sin importar el calcógeno presente.

Las tres bandas observadas para las vibraciones de los carbonilos en estos complejos, son consistentes con la simetría de los complejos (grupo puntual C_s). Como se mencionó en el capítulo anterior, los complejos tricarbonilados con isomería facial (C_{3v}) presentan dos bandas, que corresponden a los modos vibracionales $A_1 + E$, sin embargo, al reducir la simetría de la molécula, se rompe la degeneración del modo vibracional E; entonces, para un complejo tricarbonilado con simetría C_s se esperan tres modos vibracionales, correspondientes a los modos vibracionales $2A' + A''$. Estudios teóricos⁴ han demostrado que la banda a mayor frecuencia corresponde a uno de los modos vibracionales A' y proviene de la vibración de estiramiento de los tres carbonilos en fase (Fig. 40). Por otro lado, la banda central proviene del modo vibracional A'' , que corresponde a la vibración antisimétrica de los carbonilos ecuatoriales, mientras que la banda a menor frecuencia, que corresponde al otro modo vibracional A' , y proviene de la vibración simétrica de los carbonilos ecuatoriales.

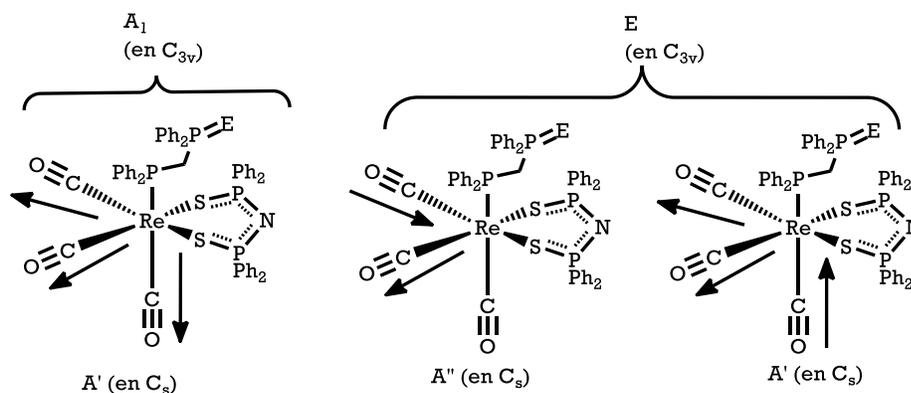


Fig. 40. Modos vibracionales propuestos para los complejos (1a-1c).

Por otro lado, resulta de interés estudiar las bandas correspondientes a las vibraciones de los enlaces P₂N y PS del ligante dithioimidodifosfinato, así como al enlace P=E; E = O, S y Se del ligante monocalcogenado dppmE. Los valores para las bandas correspondientes a estas vibraciones se obtuvieron de los espectros de IR de los complejos (1b) y (1c) obtenidos en estado sólido mediante la técnica de ATR y se muestran en la tabla 17.

Tabla 16. Datos espectroscópicos de IR de los complejos (1a), (1b) y (1c) en estado sólido (ATR)

Complejo	[Ph ₂ P(S)NP(S)PPh ₂] ⁻				dppmE
	$\nu(\text{P}_2\text{N})(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{P}_2\text{NH})(\text{cm}^{-1})$	$\nu_s(\text{PS})(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{as}(\text{PS})(\text{cm}^{-1})$	$\nu(\text{PE})(\text{cm}^{-1})$
[Ph ₂ P(S)NHP(S)PPh ₂] ⁵	-----	924(f)	647(m)	616(m)	-----
K[Ph ₂ P(S)NP(S)PPh ₂] ⁵	1197(f)	-----	606(m)	583(m)	-----
(1a) ¹	1225(f)	-----	570(m)	509(m)	1199(m)
(1b)	1260(f)	-----	566(m)	505(m)	597(m)
(1c)	1262(f)	-----	566(m)	504(m)	522(m)

* Datos reportados en pastilla de KBr
Intensidad f = fuerte, m = media

A partir de los datos mostrados en la tabla anterior, se puede inferir que el ligante [Ph₂P(S)NP(S)PPh₂]⁻ se coordina al centro metálico de forma simétrica. La coordinación del dithioimidodifosfinato se comprueba al observar la disminución de la frecuencia de vibración correspondiente a los enlaces P-S del ligante en los complejos respecto a la sal de potasio.

Por otro lado, se observa un aumento en la frecuencia de vibración del fragmento P₂N en los complejos respecto al ligante libre, debido a la deslocalización electrónica a lo largo del esqueleto inorgánico y el consecuente fortalecimiento de los enlaces P-N. La notoria diferencia entre esta frecuencia de vibración para el complejo (1a) y los complejos (1b) y (1c) puede deberse a la técnica empleada para obtener los espectros.

Finalmente, se presentan los datos para las vibraciones P=E; E = O, S, Se los ligante dppmE monoordinado al centro metálicos. Estos valores son muy similares a los presentados en la literatura para los compuestos libres dppmO (1190 cm^{-1})⁶, dppmS (597 cm^{-1}) y dppmSe (529 cm^{-1}).²

6.1.3 Resonancia Magnética Nuclear de ^1H

El espectro de RMN- ^1H del complejo *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂- κ^2 -*S,S*)(Ph₂PCH₂P(S)Ph₂- κ^1 -*P*)] (**1b**) (Fig. 41) mostró tres grupos de señales entre 7.09 y 8.13 ppm, correspondientes a los hidrógenos aromáticos, tanto del ligante inorgánico [Ph₂P(S)NP(S)Ph₂]⁻ como del ligante monoazufrado dppmS.

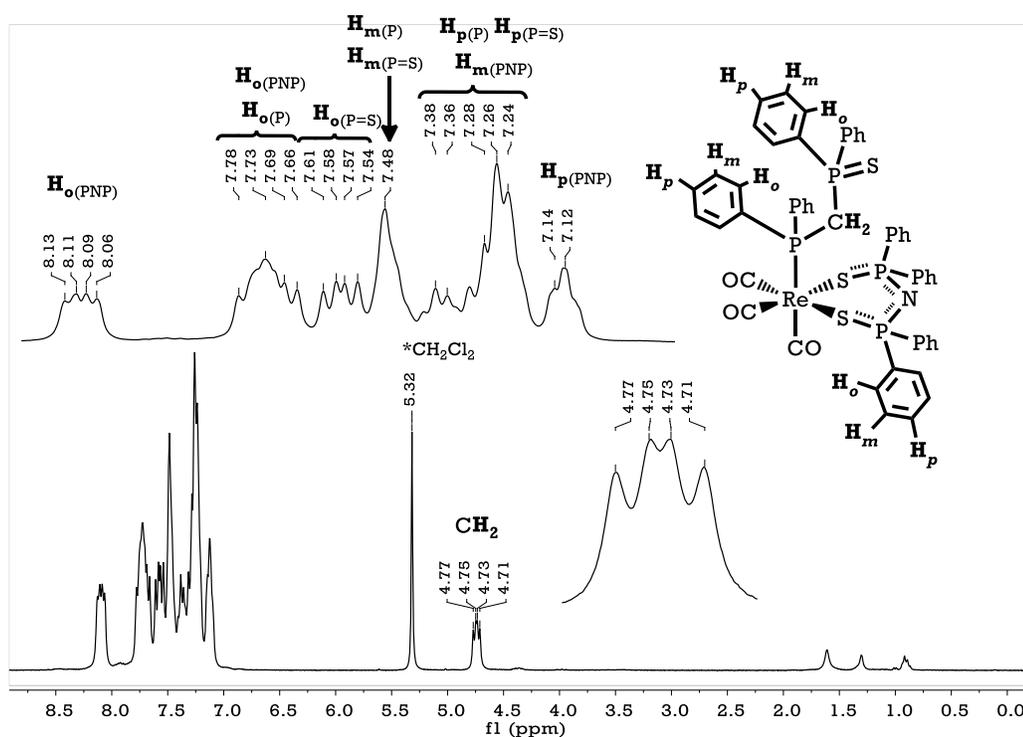


Fig. 41. Espectro de RMN- ^1H del complejo (**1b**) en CDCl_3

La señal que aparece en 8.10 ppm (dd; $^3J_{P-H_o} = 12\text{ Hz}$, $^3J_{H_m-H_o} = 6\text{ Hz}$) se asigna a los hidrógenos de los fenilos en posición *orto* del ligante PNP, que se orientan hacia el carbonilo. Se propone que la señal para estos protones se desplaza a frecuencias tan bajas debido a efectos de desprotección por parte del sistema inorgánico. Entre 7.66 y 7.78 ppm aparece una señal múltiple, que corresponde a los protones *orto* del ligante PNP orientados hacia la difosfina y los protones *orto* de los fenilos unidos al fósforo del fragmento coordinado al renio del ligante dppmS. A continuación, se observa una señal con multiplicidad doble de dobles (dd) en 7.575 ppm ($^3J_{P-H_o} = 12\text{ Hz}$, $^3J_{H_m-H_o} = 9\text{ Hz}$), que se asignó a los protones en posición *orto* de los fenilos unidos al fósforo del fragmento tiosfinoilo (P=S) del ligante dppmS. Finalmente, entre 7.12 y 7.48

aparecen los protones aromáticos (H_m y H_p) de los sistemas aromáticos del complejo, como señales múltiples.

Por otro lado, se observa una señal doble de dobles (dd) en 4.74 ppm, correspondiente a los protones equivalentes del metileno que une ambos fragmentos fosforados en el ligante dppmS. Se propone que este desdoblamiento corresponde a un sistema de espín ABB' donde las constantes de acoplamiento observadas son ${}^2J_{P(S)-H} = 12$ Hz, ${}^2J_{P-H} = 6$ Hz.

Por su parte, el espectro de RMN- 1H del complejo *fac*-[Re(CO) $_3$ (Ph $_2$ P(S)NP(S)Ph $_2$ - κ^2 -S,S)(Ph $_2$ PCH $_2$ P(Se)Ph $_2$ - κ^1 -P)] (**1c**) (Fig. 42) muestra un patrón de señales muy similar a su análogo con azufre.

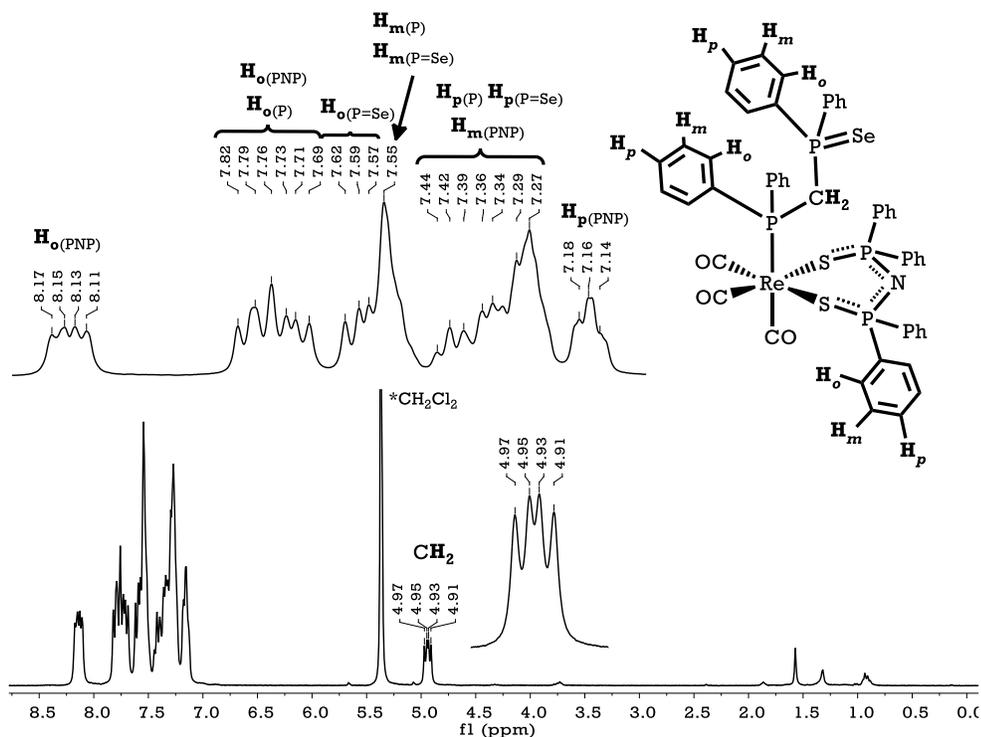


Fig. 42. Espectro de RMN- 1H del complejo (**1c**) en CD_2Cl_2

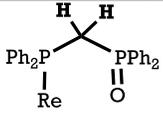
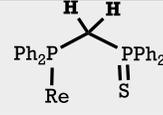
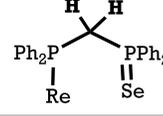
En este caso, se observa una señal con multiplicidad doble de dobles (dd) en 8.14 ppm (${}^3J_{P-H_o} = 12$ Hz, ${}^3J_{H_m-H_o} = 6$ Hz) que se asigna a los hidrógenos orto de los fenilos del ligante ditionimidodifosfinato orientados hacia el carbonilo. La señal múltiple que aparece entre 7.66-7.82 ppm se asigna a los protones *orto* del ligante PNP orientados hacia la difosfina y los protones *orto* de los fenilos unidos al fósforo del fragmento coordinado al renio del ligante dppmSe. La señal que aparece entre 7.55 y 7.62 ppm se asigna a los protones orto de los fenilos unidos al fragmento selenofosfinoilo (P=Se) del ligante dppmSe. Se observa un notorio corrimiento a menores frecuencias de esta señal respecto a la señal para los mismos protones en el complejo (**1b**), pudiendo deberse al efecto de protección que genera el selenio al ser un átomo menos

electronegativo que el azufre. No fue posible asignar la multiplicidad de esta señal debido a que una de las ramas laterales se traslapa con una señal vecina.

Finalmente, entre 7.14 y 7.44 aparecen los protones aromáticos (H_m y H_p) de los sistemas aromáticos del complejo, como señales múltiples.

En este caso, la señal para los protones equivalentes del metileno aparece en 4.94 ppm. Al igual que en el caso anterior, se propone que este desdoblamiento corresponde a un sistema de espín ABB' donde las constantes de acoplamiento observadas son ${}^2J_{P(Se)-H} = 12$ Hz, ${}^2J_{P-H} = 6$ Hz.

En la tabla 17 se muestran los datos de RMN- 1H para los protones del ligante dppmE en los complejos *fac*-[Re(CO) $_3$ (Ph $_2$ P(S)NP(S)Ph $_2$ - κ^2 -S,S)(Ph $_2$ PCH $_2$ P(E)Ph $_2$ - κ^1 -P)]; E = O (1a), S (1b) y Se (1c).

Tabla 17. Datos de RMN- 1H para los protones metilénicos del ligante dppmE en (1a)*, (1b) y (1c)			
Fragmento	δ (ppm/m)	${}^2J_{P-H}$ (Hz)	${}^2J_{P(E)-H}$ (Hz)
 (1a)*	4.26 (t)	6	6
 (1b)	4.74 (dd)	6	12
 (1c)	4.94 (dd)	6	12

* Valores reportados por Sánchez-Guadarrama¹

Al analizar los valores consignados en la tabla anterior, resulta evidente que el desplazamiento químico de los protones metilénicos de los ligantes dppmE; E = O, S y Se en los complejos (1a-1c) obedecen la siguiente tendencia: O < S < Se. Como se expuso en el capítulo anterior, se ha propuesto⁷ que el enlace fósforo-oxígeno tiene un mayor carácter de doble enlace, mientras que los enlaces fósforo-azufre y fósforo-selenio, tienen un mayor carácter de enlace sencillo, lo cual genera una mayor carga formal positiva en el átomo de fósforo. Por lo tanto, se espera que en los ligantes dppmS y dppmSe, exista un efecto de desprotección de los protones del metileno con respecto al ligante dppmO. Esta tendencia también es observada en los espectros de RMN- 1H de los compuestos libres dppmE; E = O, S, Se.⁸

6.1.4 Resonancia Magnética Nuclear de ${}^{13}C\{{}^1H\}$

En la Figura 43 se presenta el espectro de RMN- ${}^{13}C\{{}^1H\}$ del complejo *fac*-[Re(CO) $_3$ (Ph $_2$ P(S)NP(S)Ph $_2$ - κ^2 -S,S)(Ph $_2$ PCH $_2$ P(S)Ph $_2$ - κ^1 -P)] (1b), en el cual se observan tres grupos de señales.

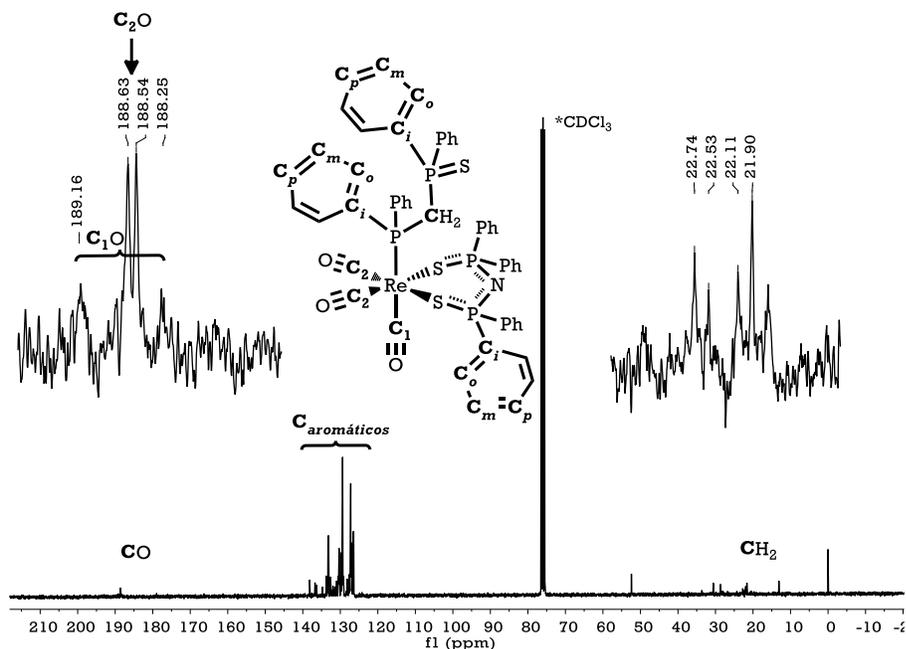


Fig. 43. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo (**1b**) en CDCl_3

A campo bajo se observan dos señales dobles que corresponden a los carbonos de los ligantes CO en el complejo. La señal que aparece en 188.7 ppm ($^2J_{\text{P-C}} = 75.6$ Hz) se asigna al carbonilo en posición *trans*al fósforo del ligante dppmS coordinado al renio, mientras que la señal en 188.4 ppm ($^2J_{\text{P-C}} = 6.8$ Hz) se asigna a los carbonilos en posición *cis* al mismo fósforo y *trans* a los azufres del ligante PNP. Se propone esta asignación con base en los valores de la constante de acoplamiento, ya que se sabe que el acoplamiento del fósforo con otros núcleos a través de un centro metálico se ve favorecido para los ligantes que están en posición *trans* a él.^{9,10}

A campo alto se observa una señal con multiplicidad doble de dobles (dd) en 22.3 ppm ($^2J_{\text{P-C}} = 15$ Hz, $^2J_{\text{P(S)-C}} = 45$ Hz) que se asigna al carbono del metileno del ligante dppmS monocoordinado al centro metálico.

En cuanto a las señales correspondientes a los carbonos aromáticos, en la Fig. 44 se muestra la ampliación del espectro del RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo (**1b**), así mismo, en la tabla 18 se consignan los valores para los desplazamientos químicos observados para cada carbono aromático y las constantes de acoplamiento fósforo-carbono observadas.

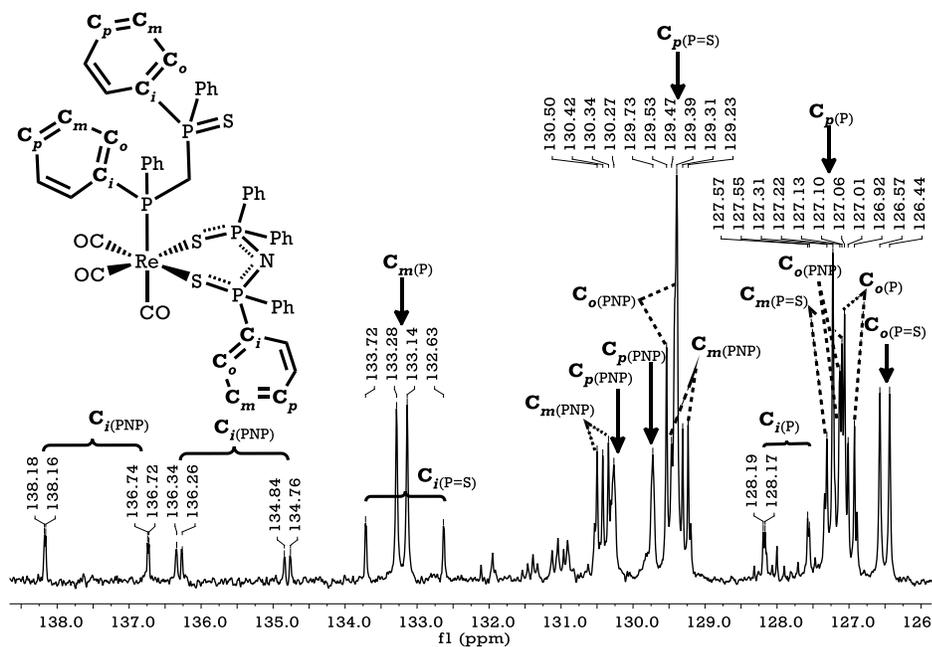


Fig. 44. Ampliación del espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo (1b) en la región de carbonos aromáticos.

Tabla 18. Datos de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los carbonos aromáticos del complejo (1b)			
Carbono	PNP $\delta(\text{ppm/m})$ $^nJ_{CP}(\text{Hz})$	(PPh $_2$) $\delta(\text{ppm/m})$ $^nJ_{CP}(\text{Hz})$	(Ph $_2$ P=S) $\delta(\text{ppm/m})$ $^nJ_{CP}(\text{Hz})$
<i>ipso</i>	137.5 (d); 108 Hz 135.5 (d): 114 Hz	127.8 (d); 46 Hz	133.1 (d); 80 Hz
<i>orto</i>	129.5 (d) 8.3 Hz 127.1 (d) 8.3 Hz	126.9 (d); 10.3 Hz	126.5 (d); 9.8 Hz
<i>meta</i>	130.3 (d); 6 Hz 129.3 (d); 6 Hz	133.2 (d); 11.3 Hz	127.2 (d); 12.8 Hz
<i>para</i>	130.3 (s) 129.2 (s)	127.2 (s)	129.4 (s)

Se distinguen tres grupos de señales, a campo bajo aparecen las señales que corresponden a los carbonos aromáticos del ligante imidodifosfínico, se propone que dicho desplazamiento a menores frecuencias se debe al efecto de desprotección que se genera sobre los mismos por la deslocalización electrónica que existe a lo largo del esqueleto inorgánico. Además, se distinguen dos señales para cada tipo de carbono aromático en este ligante, ya que se encuentran en ambientes electrónicos distintos debido a la orientación de los fenilos en el complejo. Se propone que aquellos orientados hacia la difosfina dppmS sufren un efecto de protección, apareciendo ligeramente a menores frecuencias respecto a los fenilos orientados hacia el carbonilo.

A campo alto aparecen los grupos de señales correspondientes a los fenilos del ligante monoazufrado dppmS. Se observa que las señales correspondientes a los

carbonos aromáticos de los fenilos unidos al fragmento fosfino aparecen ligeramente a menores frecuencias respecto a los carbonos de los fenilos unidos al fragmento tiosfosfino. Esto se debe al cambio en estado de oxidación del fósforo, que tiene un efecto de desprotección sobre los carbonos, dicho efecto es más notorio en el caso de los carbonos *ipso*.

Por su parte, el espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2-\kappa^1-\text{P})]$ (**1c**) es muy similar al del complejo con azufre. A continuación, se muestra el espectro para este complejo (Fig. 45).

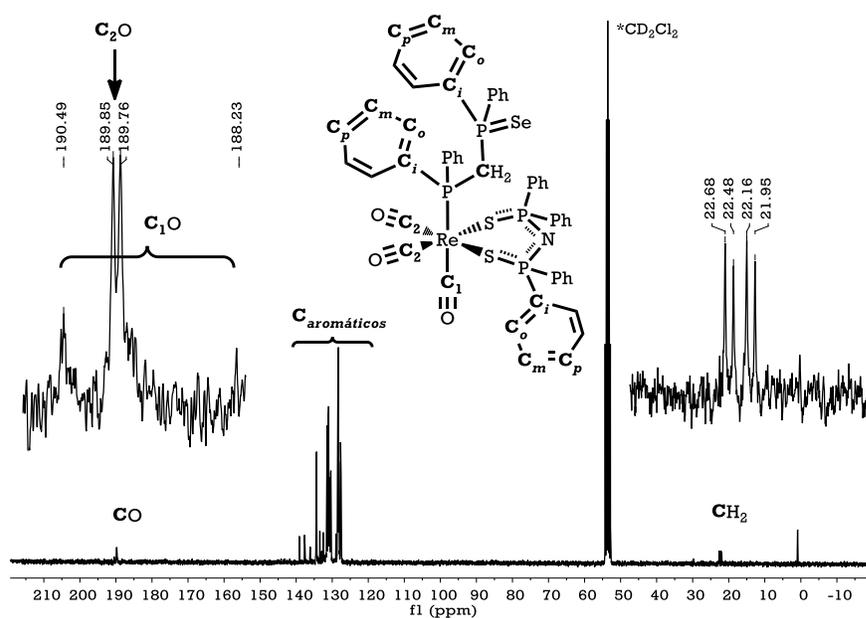


Fig. 45. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo (**1c**) en CD_2Cl_2

Se distinguen tres grupos de señales. A campo bajo aparecen las señales correspondientes a los carbonos de los carbonilos en el complejo. Al igual que en el complejo anterior, la señal que aparece alrededor de 190.1 ppm ($^2J_{\text{P-C}} = 55$ Hz) se asigna al carbono del carbonilo *trans* al fósforo del ligante dppmSe, mientras que la señal más intensa en 189.6 ppm ($^2J_{\text{P-C}} = 6.8$ Hz) se asigna a los carbonos en posición *cis* al ligante dppmSe.

La señal para el carbono alquílico del ligante dppmSe aparece como un doble de dobles (dd) a campo alto, en 22.18 ppm ($^1J_{\text{P(Se)-C}} = 40$ Hz, $^1J_{\text{P-C}} = 15$ Hz). Es importante resaltar que el valor del desplazamiento químico como de las constantes de acoplamiento son muy similares para ambos complejos (**1b**) y (**1c**).

Con respecto a los carbonos aromáticos, en la figura 46 y la tabla 19 se muestran las asignaciones hechas para dichos carbonos presentes en este complejo. Debe notarse que el patrón de señales es similar al del complejo con azufre.

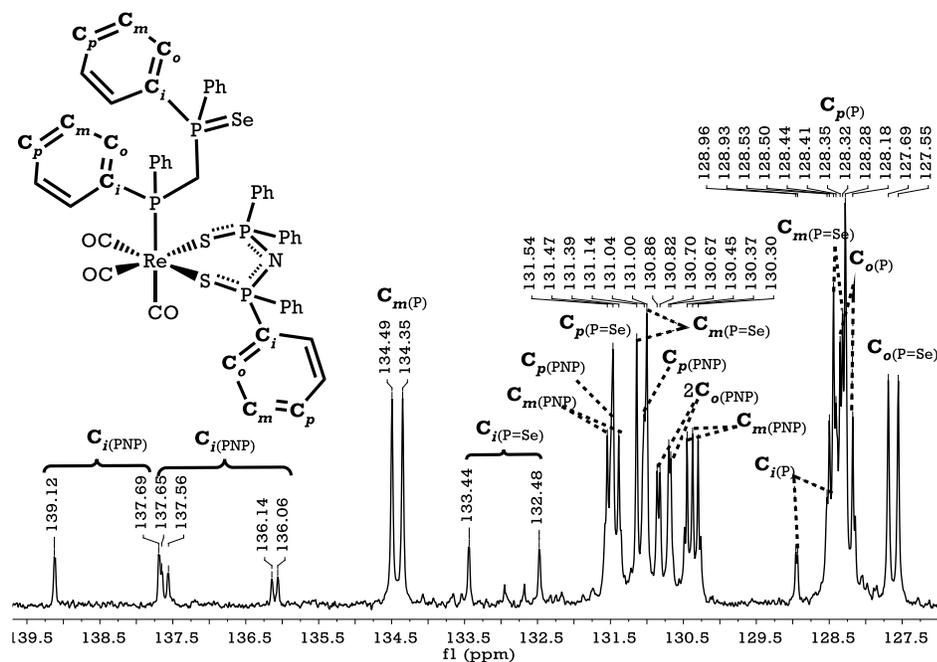


Fig. 46. Ampliación del espectro de RMN-¹³C{¹H} del complejo (1c) en la región de carbonos aromáticos

Tabla 19. Datos de RMN-¹³C{¹H} para los carbonos aromáticos del complejo (1c)

Carbono	PNP $\delta(\text{ppm/m})$ ${}^nJ_{CP}(\text{Hz})$	(PPh ₂) $\delta(\text{ppm/m})$ ${}^nJ_{CP}(\text{Hz})$	(Ph ₂ P=Se) $\delta(\text{ppm/m})$ ${}^nJ_{CP}(\text{Hz})$
<i>ipso</i>	138.8 (d); 108 Hz 136.7 (d); 114 Hz	128.6 (d); 32 Hz	132.8 (d); 73 Hz
<i>orto</i>	130.7 (d) 12 Hz 130.6 (d) 12 Hz	128.1 (d); 10.6 Hz	128.3 (d); 9.8 Hz
<i>meta</i>	131.3 (d); 6 Hz 130.2 (d); 6 Hz	134.3 (d); 10.6 Hz	130.9 (d); 10.6 Hz
<i>para</i>	131.3 (s) 130.9 (s)	128.2 (s)	131.4 (s)

Se distinguen tres grupos de señales, siendo las de campo bajo asignadas a los fenilos del ligante inorgánico, al igual que en el caso anterior, estos fenilos se diferencian debido al ambiente electrónico en el que se encuentran, siendo aquellos orientados hacia el carbonilo los que aparecen a mayores frecuencias.

Por otro lado, es notorio que las señales que corresponden a los fenilos del ligante monoselenado dppmSe aparecen a frecuencias muy similares.

6.1.5 Resonancia Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

La resonancia magnética nuclear de fósforo-31 constituye un elemento fundamental en la determinación de la estructura de estos complejos, como se mostró en el capítulo anterior (pag. 43), así que en esta sección se limitará a la descripción de los espectros de los complejos **(1b)** y **(1c)**.

En la figura 47 se muestra el espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^1-\text{P})]$ (**1b**), en el cual se observan únicamente tres señales.

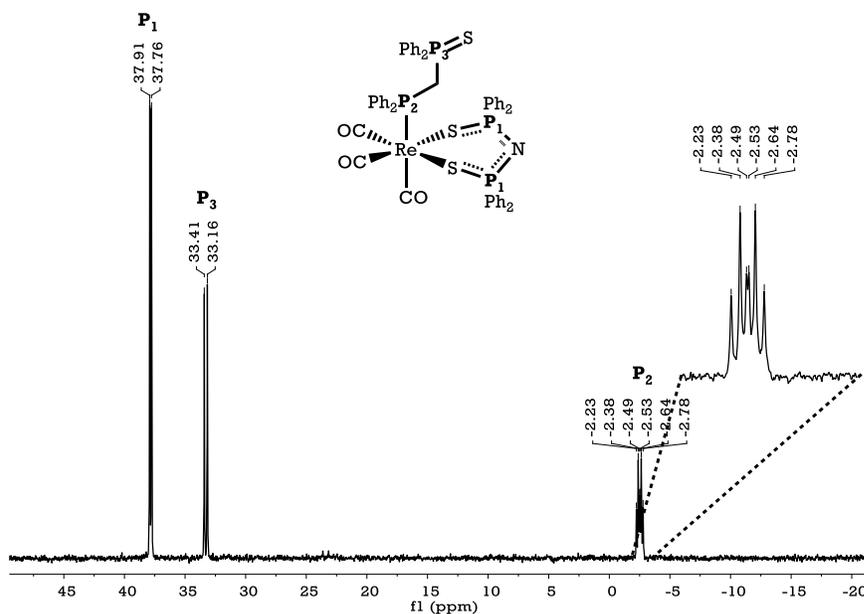


Fig. 47. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo **(1b)**

La señal doble de mayor intensidad a campo bajo corresponde a los fósforos equivalentes (P_1) del ligante inorgánico $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]$ y aparece en 37.7 ppm. Dicha señal se acopla a través del renio con el fósforo coordinado del ligante dppmS ($^3J_{\text{P1P2}} = 18.2$ Hz). El desplazamiento químico observado es muy similar al de otros complejos de renio similares reportados en la literatura.^{1,11} A continuación, se observa otra señal doble que se asigna al fósforo del grupo tiosfinoilo (P_3) del ligante dppmS. Dicha señal aparece en 33.3 ppm ($^2J_{\text{P3P2}} = 30.4$ Hz). Finalmente, a campo alto aparece la señal correspondiente al fosforo del ligante dppmS coordinado al renio (P_2) en -2.5 ppm como una señal doble de triples, debido al acoplamiento de P_2 con los dos fósforos equivalentes del ligante PNP (P_1 , $^3J_{\text{P1P2}} = 18.2$ Hz) y con el fósforo(V) del mismo dppmS (P_3 , $^2J_{\text{P3P2}} = 30.4$ Hz).

De manera similar, el espectro de de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2-\kappa^1-\text{P})]$ (**1c**) (Fig. 48) muestra tres señales.

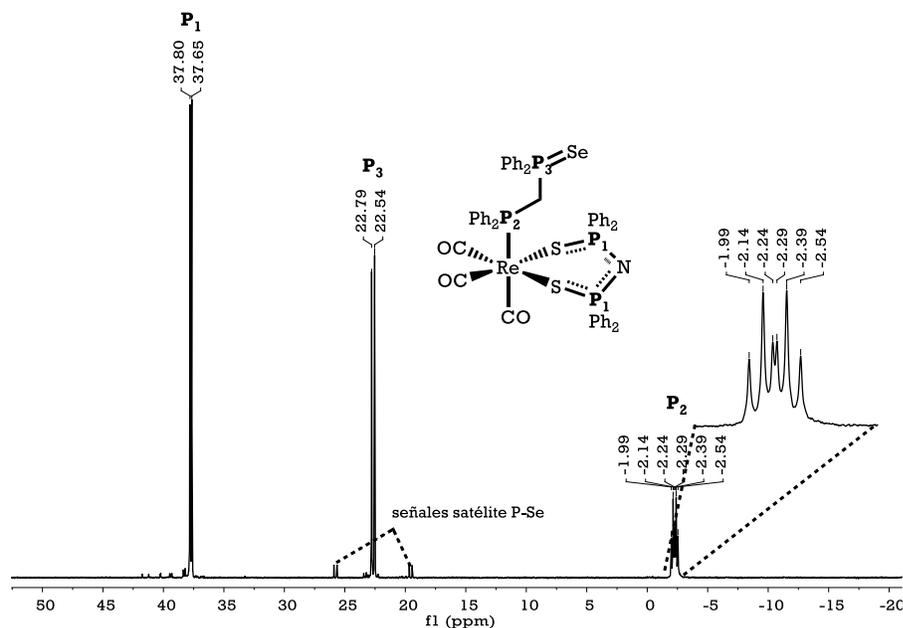


Fig. 48. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo (**1c**)

Se observa que la señal doble que corresponde a los fósforos equivalentes del ligante PNP (P_1) aparece en 37.7 ppm ($^3J_{\text{P}_1\text{P}_2} = 18.2$ Hz); la señal doble que corresponde al fósforo P_3 del ligante dppmSe aparece en 22.6 ppm ($^2J_{\text{P}_3\text{P}_2} = 30.4$ Hz). Es interesante destacar que dicha asignación es inequívoca debido a la presencia de señales satélite, derivadas del acoplamiento entre el núcleo de fósforo P_3 y el selenio ($^1J_{\text{P}_3\text{Se}} = 756$ Hz). Finalmente, a campo alto, se observa la señal doble de triples correspondiente al fósforo coordinado al renio del ligante dppmSe, $\delta = -2.3$ ppm ($^3J_{\text{P}_1\text{P}_2} = 18.2$ Hz, $^2J_{\text{P}_3\text{P}_2} = 30.4$ Hz).

Como se discutió en el capítulo anterior, Los valores de desplazamiento químico de los fósforos P_1 y P_2 no se ven afectados por la presencia del calcógeno en el fósforo P_3 . Así mismo, las constantes de acoplamiento no sufren modificaciones al cambiar el calcógeno en P_3 .

6.1.6 Resonancia Magnética Nuclear de ^{77}Se

También se realizó el estudio del complejo complejo *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2-\kappa^1-\text{P})]$ (**1c**) mediante RMN- ^{77}Se , cuyo espectro (Fig. 49) muestra una señal doble que aparece en -310 ppm, con una constante de acoplamiento fósforo-selenio de 762 Hz. Dicho valor coincide con el observado para el mismo acoplamiento en el espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo (**1c**).

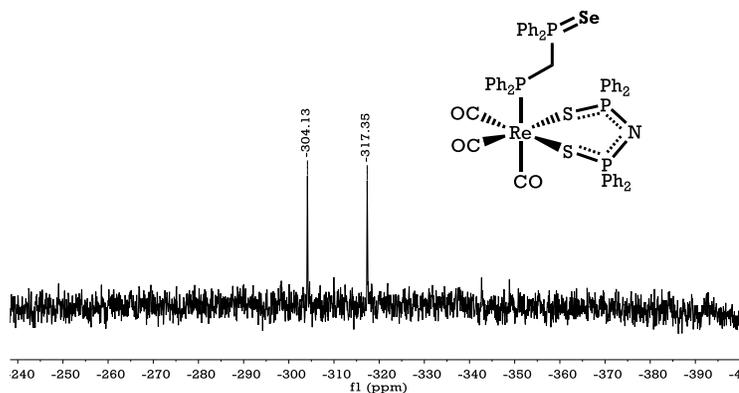


Fig. 49. Espectro de RMN- ^{77}Se del complejo (1c)

6.1.7 Análisis Estructural

Fue posible obtener cristales adecuados a partir de sistemas de CH_2Cl_2 -Hexano (1:1) para realizar en estudio estructural por difracción de rayos X de los complejos *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^1-\text{P})]$; E = S (1b) y Se (1c). Ambos complejos presentan estructuras moleculares similares, por lo que hace una discusión conjunta.

La geometría alrededor del centro metálico en los complejos (1b) y (1c) es pseudooctaédrica, definida por los ángulos de enlace de los ejes axiales (C3-Re-P3) y los ejes ecuatoriales (C1-Re-S1) y (C2-Re-S2). Los valores para estos ángulos, así como las estructuras moleculares se muestran a continuación.

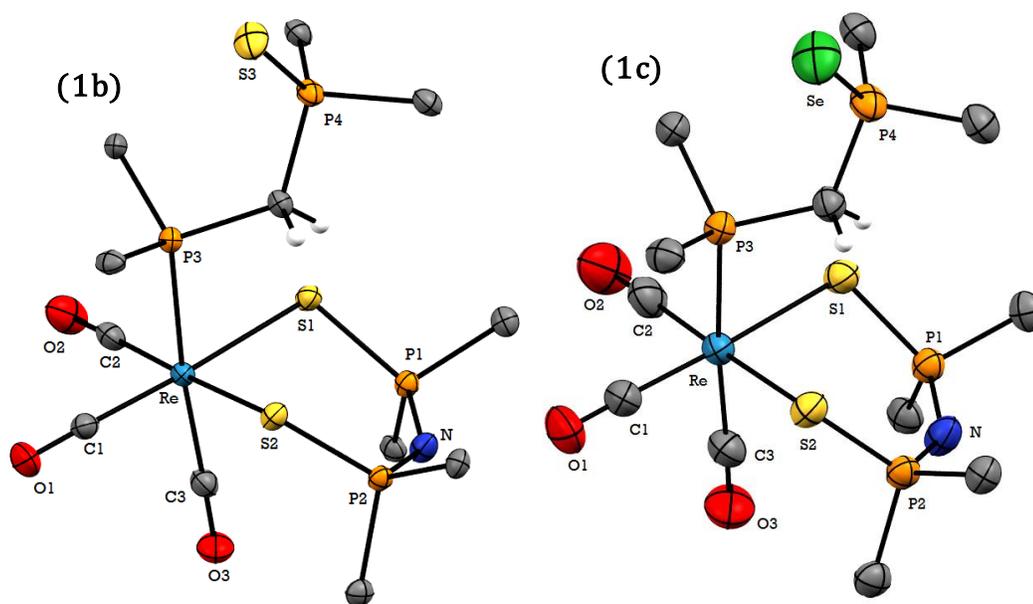


Fig. 50 Estructuras moleculares de los complejos (1b) y (1c) en elipsoides al 50%. Sólo se muestran los carbonos *ipso* de los fenilos para mayor claridad.

Tabla 20. Ángulos de enlace para los complejos (1b) y(1c)			
Complejo	Ángulos de enlace		
	(C1-Re-S1)	(C2-Re-S2)	(C3-Re-P3)
(1b)	177.14(7)°	176.13(8)°	172.70(7)°
(1c)	177.49(8)°	176.35(9)°	173.47(8)°

Como se muestra en la figura 50, se observa que el renio se encuentra en un ambiente octaédrico distorsionado, donde los carbonilos se encuentran en disposición *facial*, comprobando así las propuestas hechas por espectroscopía de infrarrojo. Las distancias de enlace Re-CO y Re-P(dppmE) se muestran en la tabla 21.

Tabla 21. Distancias de enlace seleccionadas para los complejos (1b) y(1c)				
Complejo	Distancia de enlace (Å)			
	Re-C1	Re-C2	Re-C3	Re-P3
(1b)	1.912(3)	1.903(3)	1.954(3)	2.509(1)
(1c)	1.911(3)	1.906(3)	1.960(3)	2.516(1)

Al analizar los datos mostrados en la tabla anterior, resulta evidente que las distancias de enlace Re-C1 y Re-C2, que corresponden a los carbonilos *trans* a un azufre del ligante inorgánico, son iguales dentro del error experimental y tienen un valor promedio de 1.908 Å para ambos complejos, mientras que las distancias de enlace Re-C3, correspondientes al carbonilo *trans* al fósforo de los ligantes dppmE, son iguales para ambos complejos (1.957 Å en promedio) y mayores a las distancias de enlace Re-C1 y Re-C2 de los carbonilos *trans* a un átomo de azufre; efecto que se atribuye a la mayor acidez π de la fosfina coordinada en comparación al ligante PNP, por lo que la fosfina ejerce cierta influencia *trans* sobre el carbonilo. Por otra parte, la distancia de enlace Re-P3, que pertenece al fósforo de los ligantes dppmE, son iguales dentro del error experimental para ambos complejos, corroborando las observaciones hechas, tanto por RMN-³¹P como por IR, que indican que el calcógeno presente en el complejo no afecta el ambiente electrónico alrededor del centro metálico.

En cuanto al anillo inorgánico que forma el ligante imidodifosfinato con el centro metálico, se determinó que las distancias de enlace Re-S1 y Re-S2 son iguales y presentan un valor promedio de 2.531 Å para ambos complejos (ver tabla 22). Al comparar este valor con la suma de los radios covalentes para dichos átomos ($\Sigma_{\text{cov}}\{\text{Re,S}\} = 2.56 \text{ Å}$) se evidencia la naturaleza covalente de estos enlaces, así como la coordinación simétrica del ligante $[\text{Ph}_2\text{P(S)NP(S)Ph}_2]^-$. Así mismo, las distancias de enlace P-S y P-N (ver tabla 22) son iguales para ambos complejos y tienen un valor promedio de 2.021 y 1.577 Å respectivamente. Tanto las distancias de enlace P-S como las distancias P-N presentan un valor intermedio entre un enlace sencillo (P-S = 2.069 Å, P-N = 1.678 Å) y un enlace doble (P=S = 1.956 Å, P=N = 1.568 Å),¹² indicando la

deslocalización electrónica alrededor del esqueleto inorgánico. Dicho comportamiento también ha sido observado cuando el anión $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]^-$ interacciona con los cationes $[\text{K18-corona-6}]^{+13}$ y $[\text{TePh}_3]^{+14}$ así como en numerosos complejos carbonílicos de renio y manganeso previamente reportados^{11,12,15-17} como es el caso del complejo tetracarbonilado $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S,S})]$.

Tabla 22. Distancias de enlace seleccionadas para el anillo inorgánico en los complejos (1b) y (1c)

Complejo	Distancia de enlace (Å)					
	Re-S1	Re-S2	P1-S1	P2-S2	P1-N	P2-N
(1b)	2.535(1)	2.526(1)	2.021(1)	2.023(1)	1.582(2)	1.575(2)
(1c)	2.535(1)	2.528(1)	2.019(1)	2.020(1)	1.569(2)	1.584(2)

El análisis conformacional de los renaciclos inorgánicos (Fig. 51) mostró que en ambos casos el anillo adopta una conformación de silla, en la que el renio y el nitrógeno se encuentran en los ápices. Esta conformación también fue observada para el complejo *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S,S})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2-\kappa^1-\text{P})]$ (1a)¹.

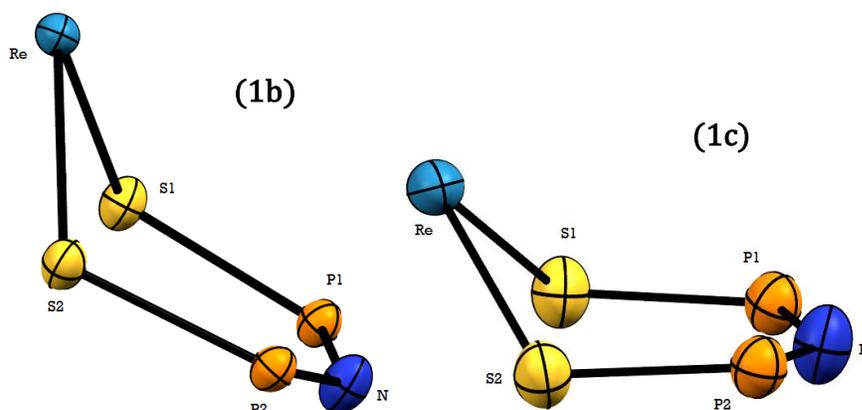


Fig. 51. Conformación de los metalaciclos de los complejos (1b) y (1c)

Finalmente, se observó que los valores de la distancia de enlace P-E; E = S o Se para el ligante dppmE monocoordinado en los complejos (1b) y (1c) son, para P4-S3 = 1.940(1) Å y para P4-Se = 2.097(1) Å, que coinciden con los valores esperados para enlaces dobles P=S (1.956 Å) y P=Se (2.09 Å).

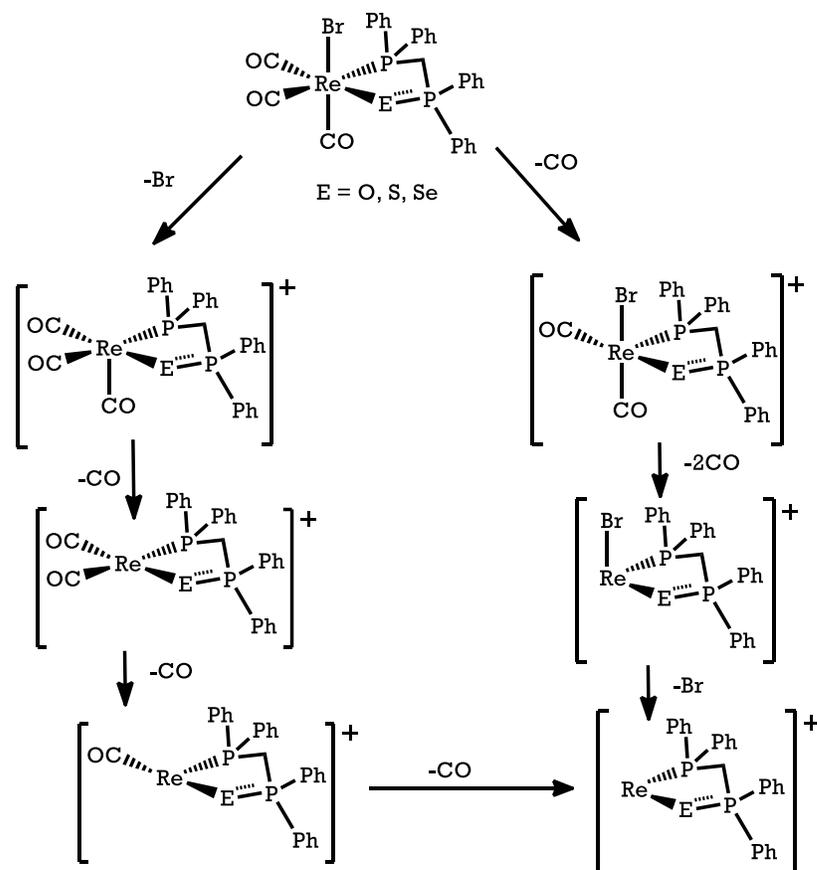
6.2 Caracterización de los complejos *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂PCH₂P(E)Ph₂-κ²-P,E)]; E = O (4a), S (4b) y Se (4c)

En esta sección se presenta la caracterización espectroscópica completa de los complejos *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂PCH₂P(E)Ph₂-κ²-P,E)]; E = O (4a), S (4b) y Se (4c).

6.2.1 Espectrometría de Masas

Los experimentos de espectrometría de masas se realizaron mediante la técnica de bombardeo con átomos rápidos (FAB⁺).

Los espectros de masas de los complejos *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂PCH₂P(E)Ph₂-κ²-P,E)]; E = O (4a), S (4b) y Se (4c) muestran el ión molecular en 750 m/z (4a), 766 (4b) y 814 m/z (4c) respectivamente. Todos ellos exhiben un patrón isotópico complejo, debido a la presencia de dos pares de isótopos: ¹⁸⁵Re (37.4%), ¹⁸⁷Re (62.6%) y ⁷⁹Br (50.7%), ⁸¹Br (49.3%). Los tres complejos muestran un patrón de fragmentación similar, el cual se muestra en la tabla 23 y el Esquema 42.



Esquema 42. Patrón de fragmentación propuesto para los complejos (4a), (4b) y (4c).

Tabla 23. Fragmentos observados por espectrometría de masas de los complejos (4a), (4b) y (4c).			
Fragmento	m/z		
	E = O (4a)	E = S (4b)	E = Se (4c)
$[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2)]^+$	750	766	814
$[\text{ReBr}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2)]^+$	722	738	786
$[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2)]^+$	671	687	735
$[\text{ReBr}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2)]^+$	666	682	730
$[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2)]^+$	643	659	707
$[\text{Re}(\text{CO})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2)]^+$	615	631	679
$[\text{Re}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2)]^+$	587	603	649

Como se muestra en la figura anterior, existen dos patrones de fragmentación posibles, el primero involucra primeramente la pérdida del bromo y posteriormente, la pérdida consecutiva de los tres carbonilos. El segundo patrón implica primeramente la salida de los tres carbonilos y la posterior pérdida del halógeno. Este tipo de fragmentaciones son comunes para halocarbonilos de renio y manganeso.¹⁸ En este estudio, se observó que el pico base, en los tres complejos, corresponde al fragmento $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2)]^+ \text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$, poniendo de manifiesto la estabilidad del fragmento tricarbonilrenio. Se propone entonces que la ruta de fragmentación favorecida es la que involucra primeramente la salida del bromo.

6.2.2 Espectroscopía de Infrarrojo

La caracterización de los complejos *fac*- $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2\text{-P,E})]$; E = O (4a), S (4b) y Se (4c) por espectroscopía de infrarrojo se llevó a cabo en disolución de CH_2Cl_2 y en estado sólido mediante la técnica de ATR (tabla 24).

Tabla 24. Datos espectroscópicos de IR de los complejos (4a), (4b) y (4c) en la región $\nu(\text{CO})$ en disolución de CH_2Cl_2 y estado sólido (ATR)		
Complejo	$\nu_{\text{CO}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{CO}}(\text{cm}^{-1})$
	CH_2Cl_2	ATR
(4a)	2035, 1938, 1890	2025, 1934, 1923, 1888
(4b)	2033, 1942, 1898	2021, 1928, 1885
(4c)	2030, 1939, 1896	2019, 1929, 1883

Los tres sistemas (complejos (4a-4c)) muestran tres bandas intensas en la región de la vibración ν_{CO} . ($1700\text{-}2200 \text{ cm}^{-1}$) correspondientes a carbonilos terminales. La frecuencia de vibración para las bandas observadas mediante ATR es menor con respecto a las bandas observadas en disolución, así mismo, se observa que

en el caso del complejo (**4a**), la banda central sufre un desdoblamiento, atribuido a la disminución en los grados de libertad de la molécula en estado sólido que cuando se encuentra en disolución.

Como se expuso en el capítulo anterior (Pag. 68) el patrón de bandas de los carbonilos en estos complejos sugiere una isomería facial, que, aunque se esperarían dos bandas correspondientes a los modos vibracionales $A_1 + E$ para una simetría ideal C_{3v} , la simetría de la molécula (C_1) provoca que dichos modos vibracionales se transformen en $3A$. Como se mencionó anteriormente, estudios teóricos⁴ proponen que la banda a mayor frecuencia corresponde a la vibración de estiramiento de los tres carbonilos en fase, mientras que las bandas a menor frecuencia resultan de la combinación de los modos vibracionales simétrico y antisimétrico de los carbonilos ecuatoriales (Fig. 52).

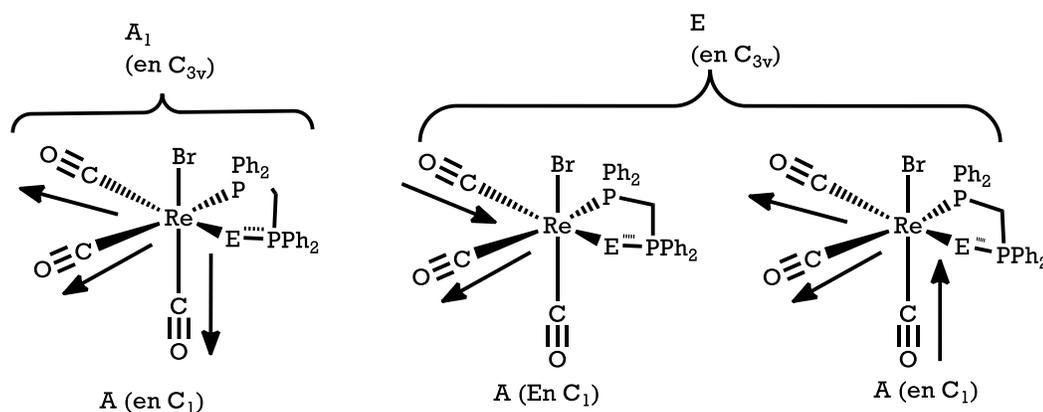


Fig. 52. Modos vibracionales propuestos para los complejos (**4a-4c**).

Por otro lado, es importante analizar las bandas correspondientes a las vibraciones de los enlaces $P=E$; $E = O$, S y Se del ligante monocalcogenado dppmE. Los valores para las bandas correspondientes a estas vibraciones se obtuvieron de los espectros de IR de los complejos (**4a-4c**) en estado sólido mediante la técnica de ATR y se muestran en la tabla 25.

Tabla 25. Datos espectroscópicos de IR de los complejos (4a), (4b) y (4c) en estado sólido (ATR)			
Vibración			$\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$
$\nu(\text{P}=\text{O})(\text{cm}^{-1})$	1199*	1137	62
$\nu(\text{P}=\text{S})(\text{cm}^{-1})$	597	583	14
$\nu(\text{P}=\text{Se})(\text{cm}^{-1})$	522	516	6

* Datos reportados en pastilla de KBr

Resulta evidente que tras la coordinación del calcógeno al centro metálico, el enlace P=O se ve más afectado en su fuerza de enlace respecto a los otros calcógenos.

6.2.3 Resonancia Magnética Nuclear de ^1H

El espectro de RMN- ^1H del complejo *fac*-[ReBr(CO) $_3$ (Ph $_2$ PCH $_2$ P(O)Ph $_2$ - κ^2 -P,O)] (4a) (Fig. 53) muestra dos grupos de señales en la región correspondiente a los protones aromáticos, uno perteneciente a los protones de los fenilos del fragmento fosfino y el otro a los fenilos del fragmento fosfinoilo del ligante dppmO.

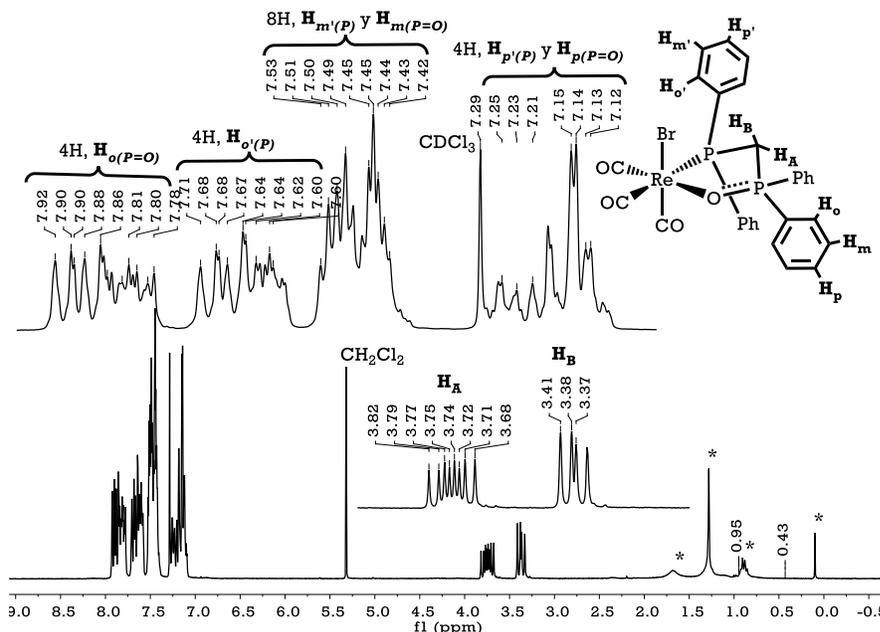


Fig. 53. Espectro de RMN- ^1H del complejo (4a), (* señales no identificadas)

A campo bajo aparece una señal múltiple (7.78-7.92 ppm, 4H) asignada a los protones H_o del fragmento fosfinoilo, a continuación, se observa una señal similar

(7.60-7.71 ppm, 4H) que corresponde a los H_o de los fenilos unidos al P(III). El próximo grupo de señales, que aparecen en el rango de 7.42-7.53 ppm (8H) se asignó a los protones H_m de ambos fragmentos. Por último, la señal que aparece a más alto campo (7.12 – 7.25 ppm, 4H) se asignó a los protones H_p de ambos fragmentos.

Los protones del metileno puente del ligante dppmO, son magnéticamente diferentes, por lo que dan lugar a dos señales múltiples. La señal para el protón H_A aparece en 3.72 ppm como un doble de doble de dobles (ddd) producto del acoplamiento de este protón con ambos fósforos distintos ($^2J_{P-H}=18$ Hz, $^2J_{P(O)-H}=9$ Hz) y con el protón H_B ($^2J_{H-H}=15$ Hz). La señal correspondiente al protón H_B aparece en 3.35 ppm como un doble de dobles (dd), debido al acoplamiento de este núcleo con el protón H_A ($^2J_{H-H}=15$ Hz), y con el fósforo del fragmento P(O) ($^2J_{P(O)-H}=12$ Hz). Como se expuso en el capítulo anterior (pag. 75) esto que la constante de acoplamiento entre el fósforo del fragmento fosfino y el protón H_B muestra una dependencia con el ángulo diedro del fragmento Re-P-C- H_B , y tiene un valor de cero cuando el ángulo diedro es cercano a 85° .¹⁹

El espectro de RMN- 1H del complejo *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂PCH₂P(S)Ph₂- κ^2 -P,S)] (4b) (Fig. 54) muestra un patrón de bandas similar a su análogo con oxígeno.

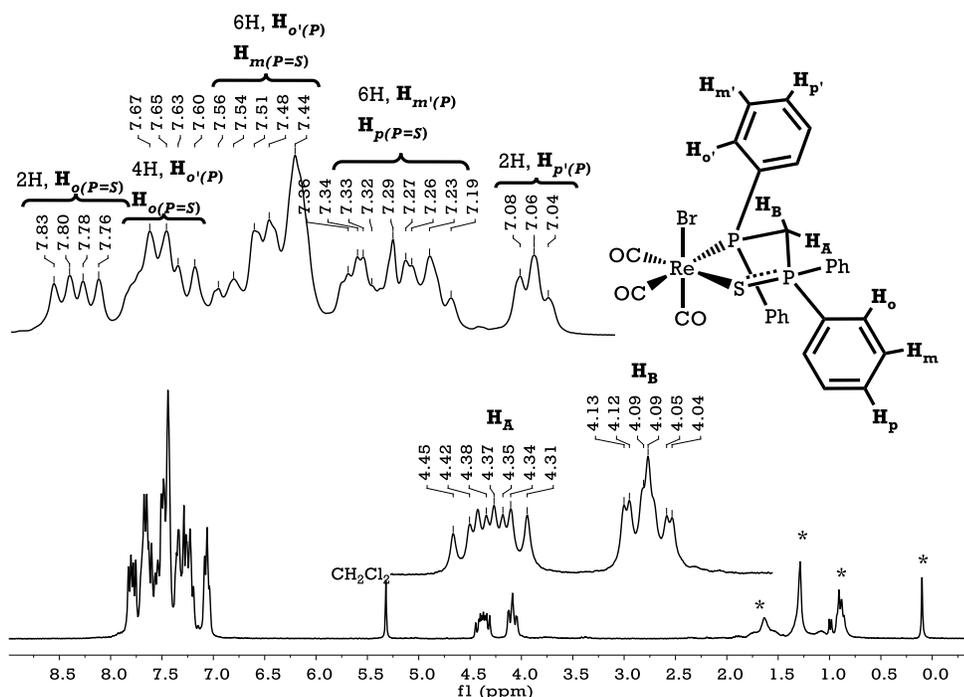


Fig. 54. Espectro de RMN- 1H del complejo (4b), (* señales no identificadas)

A campo bajo aparece una señal múltiple (7.76-7.83 ppm, 2H) asignada a los protones H_o del fragmento P(S)Ph₂, a continuación, se observa una señal similar (7.60-7.67 ppm, 4H) que corresponde a las señales traslapadas de los H_o de los fenilos unidos al P(III) y de los H_o restantes del fragmento P(S)Ph₂. Las señales que aparecen en el

rango de 7.43-7.56 ppm (6H) se asignó a los protones H_m del fragmento $P(S)Ph_2$ y a los H_o restantes del fragmento PPh_2 . El grupo de señales que aparecen entre 7.19-7.36 ppm (6H) se asignó a los H_p del fragmento $P(S)Ph_2$ y a los H_m restantes del fragmento PPh_2 . Por último, la señal que aparece a más alto campo (7.04 – 7.08 ppm, 2H) se asignó a los protones H_p del fragmento PPh_2 .

Los protones alquílicos del metileno puente aparecen en 4.37 ppm (H_A , ddd, $^2J_{P-H} = 18$ Hz, $^2J_{P(S)-H} = 9$ Hz, $^2J_{H-H} = 12$ Hz) y 4.09 ppm (H_B , ddd, $^2J_{P-H} = 3$ Hz, $^2J_{P(S)-H} = 12$ Hz, $^2J_{H-H} = 12$ Hz). En este caso, se observa el aumento en la multiplicidad para la señal del protón H_B , debido al cambio en el ángulo diedro del fragmento $Re-P-C-H_B$.

Por último, se muestra espectro de RMN- 1H del complejo *fac*- $[ReBr(CO)_3(Ph_2PCH_2P(Se)Ph_2-\kappa^2-P,Se)]$ (**4c**) (Fig. 55)

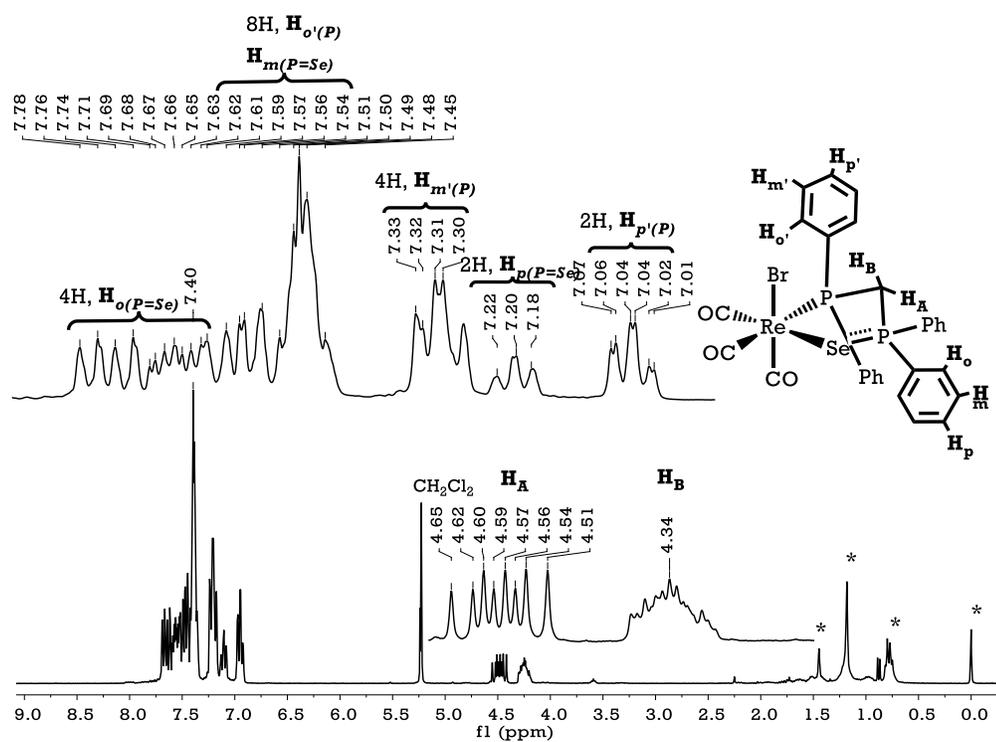


Fig. 55. Espectro de RMN- 1H del complejo (**4b**), (* señales no identificadas)

De manera similar a los espectros anteriores, campo bajo aparece una señal múltiple (7.65-7.78 ppm, 4H) asignada a los protones H_o del fragmento $P(Se)Ph_2$, a continuación, se observa un grupo de señales (7.45-7.63 ppm, 8H) correspondientes a las señales traslapadas de los H_o de los fenilos unidos al fragmento PPh_2 y de los H_m restantes del fragmento $P(Se)Ph_2$. Las señales que aparecen en el rango de 7.30-7.33 ppm (4H) se asignó a los protones H_m del fragmento PPh_2 . Finalmente se observan dos grupos de señales que corresponden a los H_p del fragmento $P(Se)Ph_2$ (7.18 – 7.22, 2H) y a los H_p del fragmento PPh_2 (7.01 – 7.07 ppm, 2H).

Los protones alquílicos del metileno puente aparecen en 4.57 ppm (H_A , ddd, $^2J_{P-H} = 16.5$ Hz, $^2J_{P(S)-H} = 9$ Hz, $^2J_{H-H} = 13$ Hz) y 4.34 ppm (H_B , señal múltiple). En este caso, también se observa el aumento en la multiplicidad para la señal del protón H_B respecto al complejo con oxígeno (**4a**).

6.2.4 Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

En la figura 56 se presenta el espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo *fac*- $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2-\kappa^2\text{-P},\text{O})]$ (**4a**), el cual muestra tres grupos principales de señales.

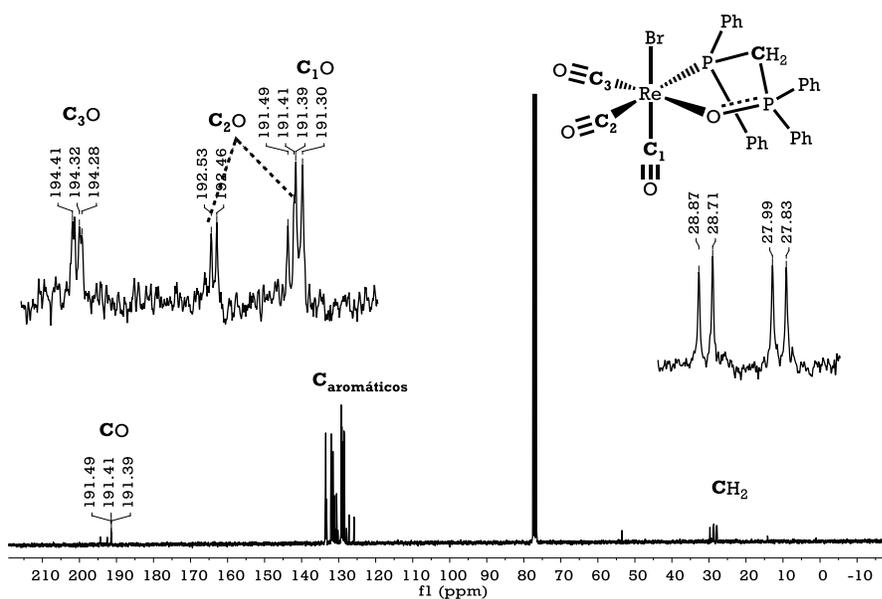


Fig. 56. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo (**4a**) en CDCl_3

A campo bajo aparecen las señales correspondientes a los carbonos de los carbonilos en el complejo (**4a**), en 194.36 ppm aparece una señal doble de dobles (dd, $^2J_{P-C} = 6.8$ Hz, $^3J_{P(\text{O})-C} = 3$ Hz) que se asigna al carbono C_3 , del carbonilo que se encuentra en posición *trans* al oxígeno del ligante dppmO. En 191.97 ppm se advierte una señal doble de dobles (dd, $^2J_{P-C} = 78.6$ Hz, $^3J_{C-P_2} = 6$ Hz) que se asigna al carbono C_2 , correspondiente al carbonilo *trans* al fósforo del ligante dppmO. Esta asignación se hizo con base en el valor de la constante de acoplamiento fósforo-carbono, ya que se sabe que el acoplamiento entre un núcleo de fósforo y otro núcleo activo en RMN se favorece cuando el fósforo se encuentra en posición *trans* en un complejo metálico.^{9,10} finalmente, en 191.35 ppm aparece una señal doble ($^2J_{P-C} = 6.8$ Hz) que se asigna al carbono C_1 , del carbonilo en posición *trans* al bromo.

En la región de carbonos alifáticos, a campo alto, se advierte una señal con multiplicidad doble de dobles (dd), que se asigna al carbono del metileno puente en el ligante dppmO. El desplazamiento químico para esta señal es de 28.35 ppm y su

los fenilos se encuentran en ambientes electrónicos diferentes. A campo bajo aparecen las señales para los carbonos de los fenilos del grupo $P(O)Ph_2$. Dichos fenilos se distinguen por la orientación; el fenilo orientado hacia el carbonilo aparece a mayores frecuencias, mientras que el fenilo orientado hacia el bromo aparece a menores frecuencias. A campo alto aparecen las señales correspondientes a los fenilos del grupo PPh_2 , también distinguiéndose por su orientación de la misma manera que los fenilos del grupo fosfinoilo.

Uno de los factores decisivos en la asignación de estas señales fue el acoplamiento fósforo-carbono. Se propone que el acoplamiento más fuerte se presente entre el núcleo $P(III)$, mientras que con el fósforo con mayor estado de oxidación $P(V)$ el acoplamiento es menor.

El espectro de $RMN-^{13}C\{^1H\}$ del complejo *fac*- $[ReBr(CO)_3(Ph_2PCH_2P(S)Ph_2-\kappa^2-P,S)]$ (**4b**) (Fig. 58) muestra un patrón de señales similar al del complejo con oxígeno.

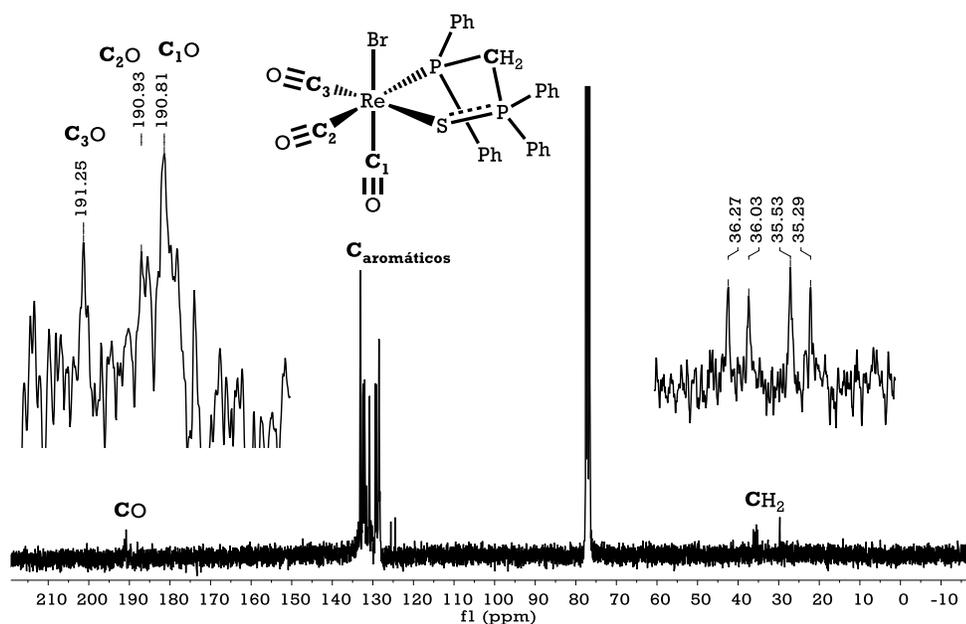


Fig. 58. Espectro de $RMN-^{13}C\{^1H\}$ del complejo (**4b**) en $CDCl_3$

A campo bajo se advierten tres señales, correspondientes a los carbonos carbonílicos del complejo. La señal a campo bajo se asignó al carbono *trans* al azufre (C_3 , $\delta = 191.25$ ppm), la señal intermedia se asignó al carbono del carbonilo *trans* al fósforo del ligante $dppmS$ (C_2 , $\delta = 190.93$ ppm) y la señal que aparece a menor frecuencia, se asignó al carbono del carbonilo *trans* al bromo (C_1 , $\delta = 190.81$ ppm). Debe notarse que la resolución del espectro no es lo suficientemente buena como para apreciar los acoplamientos, así que la asignación se hizo por comparación con el espectro del complejo (**4a**).

La señal para el carbono metilénico del ligante dppmS aparece en 35.79 ppm con una multiplicidad doble de dobles (dd) debido al acoplamiento con el fósforo del fragmento PPh_2 ($^1J_{\text{P-C}} = 56 \text{ Hz}$) y con el fósforo del grupo P(S)Ph_2 ($^1J_{\text{P(S)-C}} = 19 \text{ Hz}$).

Los carbonos aromáticos (Fig. 59) aparecen entre 128.35 y 133.17 ppm. Al igual que con el complejo con el ligante dppmO, se distinguen cuatro conjuntos de señales para los cuatro fenilos de la molécula.

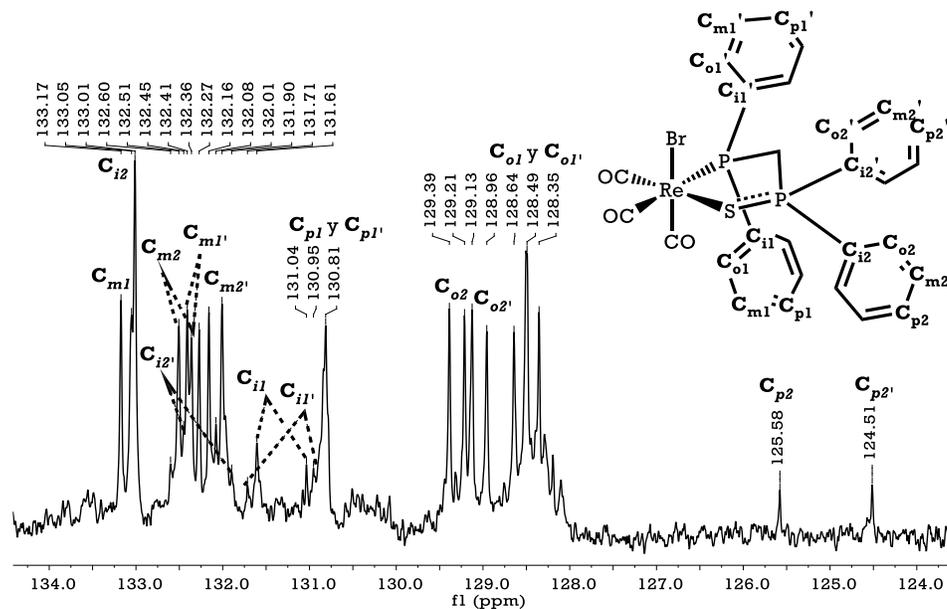
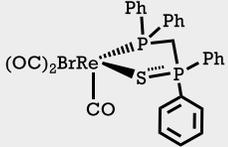
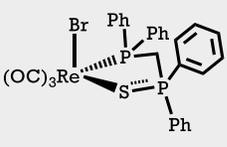
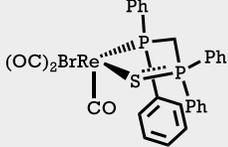
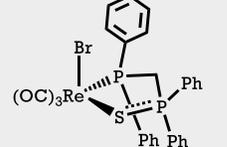


Fig. 59. Ampliación del espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo (4b) en la región de carbonos aromáticos

Tabla 27. Datos de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los carbonos aromáticos del complejo (4b)

				
	($\text{Ph}_2\text{P}=\text{S}$) δ (ppm/m) $^nJ_{\text{CP}}$ (Hz)	($\text{Ph}_2\text{P}=\text{S}$) δ (ppm/m) $^nJ_{\text{CP}}$ (Hz)	(PPh_2) δ (ppm/m) $^nJ_{\text{CP}}$ (Hz)	(PPh_2) δ (ppm/m) $^nJ_{\text{CP}}$ (Hz)
<i>C</i> _{ipso}	133.1 (s, ancho)	132.1 (d), 41.8 Hz	131.37 (d); 51.4 Hz	131.28 (d); 49.8 Hz
<i>C</i> _{orto}	129.30 (d); 13.6 Hz	129.04 (d); 12.1 Hz	128.57 (d); 10.6 Hz	128.42 (d); 10.6 Hz
<i>C</i> _{meta}	132.32 (d); 10.6 Hz	132.1 (d); 11.3 Hz	133.12 (d); 9.83 Hz	132.34 (d); 10.6 Hz
<i>C</i> _{para}	125.58 (s)	124.51 (s)	130.83 (d); 2.3 Hz	130.79 (d); 2.3 Hz

En la tabla 27 se muestra la asignación propuesta para los carbonos aromáticos en el complejo (4b). Al igual que en el caso del complejo (4a), el desplazamiento químico de los carbonos de los fenilos se ve afectado por su ambiente electrónico, apareciendo

a campo bajo los fenilos del fragmento P(S)Ph₂ y a campo alto los fenilos del fragmento PPh₂. Al igual que el caso anterior, la orientación de los fenilos también modifica su desplazamiento químico, apareciendo a mayores frecuencias las señales de los fenilos orientados hacia el carbonilo respecto a las señales de los fenilos orientados hacia el bromo.

Por último, en la Fig. 60 se muestra el espectro de RMN-¹³C{¹H} del complejo *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂PCH₂P(S)Ph₂-κ²-P,S)] (**4b**). Al igual que con los espectros de los complejos anteriores, se aprecian tres grupos de señales.

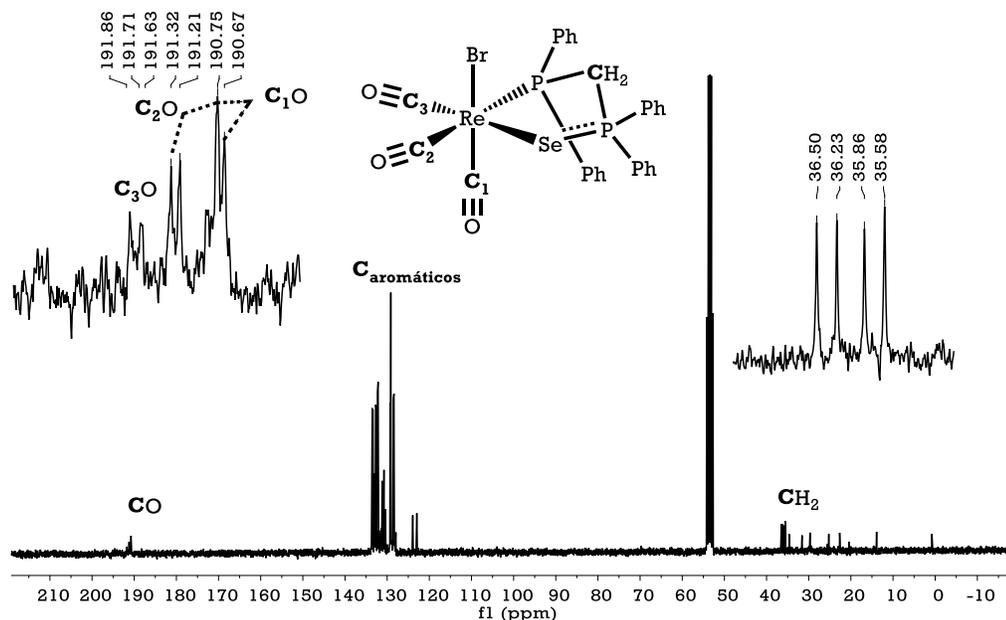


Fig. 60. Espectro de RMN-¹³C{¹H} del complejo (**4c**) en CD₂Cl₂

El conjunto de señales asignadas a los carbonos carbonílicos aparece a campo bajo. La señal asignada al carbono del carbonilo *trans* al selenio aparece a mayor frecuencia (C₃, δ = 191.75 ppm, d, ²J_{P-C} = 10.6 Hz), la señal intermedia se asignó al carbono del carbonilo *trans* al fósforo del ligante dppmSe (C₂, δ = 191.27 ppm, dd, ²J_{P-C} = 34.0 Hz, ³J_{P(Se)-C} = 7.6 Hz) y la señal que aparece a menor frecuencia, se asignó al carbono del carbonilo *trans* al bromo (C₁, δ = 190.71 ppm, d, ²J_{P-C} = 6.1 Hz).

La señal del carbono del metileno del ligante dppmSe aparece como un doble de dobles (dd) en 36.04 ppm (¹J_{P-C} = 49.14 Hz y ¹J_{P(Se)-C} = 20.4).

Las señales para los carbonos aromáticos aparecen entre 122.97 y 133.54 ppm, como se muestra en la Fig. 61, así mismo, en la tabla 28 se muestra la asignación propuesta para los carbonos aromáticos. Debe notarse que, al igual que con los complejos (**4a**) y (**4b**), todos los fenilos se encuentran en ambientes electrónicos distintos, por lo que la asignación se hizo bajo las mismas consideraciones.

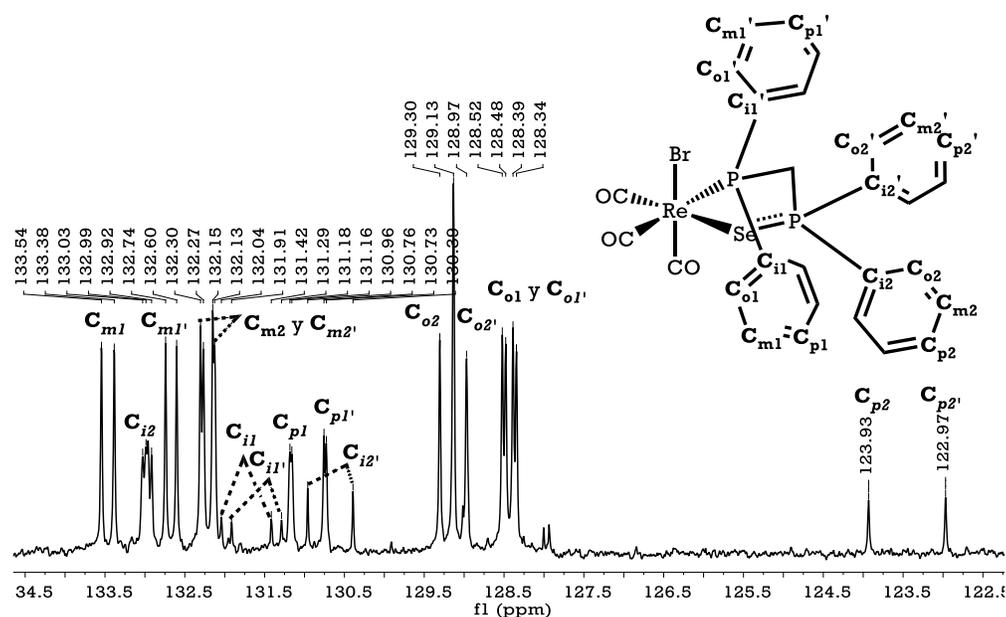
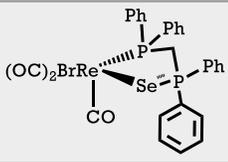
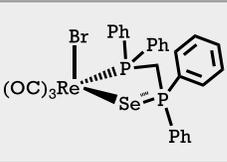
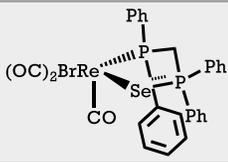
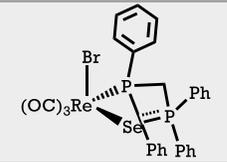


Fig. 61. Ampliación del espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo (4c) en la región de carbonos aromáticos

Tabla 28. Datos de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los carbonos aromáticos del complejo (4c)

				
	(Ph ₂ P=Se) δ (ppm/m) $^nJ_{CP}$ (Hz)	(Ph ₂ P=Se) δ (ppm/m) $^nJ_{CP}$ (Hz)	(PPh ₂) δ (ppm/m) $^nJ_{CP}$ (Hz)	(PPh ₂) δ (ppm/m) $^nJ_{CP}$ (Hz)
<i>C</i> _{ipso}	132.9 (dd); 5.29 Hz; 3.02 Hz	130.68 (d), 3.1 Hz	131.73 (d); 46.8 Hz	131.60 (d); 46.8 Hz
<i>C</i> _{orto}	129.22 (d); 13.6 Hz	129.05 (d); 12.1 Hz	128.46 (d); 9.83 Hz	128.41 (d); 10.6 Hz
<i>C</i> _{meta}	132.23 (d); 11.3 Hz	132.19 (d); 11.3 Hz	133.50 (d); 12.1 Hz	132.67 (d); 10.6 Hz
<i>C</i> _{para}	123.93 (s)	122.97 (s)	131.17 (d); 2.3 Hz	130.75 (d); 2.3 Hz

6.2.5 Resonancia Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

La resonancia magnética nuclear de fósforo-31 resultó determinante en la determinación estructural de los complejos *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂PCH₂P(E)Ph₂- κ^2 -P,E)]; E = O (4a), S (4b) y Se (4c). La discusión respecto esta espectroscopía se expuso en el capítulo anterior (pag. 72) así que esta sección se limitará a la explicación de los espectros de estos complejos.

En la Fig. 62 se presentan los espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos (4a), (4b) y (4c)

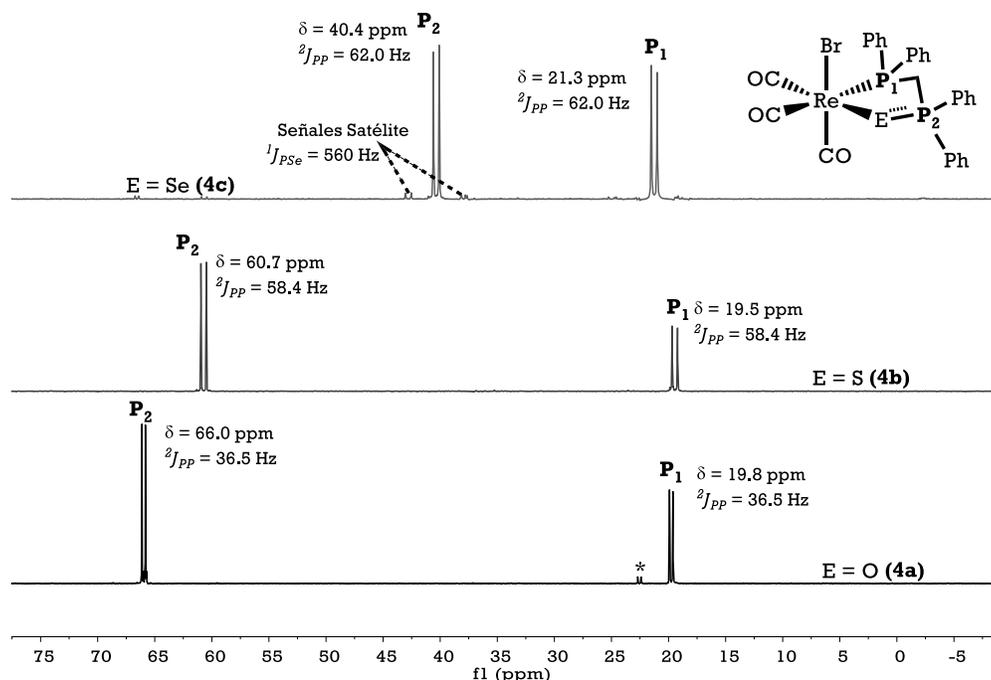


Fig. 62. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **(4a)**, **(4b)** en CDCl_3 y **(4c)** en CD_2Cl_2

Como se observa en la figura anterior, los espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **(4a-4c)** exhiben dos señales dobles, cuyo acoplamiento se puede definir con un patrón de espín AX. La señal que aparece a campo alto corresponde al fósforo en estado de oxidación (III) (P_1), mientras que la señal a campo bajo se asignó al fósforo en estado de oxidación (V) (P_2). Es notorio que las señales para los fósforos P_1 parecen a frecuencias similares, siendo la señal de P_1 en el complejo **(4c)** la que aparece ligeramente a mayores frecuencias, lo cual puede ser atribuido a efectos del disolvente, ya que se empleó diclorometano deuterado para adquirir este espectro, debido a que el complejo **(4c)** sufre descomposición cuando se disuelve en cloroformo.

La asignación del núcleo P_2 se facilita debido a la presencia de señales satélite producto del acoplamiento P-Se en el complejo **(4c)**. Se determinó que la constante de acoplamiento P-Se tiene un valor de 560 Hz.

El calcógeno presente en los complejos **(4a-4c)** modifica el desplazamiento químico de las señales para los fósforos P_2 , observándose la siguiente tendencia: $-\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ (66.0 ppm) $>$ $-\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ (60.7 ppm) $>$ $-\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$ (40.4 ppm). Dicho comportamiento es atribuido a la naturaleza del enlace $\text{P}=\text{E}$; $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$, al coordinarse el calcógeno al centro metálico, como se mostró anteriormente (Pag. 73).

Las constantes de acoplamiento siguen la siguiente tendencia: $^2J_{\text{P-P}(\text{O})} = 36.5 \text{ Hz} < ^2J_{\text{P-P}(\text{S})} = 58.4 \text{ Hz} < ^2J_{\text{P-P}(\text{Se})} = 62.0 \text{ Hz}$. Este comportamiento es atribuido al acoplamiento de los núcleos de fósforo mediante dos vías; a través del metileno de los ligantes dppmE, y a través de los fragmentos $(\text{P}_1\text{-Re-E-P}_2)$.¹⁰ El acoplamiento de los

fósforos a través del centro metálico se ve favorecido cuando el calcógeno es azufre y selenio debido a que éstos pueden tener orbitales disponibles de energía adecuada con los que interactúan con el renio,²⁰ aumentando así el valor de la constante de acoplamiento observada experimentalmente.

6.2.6 Resonancia Magnética Nuclear de ⁷⁷Se

Se realizó el estudio del complejo *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂PCH₂P(Se)Ph₂-κ²-P,Se)] (**4c**) mediante RMN-⁷⁷Se. El espectro (Fig. 63) presenta una señal con un acoplamiento doble de doble de dobles (ddd) en -217.42 ppm. La multiplicidad de la señal se debe al acoplamiento P-Se (¹J_{P-Se} = 596 Hz) cuyo valor de constante de acoplamiento es similar al observado mediante espectroscopía de RMN-³¹P{¹H}; y al acoplamiento del selenio con los protones del metileno en el ligante dppmSe (³J_{HB-Se} = 9 Hz, ³J_{HA-Se} = 3.4 Hz).

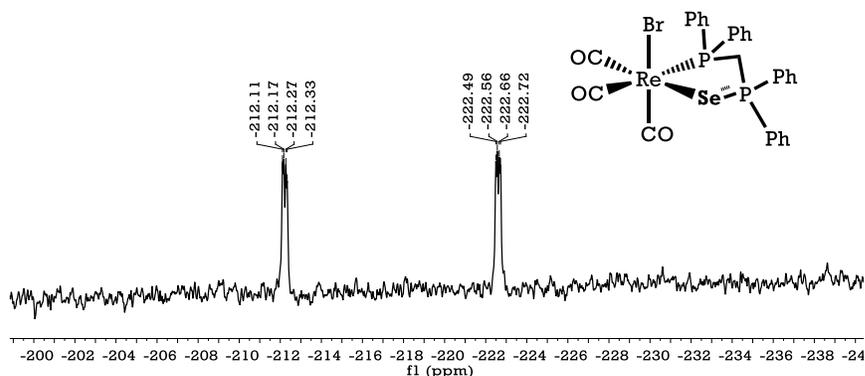


Fig. 63. Espectro de RMN-⁷⁷Se del complejo (**4c**) en CD₂Cl₂

6.2.7 Análisis Estructural

Se obtuvieron cristales a partir de sistemas de CHCl₃-Hexano (1:1) para *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂PCH₂P(O)Ph₂-κ²-P,O)] (**4a**) y *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂PCH₂P(S)Ph₂-κ²-P,S)] (**4b**) y CH₂Cl₂-Hexano (1:1) para *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂PCH₂P(Se)Ph₂-κ²-P,Se)] (**4c**), con los cuales se realizó el estudio estructural por difracción de rayos X. Se observó que todos los complejos presentan estructuras moleculares similares, por lo que la discusión se expone de manera conjunta.

Las estructuras moleculares para los tres complejos se muestran en la figura 64. Se determinó que la geometría alrededor del centro metálico en todos los complejos es octaédrica distorsionada, a partir de los ejes axiales (Br-Re-C3) y de los ejes ecuatoriales (P1-Re-C1) y (O4-Re-C3) (**4a**), (S1-Re-C3) (**4a**), (Se-Re-C3) (**4a**) (Tabla 29). Los complejos (**4a**) y (**4b**) mostraron la inclusión de dos moléculas de cloroformo en la estructura cristalina.

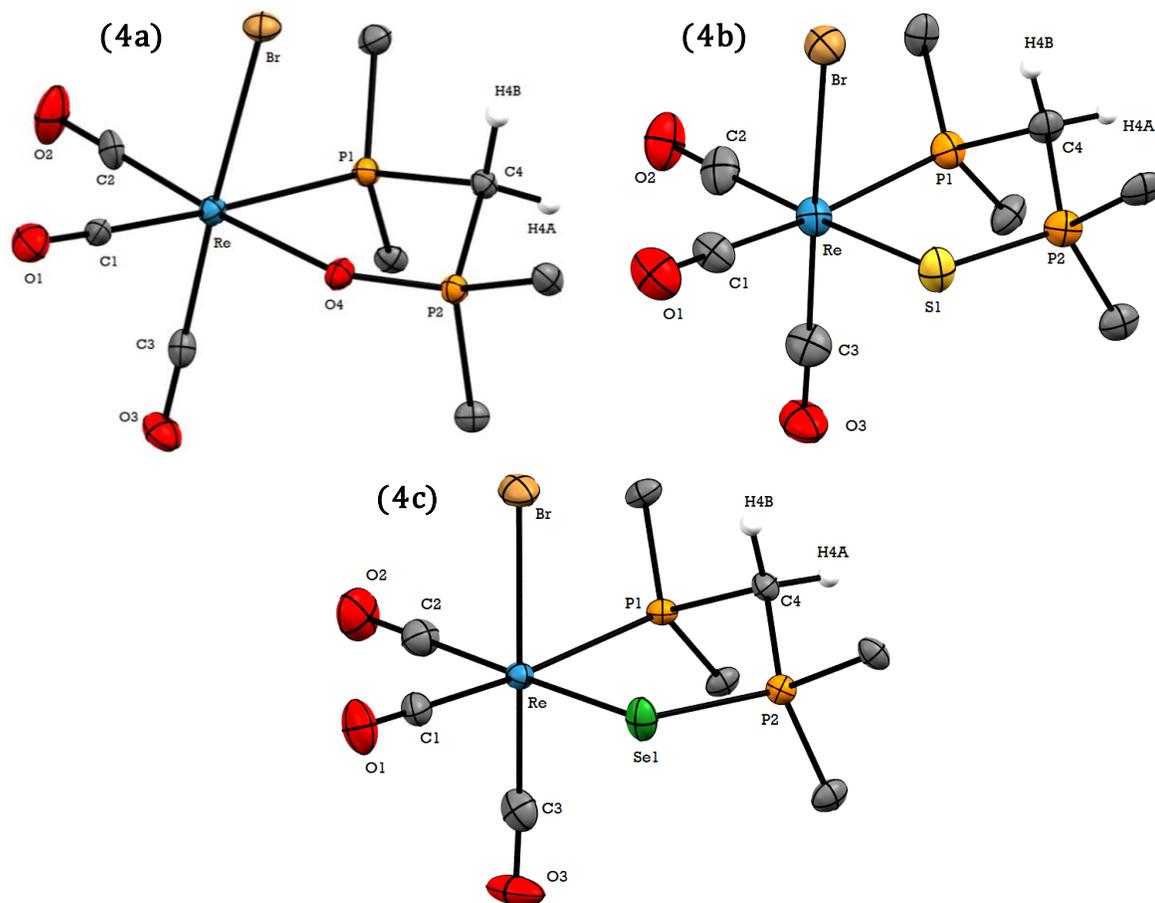


Fig. 64. Estructuras moleculares de los complejos, **(4a)**, **(4b)** y **(4c)** en elipsoides al 50%. Sólo se muestran los carbonos *ipso* de los fenilos para mayor claridad.

Tabla 29. Ángulos de enlace para los complejos **(4a)**, **(4b)** y **(4c)**

Complejo	Ángulos de enlace		
	(P1-Re-C1)	(E-Re-C2)	(Br-Re-C3)
(4a) , E = O	173.6(1)°	175.4(2)°	176.1(1)°
(4b) , E = S	170.6(2)°	177.1(2)°	175.7(2)°
(4c) , E = Se	168.9(1)°	172.9(1)°	179.7(1)°

Como se muestra en la Fig. 64, los complejos **(4a-4c)** son tricarbonilados, y dichos carbonilos se disponen con isomería facial, comprobando las observaciones hechas mediante espectroscopía de infrarrojo. Por otro lado, en la tabla 30 se presenta las distancias de enlace entre el centro metálico y los ligandos coordinados al mismo.

Tabla 30. Distancias de enlace seleccionadas para los complejos (4a), (4b) y (4c)						
Complejo	Distancia de enlace (Å)					
	Re-C1	Re-C2	Re-C3	Re-P1	Re-E	Re-Br
(4a), E = O	1.967(5)	1.902(5)	1.907(5)	2.468(1)	2.206(3)	2.639(1)
(4b), E = S	1.944(8)	1.917(9)	1.911(9)	2.477(2)	2.524(2)	2.641(1)
(4c), E = Se	1.954(3)	1.917(4)	1.909(4)	2.471(1)	2.642(1)	2.628(1)

Al analizar los datos mostrados en la tabla 30, es notorio que las distancias de enlace Re-C2 y Re-C3 son iguales dentro del error experimental para los tres complejos, y presentan un valor promedio de 1.912 Å para Re-C2 (*trans* al calcógeno) y 1.909 Å para Re-C3 (*trans* a bromo). Estos valores son semejantes y menores a la distancia de enlace Re-C1 (*trans* a fósforo), cuyo valor promedio es 1.955 Å. Este comportamiento se atribuye a la influencia *trans* que ejerce el fósforo sobre el carbonilo (C1). En contraste, el enlace Re-P1 es igual dentro del error experimental para los tres complejos y presenta un valor promedio de 2.472 Å, demostrando que el poder nucleofílico del fósforo no se afecta al modificar el calcógeno de los ligantes dppmE.

Por otro lado, resulta interesante analizar las distancias de enlace Renio-calcógeno. En la tabla 31 se comparan los valores observados experimentalmente con la suma de los radios covalentes para estos átomos. Se puede notar que la distancia Re-O4 determinada para el complejo (4a) es mayor que la suma de los radios covalentes $\Sigma_{cov}\{\text{Re},\text{O}\}$, mientras que las distancias de enlace Re-S1 en (4b) y Re-Se1 en (4c) son menores que la suma de los radios covalentes para los átomos mencionados, manifestando así un mayor carácter covalente del enlace entre el renio con los calcógenos más pesados. Una posible explicación, se ofreció en el capítulo anterior (pag. 83)

Tabla 31. Valores de la distancia de enlace Re-E en comparación con la suma de los radios covalentes para los mismos	
Distancia de enlace Re-E (Å)	$\Sigma_{cov}\{\text{Re},\text{E}\}^{21}$ (Å)
Re-O4 = 2.206(3)	{Re, O} = 2.17
Re-S 1 = 2.524(2)	{Re, S} = 2.56
Re-Se1 = 2.642(4)	{Re, Se} = 2.75

En cuanto al análisis conformacional de los renacilos en los complejos (4a-4c), se observó que, en todos los casos, los anillos de cinco miembros presentan una conformación se sobre distorciónado, en el cual el carbono del metileno se encuentra en el ápice del mismo (Fig. 65)

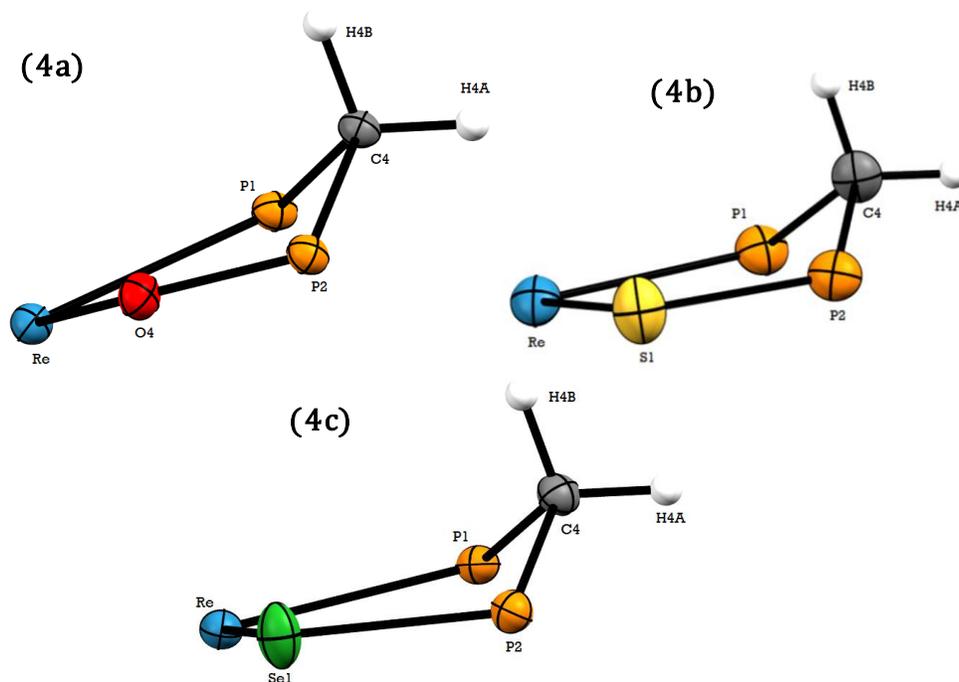


Fig. 65. Conformación de los metalociclos de los complejos **(4a)**, **(4b)** y **(4c)**

Resulta interesante analizar tanto el valor de los ángulos de enlace Re-E-P2, así como las distancias de enlace P2-E para estos complejos. En la tabla 32 se muestran los valores encontrados.

Tabla 32. Ángulos distancias de enlace seleccionados para los complejos (4a), (4b) y(4c)		
Complejo	Ángulos de enlace	Distancia de enlace (Å)
	Re-E-P2	P2-E
(4a) , E = O	121.3(2)°	1.520(3)
(4b) , E = S	103.8(1)	2.004(3)
(4c) , E = Se	98.7(1)°	2.142(1)

La distancia de enlace P-O es mayor que la observada para el mismo enlace en el complejo **(1a)**, 1.375(7) Å¹. El valor observado es intermedio entre un enlace sencillo y uno doble P-O. Por otro lado, el ángulo de enlace Re-O4-P2 sugiere una hibridación *sp*² en el átomo de oxígeno. Por otro lado, las distancias de enlace P2-S y P2-Se son mayores a las distancias de enlace observadas para los mismos enlaces en los complejos **(1b)**, 1.940(1) Å) y **(1c)**, 1.2097(1) Å) en los que se observa carácter de doble enlace P-S y P-Se. Por otro lado, los ángulos de enlace (Re-S1-P2) y (Re-Se1-P2) sugiere una hibridación *sp*³ de los calcógenos.

Otro aspecto importante a analizar es el ángulo y la distancia de mordida que presentan los ligantes dppmE; E = O, S, Se, en estos complejos metálicos. En la figura 66

se muestran los valores obtenidos experimentalmente para el ángulo y distancia de mordida.

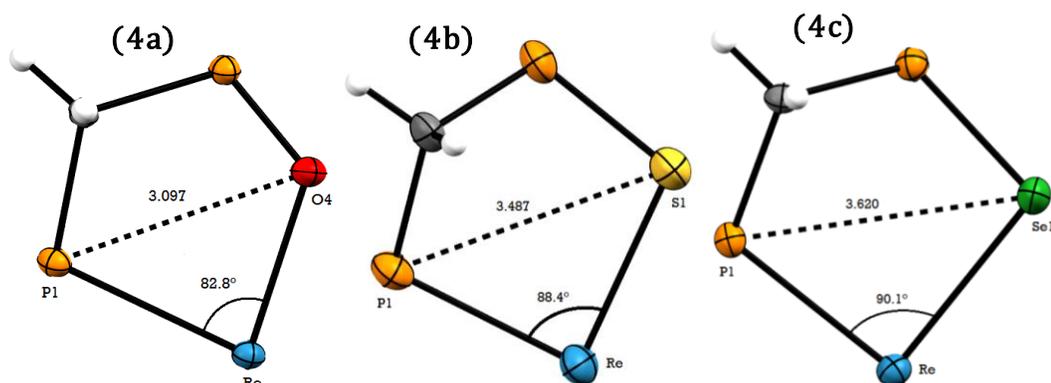
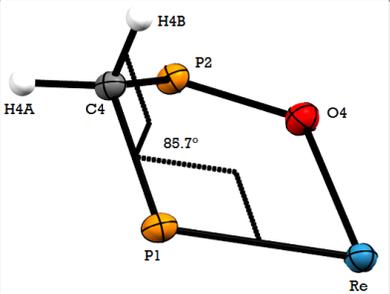


Fig. 66. Distancia y ángulo de mordida de los ligantes dppmE en los complejos (4a), (4b) y (4c)

Como se aprecia en la figura anterior, el ángulo y tamaño de mordida más pequeño lo presenta el ligante dppmO (3.097 Å, 82.8°) por lo que el metalociclo presenta una mayor tensión anular, mientras que los ligantes dppmS (3.487 Å, 88.4°) y dppmSe (3.620 Å, 90.1°) presentan valores similares de ambos y mayores que para el ligante oxigenado. Particularmente, el ángulo de mordida de los ligantes azufrado y selenado es cercano a 90°, el cual es el ángulo de mordida preferido por el renio al tratarse de un complejo con geometría octaédrica.

Por otro lado, es interesante analizar los valores de los ángulos diedros de los fragmentos (H4A-C4-P1-Re) y (H4B-C4-P1-Re), ya que se ha observado que el valor de este ángulo afecta el acoplamiento entre el fósforo y el protón en RMN-¹H. (Tabla 33).

Tabla 33. Valores del ángulo de torsión α en los complejos (4a-4c).

 <p>Cálculo del ángulo diedro en el complejo (4a)</p>	Complejo	α (H _A -C-P-Re)	α (H _B -C-P-Re)
		(4a) E = O	154.5 °
	(4b) E = S	167.2°	74.3°
	(4c) E = Se	166.9°	74.8 °

La incidencia del valor del ángulo diedro en el acoplamiento se discutió en el capítulo anterior (pag. 84).

Referencias

- (1) Sánchez-Guadarrama, O. Síntesis de compuestos carbonílicos de renio con ligantes imidodifosfínicos. Tesis de Doctorado, UNAM, 2014.
- (2) Bond, A. M.; Colton, R.; Panagiotidou, P. *Organometallics* **1988**, *7*, 1767–1773.
- (3) Spessard, G. O.; Miessler, G. L. *Organometallic Chemistry*, 2° Interna.; Press, O. U., Ed.; Nueva York, E.U.A., 2010.
- (4) Ault, B. S.; Becker, T. M.; Li, G. Q.; Orchin, M. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2004**, *60*, 2567–2572.
- (5) Silvestru, C.; Drake, J. E. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 117–216.
- (6) Grim, Samuel O.; Satek, Larry C.; Tolman, Chadwick O.; Jesson, J. P. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 656–660.
- (7) Sandblom, N.; Ziegler, T.; Chivers, T. *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 2363–2371.
- (8) Grim, Samuel O.; Walton, E. D. *Inorg. Chem.* **1979**, *19*, 1982–1987.
- (9) Pregosin, P. S.; Kunz, R. W. *31P and 13C NMR of transition metal phosphine complexes*, 1°.; Springer, 1979.
- (10) Pregosin, P. S. *NMR in Organometallic Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, Alemania, 2012.
- (11) Rodríguez-Palacios, R.; Reyes-Lezama, M.; Márquez-Pallares, L.; Lemus-Santana, A. A.; Sánchez-Guadarrama, O.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N. *Polyhedron* **2010**, *29*, 3103–3110.
- (12) Zúñiga-Villarreal, N.; Silvestru, C.; Lezama, M. R.; Hernández-Ortega, S.; Toledano, C. A. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *496*, 169–174.
- (13) Cea-Olivares, R.; Heinrich, N. *Z. Naturforsch. B.* **1987**, *42*, 1507–1509.
- (14) Haiduc, I.; Cea-Olivares, R.; Hernández-Ortega, S.; Silvestru, C. *Polyhedron* **1995**, *14*, 2041–2046.
- (15) Zúñiga-Villarreal, N.; Germán-Acacio, J. M.; Lemus-Santana, A. A.; Reyes-Lezama, M.; Toscano, R. A. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2827–2832.
- (16) Márquez-Pallares, L.; Pluma-Pluma, J.; Reyes-Lezama, M.; Güizado-Rodríguez, M.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 1698–1707.
- (17) Sánchez-Guadarrama, O.; Reyes-Lezama, M.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *706–707*, 135–139.
- (18) Edgar, K.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Williams, I. G.; Wilson, J. M. *J. Chem. Soc. A* **1967**, 379–382.
- (19) Albrand, J. P.; Gagnaire, D.; Robert, J. B. *Chem. Commun.* **1968**, 1469–1470.
- (20) Kraatz, H. B.; Jacobsen, H.; Ziegler, T.; Boorman, P. M. *Organometallics* **1993**, *12*, 76–80.
- (21) Cordero, B.; Platero-prats, A. E.; Rev, M.; Echeverr, J.; Cremades, E.; Barrag, F. *Dalton Trans.* **2008**, 2832–2838.

7 Conclusiones

Se llevó a cabo exitosamente la oxidación del fósforo libre del ligante dppm en el complejo $fac-[Re(CO)_3(Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S)(Ph_2PCH_2PPh_2-\kappa^1-P)]$ (**b**), para producir el complejo con la dppm monocalcogenada con buenos rendimientos (complejos $fac-[Re(CO)_3(Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S)(Ph_2PCH_2P(E)Ph_2-\kappa^1-P)]$; E = O (**1a**, 95%), S (**1b**, 84%) y Se (**1c**, 79%)). La oxidación se lleva a cabo selectivamente sobre el fósforo no coordinado, debido al efecto estabilizador que tiene tanto el ligante inorgánico $[Ph_2P(S)NP(S)Ph_2]^-$ como los carbonilos presentes en la esfera de coordinación del renio en estos complejos. El decremento en el rendimiento con el que se obtienen los complejos (**1b**) y (**1c**) con respecto al complejo (**1a**) se atribuye al cambio en las condiciones de reacción y el proceso de purificación de los mismos.

Para sustituir los ligantes dppmE, E = O, S presentes en los complejos (**1a** y **1b**) se emplearon tres diferentes nucleófilos: 1,2-bis(difenilfosfino)metano (dppm), 1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppe) y trimetilfosfina, obteniendo los mejores resultados cuando se realiza la sustitución usando dppe. A pesar de que la reacción se lleva más rápidamente cuando se usa la fosfina más nucleofílica (trimetilfosfina) no se logró aislar el compuesto monocalcogenado, posiblemente debido a reacciones secundarias entre éste y la trimetilfosfina. Al usar dppe como nucleófilo, es posible recuperar la difosfina monocalcogenada dppmO o dppmS, sin embargo, el rendimiento con el que se obtiene es muy bajo.

Se puede concluir que el efecto *trans* que ejerce el carbonilo sobre los ligantes dppmE, no constituye una fuerza directriz suficiente como para liberar los ligantes monocalcogenados.

Por otro lado, al explorar la reacción de redistribución de los ligantes entre los complejos $fac-[Re(CO)_3(Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S)(Ph_2PCH_2P(E)Ph_2-\kappa^1-P)]$; E = O (**1a**), S (**1b**) y Se (**1c**) y $[MBr(CO)_5]$; M = Mn, Re, se observó que los ligantes aniónicos (Br^- y $[Ph_2P(S)NP(S)Ph_2]^-$) son los que se intercambian entre los centros metálicos, permaneciendo los ligantes dppmE; E = O, S y Se en la esfera de coordinación del renio al que se encontraban unidos al inicio de la reacción. Los productos principales de esta reacción son los complejos $fac-[ReBr(CO)_3(Ph_2PCH_2P(E)Ph_2-\kappa^2-P,E)]$; E = O (**4a**, 70%), S (**4b**, 67%) y Se (**4c**, 65%) y el complejo tetracarbonilado de partida $[Re(CO)_4(Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S)]$ (**a**).

Al monitorear estas reacciones, se observó que la reacción es más rápida cuando el calcógeno es Se que cuando es azufre y ésta a su vez, más rápida que cuando es oxígeno. Se infiere que el ataque nucleofílico intramolecular al renio por parte del calcógeno está involucrado en el paso determinante de la reacción; al no haberse detectado intermediarios de reacción, se propone que la reacción procede por un mecanismo de intercambio disociativo (**I_d**) el cual ha sido propuesto para la sustitución sobre complejos carbonílicos similares. Sin embargo, un estudio cinético más riguroso debe llevarse a cabo con el objetivo de confirmar el mecanismo de reacción propuesto. Particularmente, la determinación de los parámetros de activación es indispensable para la confirmación del mecanismo propuesto.

Por otro lado, la sustitución de los ligantes dppmE en los complejos *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂PCH₂P(E)Ph₂-κ²-P,E)]; E = O (**4a**), S (**4b**) y Se (**4c**) por el ligante difosforado 1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppe) sólo se llevó a cabo cuando el calcógeno presente en el complejo es oxígeno (complejo **4a**), obteniéndose el compuesto dppmO libre con un 82% de rendimiento. Este comportamiento se atribuye a las propiedades hemilábiles de este compuesto, ya que sus análogos azufrado y selenado presentan una mejor interacción Re-S y Re-Se, dificultando la formación del intermediario pentacoordinado de 16 electrones, lo cual es crucial para la liberación de la difosfina monocalcogenada. Se propone que estas especies se obtendrán si se emplean condiciones de reacción más severas.

Resulta evidente que la ruta de reacción más eficiente es la reacción de redistribución entre el complejo *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂PCH₂P(O)Ph₂-κ¹-P)] (**1a**) y [ReBr(CO)₅] para generar el complejo *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂PCH₂P(O)Ph₂-κ²-P,O)] (**4a**) para posteriormente sustituir el ligante dppmO por dppe. El rendimiento global de esta ruta es de 54%, el cual es aceptable considerando el número de pasos requeridos y la selectividad del producto obtenido.

8

Sección Experimental

8.1 Consideraciones Generales

Todas las reacciones y manipulaciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno utilizando las técnicas convencionales de Schlenk y línea de vacío. Los disolventes empleados se secaron por los métodos descritos en la literatura.¹

Los reactivos bromopentacarbonilrenio ($[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$) y bromopentacarbonil manganeso ($[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$) se adquirieron de Strem Chemicals y se trabajó con ellos sin purificación previa. Los reactivos 1,2-bis(difenildfosfino)metano (dppm), 1,2-bis(difenildfosfino)etano (dppe), terbutóxido de potasio, azufre elemental y selenio elemental (selenio gris), se adquirieron de Sigma-Aldrich y se trabajó con ellos sin purificación previa. Las disoluciones de peróxido de hidrógeno acuoso al 30% y trimetilfosfina en tolueno 1.0 M se adquirieron de Sigma-Aldrich. La clorodifenilfosfina (PClPh_2) y el hexametildisilazano $[\text{NH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$ se purificaron por destilación a presión reducida.

La sal tetrafenilditioimidodifosfinato de potasio² y los complejos precursores $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-}\mathcal{S},\mathcal{S})]$ (**a**)³ y *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-}\mathcal{S},\mathcal{S})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2\text{-}\kappa^1\text{-}\mathcal{P})]$ (**b**)⁴ se sintetizaron conforme a los procedimientos descritos en la literatura.

8.1.1 Instrumentación

a) Espectroscopía de Infrarrojo

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron mediante las técnicas de disolución y ATR empleando un espectrofotómetro Bruker Alpha. Las frecuencias de las bandas se reportan en número de onda (cm^{-1}). En el caso de los espectros en disolución se empleó una celda de ZnSe. Las intensidades relativas de las bandas se designan de acuerdo con las siguientes abreviaturas: (f) = fuerte, (m) = media, (d) = débil.

b) Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de resonancia magnética nuclear se obtuvieron en un equipo Bruker 300 MHz. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente usando

CDCl₃ o CD₂Cl₂ como disolvente. Los desplazamientos químicos para los experimentos de ¹H y ¹³C están referidos al tetrametilsilano como referencia interna y con una frecuencia de 300 MHz para ¹H y 75.6 MHz para ¹³C. Para los experimentos de ³¹P se usó como referencia externa H₃PO₄ al 85% y se empleó una frecuencia de 121.6 MHz. Para los experimentos de ⁷⁷Se se empleó una frecuencia de 57.3 MHz.

Los desplazamientos químicos (δ) se reportan en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (nJ) en Herz (Hz). Las abreviaturas empleadas para describir la multiplicidad son: (s) = singulete, (d) = doblete, (t) = triplete, (dd) = doble de dobles, (ddd) = doble de doble de dobles, (dt) = doble de triples, (m) = señal múltiple.

c) Espectrometría de Masas

Los experimentos de espectrometría de masas se obtuvieron por la técnica de bombardeo con átomos rápidos (FAB⁺) (Xenón a 3keV) con un espectrómetro Jeol JMS-SX102A con un voltaje de 10kV y como matriz alcohol *m*-nitrobencílico.

d) Difracción de Rayos X

Los análisis estructurales por difracción de rayos X de cristal único se midieron a baja temperatura (100 K) en un difractómetro de rayos X APEX II DUO marca Bruker. La fuente de radiación es Mo-K α ($\lambda=0.7103 \text{ \AA}$). En el caso de los complejos **(1b)**, **(4b)** y **(4c)** el experimento se llevó a cabo a 150 K, para **(4a)** el experimento se llevó a cabo a 100 K y para **(1c)** se llevó a cabo a 296 K. En todos los casos hubo corrección con absorción (ver Anexo: Datos Cristalográficos). En el caso de **(4a)** y **(4b)**, se observó la inclusión de una molécula de cloroformo en la celda cristalina. En ningún caso se observó desorden posicional en la estructura molecular de los complejos.

e) Análisis Elemental

Los análisis elementales se realizaron en un analizador elemental marca Thermo Scientific modelo Flash 2000 y una microbalanza marca Mettler Toledo modelo XP6. Se usó metionina como estándar de verificación.

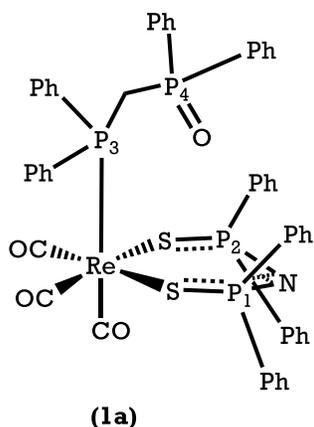
f) Punto de fusión

Los puntos de fusión se determinaron con un aparato Fisher-Johns para 115 V 50/60 Hz N° de cat. 12-144 de la marca Fisher Scientific y se reportan sin corregir.

8.2 Oxidación selectiva del precursor (b) con tres diferentes calcógenos

8.2.1 Obtención del complejo (1a) *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂PCH₂P(O)Ph₂-κ¹-P)]

En un matraz redondo de 100 mL se agregó el complejo precursor (b) (200 mg, 0.184 mmol) y se agregaron 10 mL de diclorometano seco. La mezcla se agitó hasta observar la solubilización completa del complejo. A continuación, se agregaron 19 μL (1 equiv; 0.184 mmol) de una disolución acuosa de H₂O₂ al 30%. La mezcla de reacción se agitó por 10 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente se separaron las fases y la fase orgánica se llevó a sequedad. El sólido obtenido se lavó con hexano frío (3 x 5 mL) obteniendo el complejo (1a), el cual es un sólido blanco, muy soluble en disolventes polares como diclorometano y cloroformo e insoluble en hexano.



El complejo (1a) se obtuvo con un rendimiento de 95 %. Este complejo fue caracterizado por Sánchez-Gudarrama⁴ por lo que solo se reportan los datos para las espectroscopías de IR y RMN-³¹P{¹H}. **RMN-³¹P{¹H}** [121.5 MHz, CDCl₃, *J* (Hz)]: δ/ppm = 38.30 [d, P_{1,2}, ³J_{P1,2-P3} = 18], 24.0 [d, P₄, ²J_{P3-P4} = 30.4], -2.30 [dt, P₃, ²J_{P3-P4} = 30.4, ³J_{P1,2-P3} = 18.2]. **IR ν_{max} (ATR)/cm⁻¹**: 2020f, 1929f, 1898f (CO) 1229s ν_{as}(P₂N); 570m ν_{as}(PS); 509m ν_s(PS); 1199 ν(PO-dppmO) **IR ν_{max} (CH₂Cl₂)/cm⁻¹**: 2024f, 1934f, 1904f (CO).

8.2.2 Obtención de los complejos (1b) y (1c): *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂PCH₂P(E)Ph₂-κ¹-P)]; E = S, Se

En un matraz redondo de 100 mL con salida lateral previamente purgado con ciclos de vacío-nitrógeno, se adaptó un refrigerante y se agregaron 50 mL de tolueno seco, 286 mg (0.26 mmol) del complejo precursor (b) y una cantidad equivalente del correspondiente calcógeno (S₈, 8 mg, 0.0325 mmol; Se gris, 0.02g, 0.26 mmol). La mezcla de reacción se calentó a reflujo por 30 minutos y con agitación constante, observándose la aparición de un precipitado blanco en el medio. El disolvente se evaporó a sequedad a presión reducida, obteniendo un sólido blanco en ambos casos.

El producto se purificó por recristalización de una mezcla de CHCl₃/hexano 1:1 para el complejo (1b) *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂PCH₂P(S)Ph₂-κ¹-P)] y de CH₂Cl₂/ hexano 1:1 para el complejo (1c) *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂PCH₂P(Se)Ph₂-κ¹-P)] respectivamente. Ambos complejos son sólidos blancos, muy soluble en disolventes polares como diclorometano y cloroformo e insoluble en hexano.

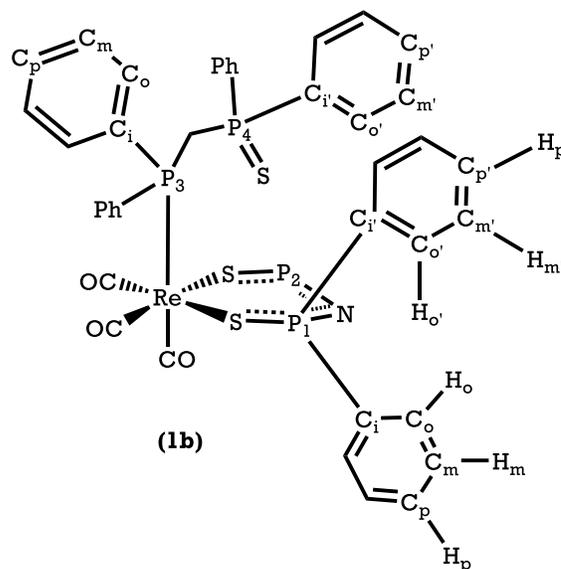
Complejo (1b). Masa molecular: 1135 g/mol.

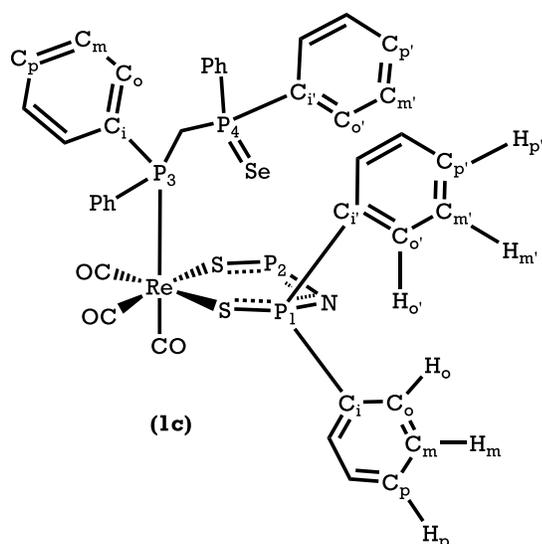
Rendimiento: 80%. **P.f.:** 218 - 220 °C. **Análisis elemental** calculado para la fórmula mínima

$\text{ReC}_{52}\text{H}_{42}\text{NO}_3\text{P}_4\text{S}_3$ (%): C, 55.02; H, 3.73; N, 1.23; S, 8.47. Encontrado (%): C, 54.86; H, 3.74; N, 1.10; S, 8.16. **RMN- ^1H** [300 MHz, CDCl_3 ,

J (Hz)]: δ /ppm = 8.09 [4H, dd, H_o (PNP), $^3J_{\text{H}_o-\text{P}_1} = 15$ Hz, $^3J_{\text{H}_o-\text{m}} = 6$ Hz]; 7.66-7.78 [8H, m, H_o' (PNP) y H_o (P3)]; 7.575 [4H, dd, H_o (P4) $^3J_{\text{H}_o-\text{P}} = 12$ Hz, $^3J_{\text{H}_o-\text{m}} = 9$ Hz]; 7.09-7.49 [24H, m, H_m , H_p (PNP) y H_o , H_m , H_p (dppmS) sobrepuesto con la señal del disolvente]; 4.74, [CH₂, dd, $^2J_{\text{H}-\text{P}_4} = 12$, $^2J_{\text{H}-\text{P}_3} = 6$]. **RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** [75.6 MHz,

CDCl_3 , J (Hz)]: δ /ppm = 137.5 [d, $^1J_{\text{C}_i-\text{P}_{1,2}} = 108$, C_i (PNP)]; 135.5 [d, $^1J_{\text{C}_i'-\text{P}_{1,2}} = 114$, C_i' (PNP)]; 130.3 [d, $^2J_{\text{C}_m'-\text{P}_{1,2}} = 6$, C_m' (PNP)]; 129.3 [d, $^2J_{\text{C}_o-\text{P}_{1,2}} = 6$, C_m (PNP)]; 129.5 [d, $^3J_{\text{C}_o-\text{P}_{1,2}} = 8.3$, C_o' (PNP)]; 127.1 [d, $^3J_{\text{C}_m-\text{P}_{1,2}} = 8.3$, C_o (PNP)]; 130.3, 129.2 [s, C_p and $\text{C}_{p'}$ (PNP)]; 127.8 [d, $^1J_{\text{C}_i-\text{P}_3} = 46$, C_i (dppmS)]; 126.9 [d, $^2J_{\text{C}_o-\text{P}_3} = 10.3$, C_o (dppmS)]; 133.2 [d, $^3J_{\text{C}_m-\text{P}_3} = 11.3$, C_m (dppmS)]; 127.2 [s, C_p (dppmS)]; 133.1 [d, $^1J_{\text{C}_i'-\text{P}_4} = 80$, C_i' (dppmS)]; 126.5 [C_{o'}(dppmS), d, $^2J_{\text{C}_o'-\text{P}_4} = 9.8$, C_o' (dppmS)]; 127.2 [d, $^3J_{\text{C}_m'-\text{P}_4} = 12.8$, C_m' (dppmS)]; 129.4 [s, $\text{C}_{p'}$ (dppmS)]; 22.3 [dd, $^1J_{\text{C}-\text{P}_{3,4}} = 45$, 15, CH₂ dppmS]; 188.7 [d, $^2J_{\text{C}-\text{P}_3} = 75.6$, CO-trans], 188.45 [d, $^2J_{\text{C}-\text{P}_3} = 6.8$ CO-cis]. **RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** [121.5 MHz, CDCl_3 , J (Hz)]: δ /ppm = 37.83 [d, P_1 , $^3J_{\text{P}_{1,2}-\text{P}_3} = 18$], 33.28 [d, P_2 , $^2J_{\text{P}_3-\text{P}_4} = 30.4$], -2.51 [dt, P_4 , $^2J_{\text{P}_3-\text{P}_4} = 30.4$, $^3J_{\text{P}_{1,2}-\text{P}_3} = 18.2$]. **IR ν_{max} (ATR)/ cm^{-1} :** 2018f, 1928f, 1887f (CO) 1260f ν_{as} (P₂N); 566m ν_{as} (PS); 505m ν_{s} (PS); 597 ν (PS-dppmS) **IR ν_{max} (CH₂Cl₂)/ cm^{-1} :** 2024f, 1934f, 1905f (CO). **EM** (FAB⁺/m/z): 1136 [M]⁺, 1107 [M-CO]⁺, 1079 [M - 2CO]⁺, 1051 [M - 3CO]⁺, 635 [M - dppmS, 3CO]⁺.





Complejo (1c). Peso molecular: 1182 g/mol. Rendimiento: 84 %. P.f. 219 - 220 °C. **Análisis elemental** calculado para la fórmula mínima $\text{ReC}_{52}\text{H}_{42}\text{NO}_3\text{P}_4\text{S}_2\text{Se}$ (%): C, 52.84; H, 3.58; N, 1.18. Encontrado (%): C, 52.34; H, 3.46; N, 1.15. **RMN- ^1H** [300 MHz, CD_2Cl_2 , $J(\text{Hz})$]: $\delta/\text{ppm} = 8.09$ [4H, dd, $\text{H}_o(\text{PNP})$, $^3J_{\text{H}_o-\text{P}_{1,2}} = 12 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H}_o/\text{m}} = 6 \text{ Hz}$]; 7.64-7.77 [8H, m, $\text{H}_o(\text{PNP})$ y $\text{H}_o(\text{P}_3)$]; 7.52-7.57 [4H, m, $\text{H}_o(\text{P}_4)$]; 7.07-7.50 [24H, m, H_m , H_p (PNP) y H_o , H_m , H_p (dppmSe)]; 4.89, [2H, CH_2 , dd, $^2J_{\text{H}-\text{P}_4} = 12$, $^2J_{\text{H}-\text{P}_3} = 6$]. **RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** [75.6 MHz, CD_2Cl_2 , $J(\text{Hz})$]: $\delta/\text{ppm} = 138.8$ [d, $^1J_{\text{C}_i-\text{P}} = 108$, C_i (PNP)]; 136.7 [dd, $^1J_{\text{C}_i-\text{P}} = 114$, C_i (PNP)]; 130.2 [d, $^2J_{\text{C}_m-\text{P}} = 6$, C_m (PNP)]; 131.3 [d, $^2J_{\text{C}_o-\text{P}} = 6$, C_m (PNP)]; 130.66 [d, $^3J_{\text{C}_m-\text{P}} = 12$, C_o (PNP)]; 130.62 [d, $^3J_{\text{C}_m-\text{P}} = 12$, C_o (PNP)]; 131.3, 130.9 [s, C_p y C_p' (PNP)]; 128.6 [d, $^1J_{\text{C}_i-\text{P}} = 32$, C_i (dppmSe)], 128.1 [d, $^2J_{\text{C}_o-\text{P}} = 10.6$, C_o (dppmSe)]; 134.3 [d, $^3J_{\text{C}_m-\text{P}} = 10.6$, C_m (dppmSe)]; 128.15 [s, C_p (dppmSe)]; 132.8 [d, $^1J_{\text{C}_i-\text{P}} = 73.3$, C_i' (dppmSe)]; 128.25 [d, $^2J_{\text{C}_o-\text{P}} = 9.8$, C_o' (dppmSe)]; 130.95 [d, $^3J_{\text{C}_m-\text{P}} = 10.6$, C_m' (dppmSe)]; 131.37 [s, C_p' (dppmSe)]; 22.18 [dd, $^1J_{\text{C}-\text{P}_{3,4}} = 40, 15$, CH_2 (dppmSe)]; 189.36 [d, $J_{\text{C}-\text{P}} = 6.8$, CO-*trans*], 189.65 [d, $J_{\text{C}-\text{P}} = 3.0$ CO-*cis*]. **RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** [121.5 MHz, CD_2Cl_2 , $J(\text{Hz})$]: $\delta/\text{ppm} = 37.70$ [d, $\text{P}_{1,2}$, $^3J_{\text{P}_{1,2}-\text{P}_3} = 18$], 22.64 [d, P_4 , $^2J_{\text{P}_3-\text{P}_4} = 30.4$, $^1J_{\text{P}-\text{Se}} = 762$], -2.30 [dt, P_3 , $^2J_{\text{P}_3-\text{P}_4} = 30.4$, $^3J_{\text{P}_{1,2}-\text{P}_3} = 18.2$]. **RMN- $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$** [57.3 MHz, CD_2Cl_2 , $J(\text{Hz})$]: $\delta/\text{ppm} = -310.75$ [d, $^1J_{\text{P}-\text{Se}} = 762$]. **IR ν_{max} (ATR)/ cm^{-1}** : 2018f, 1928f, 1887f (CO) 1262s $\nu_{\text{as}}(\text{P}_2\text{N})$; 566m $\nu_{\text{as}}(\text{PS})$; 504m $\nu_{\text{s}}(\text{PS})$; 522 $\nu(\text{PSe-dppmSe})$ **IR ν_{max} (CH_2Cl_2)/ cm^{-1}** : 2025f, 1934f, 1906f (CO). **EM (FAB $^+$ /m/z)**: 1183 [M] $^+$, 1155 [M-CO] $^+$, 1099 [M - 3CO] $^+$.

8.3 Reactividad del complejo (1a) y (1b) frente a otra base de Lewis

8.3.1 Reactividad de (1a) con dppm

En un matraz redondo de 100 mL con salida lateral previamente purgado con ciclos de vacío-nitrógeno, se adiciona el complejo (1a) (50 mg; 0.047 mmol), 1.5 equivalentes de la difosfina dppm (26 mg; 0.067 mmol) y 50 mL de tolueno seco. La reacción se llevó a reflujo (a esta temperatura se observó la disolución completa de los reactivos) con agitación constante.

La reacción se monitoreó mediante cromatografía en placa fina de gel de sílice, usando como eluyente una mezcla de diclorometano:hexano en proporciones 8:2 respectivamente y luz U.V. como revelador. Después de 2 h y 25 min se evaporó el disolvente a sequedad obteniendo un sólido blanco. Se determinó que dicho sólido era una mezcla de los complejos (b), (1a), dppm sin reaccionar y el compuesto libre dppmO. Se decidió separar esta mezcla por medio de cromatografía en placa preparativa de gel

de sílice, usando como eluyente una mezcla de diclorometano: hexano en proporciones 7:3 respectivamente. El ligante libre dppmO se recuperó con un rendimiento no cuantificable.

La detección del complejo **(b)** se hizo mediante espectroscopía de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ por comparación con los valores reportados⁴: **RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** [121.5 MHz, CDCl_3 , J (Hz)]: $\delta/\text{ppm} = 39.41$ [dd, P_{PNP} , $^3\text{J}_{\text{P}(\text{PNP})-\text{P}(\text{coord.})} = 18.2$, $^5\text{J}_{\text{P}(\text{PNP})-\text{P}(\text{libre})} = 3.6$], -0.59 [dt, $\text{P}_{\text{coord.}}(\text{dppm})$, $^2\text{J}_{\text{P}(\text{libre})-\text{P}(\text{coord.})} = 43.8$, $^3\text{J}_{\text{P}(\text{PNP})-\text{P}(\text{coord.})} = 18.2$], -28.24 [dt, $\text{P}_{\text{libre}}(\text{dppm})$, $^2\text{J}_{\text{P}(\text{libre})-\text{P}(\text{coord.})} = 43.8$, $^5\text{J}_{\text{P}(\text{PNP})-\text{P}(\text{libre})} = 3.6$].

8.3.2 Reactividad de **(1a)** y **(1b)** con dppe

En un matraz redondo de 100 mL con salida lateral previamente purgado con ciclos de vacío-nitrógeno, se adiciona el complejo **(1a)** (50 mg; 0.047 mmol) o **(1b)** (51 mg; 0.045 mmol), 1.2 equivalentes de la difosfina dppe (21 mg; 0.054 mmol, en ambos casos) y 50 mL de tolueno seco. La reacción se llevó a reflujo (a esta temperatura se observó la disolución completa de los reactivos) con agitación constante.

La reacción se monitoreó mediante espectroscopía de IR ($\nu(\text{CO})$: 1700 - 2200 cm^{-1}) por 6 h. Posteriormente se evaporó el disolvente a sequedad obteniendo un sólido blanco. Se determinó que dicho sólido era una mezcla de los complejos **(2)**, **(1a)**, dppe sin reaccionar, el compuesto libre dppmO o dppmS respectivamente y otros productos sin identificar. Se decidió separar esta mezcla por medio de cromatografía en placa preparativa de gel de sílice, usando como eluyente una mezcla de diclorometano: hexano en proporciones 7:3 respectivamente. Los compuestos dppmO y dppmS se recuperaron con un rendimiento no cuantificable.

La detección del complejo **(2)** se hizo mediante espectroscopía de IR y RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ por comparación con los valores reportados⁴: **IR ν_{max} (Tolueno)/ cm^{-1}** : 2036f, 1964f, 1916f. **RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** [121.5 MHz, CDCl_3 , J (Hz)]: $\delta/\text{ppm} = 28.03$ [d, $^3\text{J}_{\text{P-P}} = 17$ (dppe)]; 39.36 [dt, $^3\text{J}_{\text{P-P}} = 17$, $^2\text{J}_{\text{P-P}} = 9.7$, ($\text{P}_{\text{coordinado PNP}}$)]; 41.28 [d, $^2\text{J}_{\text{P-P}} = 9.73$ ($\text{P}_{\text{libre PNP}}$)]

La caracterización de compuestos dppmO y dppmS se hizo por **RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** [121.5 MHz, CDCl_3 , J (Hz)]: δ/ppm : **(dppmO)**: -28.6 [d, $^2\text{J}_{\text{P1-P2}} = 48.6$]; 27.8 [d, $^2\text{J}_{\text{P1-P2}} = 48.6$]; **(dppmS)**: -28.6 [d, $^2\text{J}_{\text{P1-P2}} = 48.6$]; 40.2 [d, $^2\text{J}_{\text{P1-P2}} = 48.6$];

8.3.3 Reactividad de **(1a)** con trimetilfosfina

En un matraz redondo de tres bocas de 100 mL previamente purgado con ciclos de vacío-nitrógeno, se adaptaron un embudo de adición en una de las bocas laterales, un refrigerante en la boca central y un septum en la boca restante. Posteriormente se puso el complejo **(1a)** (67 mg; 0.060 mmol) y 30 mL de tolueno seco. En el embudo de adición cerrado, se colocaron 60 μL de una disolución 1.0 M de trimetilfosfina en tolueno

(1 equivalente; 0.060 mmol) y 20 mL de tolueno seco. El contenido del matraz se llevó a reflujo con agitación constante y posteriormente se comenzó a adicionar la disolución de trimetilfosfina gota a gota por 40 min. La reacción se monitoreó mediante espectroscopía de IR en la región de carbonilos metálicos ($\nu(\text{CO})$: 1700 - 2200 cm^{-1}), por 110 min posteriores a la adición. Se procedió a evaporar el disolvente a sequedad obteniendo un sólido blanco. Se determinó que dicho sólido era una mezcla de los complejos (**3**) y otros productos sin identificar. Se decidió separar esta mezcla por medio de cromatografía en placa preparativa de gel de sílice, usando como eluyente una mezcla de diclorometano: hexano en proporciones 7:3 respectivamente. No se logró recuperar el compuesto dppmO.

La presencia del complejo (**3**) se determinó por espectroscopía de IR y de RMN- ^{31}P , observando las señales reportadas por Sánchez-Guadarrama;⁴ RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [121.5 MHz, CDCl_3 , $J(\text{Hz})$]: $\delta/\text{ppm} = -37.4$ [t, $^2J_{\text{P-P}}=14.4$, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$]; 39.9 [d, $^2J_{\text{P-P}}=14.4$, (PNP)]. IR ν_{max} (Tolueno)/ cm^{-1} : 2020f, 1928f, 1894f (CO).

8.4 Reactividad de los complejos (1a), (1b) y (1c) frente a $[\text{MBr}(\text{CO})_5]$; M=Mn, Re: obtención de los complejos $\text{fac-}[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2\text{-P,E})]$; E = O (4a), S (4b), Se(4c)

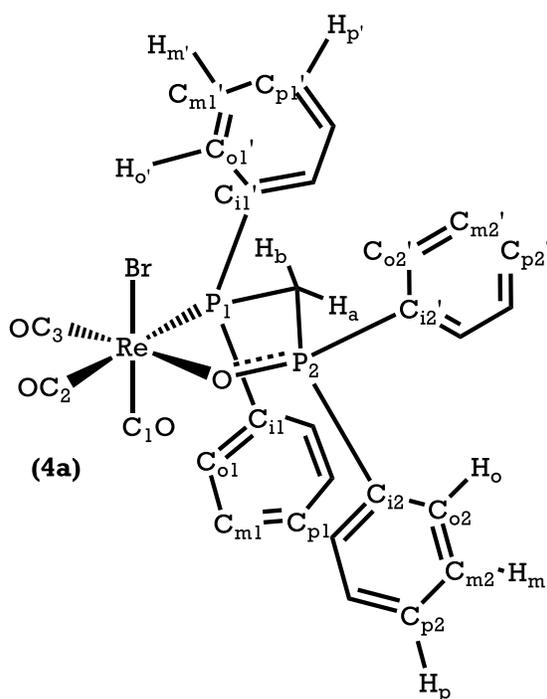
8.4.1 Reactividad frente a $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$

En un matraz redondo de tres bocas de 100 mL previamente purgado con ciclos de vacío-nitrógeno, se adaptó un termómetro en una boca, un refrigerante en la boca central y un septum en la boca restante. Se agregaron 50 mL de tolueno seco y el complejo $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2\text{-S,S}\}\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^1\text{-P}\}]$; (E=O (**1a**), 103 mg, 0.092 mmol; E = S (**1b**), 101 mg, 0.089 mmol; E = Se (**1c**), 104 mg, 0.088 mmol). Esta mezcla se calentó hasta alcanzar una temperatura de 80°C, observando la disolución completa del sólido en el medio. Una vez alcanzada esta temperatura, se agregó una cantidad equimolar de $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ (**1a**), 37 mg; (**1b**), 36 mg; (**1c**), 36 mg.

La reacción se monitoreó mediante espectroscopía de IR ($\nu(\text{CO})$: 1700 - 2200 cm^{-1}) en disolución de tolueno, empleando una celda de ZnSe. Se determinó el tiempo reacción para cada complejo: (**1a**), 30 min; (**1b**), 20 min; (**1c**), 15 min. Después de este tiempo se dejó que la mezcla de reacción alcanzara temperatura ambiente y se evaporó el disolvente a sequedad a presión reducida. Se obtuvo un sólido blanco o rosa muy claro en todos los casos. Se determinó que dicho sólido era la mezcla del complejo (**a**) y $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2\text{-P,E}\}]$; E = O (**4a**), S (**4b**), Se (**4c**). Esta mezcla fue lavada con hexano frío (3 x 10 mL), determinando que el sólido remanente era el complejo (**4a**), (**4b**) o (**4c**). Estos compuestos son sólidos blancos o ligeramente rosados solubles en CH_2Cl_2 y CHCl_3 y poco solubles en hexano.

(4a) y (4b) se recrystalizaron de una mezcla de CHCl₃-hexano 1:1 mientras que (4c) se recrystalizó de una mezcla de CH₂Cl₂-hexano 1:1 debido a que descompone en disolución de cloroformo. Se obtuvieron cristales ligeramente amarillos en todos los casos.

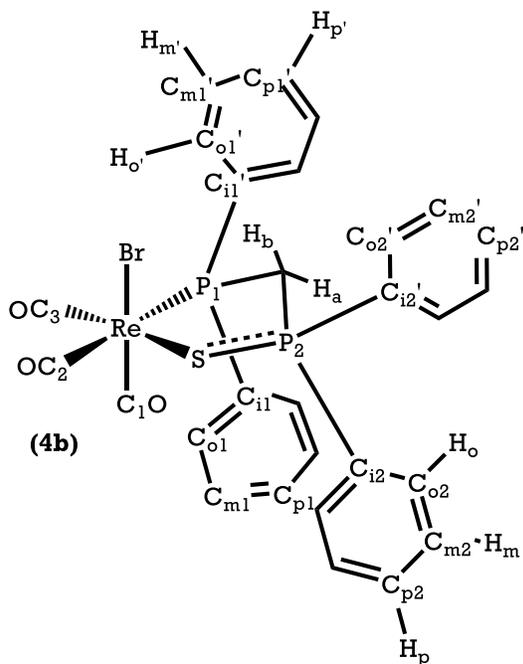
La presencia del complejo (a) se determinó por espectroscopía de IR y de RMN-³¹P, comparando los datos obtenidos con los reportes en la literatura;³ RMN-³¹P{¹H} [121.5 MHz, CDCl₃, *J* (Hz)]: δ/ppm = 36.9[s, (PNP)]. IR ν_{max} (Tolueno)/cm⁻¹: 2105m, 2006f, 1983f, 1940f (CO).



Complejo (4a). Peso molecular: 750 g/mol
Rendimiento: 69 %.
P.f. 214 - 216 °C.
Análisis elemental calculado para la fórmula mínima ReC₂₈H₂₂O₄P₂Br (%): C, 44.80; H, 2.93. Encontrado (%): C, 44.62; H, 3.14. RMN-¹H [300 MHz, CDCl₃, *J* (Hz)]: δ/ppm = 7.90-7.75 [4H, m, H_o(P₂)]; 7.55-7.65 [4H, m, H_o'(P₁)]; 7.37-7.50 [8H, m, H_m(P₂) y H_m'(P₁)]; 7.25-7.06 [4H, m, H_m(P₂) y H_m'(P₁)]; 3.72 [1H, ddd, H_a, ²J_{Ha-P1} = 18, ²J_{Ha-P2} = 9, ²J_{Ha-Hb} = 15]; 3.35 [1H, dd, H_b, ²J_{Hb-P2} = 12, ²J_{Ha-Hb} = 15]. RMN-¹³C{¹H} [75.6 MHz, CDCl₃, *J* (Hz)]: δ/ppm = 130.58 [d, ¹J_{Ci1-P1} = 47.6, C_{i1}]; 128.87 [d, ²J_{Co1-P1} = 10.58, C_{o1}]; 133.4 [d, ³J_{Cm1-P1} = 11.3, C_{m1}]; 131.7 [d, ⁴J_{Cp1-P1} = 3.02, C_{p1}]; 130.47 [d, ¹J_{Ci1'-P1} = 48.4, C_{i1}']; 128.52 [d, ²J_{Co1'-P1} = 9.83, C_{o1}']; 131.91 [d, ³J_{Cm1'-P1} = 12.1, C_{m1}']; 130.55 [d, ⁴J_{Cp1'-P1} = 3.02, C_{m1}'];

133.56 [dd, ¹J_{Ci2-P2} = 5.29, ³J_{Ci2-P1} = 3.02, C_{i2}]; 129.25 [d, ²J_{Co2-P2} = 12.8, C_{o2}]; 131.99 [d, ³J_{Cm2-P2} = 12.1, C_{m2}]; 127.20 [s, C_{p2}]; 1301.80 [d, ¹J_{Ci2'-P2} = 43.8, C_{i2}']; 129.21 [d, ²J_{Co2'-P2} = 13.6, C_{o2}']; 131.54 [d, ³J_{Cm2'-P2} = 9.83, C_{m2}']; 125.83 [s, C_{m2}']; 28.35 [dd, ¹J_{C-P1,2} = 68, 15, CH₂]; 194.36 [dd, (C₃), ²J_{C-P1} = 6.8, ³J_{C-P2} = 3], 191.97 [dd, (C₂), ²J_{C-P1} = 78.6, ³J_{C-P2} = 6], 191.35 [d, (C₁), ²J_{C-P1} = 6.8]. RMN-³¹P{¹H} [121.5 MHz, CDCl₃, *J* (Hz)]: δ/ppm = 19.77 [d, P₁, ²J_{P1-P2} = 36.5], 66.04 [d, P₂, ²J_{P2-P1} = 36.5]. IR ν_{max} (ATR)/cm⁻¹: 2025f, 1933f, 1922f, 1877f (CO); 1094 ν(PO-dppmO) IR ν_{max} (CH₂Cl₂)/cm⁻¹: 2035f, 1938f, 1890f (CO). EM (FAB⁺/m/z): 750[M]⁺, 722 [M-CO]⁺, 666 [M - 3CO]⁺, 643 [M - Br - CO]⁺, 615 [M - Br - 2CO]⁺, 587 [M - Br - 3CO]⁺.

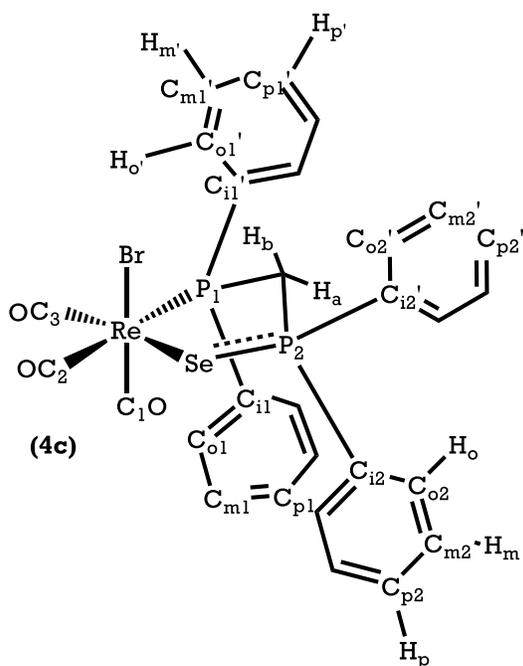
A pesar de que los compuestos (4b) y (4c) fueron reportados con anterioridad,⁵ la caracterización de los mismos no estaba completa, por lo que es una aportación de este trabajo y se muestra a continuación.



Complejo (4b). Peso molecular: 766 g/mol. Rendimiento: 67 %. P.f. 208 - 209 °C. **Análisis elemental** calculado para la fórmula mínima $\text{ReC}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{P}_2\text{BrS}$ (%): C, 43.70; H, 2.89; S, 4.18. Encontrado (%): C, 44.57; H, 3.13; S, 4.18. **RMN-¹H** [300 MHz, CDCl_3 , J (Hz)]: δ /ppm = 7.65–7.57 [2H, m, $\text{H}_o(\text{P}_2)$]; 7.39–7.53 [4H, m, $\text{H}_o(\text{P}_2)$ y $\text{H}_o'(\text{P}_1)$]; 7.24–7.38 [6H, m, $\text{H}_m(\text{P}_2)$ y $\text{H}_o'(\text{P}_1)$]; 7.01–7.19 [6H, m, $\text{H}_p(\text{P}_2)$ y $\text{H}_m'(\text{P}_1)$]; 6.85–6.91 [2H, m, $\text{H}_p'(\text{P}_1)$]; 4.37 [1H, ddd, H_a , $^2J_{\text{H}_a-\text{P}_1} = 18$, $^2J_{\text{H}_a-\text{P}_2} = 9$, $^2J_{\text{H}_a-\text{H}_b} = 12$]; 4.09 [1H, ddd, H_b , $^2J_{\text{H}_b-\text{P}_2} = 12$, $^2J_{\text{H}_b-\text{P}_1} = 3$, $^2J_{\text{H}_a-\text{H}_b} = 12$].

RMN-¹³C{¹H} [75.6 MHz, CDCl_3 , J (Hz)]: δ /ppm = 131.37 [d, $^1J_{\text{C}_{i1}-\text{P}_1} = 51.4$, C_{i1}]; 128.57 [d, $^2J_{\text{C}_{o1}-\text{P}_1} = 10.58$, C_{o1}]; 133.12 [d, $^3J_{\text{C}_{m1}-\text{P}_1} = 9.8$, C_{m1}]; 130.83 [d, $^4J_{\text{C}_{p1}-\text{P}_1} = 2.3$, C_{p1}]; 131.28 [d, $^1J_{\text{C}_{i1}'-\text{P}_1} = 49.8$, C_{i1}']; 128.42 [d, $^2J_{\text{C}_{o1}'-$

$\text{P}_1 = 10.58$, C_{o1}']; 132.34 [d, $^3J_{\text{C}_{m1}'-\text{P}_1} = 10.58$, C_{m1}']; 130.79 [d, $^4J_{\text{C}_{p1}'-\text{P}_1} = 2.3$, C_{m1}']; 133.10 [s (ancho), C_{i2}]; 129.30 [d, $^2J_{\text{C}_{o2}-\text{P}_2} = 13.6$, C_{o2}]; 132.32 [d, $^3J_{\text{C}_{m2}-\text{P}_2} = 10.58$, C_{m2}]; 125.58 [s, C_{p2}]; 132.18 [d, $^1J_{\text{C}_{i2}'-\text{P}_2} = 41.6$, C_{i2}']; 129.04 [d, $^2J_{\text{C}_{o2}'-\text{P}_2} = 12.1$, C_{o2}']; 132.10 [d, $^3J_{\text{C}_{m2}'-\text{P}_2} = 11.3$, C_{m2}']; 124.51 [s, C_{m2}']; 35.79 [dd, $^1J_{\text{C}-\text{P}_{1,2}} = 56$, 19, CH_2]; 191.25 [C_3], 190.93 [C_2], 190.80 [C_1]. **RMN-³¹P{¹H}** [121.5 MHz, CDCl_3 , J (Hz)]: δ /ppm = 19.52 [d, P_1 , $^2J_{\text{P}_1-\text{P}_2} = 58.4$], 60.69 [d, P_2 , $^2J_{\text{P}_2-\text{P}_1} = 58.4$]. **IR ν_{max} (ATR)/ cm^{-1}** : 2020f, 1929f, 1922f, 1884f (CO); 583 v(PS-dppms) **IR ν_{max} (CH_2Cl_2)/ cm^{-1}** : 2033f, 1942f, 1898f (CO). **EM (FAB⁺/m/z)**: 766[M]⁺, 738[M-CO]⁺, 687 [M - Br]⁺, 659 [M - Br - CO]⁺, 603 [M - Br - 3CO]⁺.



Complejo (4c). Peso molecular: 813 g/mol. **Rendimiento:** 65 %. P.f. 209 - 210 °C. **Análisis elemental** calculado para la fórmula mínima $\text{ReC}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{P}_2\text{BrSe}$ (%): C, 41.34; H, 2.73. Encontrado (%): C, 40.84; H, 2.78. **RMN- ^1H** [300 MHz, CD_2Cl_2 , $J(\text{Hz})$]: $\delta/\text{ppm} = 7.51\text{--}7.69$ [4H, m, $\text{H}_o(\text{P}_2)$]; $7.35\text{--}7.49$ [8H, m, $\text{H}_o(\text{P}_1)$ y $\text{H}_m(\text{P}_2)$]; $7.17\text{--}7.24$ [4H, m, $\text{H}_m(\text{P}_1)$]; $7.08\text{--}7.13$ [2H, m, $\text{H}_p(\text{P}_2)$]; $6.92\text{--}6.98$ [2H, m, $\text{H}_p(\text{P}_1)$]; 4.57 [1H, ddd, H_a , $^2J_{\text{H}_a-\text{P}_1} = 16.5$, $^2J_{\text{H}_a-\text{P}_2} = 9$, $^2J_{\text{H}_a-\text{H}_b} = 13$]; 4.34 [1H, m, H_b]. **RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$** [75.6 MHz, CD_2Cl_2 , $J(\text{Hz})$]: $\delta/\text{ppm} = 131.73$ [d, $^1J_{\text{C}_{11}-\text{P}_1} = 46.8$, C_{11}]; 128.46 [d, $^2J_{\text{C}_{01}-\text{P}_1} = 9.83$, C_{01}]; 133.50 [d, $^3J_{\text{C}_{m1}-\text{P}_1} = 12.1$, C_{m1}]; 131.17 [d, $^4J_{\text{C}_{p1}-\text{P}_1} = 2.3$, C_{p1}]; 131.60 [d, $^1J_{\text{C}_{11}'-\text{P}_1} = 46.8$, C_{11}']; 128.41 [d, $^2J_{\text{C}_{01}'-\text{P}_1} = 10.58$, C_{01}']; 132.67 [d, $^3J_{\text{C}_{m1}'-\text{P}_1} = 10.58$, C_{m1}']; 130.75 [d, $^4J_{\text{C}_{p1}'-\text{P}_1} = 2.3$, C_{m1}']; 132.90 [dd, $^1J_{\text{C}_{i2}-\text{P}_2} = 5.29$, $^3J_{\text{C}_{i2}-\text{P}_1} = 3.02$, C_{i2}]; 129.22 [d, $^2J_{\text{C}_{02}-\text{P}_2} = 13.6$, C_{02}]; 132.23 [d, $^3J_{\text{C}_{m2}-\text{P}_2} = 11.3$, C_{m2}]; 123.93 [s, C_{p2}]; 130.68 [d, $^1J_{\text{C}_{i2}'-\text{P}_2} = 43.1$, C_{i2}']; 129.05 [d, $^2J_{\text{C}_{02}'-\text{P}_2} = 12.1$, C_{02}']; 132.19 [d, $^3J_{\text{C}_{m2}'-\text{P}_2} = 11.3$, C_{m2}']; 122.97 [s, C_{m2}']; 36.04 [dd, $^1J_{\text{C}-\text{P}_{1,2}} = 49.14$, 20.4 , CH_2]; 191.75 [d, (C_3), $^2J_{\text{C}-\text{P}_1} = 10.6$], 191.27 [dd, (C_2), $^2J_{\text{C}-\text{P}_1} = 34.0$, $^3J_{\text{C}-\text{P}_2} = 7.6$], 190.71 [d, (C_1), $^2J_{\text{C}-\text{P}_1} = 6.1$]. **RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** [121.5 MHz, CD_2Cl_2 , $J(\text{Hz})$]: $\delta/\text{ppm} = 25.0$ [d, P_1 , $^2J_{\text{P}_1-\text{P}_2} = 62$], 40.72 [d, P_2 , $^2J_{\text{P}_2-\text{P}_1} = 62$, $^1J_{\text{P}_2-\text{Se}} = 596$]. **RMN- $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$** [57.3 MHz, CD_2Cl_2 , $J(\text{Hz})$]: $\delta/\text{ppm} = -217.42$ [ddd, $^1J_{\text{P}-\text{Se}} = 596$, $^3J_{\text{H}_b-\text{Se}} = 9$, $^3J_{\text{H}_a-\text{Se}} = 3.4$]. **IR ν_{max} (ATR)/ cm^{-1}** : 2019f, 1929f, 1903f, 1883f (CO); 516 v(PSe-dppmSe) **IR ν_{max} (CH_2Cl_2)/ cm^{-1}** : 2030f, 1939f, 1896f (CO). **EM (FAB $^+$ /m/z)**: 814[M] $^+$, 786[M-CO] $^+$, 761 [M - 2CO] $^+$, 735 [M - Br] $^+$, 707 [M - Br - CO] $^+$, 649[M - Br - CO] $^+$.

8.4.2 Reactividad frente a $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$

En un matraz redondo de tres bocas de 100 mL previamente purgado con ciclos de vacío-nitrógeno, se adaptó un termómetro en una boca, un refrigerante en la boca central y un septum en la boca restante. Se agregaron 50 mL de tolueno seco y el complejo *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S,S}\}\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2-\kappa^1-\text{P}\}]$; (**1a**), (50 mg, 0.05 mmol). Esta mezcla se calentó hasta alcanzar una temperatura de 80°C, observando la disolución completa del sólido en el medio. Una vez alcanzada esta temperatura, se agregó una cantidad equimolar de $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ (12.3 mg).

La reacción se monitoreó mediante espectroscopía de IR ($\nu(\text{CO})$: 1700 - 2200 cm^{-1}) en disolución de tolueno, empleando una celda de ZnSe. Después de este tiempo se dejó que la mezcla de reacción alcanzara temperatura ambiente y se evaporó el

disolvente a sequedad a presión reducida. Se obtuvo un sólido amarillo pálido. Se determinó que dicho sólido era la mezcla de los complejos (**a**), (**a'**) y $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2-\kappa^2-P,O\}]$; (**4a**). Esta mezcla fue lavada con hexano frío (3 x 10 mL), determinando que el sólido remanente era el complejo (**4a**), cuya caracterización se presentó en la sección anterior.

La presencia del complejo (**a'**) se determinó por espectroscopía de IR y de RMN- ^{31}P , observando los datos reportados.⁶ RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [121.5 MHz, CDCl_3 , J (Hz)]: $\delta/\text{ppm} = 39.4$ [s]. IR $\nu_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/\text{cm}^{-1}$: 2090m, 2016f, 1997f, 1955f (CO).

8.5 Reactividad del complejo (**4a**) frente a dppe

En un matraz redondo de 100 mL con salida lateral previamente purgado con ciclos de vacío-nitrógeno, se adiciona el complejo (**4a**) (30 mg; 0.041 mmol), 1 equivalente de la difosfina dppe (15.4 mg; 0.041 mmol) y 50 mL de tolueno seco. La reacción se llevó a reflujo (a esta temperatura se observó la disolución completa de los reactivos) con agitación constante.

La reacción se monitoreó mediante espectroscopía de IR en la región de carbonilos metálicos ($1700 - 2200 \text{ cm}^{-1}$) por 2 h. Se decidió suspender el calentamiento y se evaporó el disolvente a sequedad obteniendo un sólido blanco. Se determinó que dicho sólido era una mezcla de los complejos (**5**), (**4a**), dppm sin reaccionar y el compuesto libre dppmO. Se separó esta mezcla por medio de cromatografía en placa preparativa de gel de sílice, usando como eluyente una mezcla de diclorometano: hexano en proporciones 8:2 respectivamente. El compuesto libre dppmO se recuperó con un rendimiento de 82%; es un sólido blanco, P.f. 187-188 °C. (p. f. reportado⁷ 188-189 °C). RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [121.5 MHz, CDCl_3 , J (Hz)]: $\delta/\text{ppm} = -28.6$ [d, $^2J_{\text{P1-P2}} = 48.6$]; 27.8 [d, $^2J_{\text{P1-P2}} = 48.6$]

La presencia del complejo (**5**) se determinó por espectroscopía de IR y de RMN- ^{31}P , observando las señales reportadas por Sánchez-Guadarrama;⁴ RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [121.5 MHz, CDCl_3 , J (Hz)]: $\delta/\text{ppm} = 28.44$ [s]. IR $\nu_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/\text{cm}^{-1}$: 2032f, 1954f, 1907f (CO).

Referencias

- (1) Perrin, D. Amarengo, W. L. F. *Purifications of the Laboratory Chemicals*, 3° Ed.; Pergamon Press.: Oxford, Inglaterra, 1998.
- (2) Schmidpeter, A.; Groeger, H. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1966**, *345*, 106–118.
- (3) Rodríguez-Palacios, R.; Reyes-Lezama, M.; Márquez-Pallares, L.; Lemus-Santana, A. A.; Sánchez-Guadarrama, O.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N. *Polyhedron* **2010**, *29*, 3103–3110.
- (4) Sánchez-Guadarrama, O. Síntesis de compuestos carbonílicos de renio con ligantes imidodifosfínicos. Tesis de Doctorado, UNAM, 2014.
- (5) Bond, A. M.; Colton, R.; Panagiotidou, P. **1988**, *16*, 1767–1773.
- (6) Zúñiga-Villarreal, N.; Silvestru, C.; Lezama, M. R.; Hernández-Ortega, S.; Toledano, C. A. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *496*, 169–174.
- (7) Grim, Samuel O.; Satek, Larry C.; Tolman, Chadwick O.; Jesson, J. P. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 656–660.

Datos cristalográficos

Tabla 34. Datos cristalográficos y de refinamiento del complejo *fac*-
[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂PCH₂P(S)Ph₂-κ¹-P)] (**1b**)

Código de Identificación	396ZVN15
Fórmula empírica	C ₅₂ H ₄₂ N O ₃ P ₄ Re S ₃
Masa fórmula	1135.12
Temperatura	150(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
Dimensiones de la celda unitaria	a = 22.1959(3) Å α = 90°. b = 12.1099(2) Å β = 106.1310(10)°. c = 18.5707(2) Å γ = 90°.
Volumen	4795.10(12) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1.572 Mg/m ³
Coefficiente de Absorción	2.843 mm ⁻¹
F(000)	2272
Tamaño del cristal	0.277 x 0.194 x 0.170 mm ³
Tamaño de θ para la colección de datos	2.033 a 25.329°.
Rango de los índices	-26 ≤ h ≤ 26, -13 ≤ k ≤ 14, -22 ≤ l ≤ 22
Reflexiones colectadas	38111
Reflexiones independientes	8731 [R(int) = 0.0369]
Completancia a θ = 25.242°	99.6 %
Corrección por Absorción	Analítica
Transmisión max. y min.	0.7452 y 0.6504
Método de refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F ²
Datos / restricciones / parámetros	8731 / 0 / 577
Bondad de ajuste en F ²	1.026
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0200, wR2 = 0.0452
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0231, wR2 = 0.0467
Diferencia mayor entre cresta y valle	0.485 y -0.357 e.Å ⁻³

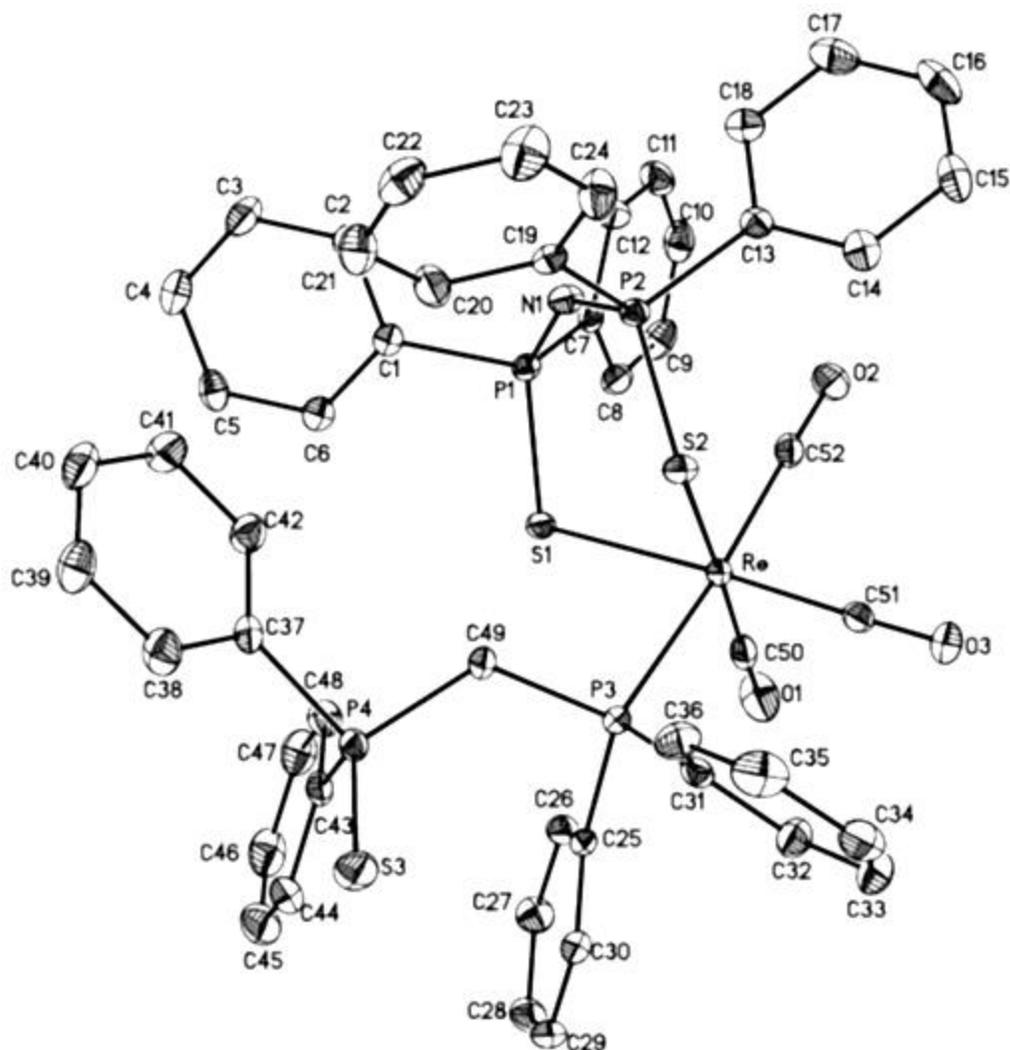


Fig. 67. Diagrama ORTEP del complejo (1b) en elipsoides al 50%

Tabla 35. Datos cristalográficos y de refinamiento del complejo *fac*-
[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂PCH₂P(Se)Ph₂-κ¹-P)] (**1c**)

Código de Identificación	562ZVN15
Fórmula empírica	C ₅₂ H ₄₂ N O ₃ P ₄ Re S ₂ Se
Masa fórmula	1182.02
Temperatura	296(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
Dimensiones de la celda unitaria	a = 22.4229(3) Å α = 90°. b = 12.1889(2) Å β = 105.2547(10)°. c = 18.7059(2) Å γ = 90°.
Volumen	4932.4(2) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1.592 Mg/m ³
Coefficiente de Absorción	3.459 mm ⁻¹
F(000)	2344
Tamaño del cristal	0.231 x 0.177 x 0.124 mm ³
Tamaño de θ para la colección de datos	2.016 a 25.363°.
Rango de los índices	-26 ≤ h ≤ 27, -14 ≤ k ≤ 14, -22 ≤ l ≤ 22
Reflexiones colectadas	63548
Reflexiones independientes	9035 [R(int) = 0.0393]
Completancia a θ = 25.242°	99.9 %
Corrección por Absorción	Integración
Transmisión max. y min.	0.7030 y 0.6081
Método de refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F ²
Datos / restricciones / parámetros	9035 / 0 / 577
Bondad de ajuste en F ²	1.100
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0204, wR2 = 0.0469
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0236, wR2 = 0.0490
Diferencia mayor entre cresta y valle	0.575 y -0.498 e.Å ⁻³

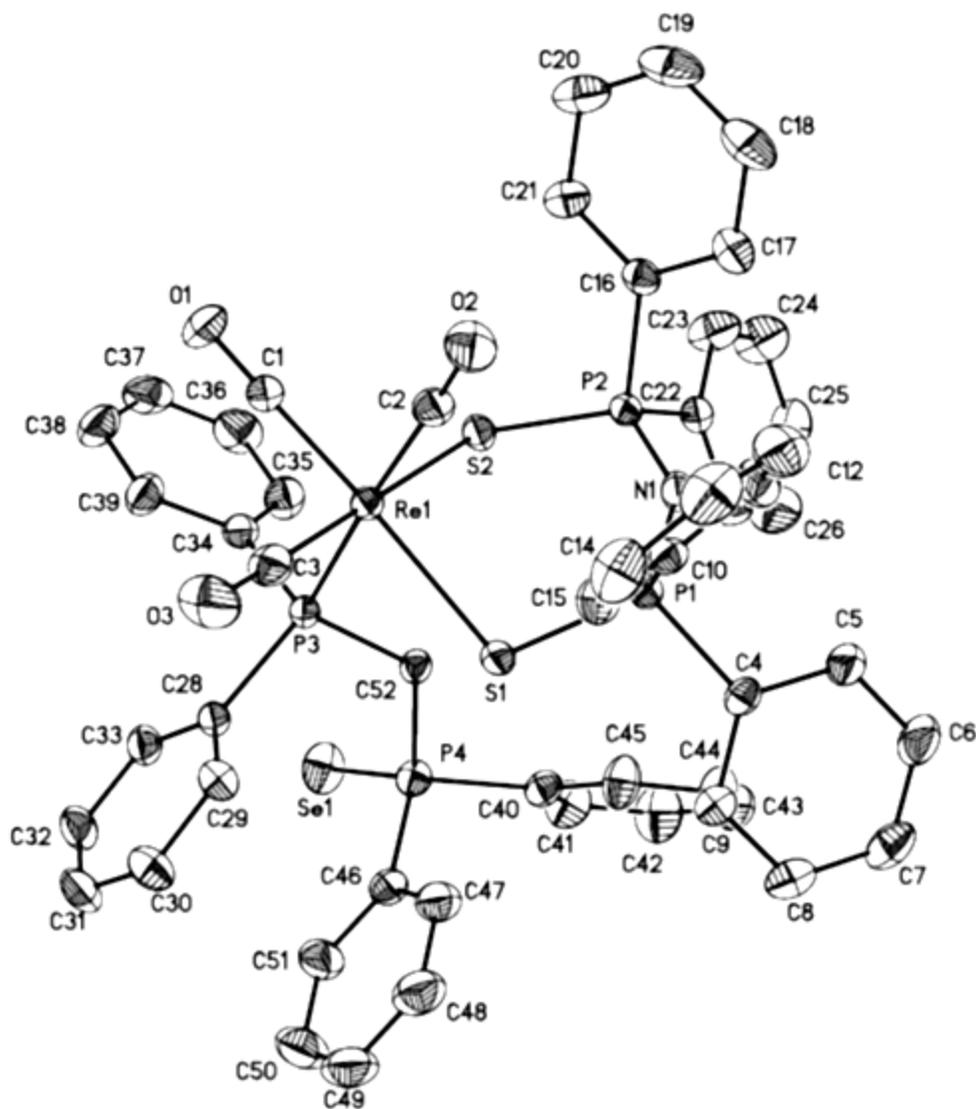


Fig. 68. Diagrama ORTEP del complejo (1c) en elipsoides al 50%

Tabla 36. Datos cristalográficos y de refinamiento del complejo *fac*-
[ReBr(CO)₃(Ph₂PCH₂P(O)Ph₂- κ^2 -*P,O*)] (**4a**)

Código de Identificación	130ZVN14
Fórmula empírica	C ₂₉ H ₂₃ Br Cl ₃ O ₄ P ₂ Re
Masa fórmula	869.87
Temperatura	100(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	P 21 21 21
Dimensiones de la celda unitaria	a = 12.7273(5) Å $\alpha = 90^\circ$. b = 19.8248(8) Å $\beta = 90^\circ$. c = 24.2342(10) Å $\gamma = 90^\circ$.
Volumen	6114.7(4) Å ³
Z	8
Densidad (calculada)	1.890 Mg/m ³
Coefficiente de Absorción	5.682 mm ⁻¹
F(000)	3360
Tamaño del cristal	0.250 x 0.195 x 0.128 mm ³
Tamaño de θ para la colección de datos	1.681 a 25.351°.
Rango de los índices	-15 ≤ h ≤ 15, -23 ≤ k ≤ 23, -28 ≤ l ≤ 29
Reflexiones colectadas	53742
Reflexiones independientes	11186 [R(int) = 0.0327]
Completancia a $\theta = 25.242^\circ$	100.0 %
Corrección por Absorción	Multi-scan
Método de refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F ²
Datos / restricciones / parámetros	11186 / 307 / 797
Bondad de ajuste en F ²	1.043
Índices R finales [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0208, wR2 = 0.0481
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0249, wR2 = 0.0502
Parámetro de estructura absoluto	0.166(4)
Coefficiente de extinción	n/a
Diferencia mayor entre cresta y valle	2.179 y -0.561 e.Å ⁻³

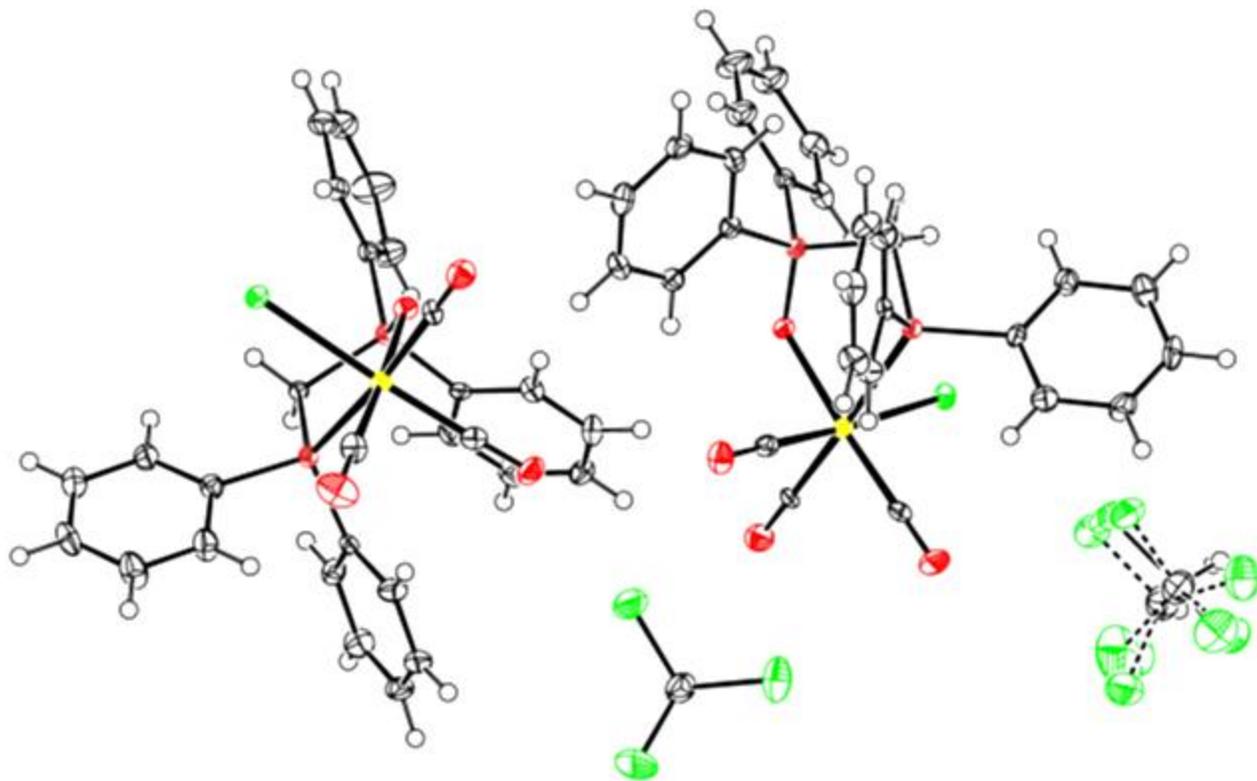


Fig. 69. Diagrama ORTEP del complejo (4a) en elipsoides al 50%

Tabla 37. Datos cristalográficos y de refinamiento del complejo *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂PCH₂P(S)Ph₂-κ²-P,S)] (**4b**)

Código de Identificación	523ZVN15
Fórmula empírica	C ₂₉ H ₂₃ Br Cl ₃ O ₃ P ₂ Re S
Masa fórmula	885.93
Temperatura	150(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P ₋₁
Dimensiones de la celda unitaria	a = 11.9680(10) Å α = 80.714(2)°. b = 12.7464(10) Å β = 19.9277(19)°. c = 21.8786(18) Å γ = 72.695(2)°.
Volumen	3116.1(4) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1.888 Mg/m ³
Coefficiente de Absorción	5.639 mm ⁻¹
F(000)	1712
Tamaño del cristal	0.293 x 0.219 x 0.136 mm ³
Tamaño de θ para la colección de datos	1.658 a 25.398°.
Rango de los índices	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -26 ≤ l ≤ 26
Reflexiones colectadas	45571
Reflexiones independientes	11383 [R(int) = 0.1446]
Completancia a θ = 25.242°	99.8 %
Corrección por Absorción	Integración
Transmisión max. y min.	0.5738 y 0.4081
Método de refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F ²
Datos / restricciones / parámetros	11383 / 102 / 758
Bondad de ajuste en F ²	1.011
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0524, wR2 = 0.1175
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0763, wR2 = 0.1354
Diferencia mayor entre cresta y valle	2.870 y -2.104 e.Å ⁻³

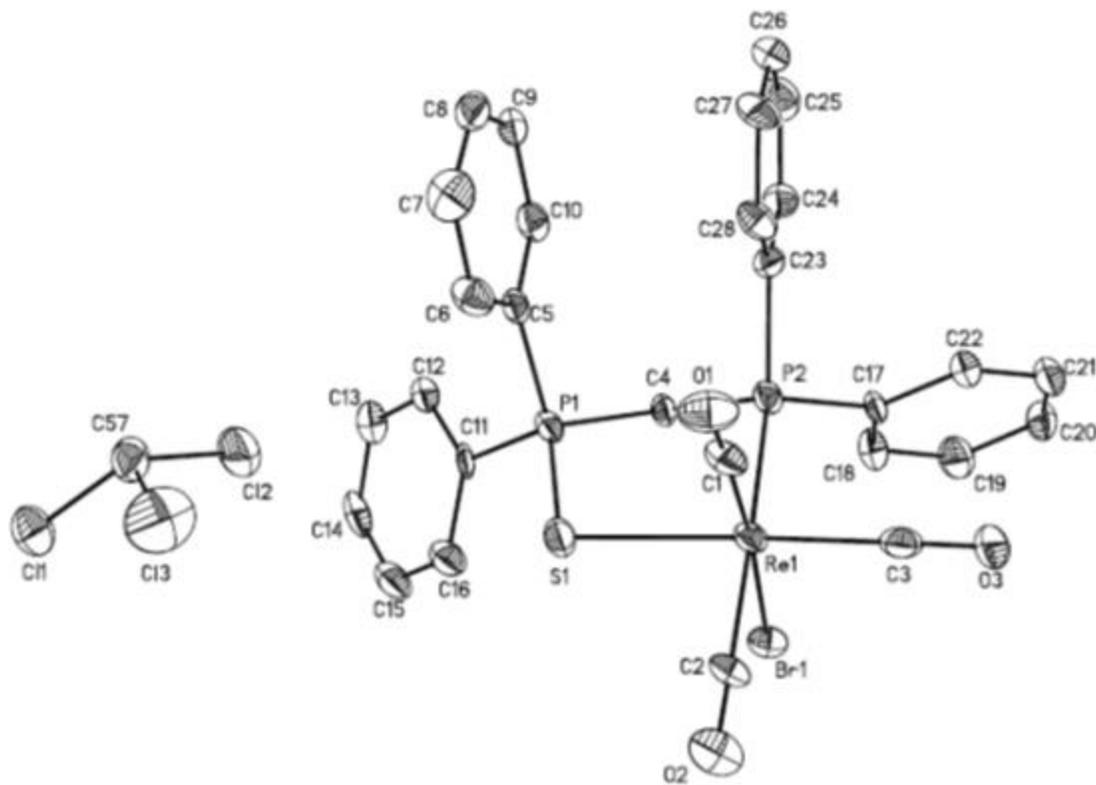


Fig. 70. Diagrama ORTEP del complejo (4b) en elipsoides al 50%

Tabla 38. Datos cristalográficos y de refinamiento del complejo *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂PCH₂P(Se)Ph₂-κ²-P,Se)] (**4c**)

Código de Identificación	321ZVN16
Fórmula empírica	C ₂₈ H ₂₂ Br O ₃ P ₂ Re Se
Masa fórmula	813.46
Temperatura	150(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P _{21/c}
Dimensiones de la celda unitaria	a = 21.8915(7) Å α = 90°. b = 11.5601(4) Å β = 99.0360(10)°. c = 22.0972(7) Å γ = 90°.
Volumen	5522.7(3) Å ³
Z	8
Densidad (calculada)	1.957 Mg/m ³
Coefficiente de Absorción	7.310 mm ⁻¹
F(000)	3104
Tamaño del cristal	0.392 x 0.196 x 0.088 mm ³
Tamaño de θ para la colección de datos	2.141 a 25.344°.
Rango de los índices	-26 ≤ h ≤ 17, -13 ≤ k ≤ 13, -26 ≤ l ≤ 26
Reflexiones colectadas	33451
Reflexiones independientes	10043 [R(int) = 0.0317]
Completancia a θ = 25.242°	99.6 %
Corrección por Absorción	Semi-empírica por equivalentes
Transmisión max. y min.	0.745 y 0.5125
Método de refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F ²
Datos / restricciones / parámetros	10043 / 0 / 649
Bondad de ajuste en F ²	1.016
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0208, wR2 = 0.0481
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0249, wR2 = 0.0502
Diferencia mayor entre cresta y valle	0.906 y -0.671 e.Å ⁻³

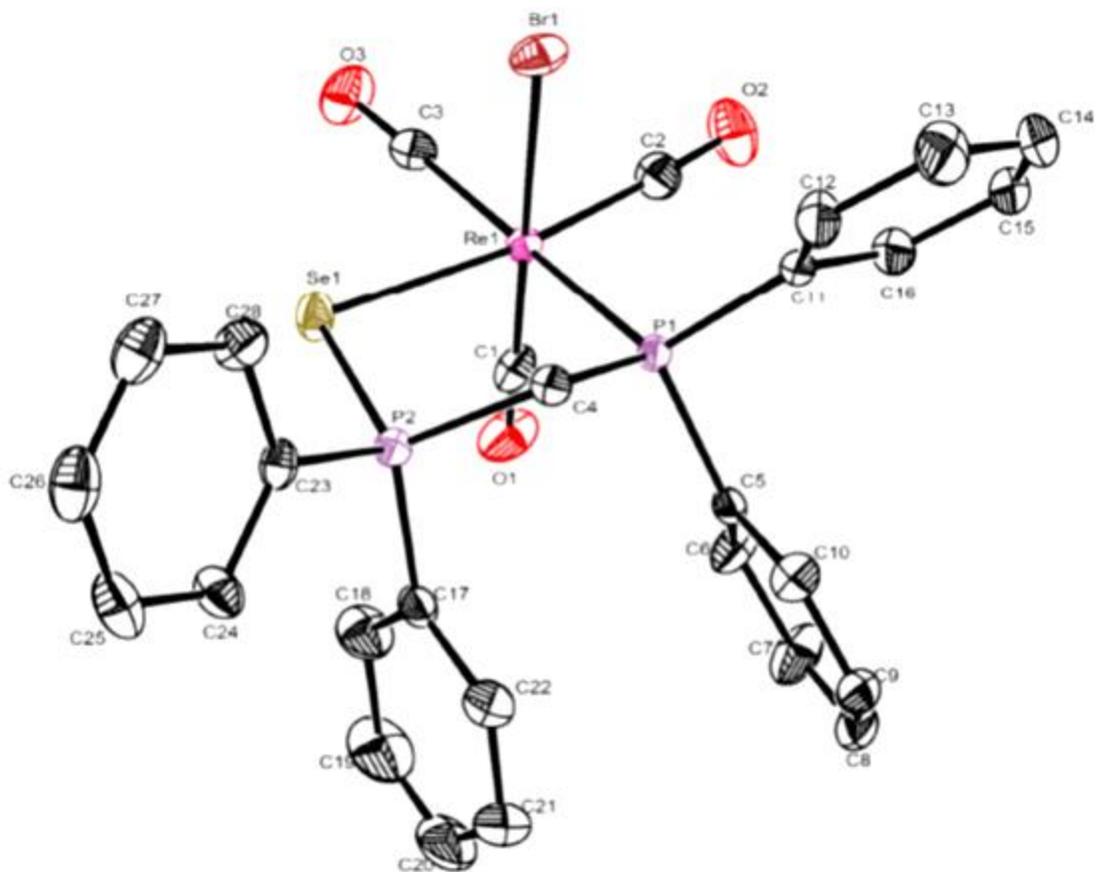


Fig. 71. Diagrama ORTEP del complejo (4c) en elipsoides al 50%