



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

FACULTAD DE QUÍMICA

ASPECTOS ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICOS EN LA  
SÍNTESIS DEL COMPLEJO  
FAC-  
TRICARBONILTRIETILFOSFITOTETRAFENILIMIDODITIO-  
DIFOSFINATOMANGANESO(I)

TESIS

PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

OTHONIEL REYES CAMACHO



CIUDAD UNIVERSITARIA,  
CIUDAD DE MÉXICO, MÉXICO

2017



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

---

# Jurado asignado

---

Presidente: Dra. Erika Martin Arrieta  
Vocal: Dr. Jorge Morgado Moreno  
Secretario: Dr. Noé Zúñiga Villarreal  
1er. Suplente: Dra. Verónica García Montalvo  
2° Suplente: M. en C. Karla Patricia Salas Martin

---

Asesor: Dr. Noé Zúñiga Villarreal

---

Sustentante: Othoniel Reyes Camacho



---

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 del Dr. Noé Zúñiga Villarreal y con el apoyo del proyecto CB-2009131329 otorgado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT).

---

Esta investigación fue presentada en los siguientes congresos:

- Reyes-Camacho, O.; Sánchez-Guadarrama, M. O.; Zúñiga-Villarreal, N. “Mn[((Ph)<sub>2</sub>P(S)N(S)P(Ph)<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>(P(OEt)<sub>3</sub>): Generación de isómeros geométricos”. Simposio “Impacto de la Química de Coordinación en 100 años”, 2013, Facultad de Química, UNAM, México, Distrito Federal.
- Reyes-Camacho, O.; Sánchez-Guadarrama, M. O.; Zúñiga-Villarreal, N. “Formación de Mn[((Ph)<sub>2</sub>P(S)N(S)P(Ph)<sub>2</sub>)-(CO)<sub>3</sub>(P(OEt)<sub>3</sub>] a partir de [MnBr(CO)<sub>5</sub>], P(OEt)<sub>3</sub> y K[(Ph)<sub>2</sub>P(S)N(S)P(Ph)<sub>2</sub>]”. Simposio Interno del Instituto de Química 2015, UNAM, México, Distrito Federal.
- Reyes-Camacho, O.; Sánchez-Guadarrama, M. O.; Zúñiga-Villarreal, N. “Comparación de tres rutas sintéticas para la formación del [Mn(CO)<sub>3</sub>{P(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S’}]”. Encuentro de Química Inorgánica 2015. Saltillo, Coahuila.

---

# Agradecimientos

---

A la Universidad Nacional Autónoma de México, a la Facultad de Química y al Instituto de Química permitirme desarrollarme como estudiante, profesor y futuro investigador.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo financiero a través del proyecto CB2009/131329.

Al Dr. Noé Zúñiga Villarreal por todo el apoyo recibido durante mi estancia en su grupo de investigación para la realización de este proyecto. A la Dra. María Obdulia Sánchez Guadarrama por todas las valiosas contribuciones recibidas en el proyecto.

A los integrantes del jurado por los comentarios y aportaciones para el enriquecimiento de este trabajo.

Al personal técnico del Instituto de Química por los análisis realizados: M. en C. Simón Hernández Ortega por los estudios de difracción de Rayos X; al Dr. Francisco Javier Pérez Flores y al I.Q. Luis Ibarra Velasco. Por los estudios de análisis elemental a la Q. María de la Paz Orta Pérez. A José David Vázquez Cuevas y la Ing. Gladys Edith Cortés Romero, personal del departamento de computo.

---

# Abreviaturas

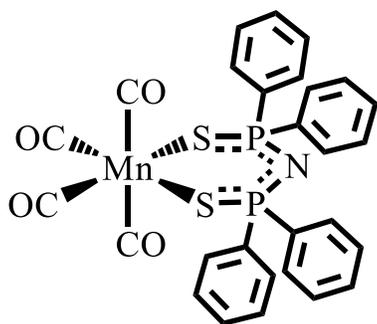
---

PNP	Tetrafenildicalcogenoimidodifosfinato
RMN	Resonancia magnética nuclear
$\delta$	Desplazamiento químico
IR	Infrarrojo
DMSO	Dimetilsulfóxido
FAB	Fast atom bombardment
ppm	Partes por millón
Hz	Hertz
s	Singulete
d	Doblete
t	Triplete
dd	Doble de dobles
ddd	Doble de doble de dobles
m	Señal múltiple
Å	Ångström
$^{31}\text{P}$	Núcleo de fósforo-31
{ $^1\text{H}$ }	Experimento desacoplado de protón
J	Constante de acoplamiento
m/z	Relación masa/carga
$[\text{M}^+]$	Ion molecular

---

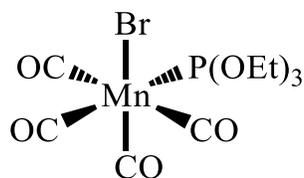
## Relación de compuestos de Mn(I)

---



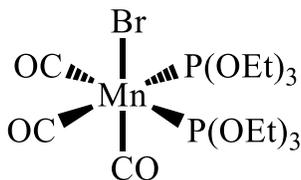
I

tetracarbonil(tetrafenilimidoditio-  
difosfinato)manganeso(I)



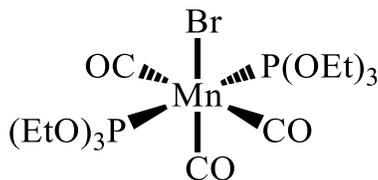
II

*cis*-bromo(tetracarbonil)(trietilfosfito)-  
manganeso(I)



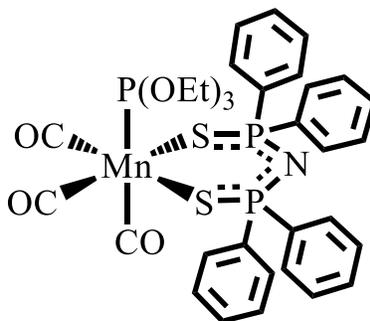
III

*fac*-  
bromo(tricarbonil)bis(trietilfosfito)-  
manganeso(I)



IV

*mer-trans*-  
bromo(tricarbonil)bis(trietilfosfito)-  
manganeso(I)



V

*fac*-tricarbonil(trietilfosfito)(tetrafenilimidoditiodifosfinato)manganeso (I)

## Contenido

Introducción.....	1
Capítulo I Antecedentes.....	3
1.1 Sobre los aniones tetraorganodicalcogenoimidodifosfinato .....	3
1.2 Modos de coordinación de los aniones tetraorganodicalcogenoimidodifosfinato ...	4
1.3 El ácido tetrafenilimidoditiofosfínico, sus sales alcalinas y otros contraiones.....	6
1.4 Reactividad del tetrafenilimidoditiodifosfinato con metales de transición.....	14
1.5 Carbonilos metálicos de transición .....	17
1.6 Derivados de los carbonilos metálicos de transición .....	20
1.7 Halocarbonilos metálicos de transición, reactividad y el bromopentacarbonil manganeso(I) .....	21
1.8 Reactividad de compuestos carbonílicos de manganeso que contienen el ligante tetrafenilimidoditiodifosfinato .....	27
Capítulo II Planteamiento del Problema.....	33
Capítulo III Hipótesis .....	35
Capítulo IV Objetivos.....	36
Capítulo V Resultados y Discusión .....	37
5.1 Ruta A .....	38
5.1.1 Paso <i>ii</i> , Ruta A. Síntesis del Complejo <i>fac</i> - [Mn(CO) <sub>3</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> }{Ph <sub>2</sub> P(S)NP(S)Ph <sub>2</sub> -κ <sup>2</sup> -S,S'}] (V).....	38
5.1.1.1 Avance de reacción Paso <i>ii</i> , Ruta A. Síntesis del Complejo <i>fac</i> - [Mn(CO) <sub>3</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> }{Ph <sub>2</sub> P(S)NP(S)Ph <sub>2</sub> -κ <sup>2</sup> -S,S'}] (V).....	40
5.1.1.2 Propuesta mecanística Paso <i>ii</i> , Ruta A. Síntesis del Complejo <i>fac</i> - [Mn(CO) <sub>3</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> }{Ph <sub>2</sub> P(S)NP(S)Ph <sub>2</sub> -κ <sup>2</sup> -S,S'}] (V).....	43
5.1.1.3 Caracterización del Complejo <i>fac</i> -[Mn(CO) <sub>3</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> }{Ph <sub>2</sub> P(S)NP(S)Ph <sub>2</sub> -κ <sup>2</sup> - S,S'}] (V) .....	45
5.1.1.3.1 Análisis elemental y propiedades físicas del complejo <i>fac</i> - [Mn(CO) <sub>3</sub> P(OEt) <sub>3</sub> {Ph <sub>2</sub> P(S)NP(S)Ph <sub>2</sub> -κ <sup>2</sup> -S,S'}] (V).....	45
5.1.1.3.2 Espectrometría de Masas del Complejo <i>fac</i> - [Mn(CO) <sub>3</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> }{Ph <sub>2</sub> P(S)NP(S)Ph <sub>2</sub> -κ <sup>2</sup> -S,S'}] (V).....	46

5.1.1.3.3	Espectroscopía de Infrarrojo del Complejo <i>fac</i> - [Mn(CO) <sub>3</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> }{Ph <sub>2</sub> P(S)NP(S)Ph <sub>2</sub> -κ <sup>2</sup> -S,S'}] (V).....	48
5.1.1.3.4	Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear del complejo <i>fac</i> - [Mn(CO) <sub>3</sub> P(OEt) <sub>3</sub> {Ph <sub>2</sub> P(S)NP(S)Ph <sub>2</sub> -κ <sup>2</sup> -S,S'}] (V).....	51
5.1.1.3.4.1	Resonancia Magnética Nuclear de <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} del complejo <i>fac</i> - [Mn(CO) <sub>3</sub> P(OEt) <sub>3</sub> {Ph <sub>2</sub> P(S)NP(S)Ph <sub>2</sub> -κ <sup>2</sup> -S,S'}] (V).....	51
5.1.1.3.4.2	Resonancia Magnética Nuclear de <sup>1</sup> H del complejo <i>fac</i> - [Mn(CO) <sub>3</sub> P(OEt) <sub>3</sub> {Ph <sub>2</sub> P(S)NP(S)Ph <sub>2</sub> -κ <sup>2</sup> -S,S'}] (V).....	55
5.1.1.3.4.3	Resonancia Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} del complejo <i>fac</i> - [Mn(CO) <sub>3</sub> P(OEt) <sub>3</sub> {Ph <sub>2</sub> P(S)NP(S)Ph <sub>2</sub> -κ <sup>2</sup> -S,S'}] (V).....	57
5.1.1.3.5	Análisis estructural del complejo <i>fac</i> -[Mn(CO) <sub>3</sub> P(OEt) <sub>3</sub> {Ph <sub>2</sub> P(S)NP(S)Ph <sub>2</sub> - κ <sup>2</sup> -S,S'}] (V) .....	59
5.2	Ruta B .....	66
5.2.1	Paso <i>iii</i> , Ruta B. Síntesis del Complejo <i>cis</i> -[MnBr(CO) <sub>4</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> }] (II) .....	66
5.2.1.1	Avance de reacción Paso <i>iii</i> , Ruta B. Síntesis del Complejo <i>cis</i> - [MnBr(CO) <sub>4</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> }] (V).....	67
5.2.1.2	Propuesta mecanística Paso <i>ii</i> , Ruta B. Síntesis del Complejo <i>cis</i> - [MnBr(CO) <sub>4</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> }] (II).....	69
5.2.1.3	Identificación del Complejo <i>cis</i> -[MnBr(CO) <sub>4</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> }] (II).....	70
5.2.1.3.1	Espectroscopía de Infrarrojo Complejo <i>cis</i> -[MnBr(CO) <sub>4</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> }] (II) .....	70
5.2.1.3.2	Resonancia Magnética Nuclear de <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} del complejo <i>cis</i> - [MnBr(CO) <sub>4</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> }] (I) .....	71
5.2.1.3.3	Propiedades físicas del complejo <i>cis</i> -[MnBr(CO) <sub>4</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> }] (I).....	72
5.2.2	Paso <i>iv</i> , Ruta B. Síntesis del Complejo <i>fac</i> -[Mn(CO) <sub>3</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> }{Ph <sub>2</sub> P(S)NP(S)Ph <sub>2</sub> - κ <sup>2</sup> -S,S'}] (V) .....	73
5.2.2.1	Avance de reacción Paso <i>iv</i> , Ruta B. Síntesis del Complejo <i>fac</i> - [Mn(CO) <sub>3</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> }{Ph <sub>2</sub> P(S)NP(S)Ph <sub>2</sub> -κ <sup>2</sup> -S,S'}] (V).....	73
5.2.2.2	Propuesta mecanística Paso <i>iv</i> , Ruta B. Síntesis del Complejo <i>fac</i> - [Mn(CO) <sub>3</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> }{Ph <sub>2</sub> P(S)NP(S)Ph <sub>2</sub> -κ <sup>2</sup> -S,S'}] (V).....	76
5.3	Ruta B' .....	79
5.3.1	Paso <i>v</i> , Ruta B'. Síntesis de la mezcla de isómeros <i>fac</i> - (III) y <i>mer-trans</i> - (IV) [MnBr(CO) <sub>3</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> }] <sub>2</sub> .....	79
5.3.1.1	Avance de reacción Paso <i>v</i> , Ruta B'. Síntesis de la mezcla de isómeros <i>fac</i> - (III) y <i>mer-trans</i> - (IV) [MnBr(CO) <sub>3</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> }] <sub>2</sub> .....	80

5.3.1.2	Propuesta mecanística Paso v, Ruta B'. Síntesis de la mezcla de isómeros <i>fac-</i> y <i>mer-trans</i> -[MnBr(CO) <sub>3</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ]	81
5.3.1.3	Identificación de isómero <i>fac</i> -[MnBr(CO) <sub>3</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ] (III) y caracterización del isómero <i>mer-trans</i> -[MnBr(CO) <sub>3</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ] (IV)	82
5.3.1.3.1	Espectroscopía de Infrarrojo de los isómeros <i>fac</i> - (III) y <i>mer-trans</i> - (IV) [MnBr(CO) <sub>3</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ] en disolución.	83
5.3.1.3.2	Espectrometría de Masas del isómero <i>mer-trans</i> -[MnBr(CO) <sub>3</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ] (IV)	85
5.3.1.3.3	Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear del isómero <i>mer-trans</i> -[MnBr(CO) <sub>3</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ] (IV)	88
5.3.1.3.3.1	Resonancia Magnética Nuclear de <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} del isómero <i>mer-trans</i> -[MnBr(CO) <sub>3</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ] (IV)	88
5.3.1.3.3.2	Resonancia Magnética Nuclear <sup>1</sup> H del isómero <i>mer-trans</i> -[MnBr(CO) <sub>3</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ] (IV)	89
5.3.1.3.3.3	Resonancia Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} del isómero <i>mer-trans</i> -[MnBr(CO) <sub>3</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ] (IV)	90
5.3.1.3.4	Análisis elemental del isómero <i>mer-trans</i> -[MnBr(CO) <sub>3</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> ] (IV)	91
5.3.2	Paso vi, Ruta B'. Síntesis del Complejo <i>fac</i> -[Mn(CO) <sub>3</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> {Ph <sub>2</sub> P(S)NP(S)Ph <sub>2</sub> -κ <sup>2</sup> -S,S'}] (V)	92
5.4	Ruta C "One Pot"	93
5.4.1	Paso vii, Ruta C. Síntesis del Complejo <i>fac</i> -[Mn(CO) <sub>3</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> {Ph <sub>2</sub> P(S)NP(S)Ph <sub>2</sub> -κ <sup>2</sup> -S,S'}] (V)	93
5.4.2	Avance de reacción Paso vii, Ruta C. Síntesis del Complejo <i>fac</i> -[Mn(CO) <sub>3</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> {Ph <sub>2</sub> P(S)NP(S)Ph <sub>2</sub> -κ <sup>2</sup> -S,S'}] (V)	94
5.4.3	Propuesta mecanística Paso vii, Ruta C. Síntesis del Complejo <i>fac</i> -[Mn(CO) <sub>3</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> {Ph <sub>2</sub> P(S)NP(S)Ph <sub>2</sub> -κ <sup>2</sup> -S,S'}] (V)	95
5.4.4	Análisis de la Ruta C. Síntesis del Complejo <i>fac</i> -[Mn(CO) <sub>3</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> } <sub>2</sub> {Ph <sub>2</sub> P(S)NP(S)Ph <sub>2</sub> -κ <sup>2</sup> -S,S'}] (V)	98
5.5	Evaluación de la Rutas	99
Capítulo VI Conclusiones		102
Capítulo VII Sección Experimental		105
7.1	Reactivos y disolventes	105
7.1.1	Síntesis de la sal K[N{(S)PPh <sub>2</sub> } <sub>2</sub> ]	106
7.1.1.2	Síntesis del ácido (PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH	106

7.1.1.3	Síntesis del ácido (SPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH .....	106
7.1.1.4	Síntesis de la Sal K[Ph <sub>2</sub> P(S)NP(S)Ph <sub>2</sub> ].....	107
7.2	Instrumentación .....	107
7.3	Compuestos carbonílicos de Mn(I).....	108
7.3.1	Ruta A, paso <i>i</i> . Síntesis del Complejo [Mn(CO) <sub>4</sub> {Ph <sub>2</sub> P(S)NP(S)Ph <sub>2</sub> -κ <sup>2</sup> -S,S'}] (I) 108	
7.3.2	Ruta A, paso <i>ii</i> . Síntesis del Complejo <i>fac</i> - [Mn(CO) <sub>3</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> }{Ph <sub>2</sub> P(S)NP(S)Ph <sub>2</sub> -κ <sup>2</sup> -S,S'}] (V).....	109
7.3.3	Ruta B, paso <i>iii</i> . Síntesis del Complejo <i>cis</i> -[MnBr(CO) <sub>4</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> }] (II) .....	109
7.3.4	Ruta B, paso <i>iv</i> . Síntesis del Complejo <i>fac</i> - [Mn(CO) <sub>3</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> }{Ph <sub>2</sub> P(S)NP(S)Ph <sub>2</sub> -κ <sup>2</sup> -S,S'}] (V).....	109
7.3.5	Ruta B', paso <i>v</i> Síntesis de la mezcla de isómeros <i>fac</i> - (III) y <i>mer-trans</i> - (IV) [MnBr(CO) <sub>3</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> }] <sub>2</sub> .....	110
7.3.6	Ruta C, paso <i>vii</i> Síntesis del complejo <i>fac</i> - [Mn(CO) <sub>3</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> }{Ph <sub>2</sub> P(S)NP(S)Ph <sub>2</sub> -κ <sup>2</sup> -S,S'}] (V).....	110
7.4	Características espectroscópicas de los compuestos de Mn(I) .....	111
Datos Cristalográficos .....		112
Datos cristalográficos y refinamiento estructural del complejo <i>fac</i> - [Mn(CO) <sub>3</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> }{Ph <sub>2</sub> P(S)NP(S)Ph <sub>2</sub> -κ <sup>2</sup> -S,S'}] .....		113

---

# Introducción

---

Los carbonilos metálicos constituyen uno de los grupos más importantes de compuestos en donde el centro metálico se encuentra en bajos estados de oxidación. La forma en la que este tipo de complejos interacciona con una gran variedad de ligantes ha derivado en amplios estudios con aplicaciones en áreas como síntesis orgánicas,<sup>1</sup> catálisis homogénea,<sup>2</sup> química bioinorgánica,<sup>3</sup> y materiales.<sup>4</sup>

Por su parte, los ligantes de fósforo(III) han jugado un papel importante en reacciones catalíticas. En la literatura se conoce una asombrosa cantidad de tipos de ligantes mono, bi y polidentados basados en el átomo de fósforo(III) o en múltiples átomos donadores (como lo son P-N y P-O) que exhiben restricciones estéricas y electrónicas muy interesantes. Los efectos de estos ligantes fosforados en catálisis homogénea de metales transicionales han contribuido en gran manera a la evolución y consolidación de este campo como una herramienta indispensable en síntesis orgánica y en la producción industrial de compuestos químicos.<sup>5</sup>

Además, la química de coordinación contiene numerosos ejemplos de ligantes bidentados que forman anillos al interactuar con un centro metálico a través de sus átomos donadores. Los ligantes más usados de este tipo son aquellos que contienen átomos de carbono, nitrógeno, oxígeno, azufre y fósforo.<sup>6</sup> Sin embargo, en las últimas tres décadas se han desarrollado y estudiado ligantes heteroatómicos que contienen el fragmento P-N, en los cuales el esqueleto principal se encuentra libre de átomos de carbono.<sup>7</sup> Uno de los ejemplos más destacados son los ácidos tetraorganodicalcogenoimidodifosfínicos y sus sales alcalinas, de forma abreviada PNP's.

---

<sup>1</sup> Hegedus, L. D.; Söderberg, B. C. G.; *Transition Metal in the Synthesis of Complex Organic Molecules*, **2010**, University Science Books, 123.

<sup>2</sup> (a) Kusama, H.; Karibe, Y.; Iman, R.; Onizawa, Y.; Yamabe, H.; Iwasawa, N.; *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 4839. (b) Guttentag, M.; Rodenberg, A.; Kopelent, R.; Probst, B.; Buchwalder, C.; Brandsätter, M.; Hamm, P.; Alberto, R.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 59.

<sup>3</sup> (a) Abram, U.; Alberto, R.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2006**, 17, 1486. (b) Herrick, R. S.; *New Developments in Organometallic Research*, **2006**, Nova Science Publishers, Inc. 117. (c) Donnelly, P. S.; *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 999. (d) Zhao, Q.; Huang, C.; Li, F. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 2508. (e) Kannan, R.; Pillarsetty, N.; Gali, H.; Hoffman, T. J.; Barnes, C. L.; Jusisson, S. S.; Smith, C. J.; Volkert, W. A.; *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 6210.

<sup>4</sup> Dyson, P. J.; McIndoe, J. S.; *Transition Metal Carbonyl Cluster Chemistry*, **2000**, Overseas Publishers Association.

<sup>5</sup> Kamer, P. C. J.; Van Leeuwen, P. W. N. M.; *Phosphorus(III) Ligands in Homogeneous Catalysis: Design and Synthesis*, **2012**, John Wiley & Sons, Ltd., 1.

<sup>6</sup> Ly, Q. T.; Woollins, J. D.; *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 176, 451-481.

<sup>7</sup> Bhattacharyya, P.; Woollins, J. D.; *Polyhedron*; **1995**, 14, 3367-3388.

La riqueza química y estructural, así como estabilidad que los PNP's ofrece a los complejos de los cuales forma parte ha permitido su aplicación en áreas de la química como reactivos de desplazamiento en RMN,<sup>8</sup> materiales luminiscentes,<sup>9</sup> fungicidas,<sup>10</sup> entre otros.

En los últimos años nuestro grupo de investigación ha explorado de forma sistemática la reactividad de complejos carbonílicos del grupos 7 (Mn, Re) con el PNP<sup>11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18</sup> y algunos ligantes neutros, como las fosfinas terciarias (PR<sub>3</sub>).<sup>19, 20, 21</sup> Es por ello, que en la búsqueda de extender el conocimiento sobre la influencia recíproca del trietil fosfito y el tetrafenilimidoditiodifosfinato en estos sistemas, se propone la síntesis del *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] a través de cuatro diferentes rutas sintéticas que permitan comparar los aspectos estructurales y electrónicos en la formación del producto de interés.

---

<sup>8</sup> Rodríguez, I.; Álvarez, C.; Gómez-Lara, J.; Toscano, R. A.M Platzer, N.; Mulheim, C.; Rudler, H.; *Chem. Soc. Chem. Commun*, **1987**, 1502-1503.

<sup>9</sup> Bassett, A. P.; Van Deun, R.; Nockemann, P.; Glover, P. B.; Kariuki, B. M.; Van Hecke, K.; Van Meervelt, L.; Pikramenou, Z.; *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 6140-6142.

<sup>10</sup> Haiduc, I.; *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 623, 29-42.

<sup>11</sup> Zúñiga-Villarreal, N.; Silvestru, C.; Reyes-Lezama, M.; Hernández-Ortega, S.; Álvarez-Toledano, C.; *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 496, 169-174.

<sup>12</sup> Zúñiga-Villarreal, N.; Reyes-Lezama, M.; Hernández-Ortega, S.; Silvestru, C.; *Polyhedron*, **1998**, 17, 2679-2685.

<sup>13</sup> Zúñiga-Villarreal, N.; Germán-Acacio, J. M.; Lemus-Santana, A. A.; Reyes-Lezama, M.; Toscano, R. A.; *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 2827-2832.

<sup>14</sup> Reyes-Lezama, M.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N.; *Organometallics*, **2010**, 29, 1537-1540.

<sup>15</sup> Zúñiga-Villarreal, N.; Reyes-Lezama, M.; Espinosa, G.; *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 626, 113-117.

<sup>16</sup> Zúñiga-Villarreal, N.; Reyes-Lezama, M.; Espinosa-Pérez, G.; *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 645, 54-58.

<sup>17</sup> Lemus-Santana, A. A.; Reyes-Lezama, M.; Zúñiga-Villarreal, N.; Toscano, R. A.; Espinosa-Pérez, G. E.; *Organometallics*, **25**, 1857-1860.

<sup>18</sup> 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.

<sup>19</sup> Germán-Acacio, J. M.; Reyes-Lezama, M.; Zúñiga-Villarreal, N.; *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 3223-3231.

<sup>20</sup> Márquez-Pallares, L.; Pluma-Pluma, J.; Reyes-Lezama, M.; Güizado-Rodríguez, M.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N.; *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 1698-1707.

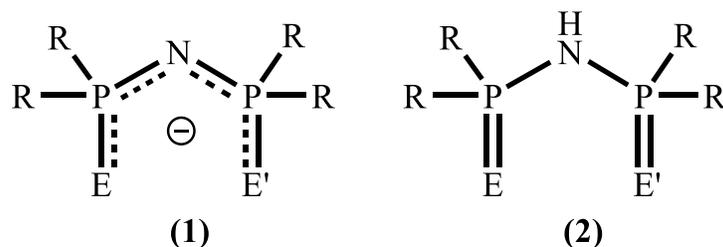
<sup>21</sup> Sánchez-Guadarrama, O.; Reyes-Lezama, M.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N.; *J. Organomet. Chem.*, **2012**, 706-707, 135-139.

# Capítulo I

## Antecedentes

### 1.1 Sobre los aniones tetraorganodicalcogenoimidodifosfinato

Los aniones de fórmula general  $[R_2(E)PNP(E)R_2]^-$  (**1**) (Esquema 1) son conocidos bajo el nombre genérico de dicalcogenoimidodifosfinatos ( $R$ = alquilo, arilo;  $E$ = S, O, Se) y como dicalcogenoimidodifosfatos ( $R$  = alcoxilo, aroxilo;  $E$  = S, O, Se). En general son ligantes versátiles, presentan varios sitios potenciales de coordinación, y se derivan formalmente de sus correspondientes bis(fosfinil)- y bis(fosforil)amidas  $R_2(E)PNHP(E)R_2$  (**2**) (Esquema 1) mediante su desprotonación. El nombre que usualmente se prefiere para denominar a la forma protonada de estos aniones es de ácidos tetraorganodicalcogenoimidodifosfínicos. La justificación para referirse a este tipo de compuestos como “ácidos” se debe a su fácil desprotonación.



$R$ = alquilo, arilo, alcoxilo, aroxilo

$E$ = O, S, Se

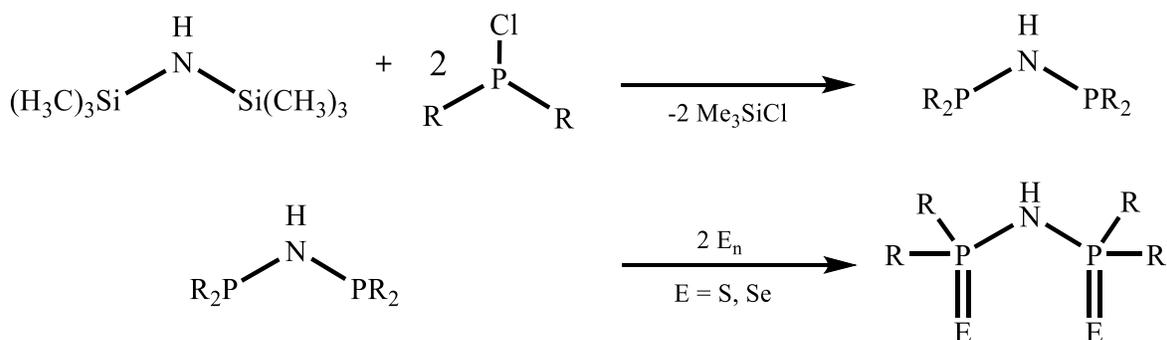
$E'$ = O, S, Se

Esquema 1. Estructura de los aniones tetraorganodicalcogenoimidodifosfinatos y tetraorganodicalcogenoimidodifosfonatos (**1**) y su forma ácida (**2**).

Una gama de derivados de este tipo de compuestos se puede obtener si se varían los grupos orgánicos ( $R$ ) sobre el átomo de fósforo y se cambia el calcógeno. Los derivados resultantes son simétricos cuando los calcógenos ( $E$  y  $E'$ ) y los sustituyentes sobre el átomo de fósforo ( $R$ ) son iguales o asimétricos cuando los calcógenos ( $E$  y  $E'$ ) y/o los grupos orgánicos ( $R$ ) son diferentes.<sup>22</sup>

<sup>22</sup> McCleverty, J. A.; Meyer, T.J.; *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 1, **2005**, 323.

Una de las rutas más convenientes, por sus buenos rendimientos, para la preparación de sistemas simétricos  $[R_2P(E)NHP(E)R_2]$  ( $E = S, Se$ ) es la reacción de diorganoclorofosfinas con hexametildisilazano para formar la imidobis(diorganofosfina) correspondiente, seguida por la oxidación con dos equivalentes de azufre o selenio elemental (Esquema 2).



R= alquilo, arilo, alcoxilo, aroxilo

Esquema 2. Síntesis de sistemas simétricos  $[R_2P(E)NHP(E)R_2]$ .

## 1.2 Modos de coordinación de los aniones tetraorganodicalcogenoimidodifosfinato

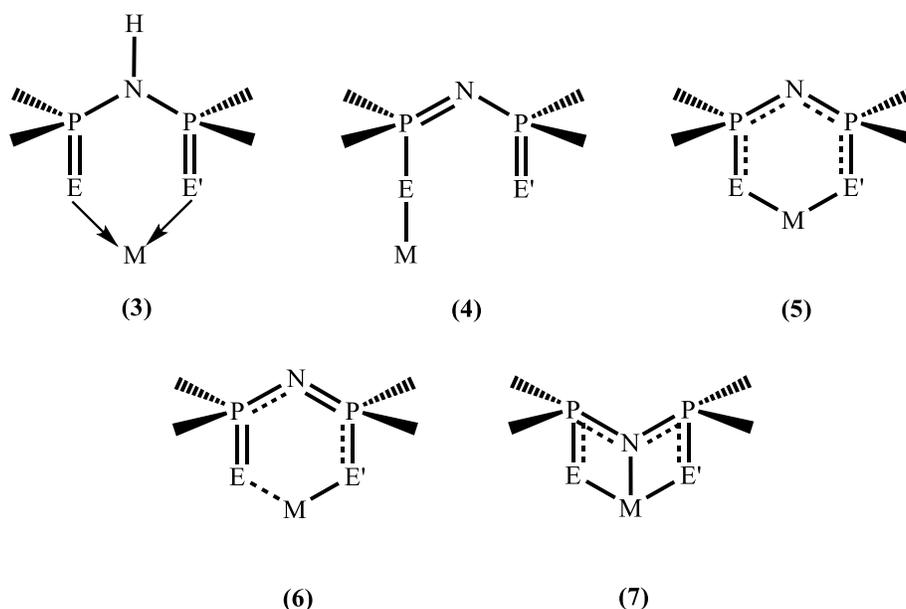
La química de coordinación de los ácidos tetraorganodicalcogenoimidodifosfínicos y en especial de sus derivados monoaniónicos, los dicalcogenoimidodifosfinatos  $[R_2P(E)NP(E)R_2]^-$ , ha sido estudiada ampliamente, abarcando la gran mayoría de los elementos de la tabla periódica.<sup>23</sup> Este tipo de aniones, descubiertos por Schmidpeter en 1964, son versátiles en sus modos de coordinación, de fácil preparación y útiles para la formación de anillos inorgánicos (libres de carbono) de seis miembros.<sup>24</sup>

El modo de coordinación observado para los ácidos tetraorganodicalcogenoimidodifosfínicos es, casi exclusivamente, el quelato bidentado E, E' (**3**) (Esquema 3). Estos compuestos son muy propensos a la desprotonación para dar complejos dicalcogenoimidodifosfinatos. Alternativamente, los ácidos imidodifosfínicos pueden reaccionar directamente con complejos inorgánicos; por ejemplo: la reacción de  $U[N(\text{SiMe}_3)_2]_3$  con  $[\text{Ph}_2\text{P}(E)NHP(E)\text{Ph}_2]$  ( $E = S, Se$ ) que da un complejo de uranio(III)  $U[\text{Ph}_2\text{P}(E)NP(E)\text{Ph}_2]_3$ .

<sup>23</sup> Devillanova, F. A.; *Handbook of Chalcogen Chemistry, New perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium*, RSC Publishing, UK, **2007**, 307.

<sup>24</sup> Haiduc, I.; *J. Organomet. Chem.* **2001**, 623, 36.

Los aniones dicalcogenoimidodifosfinato pueden formar complejos monodentados a través de sólo uno de sus calcógenos (**4**) (Esquema 3), esto regularmente ha sido observado en ligantes con calcógenos mixtos  $[R_2P(E)NHP(O)R_2]$  ( $E = S, Se$ ).



Esquema 3. Modos de coordinación comunes de los ácidos imidodifosfínicos e imidodifosfinatos.

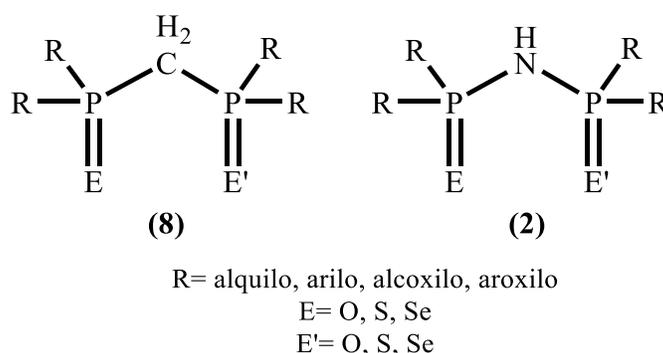
En los ligantes aniónicos tetraorganodicalcogenoimidodifosfinatos el modo de coordinación que más se ha observado es el quelato biconectivo a través de los calcógenos E, E' dando lugar a un metalociclo inorgánico flexible de seis miembros, el cual es capaz de adoptar diferentes conformaciones: plana, de bote y de silla. En la mayoría de este tipo de complejos la carga negativa se encuentra deslocalizada a lo largo de todo el esqueleto EPNPE dando así un quelato isobidentado (**5**) (Esquema 3). Sin embargo, en los dicalcogenoimidodifosfinatos también son conocidos los quelatos anisobidentados (**6**) (Esquema 3) en donde la carga negativa se encuentra predominantemente localizada sobre uno de los calcógenos, resultando así en distancias de enlace no equivalentes para los pares P-N, P-E y E-M dentro del metalociclo. Por otro lado, se ha reportado que algunos lantánidos y actínidos adoptan modos de coordinación tridentados en los que el átomo de nitrógeno tanto como los dos calcógenos participan en la coordinación con el metal (**7**) (Esquema 3)<sup>25</sup>

<sup>25</sup> Devillanova, F. A.; *Handbook of Chalcogen Chemistry, New perspectives in Sulfur, Selenium and Tellurium*, RSC Publishing, UK, **2007**, 327.

### 1.3 El ácido tetrafenilimidoditiofosfínico, sus sales alcalinas y otros contraiones

A lo largo de la historia de la química de coordinación y química organometálica sólo unos pocos ligantes han sido tan ampliamente utilizados como lo son las difosfinas y fosfinas terciarias. Una de las difosfinas más utilizadas hasta la fecha es el bis(difenilfosfino)etano,  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$  (dppe). En las últimas décadas su homólogo el bis(difenilfosfino)metano,  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$  (dppm) se ha convertido en un ligante cada vez más usado. Se ha encontrado que el derivado dioxidado  $\text{Ph}_2\text{P(E)CH}_2\text{P(E)Ph}$  (E = calcógeno, imina), preparado por la oxidación directa de la dppm, es un ligante muy versátil. En los complejos formados por la dppm calcogenada, los fragmentos fosfinoílo,  $-\text{P}=\text{E}(\text{Ph}_2)$ , se coordinan a centros metálicos a través de los pares libres del calcógeno E.<sup>26</sup>

Comparado con el vasto número de difosfinas en las que los átomos de fósforo se conectan entre sí a través en un átomo de carbono o cadena hidrocarbonada, los ejemplos de ligantes en los que el esqueleto del mismo incluya un heteroátomo son más escasos. En este sentido, las difosfinoaminas, en donde los fósforos se encuentran unidos a un átomo de nitrógeno, han recibido poca atención. La bis(difenilfosfino)amina,  $\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2$  (dppa), que es isoelectrónica con el bis(difenilfosfino)metano, muestra un modo de coordinación similar a la del dppm, tanto en su forma neutra como aniónica  $[\text{Ph}_2\text{PNPPH}_2]^-$ . La participación de la dppa y el dppm en ciclocondensaciones, que dan como resultado la formación de heterociclos, y la oxidación de sus átomos de fósforo (dppm (**8**), dppa (**2**), (Esquema 4) para generar nuevos ligantes son dos características que la dppa y el dppm tienen en común.<sup>27</sup>



Esquema 4. Derivados calcogenados del bis(difenilfosfino)metano (**3**) y de la bis(difenilfosfino)amina (**4**).

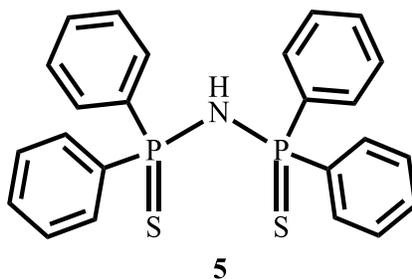
Los derivados de los ácidos imidodifosfínicos (**2**) (R =  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; E = O, S, NH) (Esquema 1) fueron preparados por primera vez por Schmidpeter *et al.* en 1964.<sup>28</sup> En 1978,

<sup>26</sup> Bhattacharyya, P.; Woollins, J. D.; *Polyhedron*, **1998**, 14, 3367.

<sup>27</sup> *Ibíd.*, 3368.

<sup>28</sup> Schmidpeter, A.; Böhm, R.; Groeger, M. H.; *Angew. Chem.*, **1964**, 76, 860.

Wang *et al.* describieron una ruta accesible para la síntesis de algunos ácidos imidodifosfínicos, incluyendo el ácido tetrafenilimidoditiodifosfínico (**5**) (Esquema 5). La formación de este último se da por la reacción entre el 1,1,1,3,3,3-hexametilidisilazano y difenilclorofosfina que produce bis(difenilfosfino)amina la cual, finalmente, reacciona con azufre elemental en tolueno.<sup>29</sup>



Esquema 5. Ácido tetrafenilimidoditiodifosfínico (**5**).

El estudio estructural del ácido tetrafenilimidoditiodifosfínico,  $\text{HN}[\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]_2$ , (Figura 1), realizado por Husebye y Maartmann-Moe<sup>30</sup> muestra que el sistema **P-N-P** es angular  $[\text{P}(1)\text{-N-P}(2) 132.68(14)^\circ]$ . A su vez, el esqueleto **S-P-N-P-S** exhibe una conformación *anti* respecto a los átomos de azufre.

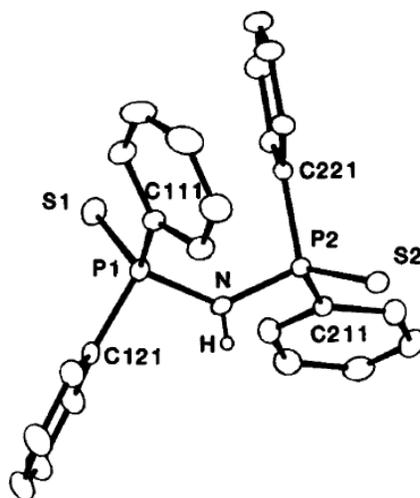
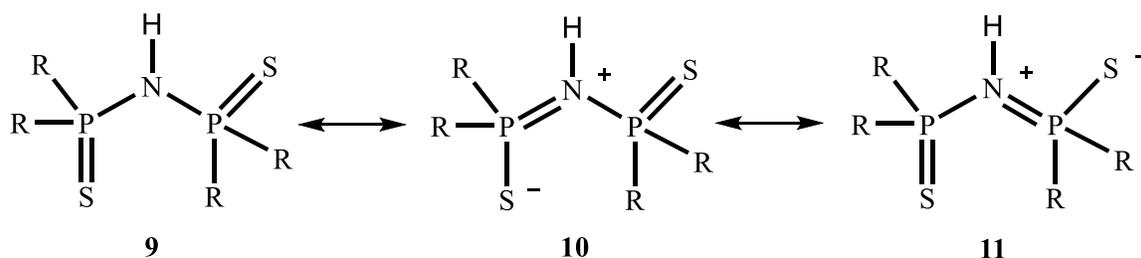


Figura 1. Estructura del ácido tetrafenilimidoditiodifosfínico,  $\text{HN}[\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]_2$ .

<sup>29</sup> Wang, F.T.; Najdzionek, J.; Leneker, K. L.; Wasserman, H.; Braitsch, D. M.; *Synth. React. Met.-Org. Chem.*, **1978**, 8, 119.

<sup>30</sup> Husebye, S.; Maartmann-Moe, K.; *Acta Chem. Scand. A.*, **1983**, 439.

La distancia promedio encontrada para los enlaces **P-S** y **P-N** son de 1.944(9) y 1.678(8) Å respectivamente. La distancia de enlace **P-S** puede ser comparada con la del enlace doble **P=S** encontrada en sulfuros de fosfina, que es alrededor de 1.95 Å, mientras que la distancia de enlace **P-N** con el del enlace sencillo **P-N** que es de 1.77 Å y con el del enlace doble **P=N** que es de, por lo tanto, se puede establecer que enlace **P-N** cierto carácter doble. Esto concuerda con la observación de que el átomo de hidrógeno enlazado al nitrógeno (**N-H**) se encuentra por debajo del plano **PNP** sólo por 0.17 Å, además, la suma de los ángulos de los enlaces alrededor del nitrógeno es de 358.7° lo que indica una clara tendencia del nitrógeno a la hibridación  $sp^2$ . A continuación se muestran las posibles estructuras resonantes propuestas para el ácido son del tipo **9**, **10** y **11** (Esquema 6).



Esquema 6. Estructuras resonantes del  $\text{HN}[\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]_2$ .

Una hibridación  $sp^2$ , como la que se propone, para el átomo de nitrógeno en la molécula dejaría una carga parcial positiva sobre él mismo y una carga negativa sobre uno de los átomos de azufre. En particular esta carga positiva sobre el nitrógeno incrementaría la acidez del hidrógeno enlazado a él y aumentaría la posibilidad de un puente de hidrógeno con un átomo parcialmente negativo, como lo es el átomo de azufre del fragmento **S-P-N-P-S** de una molécula vecina. Lo anterior se puede observar en la estructura determinada por rayos-X de cristal único en donde se forman dímeros discretos de  $\text{HN}[\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]_2$  (Figura 2) los cuales están unidos a través de centros de simetría dados por el enlace de hidrógeno **N-H...S(2a)**.

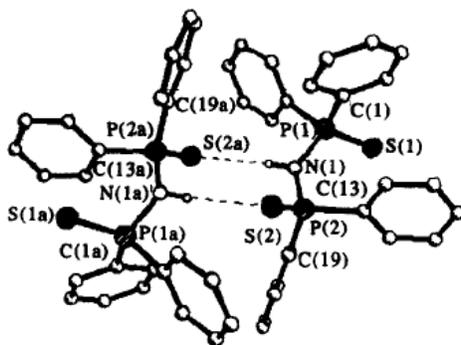
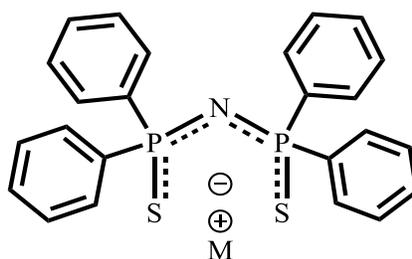


Figura 2. Estructura del dímero de  $\text{HN}[\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]_2$ .<sup>31</sup>

<sup>31</sup> Yang, J.; Drake, J. E.; Hernández-Ortega, S. Rösler, R.; Silvestru, C. *Polyhedron*, **1997**, 16, 4067.

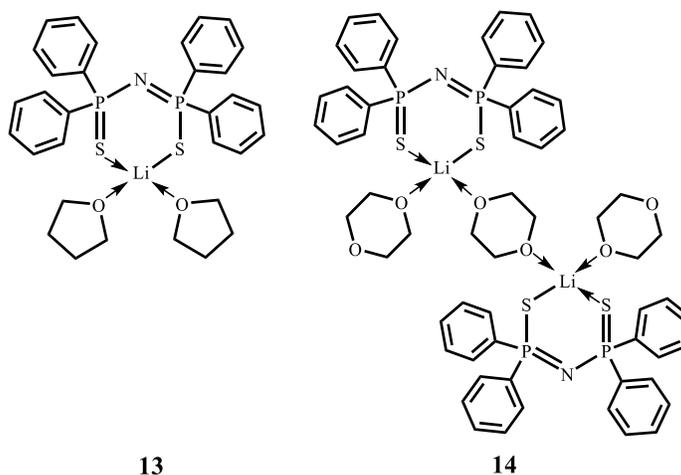
Las sales de metales alcalinos de los ácidos imidoditiodifosfínicos son de particular interés debido a que son usadas como materiales de partida en la síntesis de otros complejos metálicos.<sup>32</sup> La desprotonación de las bis(calcógenofosfinil) y bis(fosforil)imidias puede llevarse a cabo con diversas bases fuertes.<sup>33</sup> En particular, se conocen las sales alcalinas de Li, Na y K del ácido tetrafenilimidoditiodifosfínico (**12**) (Esquema 7).

**12**

M = Li, Na, K

Esquema 7. Sales alcalinas del ácido tetrafenilimidoditiodifosfínico (**6**).

En 1966 Schmidpeter obtuvo los aductos  $\text{Li}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2] \cdot 2\text{THF}$  (**13**) (Esquema 8) y  $[\text{Li}\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}]_2 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 = 1,4$  dioxano) (**14**) (Esquema 8) a partir de litio metálico y el ácido tetrafenilimidoditiodifosfínico en THF y dioxano respectivamente. El complejo resultante posee una geometría tetraédrica alrededor del átomo de litio; los átomos de azufre del imidoditiodifosfinato ocupan dos sitios de coordinación formando el quelato y los éteres cíclicos ocupan los otros dos sitios.<sup>34</sup>

**13****14**Esquema 8. Aductos  $[\text{Li}\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}] \cdot 2\text{THF}$  (**13**) y  $[\text{Li}\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}]_2 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 = 1,4$  dioxano) (**14**).

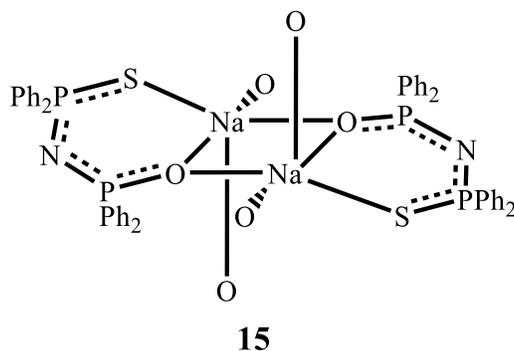
<sup>32</sup> Silvestru, C; Drake, J. E.; *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 223, 148.

<sup>33</sup> McCleverty, J. A.; Meyer, T.J.; *op. cit.*, 329

<sup>34</sup> Schmidpeter, A.; Groeger, H.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1966**, 345, 109-110.

En 1979 Siiman reportó la sal de sodio del ácido tetrafenilimidoditiodifosfinato monohidratada,  $[\text{Na}\{\text{N}((\text{S})\text{PPh}_2)_2\}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; para ello hizo reaccionar la forma ácida con sodio metálico en metanol.<sup>35</sup> En el año de 1997 Abram y colaboradores utilizaron la sal de sodio,  $[\text{Na}\{\text{N}((\text{S})\text{PPh}_2)_2\}]_2$ , como material de partida para su estudio de reactividad de Re(V) y Tc(V) con el ion  $\text{N}(\text{SPPH}_2)_2^-$ , usando NaOMe como base fuerte para desprotonar el ácido.<sup>36</sup>

A pesar de que la sal de sodio,  $[\text{Na}\{\text{N}((\text{S})\text{PPh}_2)_2\}]_2$ , ha sido utilizada en estudios de reactividad y caracterizada por análisis elemental<sup>37</sup> aún no se ha reportado su estructura de rayos X de cristal único. La molécula más parecida a esta sal de sodio es el  $[\text{Na}\{(\text{OPPh}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}\}] \cdot 2\text{THF}$  (**15**) (Esquema 9), de la cual se tiene reportado un estudio estructural completo.<sup>38</sup> La estructura de rayos X de  $[\text{Na}\{\text{N}\{\text{O}(\text{P})\text{Ph}_2\}\{(\text{S}(\text{P})\text{Ph}_2)\}\}] \cdot 2\text{THF}$  permite observar que la molécula es dimérica con dos moléculas de THF que completan la esfera de coordinación de cada átomo de sodio para dar una pirámide de base cuadrada distorsionada.



Esquema 9. Estructura molecular de  $[\text{Na}\{\text{N}\{\text{O}(\text{P})\text{Ph}_2\}\{(\text{S}(\text{P})\text{Ph}_2)\}\}] \cdot 2\text{THF}$  (**15**). Sólo se muestran los oxígenos *ipso* del tetrahidrofurano para una mejor apreciación.

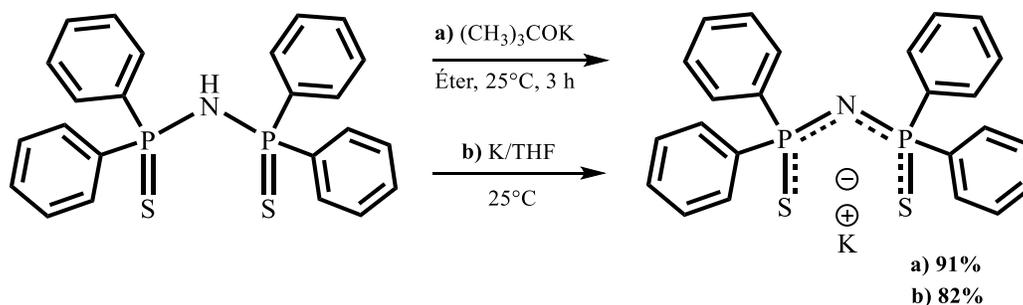
El método más utilizado para la síntesis de sales del ácido tetrafenilimidoditiodifosfínico, y en general de los ácidos dicalcogenoimidodifosfínicos, es la desprotonación con *tert*-butóxido de potasio. Este método da como producto la sal de potasio correspondiente de forma cuantitativa de cualquier derivado bis(calcogenofosfinil) o bis(fosforil) amida independientemente de la naturaleza de sus calcógenos. Potasio metálico en THF también forma la sal  $\text{K}[\text{N}\{(\text{S})\text{PPh}_2\}_2]$ , sin embargo, este método es menos eficiente pues da un 82% de rendimiento (Esquema 10).<sup>34</sup>

<sup>35</sup> Siiman, O.; Vetuskey, J.; *J. Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 1673.

<sup>36</sup> Abram, U.; Schulz-Lang, E.; Abram, S.; Wegmann, J.; Dilworth, J. R.; Kirmse, R.; Woollins, J. D.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 627.

<sup>37</sup> Siiman, O.; Vetuskey, J.; *op. cit.*, 1673

<sup>38</sup> Yang, J.; Drake, J. E.; Hernández-Ortega, S.; Rösler, R.; Silvestru, C.; *op. cit.*, 4066.



Esquema 10. Formación del tetrafenilimidoditiodifosfato de potasio con a)  $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$  y b)  $\text{K/THF}$ .

La estructura de rayos X de cristal único del tetrafenilimidoditiodifosfato de potasio,  $\text{K}[\text{N}(\text{SPh}_2)_2]$  (Figura 3), revela que la conformación del esqueleto inorgánico **SPNPS** cambia de *anti* en el ácido,  $\text{HN}[\text{P}(\text{S})\text{Ph}]_2$ , a *syn* en la sal,  $\text{K}[\text{N}(\text{SPh}_2)_2]$ , por coordinación de los dos átomos de azufre al centro metálico. Además, la desprotonación del nitrógeno produce una pequeña contracción en el ángulo del fragmento **P-N-P** ( $128.6(2)^\circ$  en  $\text{K}[\text{N}(\text{SPh}_2)_2]$ , con respecto al del  $\text{HN}\{\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2$ ,  $132.6(1)^\circ$ ; un acortamiento en el enlace **P-N** ( $1.592(2)\text{Å}$ ) en  $\text{K}[\text{N}(\text{SPh}_2)_2]$  respecto a  $1.711(2)$  y  $1.684(2)\text{Å}$  en  $\text{HN}\{\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2$ ) y un alargamiento del enlace **P-S** ( $1.978(1)\text{Å}$  en  $\text{K}[\text{N}(\text{SPh}_2)_2]$  respecto a  $1.950(1)$  y  $1.936(1)\text{Å}$  en  $\text{HN}\{\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2$ ). Estos cambios en las distancias de enlace reflejan una deslocalización electrónica más efectiva en el sistema **SPNPS** en la sal de potasio con respecto al ácido. El anillo de seis miembros **KS<sub>2</sub>P<sub>2</sub>N** se encuentra significativamente distorsionado. El plano **PNP** está girado  $31^\circ$  con respecto al plano **KS<sub>2</sub>**.<sup>39</sup>

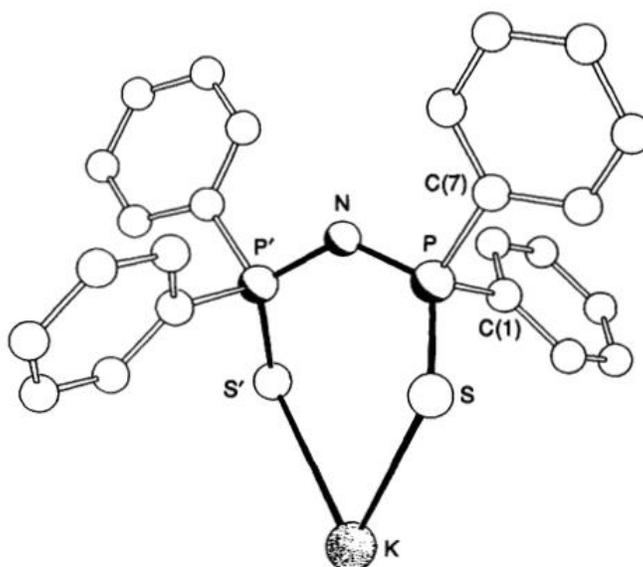


Figura 3. Estructura molecular de la sal  $\text{K}[\text{N}(\text{SPh}_2)_2]$ .

<sup>39</sup> Slawin, A. M. Z.; Ward, J.; Williams, D. J.; Woollins, J. D.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 421.

En la estructura molecular determinada por rayos X del  $K[N(SPh)_2]$ , el potasio y el azufre de moléculas adyacentes forman un enlace para generar un anillo de cuatro miembros  $K_2S_2$  (Figura 4), produciendo así, una escalera polimérica. El átomo de potasio es un centro “espiro”.

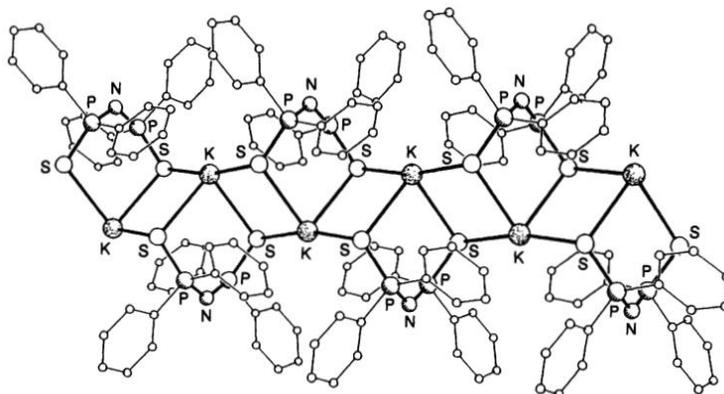


Figura 4. Estructura polimérica de la sal  $K[N(SPh)_2]$ .

Las distancias  $K \cdots S$  en el anillo de cuatro miembros y seis miembros son  $3.203(1)$  Å y  $3.279(1)$  Å respectivamente. A primera vista, los átomos de potasio parecen estar tetracoordinados, sin embargo, una inspección cuidadosa del ambiente de cada átomo de potasio revela una interacción entre él y uno de los enlaces carbono-carbono del anillo aromático asociado al ligante tetrafenilimidoditiodifosfinato de una unidad vecina en la red polimérica (Figura 5). La distancia del átomo de potasio al centroide del enlace  $C(5)-C(6)$  es de  $3.26$  Å; la comparación de esta distancia con el intervalo  $3.0-3.2$  Å, que es la distancia para un enlace formal  $K-C$ , indica que estas interacciones dan como resultado una geometría octaédrica, ligeramente distorsionada, alrededor del átomo de potasio.

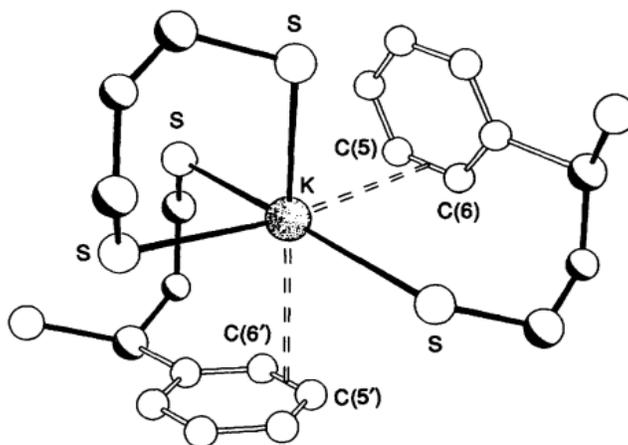


Figura 5. Geometría de coordinación alrededor del átomo de potasio.

Otros cationes se han utilizado para formar sales con el ácido tetrafenilimidoditiodifosfínico además de los metales alcalinos. Tres de ellos son:  $[\text{K}(18\text{-corona-6})]^+$ ,<sup>40</sup>  $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]^+$ ,<sup>41</sup> y  $[\text{TePh}_3]^+$ <sup>42</sup> observándose que el catión ejerce una influencia importante en la conformación del esqueleto **S-P-N-P-S** del anión tetrafenilimidoditiodifosfinato  $[\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2]^-$ .

En el complejo  $[\text{K}(18\text{-corona-6})]^+[\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2]^-$  (Figura 6, **16**), el ligante PNP no interacciona con el átomo de potasio debido a la complejación de éste con el éter corona, haciendo que el esqueleto inorgánico **S-P-N-P-N** adopte una conformación *syn*. Con el catión  $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]^+$  el fragmento **P-N-P** del anión imidodifosfinato adopta una geometría lineal ( $180^\circ$ ) (Figura 7, **17**) donde los átomos de azufre se encuentran *anti* entre sí, esto se atribuye al carácter doble de los enlaces **P-N** ( $1.554 \text{ \AA}$ ). En la sal  $[\text{Ph}_3\text{Te}][\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$  (Figura 7, **18**) los átomos de azufre del anión imidodifosfinato,  $[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]^-$ , establecen una interacción débil con el átomo de Te formando un quelato. La distancia promedio del enlace  $\text{Te}\cdots\text{S}$  en esta interacción es de  $3.358 \text{ \AA}$ , la cual, es menor que  $[\sum_{\text{vdw}}(\text{Te-S}) = 3.9 \text{ \AA}]$ <sup>43</sup>, más larga que la suma de los correspondientes radios covalentes ( $[\sum_{\text{cov}}(\text{Te-S}) = 2.37 \text{ \AA}]$ <sup>44</sup>) y más larga que la distancia promedio  $\text{Te-S}$  en el quelato  $\text{Te}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$  ( $2.685(2) \text{ \AA}$ )<sup>45</sup>. Esta interacción permite que el esqueleto **S-P-N-P-S** esté “volteado” con una conformación *syn*, en el que los átomos de azufre se encuentran mucho más cerca ( $\text{S}\cdots\text{S}$   $4.276 \text{ \AA}$ ) del átomo de Te lo que le permite a los calcógenos interactuar con él.

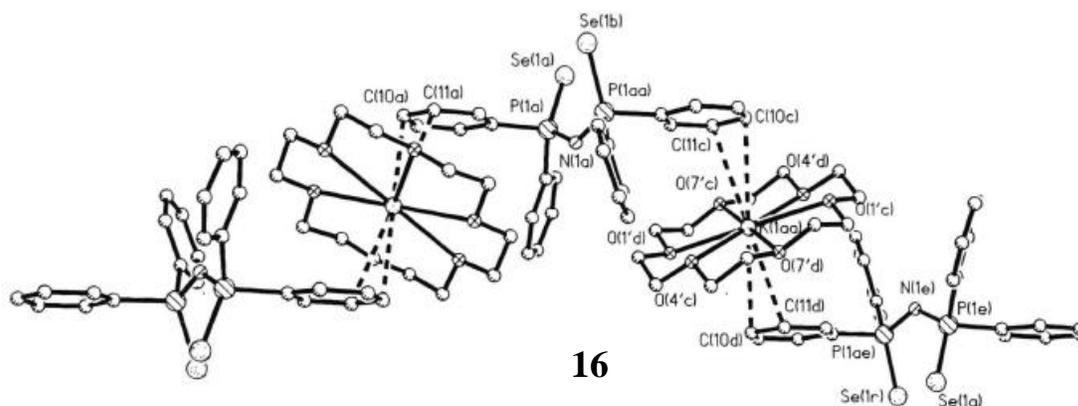


Figura 6. Estructura del anión tetrafenilimidoditiodifosfinato cuando el catión es (**16**)  $[\text{K}(18\text{-corona-6})]^+$ .

<sup>40</sup> Cea-Olivares, R.; Nöth, H.; *Z. Naturforsch.*, **1987**, 42(b), 1507.

<sup>41</sup> Haiduc, I.; Cea-Olivares, R.; Hernández-Ortega, S.; Silvestru, C.; *Polyhedron*, **1995**, 14, 2041-2046.

<sup>42</sup> Silvestru, A.; Haiduc, I.; Toscano, R. A.; Breunig, H. J.; *Polyhedron*, **1995**, 14, 2047-2053.

<sup>43</sup> Huheey, J. E.; *Inorganic Chemistry*, Walter de Gruyter, Berlin, **1988**, 278.

<sup>44</sup> Silvestru, A.; Haiduc, I.; Elbert, K. H.; Breunig, H. J.; *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 1253-1254.

<sup>45</sup> Silvestru, A.; Haiduc, I.; Elbert, K. H.; Breunig, H. J.; Sowerby, D. B.; *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 482, 253.

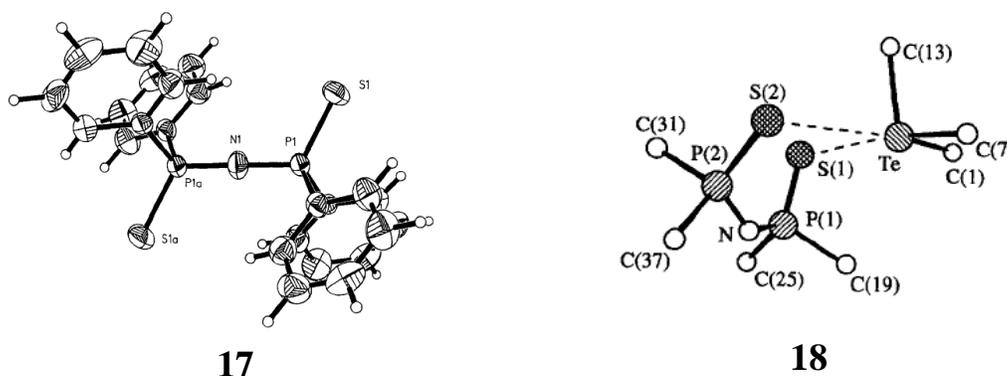


Figura 7. Estructura del anión tetrafenilimidoditiodifosfinato cuando el catión: (17)  $[N(PPh_3)_2]^+$  y (18)  $[TePh_3]^+$ ; en esta última estructura sólo se presentan los carbonos ipso de los grupos fenilo para mayor claridad.

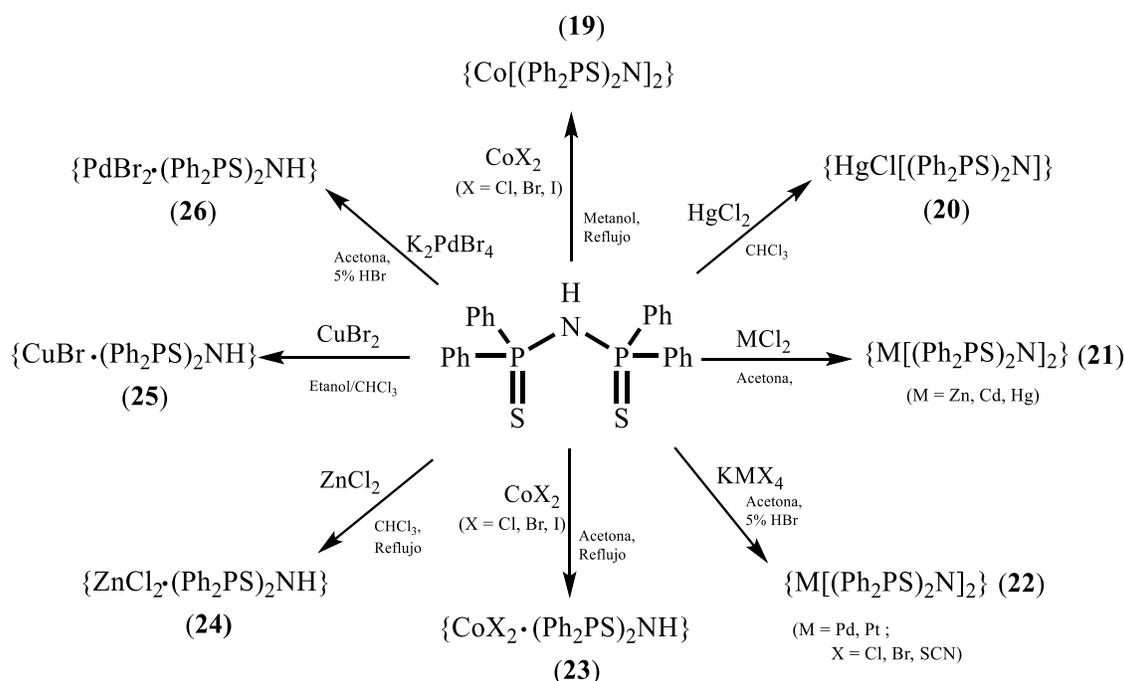
#### 1.4 Reactividad del tetrafenilimidoditiodifosfinato con metales de transición

Tanto la forma neutra como aniónica de los ácidos imidodifosfínicos es susceptible de coordinarse a centros metálicos de transición. Sin embargo, de la forma neutra se conocen pocos ejemplos debido a que tiende a desprotonarse. Cuando la forma aniónica,  $[R_2P(E)NP(E)R'_2]^-$  ( $E = O, S, Se, Te$ ), ( $R, R' =$  grupos alquilo y arilo), se coordina bidentadamente a través de los calcógenos ( $E, E$ ) exhibe una amplia variedad de estructuras, donde su versatilidad se manifiesta mediante la formación de complejos metálicos mono- y multinucleares. Además, estos aniones, al fungir como ligantes, presentan una gran flexibilidad de coordinación, debida principalmente al gran ángulo de mordida  $E \cdots E$  (4 Å) la cual puede generar variadas geometrías en la esfera de coordinación del metal al que se coordinan.<sup>46</sup>

En 1978 McQuillan y Oxtan hicieron la primera investigación substancial de la química de coordinación del  $[(Ph_2PS)_2NH]$ . En su trabajo reportaron que la reacción entre el ácido tetrafenilimidoditiodifosfínico y varios metales de transición, así como metales del grupo del Zn lleva generalmente a la formación de complejos del tipo  $\{M[(Ph_2PS)_2N]_n\}$  ( (19), (20), (21), (22) ) (Esquema 11) que contienen el ligante aniónico  $[(Ph_2PS)_2N]^-$ , así mismo, bajo condiciones suaves McQuillan y Oxtan lograron aislar complejos que contienen el ligante neutro  $[(Ph_2PS)_2NH]$ <sup>47</sup> ( (23), (24), (25), (26) ) (Esquema 11).

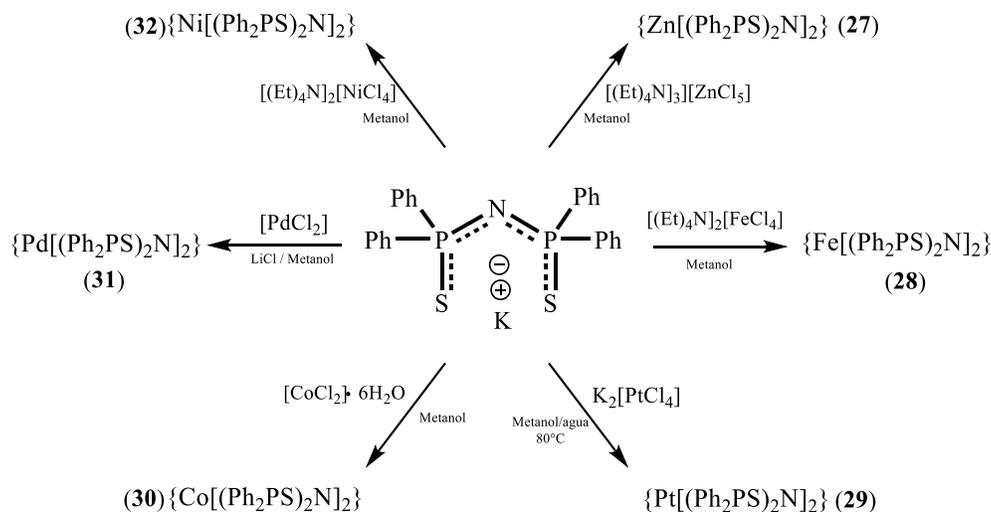
<sup>46</sup> Tsoupras, A. B.; Roulia, M.; Ferentinos, E.; Stamatopoulos, I.; Demopoulos, C. A.; Kyritsis, P.; *Bioinorg. Chem. Appl.*, **2010**, 1.

<sup>47</sup> McQuillan, G. P.; Oxtan, I. A. *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 29, 69-75.



Esquema 11. Reactividad del  $HN[P(S)Ph_2]_2$  con varios metales de transición.

En cuanto a la química de coordinación relacionada con el anión  $[N(SPPH_2)_2]^-$ , en 1970 Davison y Switkes reportaron la síntesis de complejos bis-quelato,  $\{M[(Ph_2PS)_2N]_2\}$  del tetrafenilimidoditiodifosfinato,  $[N(SPPH_2)_2]^-$ , con metales de transición en estado de oxidación (II) ( $M = Zn, Fe, Pt, Co, Pd, Ni$ ) donde la fuente del anión es la sal  $K[N(SPPH_2)_2]$ <sup>48</sup> (Esquema 12).



Esquema 12. Reactividad de  $K[N(SPPH_2)_2]$  con varios metales de transición

<sup>48</sup> Davison, A.; Switkes, E. S.; *Inorg. Chem.*, **1971**, 10, 837- 842.

En todos los compuestos monoméricos  $\{M[(Ph_2PS)_2N]_2\}$  ((27)–(32), Esquema 12) se observa una coordinación bidentada por parte de los dos ligandos aniónicos. Con respecto a los compuestos 27, 28, 30 y 32 se observa una geometría tetraédrica, en el caso específico del Ni(II) (32) (Figura 8)<sup>49</sup> se observa un equilibrio en disolución dependiente de la temperatura entre la geometría tetraédrica  $\rightleftharpoons$  plano cuadrada.

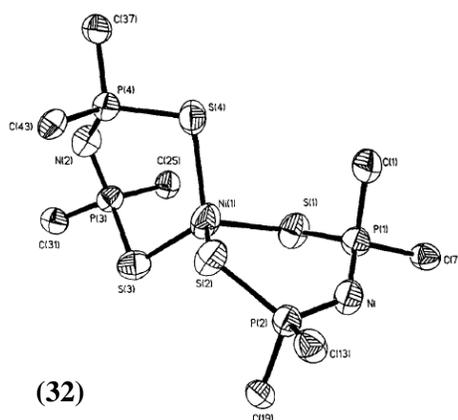


Figura 8. Estructura tetraédrica del  $\{Ni[(Ph_2PS)_2N]_2\}$  (32) (sólo se muestran los carbonos *ipso* de los fenilos para mayor claridad).

Análogo a los compuestos en bajo estado de oxidación obtenidos por Davison y Switkes, Siiman *et al* reportaron en 1972 la síntesis del complejo bis(tetrafenilimidoditiodifosfinato)manganeso(II),  $\{Mn[(Ph_2PS)_2N]_2\}$  (Figura 9)<sup>50</sup>, y en 1974 su respectivo estudio estructural. La estructura de este complejo consiste de unidades monoméricas de  $\{Mn[(Ph_2PS)_2N]_2\}$  (Figura 9) en que cuatro átomos de azufre se encuentran distribuidos de forma tetraédrica, aproximadamente, alrededor del átomo de Mn(II). Los dos ligandos inorgánicos se encuentran coordinados de manera bidentada formando dos anillos de seis miembros  $MnS_2P_2N$ . Ambos anillos tienen una conformación idéntica de “bote torcido” con los átomos de azufre y fósforo en los ápices. Contrariamente a lo que sucede en anillos orgánicos de seis miembros, como en el ciclohexano, donde la conformación de silla es la de mínima energía; en este caso la conformación de silla y bote llevan contactos poco favorables fenilo-fenilo y a un mayor impedimento estérico que la conformación de “bote torcido” observada.<sup>51</sup>

<sup>49</sup> Rösler, R.; Silvestru, C.; Espinosa-Pérez, G.; Haiduc, I.; Cea-Olivares, R.; *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, 241, 53.

<sup>50</sup> Siiman, O.; Wrighton, M.; Gray, H. B.; *J. Coord. Chem.*, **1972**, 2, 159-161.

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

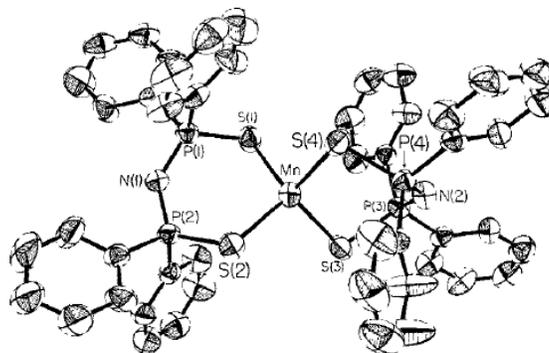


Figura 9. Estructura de Rayos X del  $\{Mn[(Ph_2PS)_2N]_2\}$ .

## 1.5 Carbonilos metálicos de transición

Los bajos estados de oxidación en complejos de transición son de especial importancia ya que están involucrados en procesos de síntesis, catálisis<sup>52</sup>, médicos y biológicos<sup>53</sup>. La accesibilidad a diferentes estados de oxidación en estos metales depende principalmente de las propiedades donadoras-aceptoras de los ligantes que los acompañan.<sup>54</sup> En particular, los bajos estados de oxidación generalmente se estabilizan con ligantes aceptores- $\pi$ . Esta estabilización se explica a través de la teoría de Combinación Lineal de Orbitales Atómicos para la Construcción de Orbitales Moleculares (CLOA-OM), la cual dice que, la disminución de energía de los orbitales  $d\pi$  de los metales de transición se debe a su interacción con orbitales desocupados del ligante con la misma simetría y energía similar que conduce a un efecto sinérgico llamado “retrodonación”, donde parte de la densidad electrónica del centro metálico se aloja en estos orbitales vacíos; al respecto, uno de los compuestos más estudiados es el monóxido de carbono debido a sus propiedades aceptoras- $\pi$  cuando se coordina a metales de transición.

Es ampliamente sabido que el monóxido de carbono, CO, como ligante es un ejemplo de un donador- $\sigma$ -aceptor- $\pi$ . En este sentido su donación  $\sigma$  es moderadamente débil mientras que su aceptación  $\pi$  es bastante fuerte. Este tipo de ligantes con características ácidas- $\pi$  tienen una gran importancia en química organometálica.<sup>55</sup>

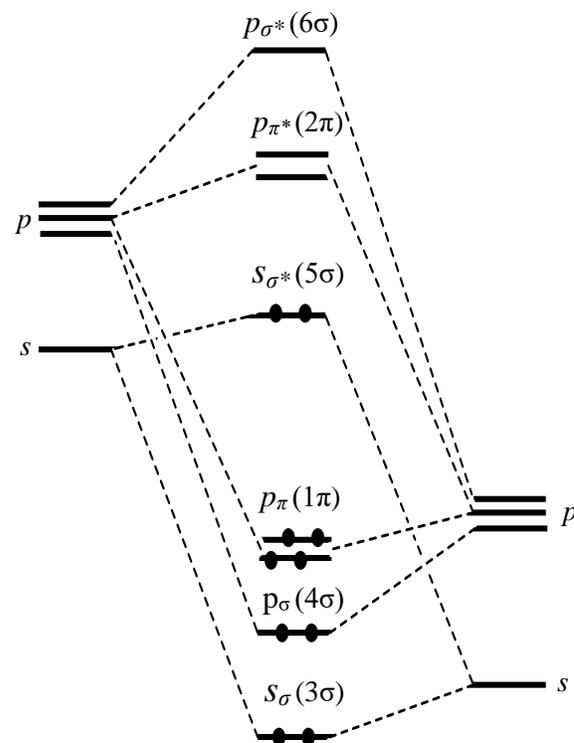
<sup>52</sup> Crabtree, R. H.; *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals 5<sup>th</sup> Ed.*, **2009**, Wiley, 53-55

<sup>53</sup> Hartinger, C.G.; Dyson, P. J.; *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 391-401.

<sup>54</sup> Taube, R.; *Comment. Inorg. Chem.* **1984**, 3, 69.

<sup>55</sup> Crabtree, R. H.; *The organometallic Chemistry of Transition Metals 5<sup>th</sup> Ed.*, **2009**, Wiley, 19.

Desde el punto de vista de la teoría CLOA-OM, la función de donación- $\sigma$  del grupo CO se da a través del orbital  $5\sigma$  (*HOMO*), el cual, se encuentra localizado principalmente sobre el átomo de carbono. Por otro lado, la función de aceptor- $\pi$  del grupo CO está a cargo de los orbitales  $2\pi$  (*LUMO*). Estos orbitales poseen lóbulos de tamaño considerable sobre los átomos de carbono y oxígeno. Los lóbulos del orbital  $\pi^*$  sobre el carbono son de especial importancia porque actúan como el principal sitio aceptor- $\pi$  del ligante. A través de éstos el metal puede donar densidad electrónica de sus orbitales *d*. La interacción global es un efecto sinérgico de *donación-retrodonación* (Figura 10).<sup>56</sup> Debido a este efecto el CO tiene la habilidad de estabilizar bajos estados de oxidación positivos, negativos e incluso estados de oxidación “cero”.<sup>57</sup>



Esquema 13 Diagrama de orbitales moleculares del CO. Se omiten los orbitales  $1\sigma$  y  $2\sigma$ .

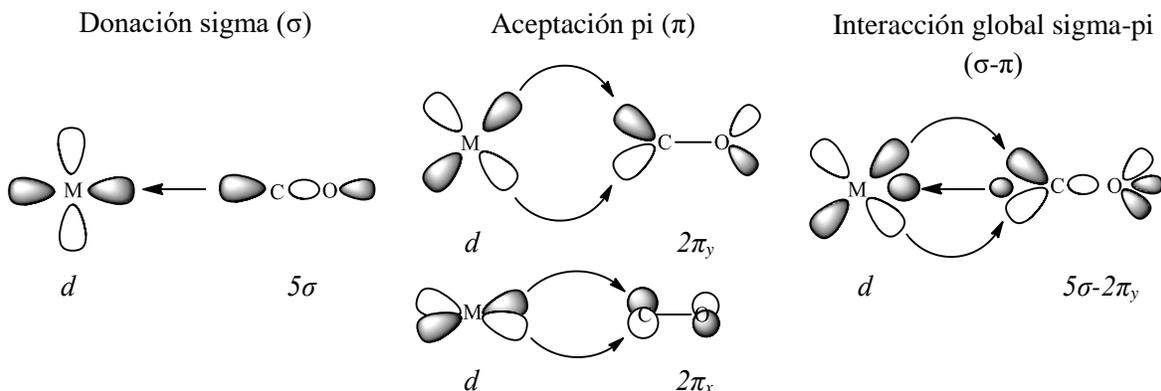


Figura 10. Representación de las interacciones  $\sigma$  y  $\pi$  entre el CO y un centro metálico

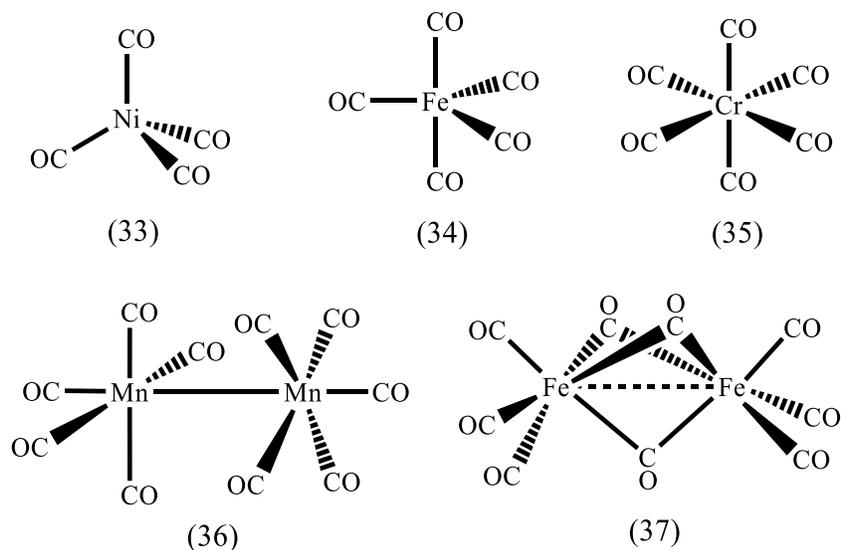
A los compuestos de los metales de transición con monóxido de carbono como ligante se les denomina *carbonilos metálicos*<sup>58</sup> (Esquema 14) y son una de las clases de compuestos organometálicos mejor conocidos. Los carbonilos metálicos son materiales de partida comunes para la síntesis de otros complejos metálicos en bajo estado de oxidación, especialmente los cúmulos metálicos (*clusters*). Además, los carbonilos no sólo pueden ser sustituidos por una gran variedad de ligantes como bases de Lewis, olefinas y arenos si no

<sup>56</sup> Pruchnik, F. P.; *Organometallic Chemistry of the Transition Elements 1<sup>st</sup> Ed.*, 1990, Springer, 23-24.

<sup>57</sup> Abel, E. W; Stone, F. G. A.; *Q. Chem. Soc.*, 1969, 23, 326.

<sup>58</sup> Pruchnik, F. P.; *op. cit.*, 23.

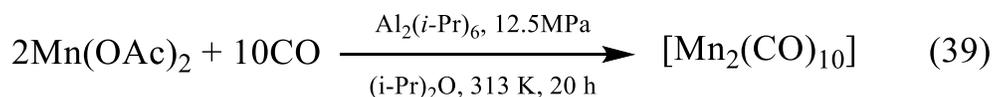
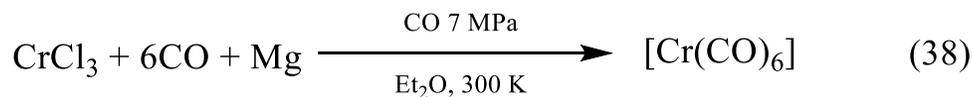
que, los grupos CO restantes en la molécula, la estabilizan ante la oxidación y la descomposición térmica.



Esquema 14. Ejemplos de complejos carbonílicos metálicos.

De los carbonilos metálicos, sólo el  $\text{Ni(CO)}_4$  (33) y el  $\text{Fe(CO)}_5$  (34) (Esquema 14) se preparan a través de la reacción directa entre el metal y monóxido de carbono. Otros metales no reaccionan con el monóxido de carbono o lo hacen bajo condiciones drásticas. Por lo tanto, el método más común para preparar carbonilos metálicos es por la reducción de compuestos de transición.

Por ejemplo, el  $\text{Cr(CO)}_6$  (35) (Esquema 14) se prepara por la reducción de halogenuros de Cr(II) y Cr(III) en presencia de CO (0.1-30 MPa). (38, Esquema 15). El  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  se obtiene por reducción de sales de Mn(II) en éteres. (39, Esquema 15).<sup>59</sup>



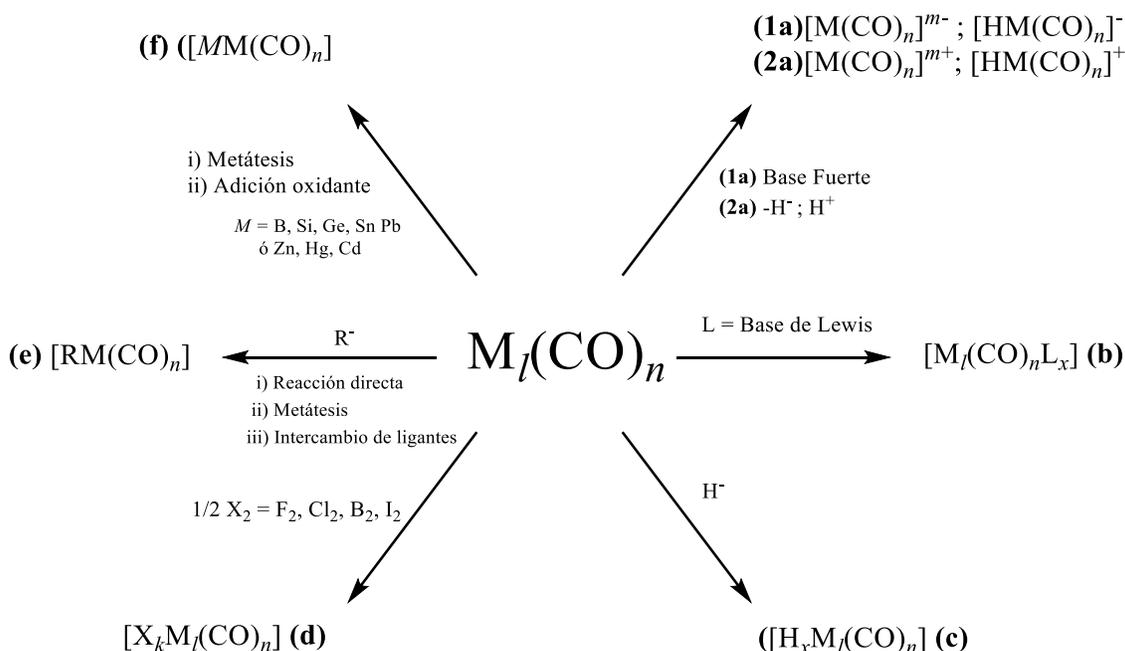
Esquema 15. Síntesis de carbonilos metálicos de Cr (1) y Mn (2).

<sup>59</sup> *Ibíd.*, 23, 69, 75.

## 1.6 Derivados de los carbonilos metálicos de transición

En general, los carbonilos metálicos pueden llevar cabo reacciones que involucren cambios de estado oxidación en el centro metálico, reacciones de sustitución, reacciones de migración e inserción de ligantes y reacciones sobre los CO coordinados.<sup>60</sup>

Esta amplia reactividad permite a los carbonilos metálicos tener un gran número de derivados dependiendo del tipo ligantes que se encuentren compartiendo la esfera de coordinación y la carga sobre el complejo. Abel y Stone clasifican los derivados de los carbonilos metálicos en cinco grupos principales: *a) carbonilos aniónicos y catiónicos*, *b) carbonilos “base de Lewis”*, *c) hidruros carbonílicos*, *d) halocarbonilos metálicos*, *e) organocarbonilos metálicos* y *f) carbonilos metálicos con metaloides o metales post-transicionales como ligantes*. (Esquema 16).<sup>61</sup>



Esquema 16. Clasificación de Stone y Abel de los derivados carbonílicos.

El Esquema 16 es una representación general de la clasificación hecha por Stone y Abel; y es de especial conveniencia debido a que cada clase de complejo carbonílico posee propiedades particulares que dan pauta a una extensa química.

En cuanto a la reactividad de los carbonilos metálicos, la sustitución de un ligante CO por otro tipo de ligante neutro, L, constituye una reacción fundamental de la química

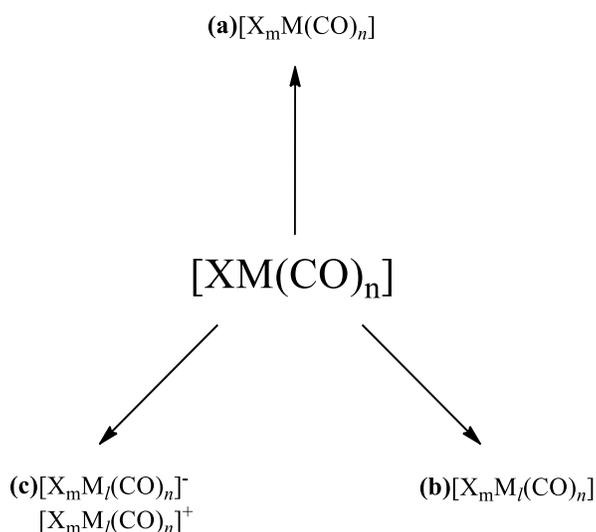
<sup>60</sup> Pruchnik, F. P.; *op. cit.*, 56.

<sup>61</sup> Abel, E. W; Stone, F. G. A.; *Q. Chem. Soc.*, **1970**, 24, 508-547.

organometálica. Este tipo de reacción se ha estudiado extensamente debido a la importancia que presenta en los procesos de coordinación-descoordinación en numerosos mecanismos de reacciones catalíticas;<sup>62</sup> complementando el tipo de reacción anterior se encuentra el grupo de los halocarbonilos metálicos.<sup>63</sup>

### 1.7 Halocarbonilos metálicos de transición, reactividad y el bromopentacarbonil manganeso(I)

Los metales de transición pueden formar halocarbonilos metálicos, en donde monóxido de carbono y halógeno se encuentran en la esfera de coordinación de un centro metálico. Este tipo de complejos se conocen para los grupos 7 a 11<sup>64</sup> clasificándose en tres grupos principales: *a) complejos mononucleares*, *b) complejos polinucleares* y *c) complejos aniónicos/catiónicos* (Esquema 17). La anterior clasificación es conveniente para visualizar mejor algunas características en lo que concierne a estructura y reactividad de este tipo complejos.<sup>65</sup>



Esquema 17. Clasificación de los halocarbonilos metálicos

Los halocarbonilos metálicos son complejos de bajo spin, es decir, los halógenos y los CO provocan un campo fuerte sobre el átomo central. Esto provoca que en general este tipo de compuestos cumpla con la regla de los 18 electrones.

Los halocarbonilos metálicos pueden ser preparados principalmente por dos procedimientos:

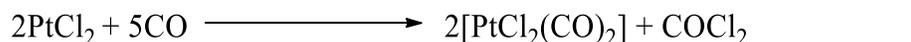
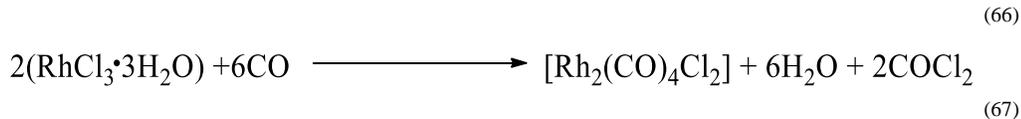
<sup>62</sup> Langford, C.H.; Gray, H. B.; *Ligand Substitution Processes*, 1<sup>st</sup> Ed., **1965**, W. A. Benjamin, Inc., 39.

<sup>63</sup> Abel, E. W; Stone, F. G. A.; *Q. Rev. Chem. Soc.*, **1970**, 24, 537.

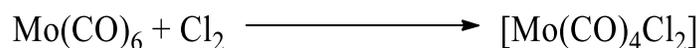
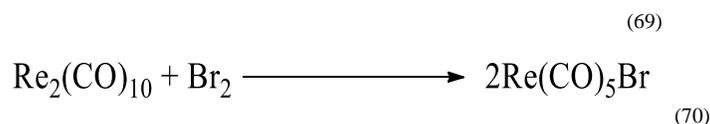
<sup>64</sup> Gutmann, V.; *Halogen Chemistry, Volume 3*, 1<sup>st</sup> Ed., **1967**, Academic Press, 383-399.

<sup>65</sup> *Ibíd.*, 412.

- i) *carbonilación de un halogenuro metálico*: Este método consiste en hacer reaccionar un halogenuro metálico con monóxido de carbono a altas temperaturas para dar lugar al halocarbonilo metálico correspondiente; ha sido usado particularmente con el grupo 8, los metales del grupo del platino y el tercer periodo de los metales de transición, por ejemplo:



- ii) *oxidación de carbonilos metálicos con halógenos*: Muchos halocarbonilos pueden ser preparados directamente de carbonilos metálicos, especialmente aquellos de los grupos 6, 7 y 8. Una condición para ello es que el átomo central debe formar un carbonilo metálico estable y fácil de obtener<sup>68</sup>, por ejemplo:



El enlace entre el centro metálico y los halógenos en los halocarbonilos metálicos tiene un gran carácter covalente. Por lo tanto, las propiedades físicas de estos compuestos son aquellas que también son características de las especies covalentes: Los complejos mononucleares de este tipo son solubles en compuestos orgánicos comunes. La temperatura a la que descomponen los complejos se toma como criterio de su estabilidad térmica. A pesar de las limitaciones de tener baja resistencia térmica, los compuestos mononucleares pueden sublimar incluso en condiciones suaves bajo presión reducida (vacío) o bajo corriente de monóxido de carbono.<sup>71</sup>

En lo que respecta a la reactividad de los halocarbonilos metálicos, tanto los grupos CO como los halógenos pueden ser afectados como resultado del ataque de un compuesto, incluso ambos al mismo tiempo.

<sup>66</sup> McCleverty, J. A.; Wilkison, G.; *Inorganic Syntheses, Volume VIII*, 1966, McGraw-Hill, 211.

<sup>67</sup> Lutton, J. m.; Parry, R. W.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, 76, 4272.

<sup>68</sup> Zuckerman, J. J.; Hagen, A. P.; *Inorganic Reactions and Methods, Volume IV*, 1991, VCH Publishers, 243,246.

<sup>69</sup> Lewis, H. C.; Storhoff, B. N.; *J. Organomet. Chem.*, 1972, 43, 3.

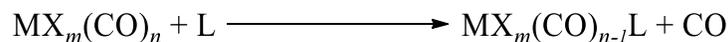
<sup>70</sup> Colton, R.; Tomkins, I. B.; *Austral. J. Chem.*, 1966, 19, 3.1144.

<sup>71</sup> Gutmann, V.; *op. cit.*, 402.

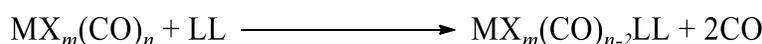
Los halocarbonilos metálicos mononucleares presentan, en general, cuatro tipos de reacciones: 1) *Substitución de CO*, 2) *Ruptura del enlace metal-halógeno*, 3) *Intercambio de halógeno*, 4) *Adición de halógeno/halogenuro/ligante*.

### 1) *Substitución de CO*

Esta reacción se puede considerar como un ataque nucleofílico del ligante hacia el centro metálico con subsecuente liberación de un carbonilo:



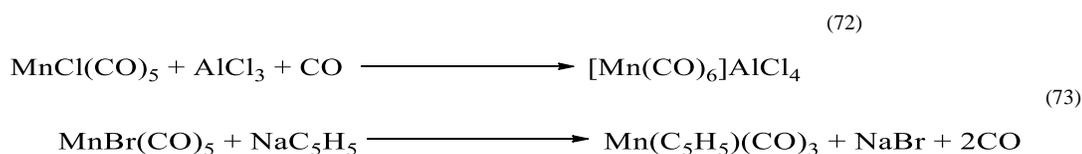
si L es un ligante bidentado la reacción se representa como:



Esta reacción de sustitución da como resultado un producto con un número menor de grupos carbonilo. Más de un grupo CO puede ser remplazado en este tipo de reacción y los compuestos formados son covalentes, monoméricos y no electrolíticos en disolución. El requerimiento principal para que se lleve a cabo una sustitución de carbonilo es que L sea un buen nucleófilo.

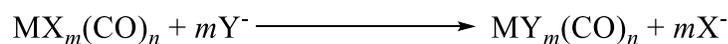
### 2) *Ruptura del enlace Metal-Halógeno*

Cualquier reacción que dé como resultado la descoordinación del halógeno del centro metálico se clasifica bajo este título. Muchas de estas reacciones se inician por una separación de cargas entre el enlace *metal-halógeno*, y el halógeno que originalmente se encontraba unido al metal de transición, al final de la reacción se encuentra como un producto iónico; por ejemplo:



### 3) *Intercambio de Halógeno*

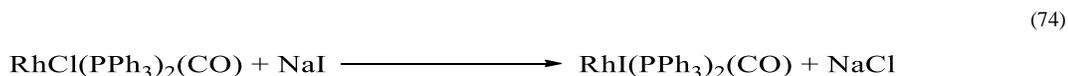
En esta reacción, la sustitución de un halógeno por otro ocurre de acuerdo al siguiente esquema:



<sup>72</sup> Fischer, E. O.; Öfele, K.; *Angew. Chem.*, **1961**, 581.

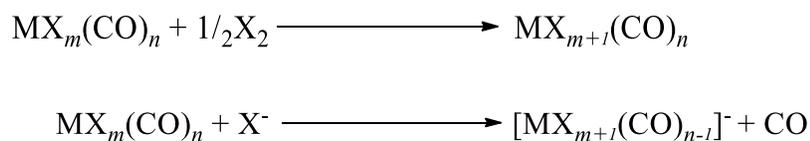
<sup>73</sup> Nesmeyanov, A. N.; Anisimov, K. N.; Kolobova, N. E; *Russ Chem. Bull.*, **1964**, 2120.

La efectividad de esta reacción depende del carácter covalente del enlace M-X en  $\text{MX}_m(\text{CO})_n$ , del disolvente y de la sal formada; por ejemplo:



#### 4) Adición de Halógeno/Halogenuro/Ligante

Este tipo de reacción ha sido reportada para algunos halocarbonilos metálicos mononucleares. La adición de un halógeno, naturalmente, incrementa el estado de oxidación y el número de coordinación del átomo central. Mientras que la adición de un halogenuro lleva a la formación de un complejo cargado, esta última usualmente es acompañada por la salida de un grupo CO (caso especial de la *sustitución de CO*).



Como ejemplo, Angelici<sup>75</sup> reportó la preparación del anión *cis*- $[\text{MnX}_2(\text{CO})_5]^-$  por medio de la adición de  $\text{X}^-$  a  $\text{MnX}(\text{CO})_5$ , donde  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ :



Finalmente, la adición a halocarbonilos metálicos de diferentes ligantes puede ocurrir cuando una especie no cargada entra a la esfera de coordinación del metal. La consecuencia inmediata de esto es un incremento en el número de coordinación del metal mientras que el incremento correspondiente en el estado de oxidación del metal puede ocurrir dependiendo de la misma naturaleza del ligante (por ejemplo,  $\text{H}_2$ -hidruros). Este tipo de adición es particularmente frecuente en halocarbonilos con geometría de plano cuadrado. Complejos de iridio y rodio dan una gran variedad de este tipo de reacciones, por ejemplo, *trans*- $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})$  presenta reacciones de adición con oxígeno, dióxido de azufre, etileno y monóxido de carbono.<sup>76</sup>

Nuestro grupo de investigación tiene un interés particular por el manganeso. Uno de los compuestos que contiene manganeso en química organometálica es el bromopentacarbonilmanganeso(I),  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ . Este halocarbonilo metálico del grupo 7 ha sido ampliamente estudiado, especialmente en *sustituciones de CO*.<sup>77, 78, 79, 80, 81</sup> Esta

<sup>74</sup> Vallarino, L. M.; *J. Chem. Soc.*, **1957**, 2287.

<sup>75</sup> Angelici, R. J.; *Inorg. Chem.*, **1964**, 3,1099.

<sup>76</sup> Gutmann, V.; *op. cit.*, 419.

<sup>77</sup> Angelici, R. J.; Basolo, F.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 84, 2495.

<sup>78</sup> Angelici, R. J.; Basolo, F.; *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 728.

susceptibilidad de llevar a cabo reacciones de sustitución hace del bromopentacarbonilmanganeso(I) una excelente materia de partida para la síntesis de complejos organometálicos altamente sustituidos donde el Mn tiene un bajo estado de oxidación.

El interés en los carbonilos metálicos de manganeso y el ligante tetrafenilimidoditiodifosfinato llevaron a nuestro grupo de investigación a la síntesis del primer compuesto organometálico de Mn(I) con este ligante, a partir de la reacción de metátesis entre el  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  y el  $\text{K}[\text{N}(\text{SPPh}_2)_2]$  conduciendo a la formación del  $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2\}]$ <sup>11</sup> con buenos rendimientos. Este compuesto presenta una geometría octaédrica distorsionada, donde el ligante inorgánico ocupa dos posiciones de coordinación y se encuentra unido al metal de manera simétrica a través de los átomos de azufre. Los cuatro carbonilos en la molécula ocupan las posiciones de coordinación restantes dando una simetría local  $C_{2v}$ . La estructura de rayos X muestra una celda unitaria que contiene dos unidades monoméricas independientes, cada una de las cuales presenta una conformación distinta del esqueleto **S-P-N-O-S** (Figura 12, **40a** y **40b**). Dentro del esqueleto inorgánico del ligante imidoditiodifosfinato las distancias de los dos enlaces **S-P** son equivalentes, lo mismo que los dos enlaces **N-P**, sin embargo, en ambos casos se observan distancias intermedias entre sus respectivos doble enlace y enlace sencillo, sugiriendo una deslocalización electrónica a lo largo del esqueleto inorgánico a pesar de no ser plano. Este comportamiento es consistente con la alta flexibilidad del esqueleto de ligante imidoditiodifosfinato. Se obtiene un compuesto análogo cuando se utiliza el derivado selenado<sup>13</sup>, mientras que con el derivado oxigenado se obtienen complejos dinucleares de valencia mixta.<sup>16</sup>

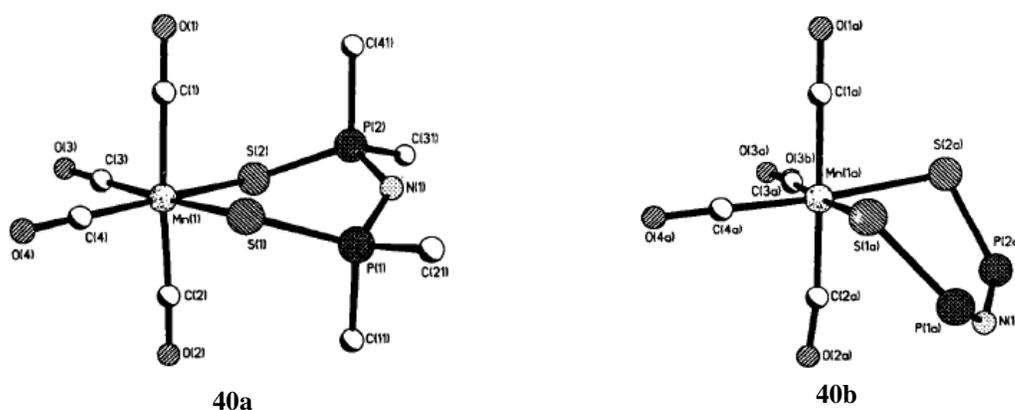


Figura 11. Vista comparativa de la conformación del anillo  $\text{MnS}_2\text{P}_2\text{N}$  en la molécula **40a** y **40b** de  $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2\}]$  (**40**). (para mayor claridad sólo se muestran los carbonos *ipso* en **40a** mientras que en **40b** los fenilos enlazados al átomo de fósforo fueron eliminados)

<sup>79</sup> Angelici, R. J.; Basolo, F.; Poë, A. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 2215.

<sup>80</sup> Reimann, R. H.; Singleton, E.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1973**, 841.

<sup>81</sup> Bravo, J.; Castro, J.; García-Fontán, S.; Lamas, E. M.; Rodríguez-Seoane, P. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, 629, 297.

Nuestro grupo de investigación también ha reportado la reactividad del  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  frente a la sal de potasio del tetrametilimidoditiodifosfinato,  $\text{K}[(\text{NSPMe}_2)_2]$ . En este estudio se esperaban resultados similares a los presentados anteriormente cuando  $\text{R} = \text{Ph}$ , sin embargo, el cambio en las propiedades estéricas y electrónicas debidas al cambio de  $\text{R} = \text{Ph}$  por  $\text{Me}$  lleva a la formación del complejo dinuclear  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6\{\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Me}_2-\mu-\text{S},\text{S}'\}_2]$  donde se observó un nuevo modo de coordinación del ligante inorgánico.<sup>15</sup> Habitualmente se observa que el ligante inorgánico se coordina de forma bidentada y simétrica a través de los átomos de azufre. Pero los estudios estructurales y espectroscópicos mostraron que el tetrametilimidoditiodifosfinato en el compuesto  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6\{\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Me}_2-\mu-\text{S},\text{S}'\}_2]$  se coordina de forma asimétrica, dando una geometría local tipo  $C_{3v}$ . La celda unitaria consiste en dos unidades independientes en la cuales el ligante aniónico presenta una conformación *syn*, donde el ángulo **P-N-P** se mantiene sin cambio aparente con respecto a su contraparte ácida (*ca.*  $133^\circ$ ) (Figura 12). Un análisis de las distancias de enlace **P-S** y **P-N**, sugieren cierto grado de deslocalización electrónica a lo largo del esqueleto inorgánico, pues la primera se encuentra intermedia entre el enlace sencillo y doble, mientras que la segunda es más corta con respecto al ácido. El sistema consiste en tres ciclos fusionados: uno de cuatro miembros y otros dos de seis; siendo los ciclos de seis miembros los metalaciclos de interés porque contienen al ligante PNP y presentan una conformación de bote torcido, donde los grupos metilo se encuentran en una disposición *pseudoaxial*. El centro metálico de Mn(I) presenta una geometría octaédrica distorsionada.

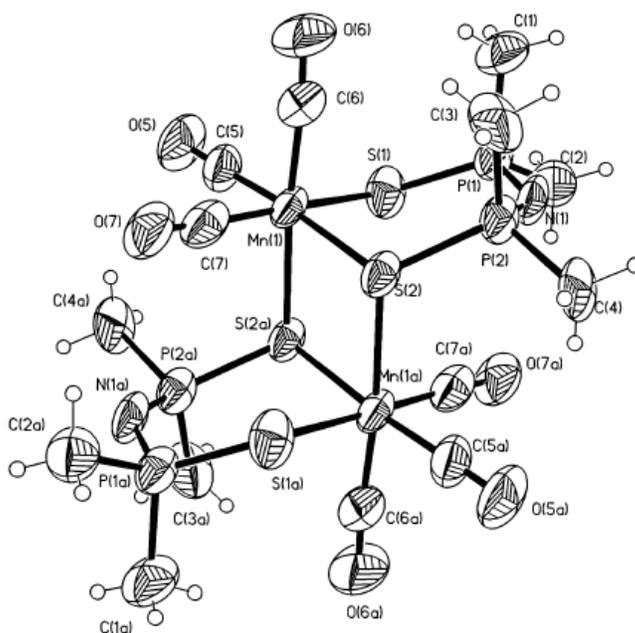


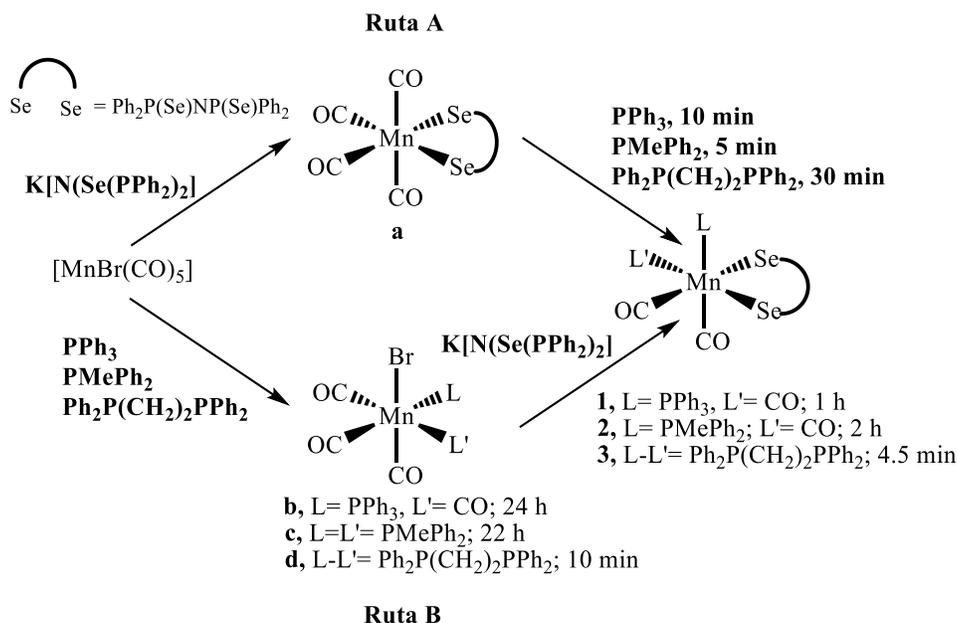
Figura 12. Estructura ORTEP de  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6\{\text{Me}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Me}_2\}_2-\mu-\text{S},\text{S}']$

## 1.8 Reactividad de compuestos carbonílicos de manganeso que contienen el ligante tetrafenilimidoditiodifosfinato

En los apartados anteriores se describieron de forma breve los ligantes imidodifosfinato, los carbonilos metálicos y los compuestos organometálicos que contienen tetrafenilimidoditiodifosfinato y que son de nuestro interés. A continuación, se presentarán estudios de reactividad de este tipo de complejos que son significativos para el presente trabajo.

Nuestro grupo de investigación ha estudiado la reactividad de los complejos  $[M(CO)_4\{Ph_2P(E)NP(E)PPh_2\}]$  ( $M = Mn, Re$ ;  $E = S, Se$ ) frente a bases de Lewis neutras, en específico, compuestos fosforados. En el caso de los complejos de Mn, la investigación se realizó sobre el compuesto  $[Mn(CO)_4\{Ph_2P(Se)NP(Se)Ph_2-\kappa^2-Se\}]$  (**a**) (Esquema 18) frente a las fosfinas  $PPh_3$ ,  $PMePh_2$  y la *dppe*,  $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$ , con la finalidad de obtener compuestos del tipo  $[Mn(CO)_{4-x}(L)\{Ph_2P(Se)NP(Se)Ph_2-\kappa^2-Se\}]$ .<sup>19</sup>

Se propusieron dos métodos de síntesis, como se observa en **Esquema 18**, siendo el primero la reacción entre  $[Mn(CO)_4\{Ph_2P(Se)NP(S)Ph_2-\kappa^2-Se\}]$  y las fosfinas correspondientes (**Ruta A**). El segundo método (**Ruta B**) consistió en la formación de los compuestos  $[MnBr(CO)_4(PPh_3)]$  (**b**),  $[MnBr(CO)_4(PMePh_2)]$  (**c**) y  $[MnBr(CO)_3(dppe)]$  (**d**) y su posterior reacción frente a la sal de potasio  $K[N(SePPh_2)_2]$ . Los resultados obtenidos se resumen en el **Esquema 18**, resultando la **Ruta A** la más eficiente (en tiempo de reacción y rendimiento):



Esquema 18. Ruta A y B para la formación de  $[Mn(CO)_{4-x}(L)\{Ph_2P(Se)NP(Se)NP(Se)Ph_2-\kappa^2-Se\}]$ .

Como se observa en el Esquema 18, ambas rutas; **Ruta A** y **Ruta B**, llevaron a la formación del producto de interés. Los tiempos de reacción en la Ruta A depende en gran medida del poder nucleofílico de las fosfinas hacia el compuesto **a**. En el caso de la formación del compuesto **3**, se concluye que la formación del quelato provoca un aumento en el tiempo de reacción con respecto a las demás fosfinas. Esto debido a que se requiere un paso adicional de sustitución para formarlo. Además, se observó que no hay una clara dependencia de la concentración de la fosfina en los tiempos de reacción ni el rendimiento. La **Ruta B** involucró la formación de los complejos **b**, **c** y **d** los cuales ya habían sido previamente reportados.<sup>82, 83</sup> Cuando la reacción se llevó a cabo con dos equivalentes de las correspondientes fosfinas se obtiene una mezcla de productos *di-* y *tri-*sustituídos.

Se propuso que el primer paso en la formación de **41**, **42** y **43** a partir de **b**, **c** y **d**, fuera el ataque del  $[N(SePPh_2)_2]^-$  al centro metálico seguido por la coordinación del átomo de selenio, para posteriormente eliminar un ligante neutro, siendo en el caso de **41** y **43** un CO y para **42** un  $PMePh_2$ . Como lo describe el Esquema 18, los tiempos de reacción de la **Ruta B** son mayores que en la **Ruta A** debido a la dificultad con la que se lleva a cabo el ataque del selenio cargado del selenoimidodifosfinato y subsecuentemente el del selenio neutro en el mismo ligante. No se observa la descoordinación de la fosfina cuando se lleva a cabo la reacción de **d** frente al tetrafenilimidodiselenodifosfinato debido a la estabilización que proporciona el dppe al formar el quelato.

Los estudios espectroscópicos y estructurales mostraron que la estereoquímica de los complejos **41** y **42** es *facial*. Si se analiza con más detalle la estructura de **a** se puede notar que esta misma estereoquímica es consecuencia de la labilización del enlace **Mn-C** debido al efecto *trans* que ejercen los carbonilos entre sí. No se observó ningún producto de labilización por parte del enlace **Mn-Se trans** a CO. En el caso del complejo **43** se observó la quelatación del bis(difenilfosfino)etano para generar el compuesto dicarbonílico por sustitución del CO *trans* al enlace **Mn-Se**.

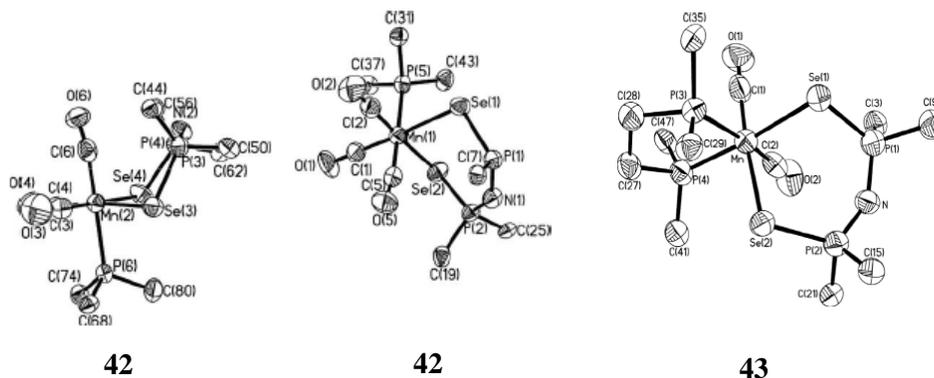
Los datos espectroscópicos y estructurales más relevantes se resumen en la Tabla 1. En el caso del compuesto **42** se encontraron en la celda unitaria dos unidades independientes con distintas conformaciones para el ciclo inorgánico de seis miembros: **42** y **42a**. Lo anterior evidencia la versatilidad del ligante al cambio de conformación.

<sup>82</sup> Angelici, J.; Basolo, F.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 2495.

<sup>83</sup> Carriedo, G. A.; Riera, V. J.; *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 205, 371.

Tabla 1. Características estructurales y espectroscópicas de los complejos **1**, **2** y **3**.

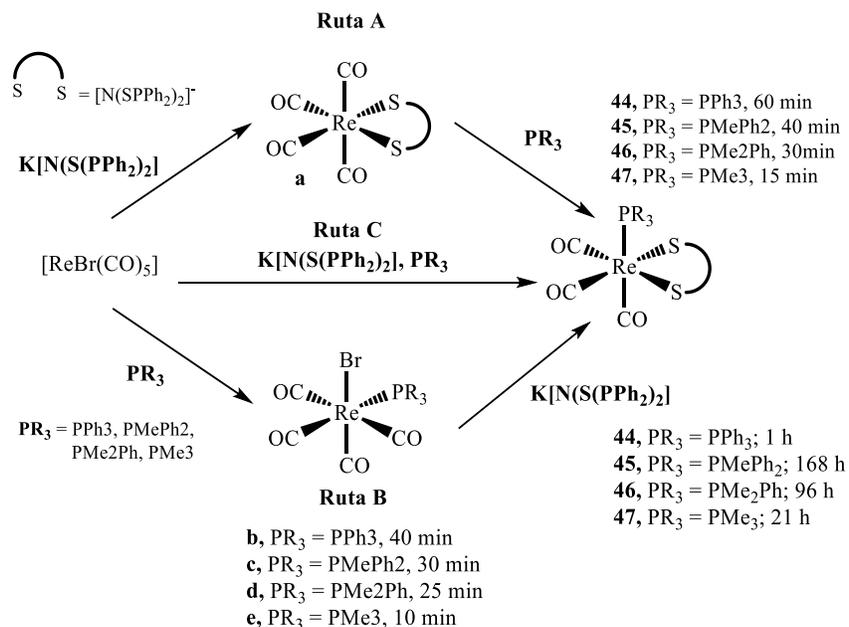
Compuesto	Geometría	[N(SePPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>		IR(CHCl <sub>3</sub> ) νCO (cm <sup>-1</sup> )	RMN- <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} (CDCl <sub>3</sub> , 121.7 MHz) δ/ppm
		Coordinación	Conformación		
<b>41</b>	Octaédrica	-----	-----	2010(mf) 1938(m) 1908(m)	48.45s PPh <sub>3</sub> , 28.3d PNP ( <sup>3</sup> J <sub>PNP-PPh<sub>3</sub></sub> = 21 Hz)
<b>42</b>	Octaédrica distorsionada ( <b>42</b> y <b>42a</b> )	Simétrica	<b>42</b> media silla <b>42a</b> bote torcido	2012(mf) 1938(f) 1906(s)	31.6s PMePh <sub>2</sub> , 28.02dd PNP, ( <sup>3</sup> J <sub>PNP- PMePh<sub>2</sub></sub> = 22 Hz, <sup>2</sup> J <sub>Se- PMePh<sub>2</sub></sub> = 23 Hz, <sup>1</sup> J <sub>PNP- Se</sub> = 578 Hz )
<b>43</b>	Octaédrica Distorsionada	Simétrica	Bote torcido	1930(mf) 1863(f)	94.37s dppe, 66.01d dppe, ( <sup>2</sup> J <sub>P-P</sub> = 20 Hz), 26.35d PNP, ( <sup>2</sup> J <sub>P-Se</sub> = 605 Hz, <sup>3</sup> J <sub>P-P</sub> = 25 Hz, <sup>3</sup> J <sub>P-Se</sub> = 26 Hz)

Figura 13. Estructura molecular de los complejos **42**, **42a** y **43**

Como consecuencia del trabajo descrito anteriormente, nuestro grupo de investigación en 2012 publicó un estudio similar considerado como antecedentes directo de la tesis presentada en este escrito. Dicho estudio describe la obtención de los renacidos  $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\}]^{21}$  L = PPh<sub>3</sub> (**44**), PMe<sub>2</sub>Ph (**45**), PMe<sub>2</sub>Ph (**46**), y PMe<sub>3</sub> (**47**) a partir de tres rutas distintas como lo marca el Esquema 19:

En la **Ruta A** se observó una dependencia directa en los tiempos de reacción de acuerdo al poder nucleofílico relativo de las fosfinas involucradas, siendo la fosfina más nucleofílica (PMe<sub>3</sub>) la que presenta el menor tiempo de reacción mientras que la menos nucleofílica (PPh<sub>3</sub>) la que presenta el mayor tiempo de reacción. La primera parte de la Ruta B también mostró una dependencia similar, es importante mencionar que dadas las condiciones de reacción (reflujo de tolueno) el complejo que sufre el ataque nucleofílico no es el  $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$  si no el  $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{Br}]_2$ . Con respecto a la **Ruta C**, los tiempos y rendimientos de reacción fueron similares a los de la **Ruta B**, lo que llevo a concluir que

los factores electrónicos y estéricos en ambas rutas podrían ser análogos. Finalmente, la **Ruta A** resultó ser la más adecuada para la síntesis de los productos objetivo.

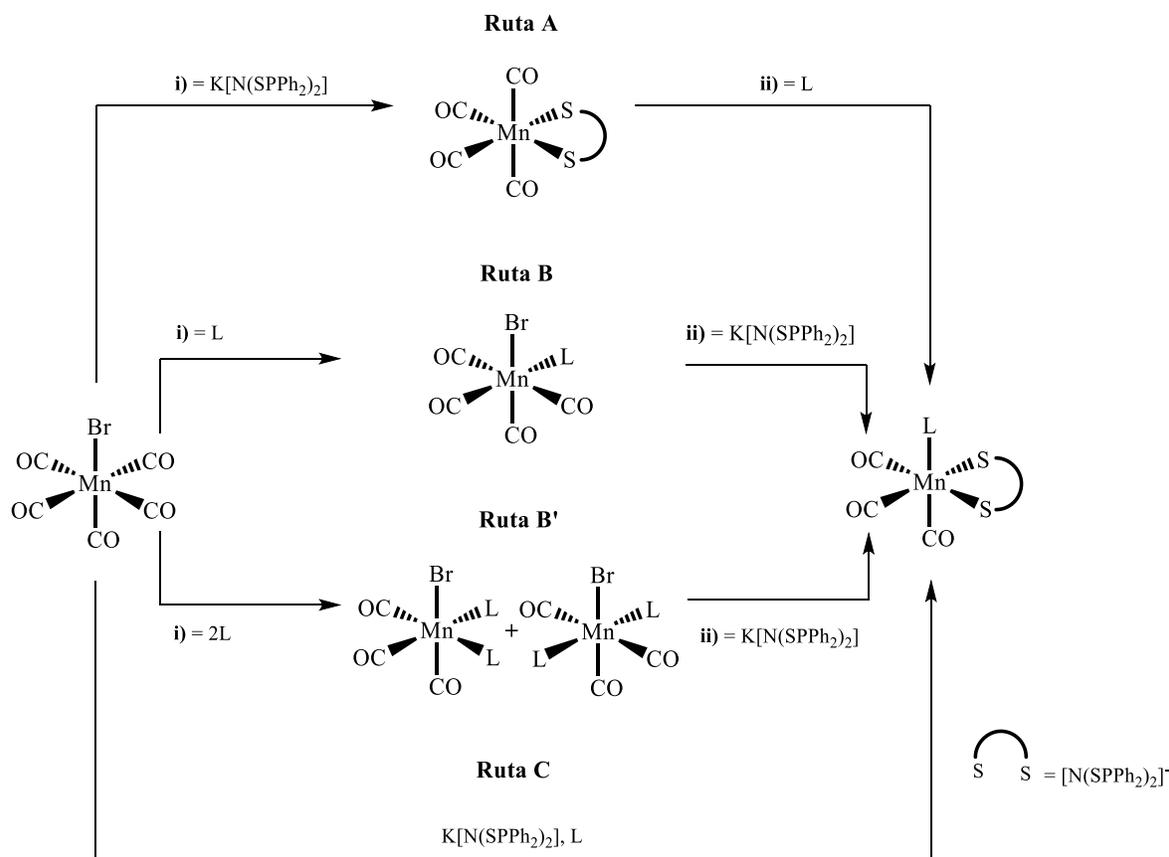


Esquema 19. Rutas de síntesis de los complejos [Re(CO)<sub>3</sub>(L){Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)NP(Se)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}]

Este trabajo motivó a nuestro grupo de investigación a explorar la síntesis de nuevos complejos del tipo [Mn(CO)<sub>3</sub>L{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)PPh<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] donde el ligante neutro L es un fosfito P(OR)<sub>3</sub> en lugar de una fosfina PR<sub>3</sub>. Al igual que el monóxido de carbono, los ligantes fosforados, PX<sub>3</sub>, pueden funcionar como ligandos donadores-σ y como aceptores-π; a diferencia de las fosfinas, PR<sub>3</sub>, los fosfitos, P(OR)<sub>3</sub>, poseen propiedades electrónicas distintas debido a la electronegatividad del oxígeno en el enlace P-O lo provoca que la aceptación-π sea predominante sobre la donación-σ sea menor.

La tesis de maestría de Capulín-Flores L. 2015<sup>84</sup> sienta el antecedente inmediato del presente escrito. En él se describe la síntesis del metalacido de manganeso(I) *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>{P(OPh)<sub>3</sub>}{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] a través de cuatro rutas sintéticas (Esquema 20).

<sup>84</sup> 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.



Esquema 20. Rutas de síntesis de los complejos  $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{L})\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\}]$   
 $(\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3, \text{P}(\text{OPh})_3)$

La **Ruta A**, primer paso, **i**), consiste en la formación del precursor  $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{PPh}_2(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\}]$ , el cual, reacciona en el paso **ii**) con un equivalente de fosfito  $\text{P}(\text{OPh})_3$

La **Ruta B** describe en el primer paso **i**) la reactividad del bromopentacarbonilmanganeso(I) con el  $\text{P}(\text{OPh})_3$  para formar el compuesto *cis*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OPh})_3\}]$  y en el paso **ii**) reacciona con un equivalente de la sal  $\text{K}[\text{N}(\text{SPh})_2]$  para dar el producto final *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OPh})_3\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\}]$ . En la **Ruta B'** el  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  se hace reaccionar con dos equivalentes del  $\text{P}(\text{OPh})_3$  para formar la mezcla de isómeros *mer-trans*-y *fac*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_2]$  para reaccionar, en el paso **ii**), con el  $\text{K}[\text{N}(\text{SPh})_2]$  y así obtener el producto final.

Finalmente, en la **Ruta C**, también denominada “*one-pot*”, un equivalente de los tres reactivos  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ ,  $\text{K}[\text{N}(\text{SPh})_2]$  y  $\text{P}(\text{OPh})_3$  reaccionan para dar el producto final en un único paso de reacción.

Adicionalmente nuestro grupo de investigación sintetizó el compuesto análogo con  $P(OMe)_3$ ,<sup>85</sup> sin embargo, no se llevaron a cabo estudios para la formación de los intermedios de reacción en la **Ruta B'**.

---

<sup>85</sup> Hernández-Licona, A.; *Estudio de la reactividad de complejos carbonílicos de manganeso(I) en presencia de bases de Lewis* Tesis de Licenciatura, UNAM, 2014.

# Capítulo II

## Planteamiento del Problema

Como ya se ha mencionado, nuestro grupo de investigación tiene amplia experiencia en la reactividad de los complejos carbonílicos del grupo 7 que contienen el ligante tetrafenilimidoditiodifosfinato. Uno de los aspectos en los que se ha enfocado, es en la reactividad de complejos carbonílicos de metales del grupo 7 (Mn y Re) y el ligante PNP frente a diversas fosfinas obteniéndose compuestos del tipo *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{NP}(\text{E})\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-E,E'}\}]$ .

Con el fin de extender los conocimientos en este rubro y tomando en cuenta los estudios realizados al respecto, se optó por llevar a cabo el presente trabajo donde se evalúa el efecto en la reactividad en algunos complejos carbonílicos de Mn(I) cuando la función  $\text{PR}_3$  se reemplaza por el  $\text{P}(\text{OEt})_3$ ; se sabe que los fosfitos muestran diferencias electrónicas con respecto a las fosfinas ya que en general presentan una donación- $\sigma$  menor que su correspondiente  $\text{PR}_3$ , mientras que su aceptación- $\pi$  es mayor debido al oxígeno sobre el átomo de fósforo.<sup>86</sup>

Las propiedades estéricas de los ligantes fosforados también resultan de importancia en este trabajo ya que tienen una influencia relevante sobre los sistemas de estudio.

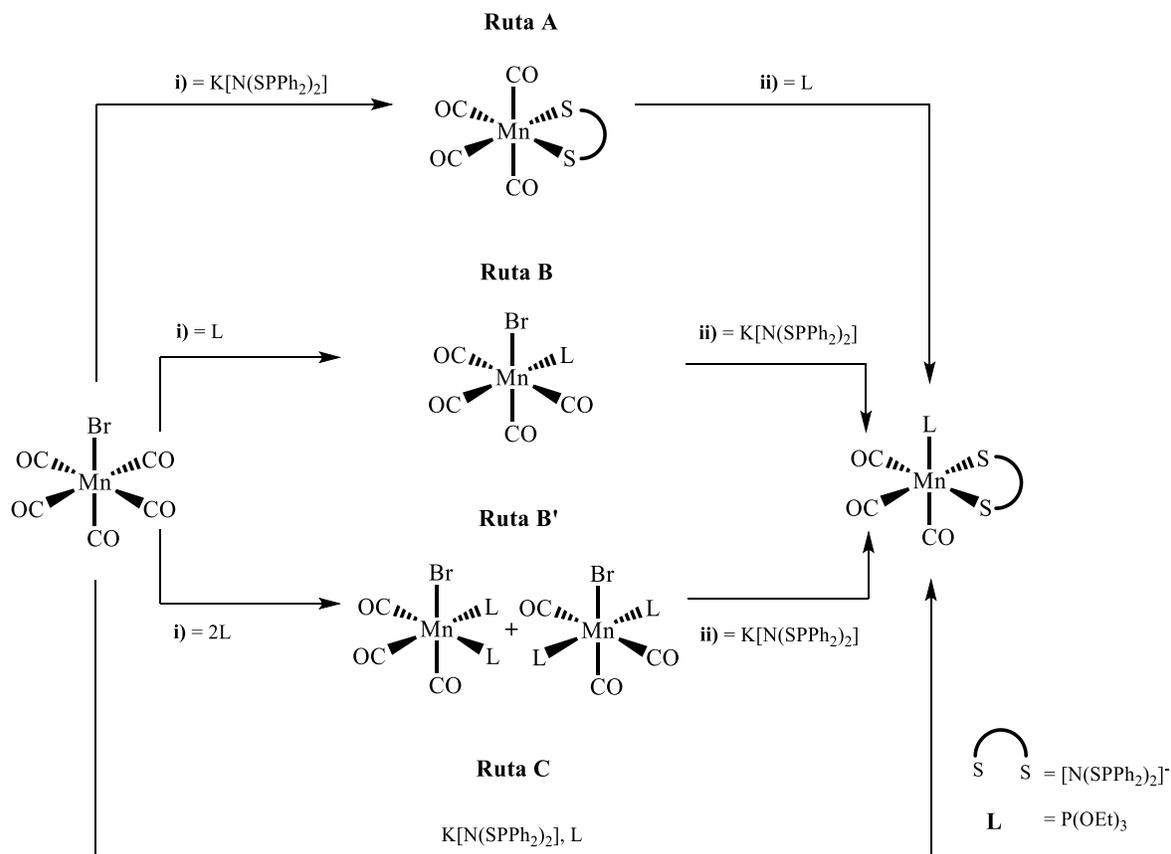
De esta manera, en este trabajo se presentan cuatro rutas sintéticas (Esquema 21) con las que se evalúan la influencia de los ligantes y el medio reacción en la formación del complejo *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\}]$ .

En la **Ruta A**, el primer paso, **i**), consiste en la formación del precursor  $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{PPh}_2(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\}]$ , el cual, reacciona en el paso **ii**) con un equivalente de  $\text{P}(\text{OEt})_3$ .

La **Ruta B** describe en el primer paso **i**) la reactividad del bromopentacarbonilmanganeso(I) con el  $\text{P}(\text{OEt})_3$  para formación de los compuestos *cis*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]$ . Este intermediario monofosforado se hace reaccionar en el paso **ii**) con un equivalente de la sal  $\text{K}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$  para dar el producto final *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\}]$ . En la **Ruta B'** el  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  se hace reaccionar con dos equivalentes del fosfito  $\text{P}(\text{OEt})_3$  para formar la mezcla de isómeros *mer-trans*- y *fac*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]$  que reaccionan en el paso **ii**), con el  $\text{K}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$  y así obtener el producto final.

<sup>86</sup> Crabtree, R. H.; *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 2009, Wiley, 99.

Finalmente, en la **Ruta C**, también denominada “*one-pot*”, un equivalente de los tres reactivos  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ ,  $\text{K}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$  y  $\text{P}(\text{OEt})_3$  reaccionan para dar el producto final en un único paso de reacción.



Esquema 21. Rutas de síntesis del complejo  $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{L})\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S}, \text{S}'\}]$   
 $\text{L} = \text{P}(\text{OEt})_3$ .

# Capítulo III

## Hipótesis

---

Considerando los antecedentes sobre la síntesis del complejo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>{L}{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] ( L = P(OPh)<sub>3</sub><sup>91</sup> se espera que las cuatro rutas descritas en el planteamiento del problema (Esquema 21) conduzcan a la formación del complejo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}]

Los tiempos de reacción en cada paso planteado a lo largo de todas las rutas dependerán en esencia del poder nucleofílico relativo de los ligantes involucrados (la sal K[N{(S)PPh<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] y el P(OEt)<sub>3</sub>). En este aspecto, se espera que los tiempos de reacción sean mayores con respecto a PEt<sub>3</sub> y relativamente menores con respecto al P(OPh)<sub>3</sub>, debido a su mayor y menor poder nucleofílico respectivamente.

Se espera que todas las rutas den estereoselectivamente como único producto el complejo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}].

En las Rutas B y B', donde se requiere la síntesis de precursores halocarbonílicos mono y disustituídos, se espera que la formación de cada uno de ellos pueda ser controlada con ayuda del control térmico de las condiciones de reacción y con las propiedades estéricas y electrónicas del P(OEt)<sub>3</sub>.

Por último, se propone que la baja solubilidad de la sal K[N{(S)PPh<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] en disolventes poco polares como ciclohexano y tolueno influya considerablemente en su poder nucleofílico y en los tiempos de reacción.

# Capítulo IV

## Objetivos

---

El objetivo principal del proyecto es la síntesis del complejo *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\}]$  a través de las cuatro rutas propuestas en el planteamiento del problema y su caracterización. Así mismo, mediante un estudio comparativo, evaluar todas las rutas para determinar la más viable para la síntesis del complejo *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\}]$ .

Dentro de los objetivos particulares de este trabajo se encuentran:

El estudio cualitativo mediante espectroscopia de IR de todos los pasos de síntesis involucrados a lo largo de las cuatro rutas. Esto con el fin de proponer un mecanismo de reacción para cada paso y que dé pauta a una mejor comprensión de los procesos químicos que ocurren en cada uno de ellos.

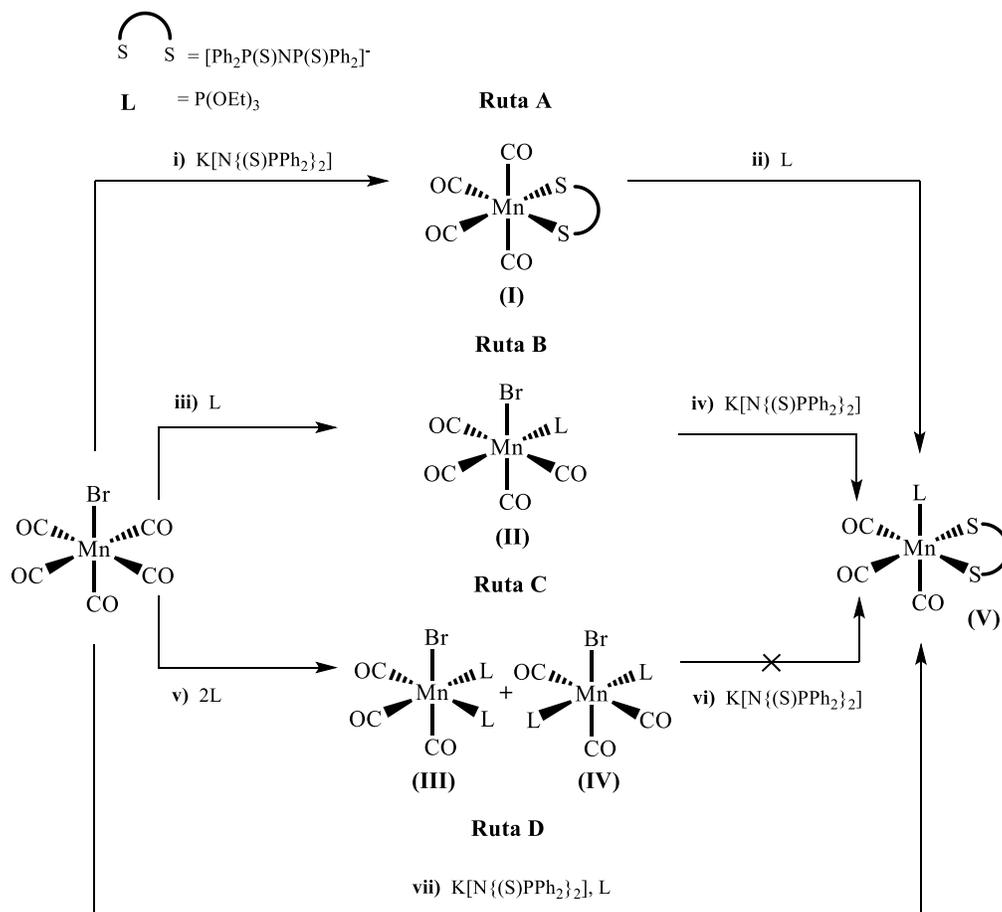
En el caso de la Ruta **B** y **B'** se busca explorar la estabilidad de los intermediarios monofosforado y difosforado, así como su reactividad frente a la sal  $\text{K}[\text{N}\{(\text{S})\text{PPh}_2\}_2]$ .

Finalmente, en la Ruta **C** “*one-pot*” se quiere evaluar de manera cualitativa la influencia del disolvente en la solubilidad de la sal  $\text{K}[\text{N}\{(\text{S})\text{PPh}_2\}_2]$  y por ende como influye en el poder nucleofílico de éste y por ende en todo el curso de la reacción.

# Capítulo V

## Resultados y Discusión

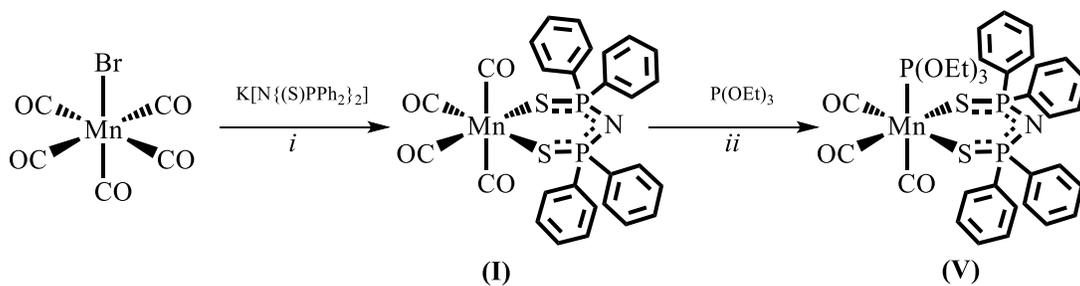
En este capítulo se presenta el estudio de cada una de la rutas de síntesis propuestas para la formación del complejo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] (**V**) a través de cuatro rutas de síntesis (Esquema 23). El tiempo y el avance de reacción para cada una de las rutas se determinaron mediante espectroscopía de infrarrojo. Además, la ruta “*one-pot*” fue monitoreada mediante RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}. Todas las rutas, con excepción de la **Ruta C**, conducen a la formación de (**V**). El producto obtenido es un sólido amarillo soluble en benceno, tolueno, cloroformo y diclorometano. Es parcialmente soluble en ciclohexano y poco soluble en hexano. En disolución con disolventes clorados como (CHCl<sub>3</sub> y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) descompone para formar productos no identificados. En estado sólido es estable a la oxidación y descomposición a temperatura ambiente.



Esquema 22. Rutas de síntesis para el complejo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>{L}{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] (**V**)

## 5.1 Ruta A

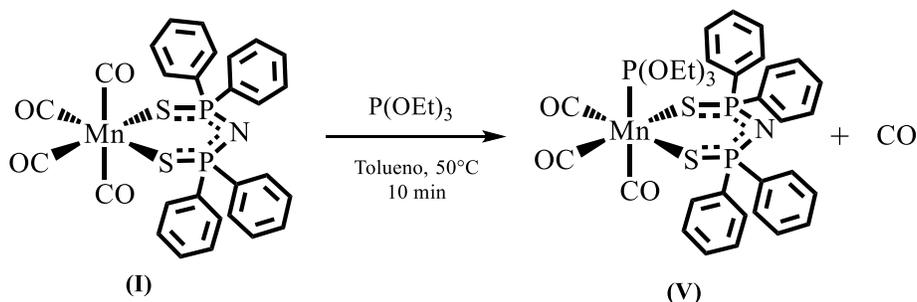
La **Ruta A** consiste de dos pasos de reacción. El primero (Paso *i*), previamente reportado <sup>11</sup>, es la reacción del  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  con un equivalente de  $\text{K}[\text{N}\{(\text{S})\text{PPh}_2\}_2]$  para formar el precursor  $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{PPh}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\}]$  (**I**), el cual, se hace reaccionar (Paso *ii*) con un equivalente de  $\text{P}(\text{OEt})_3$  para llegar al producto final *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OEt})_3\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\}]$  (**V**).



Esquema 23. Ruta Sintética A.

5.1.1 Paso *ii*, Ruta A. Síntesis del Complejo*fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\}]$  (**V**)

El segundo paso de la **Ruta A** es una reacción de sustitución de ligante, en ella, un ligante carbonilo del complejo  $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\}]$  (**I**) es remplazado por un  $\text{P}(\text{OEt})_3$  para formar el producto *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OR})_3\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\}]$  (**V**). (Esquema 24).

Esquema 24. Paso *ii*, síntesis del complejo  $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OEt})_3\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\}]$ 

La reacción se llevó a cabo en tolueno a una temperatura de  $50^\circ\text{C}$  por 10 minutos usando una relación equimolar de las materias de partida. El complejo (**V**) se obtuvo con un rendimiento del 22%. La fuerza motriz de la reacción es la liberación de una molécula de monóxido de carbono gas. Si se cambia el disolvente por ciclohexano, el tiempo de reacción ahora es 90 minutos a temperatura de reflujo del disolvente ( $\approx 72^\circ\text{C}$ ), sin embargo,

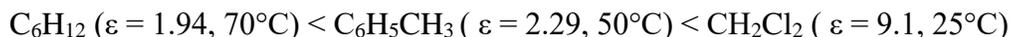
la cantidad de producto (**V**) no es suficiente para cuantificar el rendimiento. Cuando el disolvente es diclorometano, el tiempo de reacción es de 10 minutos a temperatura ambiente y el rendimiento del complejo (**V**) es del 72%.

La diferencia observada en el tiempo de reacción al cambiar el disolvente muestra una clara dependencia de la velocidad de reacción con la polaridad del disolvente. La polaridad entre los diferentes disolventes puede compararse a través del valor de su constante dieléctrica,  $\epsilon$ , a la temperatura correspondiente. El valor de  $\epsilon$  para los disolventes utilizados en la reacción se enlistan en la Tabla 2.

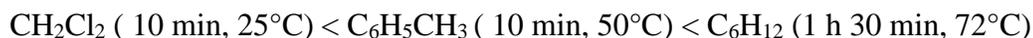
Tabla 2. Constantes dieléctricas ( $\epsilon$ ) de  $C_6H_{12}$ ,  $CH_2Cl_2$ , y  $C_6H_5CH_3$  a diferentes temperaturas.

Disolvente	Constante dieléctrica ( $\epsilon$ )	Temperatura (°C)
Ciclohexano ( $C_6H_{12}$ )	1.94	70 °C <sup>(87)</sup>
Diclorometano ( $CH_2Cl_2$ )	9.1	25 °C <sup>(88)</sup>
Tolueno ( $C_6H_5CH_3$ )	2.29	50 °C <sup>(89)</sup>

De acuerdo con el valor de la constante dieléctrica de los disolventes a las temperaturas dadas, el orden de polaridad relativa creciente es el siguiente:



mientras que la comparación en los tiempos de reacción en los disolventes en orden creciente se muestra a continuación:



dichas comparaciones llevan a la deducción de que la velocidad de reacción depende de la polaridad del disolvente en la que se lleve a cabo, siendo mayor en disolventes polares que en disolventes no polares.

En el Esquema 24 se observa que la reacción de sustitución de un carbonilo en el complejo  $[Mn(CO)_4\{Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S'\}]$  (**I**) por el  $P(OEt)_3$  se llevó a cabo en la posición axial para que generar complejo *fac*- $[Mn(CO)_3\{P(OR)_3\}\{Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S'\}]$  (**V**). La regioselectividad que da como resultado una disposición *facial* de los carbonilos en (**V**) se debe al *efecto trans* ejercido por los carbonilos axiales entre ellos en la materia de partida (**I**).<sup>90</sup>

<sup>87</sup> Durov, V. A.; Lifanova, N. V.; Artykov, A.; *Zh. Fiz. Khim.*, **1986**, 60, 2740-2744.

<sup>88</sup> Jordan, R. B. *Reaction Mechanisms of Inorganic and Organometallic Systems*, **2007**, Oxford University Press, 74.

<sup>89</sup> Mardolcar, U. V.; Nieto de Castro, C. A.; Santos, F. J.V.; *Fluid Phase Equilibr.*, **1992**, 79, 260.

<sup>90</sup> Coe, B.J.; Glenwright, S. J.; *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 203, 7-9.

### 5.1.1.1 Avance de reacción Paso *ii*, Ruta A. Síntesis del Complejo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] (**V**)

El seguimiento de reacción se llevó a cabo mediante espectroscopía de infrarrojo en disolución, usando como disolvente diclorometano y poniendo especial atención en la zona de carbonilos metálicos (2200-1700 cm<sup>-1</sup>). La Figura 15 presenta el seguimiento de reacción del paso *ii* de la **Ruta A** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a temperatura ambiente.

En el tiempo cero, (T0), sólo se aprecia el patrón de infrarrojo del complejo de partida (**I**) (2090f, 2016f, 1995f y 1955f cm<sup>-1</sup>)<sup>11</sup> en el medio de reacción. Transcurridos 10 minutos (T1) el espectro de infrarrojo ya corresponde al patrón del complejo (**V**) (2024, 1949 y 1917 cm<sup>-1</sup>) sin observarse bandas asociadas al complejo (**I**).

La reacción de sustitución de un CO en el complejo (**I**) por el trietil fosfito es tan rápida a temperatura ambiente que no se observa la evolución del patrón de bandas de infrarrojo del complejo (**I**) al complejo (**V**) (Figura 14). Este hecho no permite la detección de algún intermediario de reacción. Por esta razón, se repitió el seguimiento de reacción bajo diferentes condiciones de reacción, en esta nueva determinación la disolución de diclorometano con el complejo (**I**) se enfrió a una temperatura de 5° C, una vez alcanzada esta temperatura se agregó un equivalente de P(OEt)<sub>3</sub> y el sistema se llevó gradualmente hasta los 18 °C. La Figura 15 muestra el seguimiento de reacción resultante.

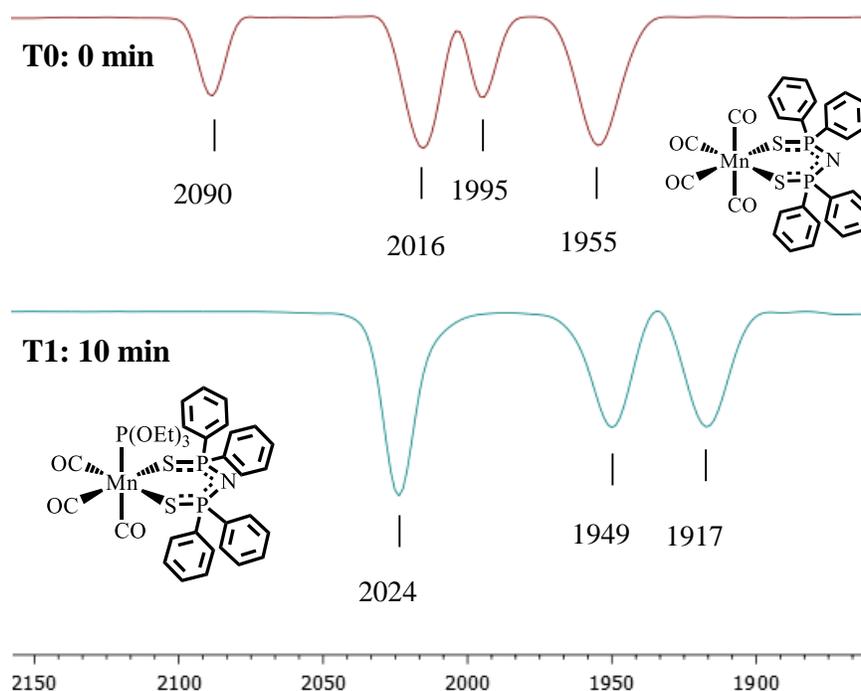


Figura 14. Seguimiento de reacción Paso 2, Ruta A. Disolvente CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (25°C) ( 1700-2200 cm<sup>-1</sup>)

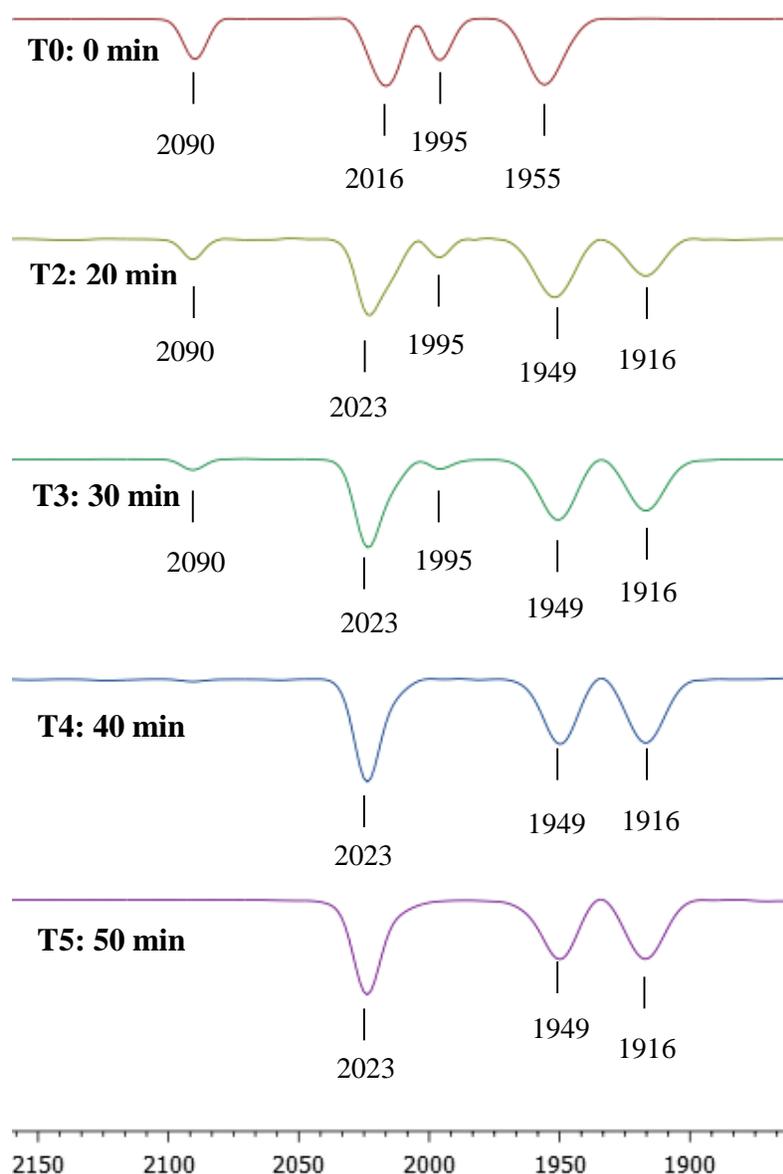


Figura 15. Seguimiento de reacción a temperatura Paso 2, Ruta A.

Disolvente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . (5-18 °C) ( 1700-2200  $\text{cm}^{-1}$ )

En T0 (rojo) a 5°C y 0 min de reacción sólo se distinguen cuatro bandas: 2090, 2016, 1995 y 1955  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a la materia de partida que es el complejo **(I)**.

En T2 (verde claro) la temperatura del seno de reacción subió a 8°C y el perfil del espectro con respecto a T0 cambió; las bandas de 2090 y 1995  $\text{cm}^{-1}$  del complejo **(I)** disminuyen en intensidad mientras que aparecen tres bandas nuevas. Una en 2023  $\text{cm}^{-1}$  de mediana intensidad, una en 1949  $\text{cm}^{-1}$  de mediana intensidad y otra más en 1916  $\text{cm}^{-1}$  de baja intensidad. Dichas bandas se asignan al complejo **(V)**.

El T3 (verde oscuro) correspondiente a los 30 minutos de reacción y 12°C se observa una nueva disminución de intensidad de las bandas de 2090 y 1995  $\text{cm}^{-1}$  que pertenecen al complejo (**I**) y el respectivo incremento de intensidad en las bandas de 2023, 1949 y 1916  $\text{cm}^{-1}$  asignadas al complejo (**V**).

Para T4 (azul) que corresponde a 40 minutos de reacción y una temperatura de 16°C predominan las bandas 2023, 1949 y 1916  $\text{cm}^{-1}$  asignadas al complejo (**V**). Las tres bandas aumentaron en intensidad con respecto a T3. Para las bandas asociadas al complejo (**I**) ya no se aprecia la banda en 1995  $\text{cm}^{-1}$ , sin embargo, la banda en 2090  $\text{cm}^{-1}$  aún se puede apreciar con una intensidad muy baja.

Finalmente, en T5 (morado), en donde el tiempo de reacción es de 50 minutos y la temperatura se encuentra a 18°C, sólo se aprecian las bandas asociadas al complejo (**I**): 2023, 1949 y 1916  $\text{cm}^{-1}$ . Con respecto a T4 la banda de 2023  $\text{cm}^{-1}$  del complejo (**V**) se mantiene con la misma intensidad, pero las bandas de 1949 y 1916  $\text{cm}^{-1}$  aparecen con una intensidad ligeramente menor con respecto a T4. Al no observar bandas asociadas al complejo (**I**) y no cambiar el patrón de bandas en el espectro se considera este tiempo como el fin de la reacción.

A lo largo de todo el seguimiento de reacción no se observa intermedio de reacción alguno ya que sólo se detectaron bandas cuyas frecuencias que corresponden al complejo de partida  $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\}]$  (**I**) o al complejo *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OR})_3\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\}]$  (**V**). La reacción en ciclohexano y tolueno tiene un perfil análogo al seguimiento en diclorometano con ligeras diferencias en el número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) en que aparecen las bandas del precursor (**I**) y el complejo (**V**) (ver Tabla 3)

Tabla 3. Bandas de infrarrojo de los complejos (**I**) y (**V**) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  y  $\text{C}_6\text{H}_{12}$

Compuesto	IR $\nu\text{CO}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	Diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	Tolueno ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ )	Ciclohexano ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ )
 ( <b>I</b> )	2090(f)	2088(f)	2089(f)
	2016(f)	2015(f)	2014(f)
	1995(f)	1988(f)	1997(f)
	1955(f)	1960(f)	1960(f)
 ( <b>V</b> )	2024(f)	2024(f)	2012(f)
	1949(f)	1952(f)	1941(f)
	1917(f)	1910(f)	1917(f)

### 5.1.1.2 Propuesta mecanística Paso *ii*, Ruta A. Síntesis del Complejo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] (**V**)

Debido a la falta de determinaciones cinéticas detalladas para la reacción *ii* de la **Ruta A**, resulta complicado establecer correctamente un mecanismo de reacción, sin embargo, con los datos obtenidos en el seguimiento de infrarrojo y estudios de reactividad previamente realizados en sistemas análogos<sup>91</sup> es posible formular una propuesta mecanística.

En general, los complejos octaédricos, especialmente aquellos con iones metálicos de transición tienen una fuerte preferencia por mecanismos de tipo *disociativo* (**D**) en sus reacciones de sustitución, en las cuales, la rapidez de reacción no depende del poder nucleofílico del ligante entrante.<sup>92</sup> Sin embargo, al comparar el tiempo de reacción del paso *ii* para P(OEt)<sub>3</sub> (10 min) y P(OPh)<sub>3</sub> (30 min) ambos en tolueno a 50°C, el tiempo de reacción en el primer caso, lo que nos indica que la basicidad relativa influye en la rapidez de reacción. Lo anterior nos lleva a descartar el mecanismo **D**. Este comportamiento también se ha observado en sistemas homólogos con renio y fosfinas.<sup>21</sup>

Estudios cinéticos realizados por Graham y Angelici donde complejos carbonílicos del tipo M(CO)<sub>4</sub>(L-L) reaccionan con diferentes fosfitos y fosfinas PR<sub>3</sub> (M = Mo, W; L-L = X-o-fenantrolina ( X = 5,6-dicloro; 5-nitro; 4,7-difenil; 3-metil; 3,5,7-trimetil; 3,4,7,8-tetrametil; 3,4,6,7-tetrametil y H ); L = PR<sub>3</sub> = P(*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>, PO<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>, P(OCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CCH<sub>3</sub>, P(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sup>93</sup> para llegar a la formación de un complejo del tipo *fac*-M(CO)<sub>3</sub>L(L-L) también han mostrado que existe una influencia del ligante entrante en la rapidez de reacción. A pesar de que este sistema no contiene metales del grupo 7 o el ligante PNP, se tomó como punto de referencia para establecer la propuesta mecanística que se mostrará más adelante; ya que en este trabajo se reportan reacciones de sustitución de CO por diferentes fosfitos y fosfinas, asimismo el sustrato también es un complejo tetracarbonilado con un ligante quelato.

Particularmente, Graham y Angelici plantean que la rapidez de reacción depende del poder nucleofílico del ligante fosforado (L), lo que hace suponer que éste está involucrado en el paso determinante de la reacción. Esto parece ocurrir también en nuestro sistema de estudio. Adicionalmente en los estudios hasta ahora citados, además del nuestro, no se observaron intermediarios de reacción durante el seguimiento de espectroscopía infrarroja, por lo que se presume que la reacción se lleva a cabo por un mecanismo de *intercambio I*.<sup>94</sup>

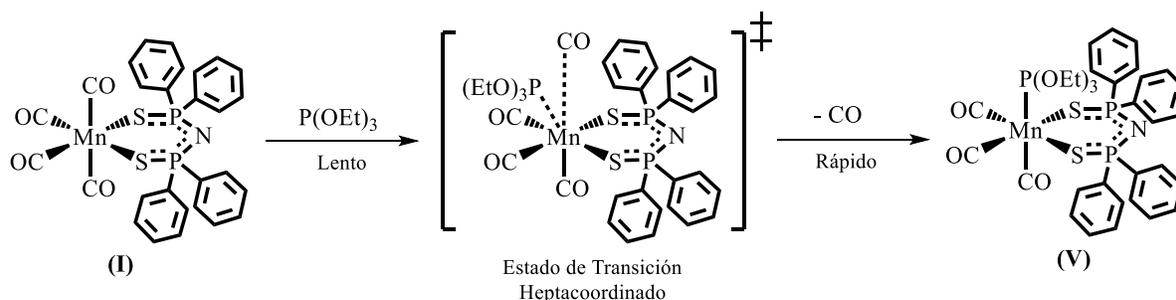
<sup>91</sup> Sánchez- Guadarrama, O.; *Síntesis de compuestos carbonílicos de renio con ligantes imidodifosfínicos*, Tesis de Doctorado, UNAM, **2014**

<sup>92</sup> Pearson, R. G.; Edgington, D. N.; Basolo, F.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 3233.

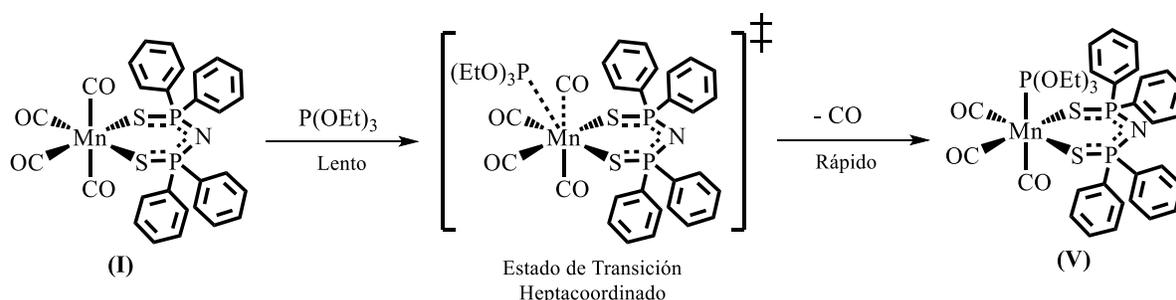
<sup>93</sup> Graham, J.R.; Angelici, R. J.; *Inorg Chem.*, **1967**, 6, 992-998.

<sup>94</sup> Jordan, R. B.; *op. cit.*, 44.

Existen dos tipos de *intercambio*: *disociativo* (**I<sub>d</sub>**) y *asociativo* (**I<sub>a</sub>**), siendo la principal diferencia entre ambos el grado de ruptura del enlace M-L<sub>saliente</sub> y del grado de formación del enlace M-L<sub>entrante</sub>. Para poder discernir entre ambos mecanismos se requieren derivaciones cinéticas más complejas.<sup>95</sup> A continuación se presentan los dos posibles mecanismos:



Esquema 25. Propuesta de mecanismo de reacción para el Paso *ii*, Ruta A, **I<sub>a</sub>**.



Esquema 26. Propuesta de mecanismo de reacción para el Paso *ii*, Ruta A, **I<sub>a</sub>**.

Tomando en cuenta que la estabilización de los complejos organometálicos de transición, especialmente los de los grupos VI, VII y VIII, está relacionada con el número de electrones en su capa de valencia; se sugiere que el mecanismo más probable por el cual se lleve a cabo esta reacción sea un mecanismo de tipo **I<sub>a</sub>**, en el cual hay un mayor grado de ruptura en el enlace M-L<sub>saliente</sub> que se puede interpretar como una menor interacción del par electrónico de L<sub>saliente</sub> con el centro metálico (Esquema 25). Esto ayudaría a aminorar las repulsiones estéricas resultantes de la expansión en la esfera de coordinación del metal debido a la formación del estado de transición heptacoordinado, así como las repulsiones electrostáticas entre los orbitales *d* llenos o parcialmente llenos del metal y los electrones del nucleófilo atacante debido al posible aumento de 18 a 20 electrones en el estado de transición.

<sup>95</sup> Jordan, R. B.; *op. cit.*, 18.

Si se considera el mecanismo *Ia*, éste consistiría de un único paso de reacción: el ataque nucleofílico por parte del P(OEt)<sub>3</sub> sobre el centro metálico para formar un estado de transición heptacoordinado y la pérdida de un CO para generar el producto final (**V**). La estereoquímica *facial* del producto (**V**) se debe a que el CO que se libera está en posición *trans* a otro CO, su salida está favorecida por la labilización del enlace M-C debida a la influencia *trans* que estos ligantes ejercen entre sí.

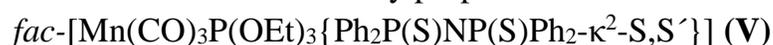
Un aspecto adicional a examinar en el mecanismo de reacción es el rol del disolvente, ya que, pequeños cambios en él pueden causar cambios significativos en la velocidad de reacción. La mayoría de los efectos del disolvente pueden ser considerados como consecuencia de cambios inducidos en las propiedades de los enlaces en el estado de transición. Una de las conclusiones más importantes de Lindqvist en su teoría sobre el enlace de coordinación es que la formación de una unión de coordinación induce la polarización y debilitamiento de un enlace  $\sigma$  adyacente en la especie resultante, en este caso el estado de transición. De hecho, cierta polarización en el enlace de algún sustituyente en el estado de transición puede ser requerida para que ocurra una reacción de sustitución, ésta además puede ser inducida por el disolvente apropiado.<sup>96</sup> De tal manera que si el estado de transición se encuentra polarizado, éste será estabilizado por un disolvente con características polares. Esto concuerda con los resultados previamente presentados (Tabla 2) en donde el menor tiempo de reacción en el paso *ii* de la **Ruta A** corresponde al disolvente con mayor polaridad.

### 5.1.1.3 Caracterización del Complejo *fac*-



Esta sección se dedica a hacer un análisis espectroscópico y estructural del complejo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>- $\kappa^2$ -S,S'}]. A continuación, se presentan los estudios de análisis elemental, espectrometría de masas, espectroscopía de infrarrojo, resonancia magnética nuclear (RMN) de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, y rayos X de cristal único.

#### 5.1.1.3.1 Análisis elemental y propiedades físicas del complejo



El análisis elemental del complejo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>P(OEt)<sub>3</sub>{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>- $\kappa^2$ -S,S'}] (**V**) se realizó en un Analizador Elemental marca *Thermo Scientific* modelo *Flash 2000* a una temperatura de horno de 950°C. La muestra se pesó en una microbalanza marca *Mettler Toledo* modelo *XP6*. Para el control de calidad de la medición se utilizó como material de referencia sulfanilamida marca *Thermo Scientific* BN-217826. El promedio de los valores obtenidos son: N = 16.27%, C = 42.01%, H = 4.55% y S = 18.31%. Los valores certificados son: N = 16.26%, C = 41.81%, H = 4.71% y S = 18.62%.

<sup>96</sup> Gutmann, V.; *Coord. Chem Rev.*, **1976**, 18, 225-255.

En la siguiente tabla (Tabla 4) se muestran los datos del análisis elemental y el punto de fusión del complejo (**V**).

Tabla 4. Análisis elemental y punto de fusión del complejo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>P(OEt)<sub>3</sub>{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] (**V**)

Compuesto	Punto de Fusión	Análisis Elemental	
		Teórico (%)	Experimental (%)
<i>fac</i> -[Mn(CO) <sub>3</sub> P(OEt) <sub>3</sub> {Ph <sub>2</sub> P(S)NP(S)Ph <sub>2</sub> -κ <sup>2</sup> -S,S'}] ( <b>V</b> )	180-184 °C Funde con descomposición	C= 52.59	C= 52.86
		H = 4.68	H = 4.85
		N= 1.86	N= 1.74
		S= 8.49	S= 8.5

Todos los valores del análisis elemental se encuentran dentro del intervalo aceptable del ( $\pm 0.5\%$ ). Finalmente, el complejo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>P(OEt)<sub>3</sub>{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] (**V**) es un sólido amarillo soluble en benceno, tolueno, cloroformo y diclorometano; parcialmente soluble en ciclohexano y poco soluble en hexano. En disolución con disolventes clorados, como CHCl<sub>3</sub> y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, descompone para formar productos no identificados. En estado sólido es estable a la oxidación y descomposición a temperatura ambiente.

#### 5.1.1.3.2 Espectrometría de Masas del Complejo

##### *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] (**V**)

El análisis espectrométrico de masas se realizó con la técnica FAB<sup>+</sup> (Fast Atom Bombardment); el espectro de masas del complejo (**V**) se presenta en la Figura 16.

En el espectro de masas se puede observar en 754 m/z un fragmento, [M+1]<sup>+</sup>, que corresponde al ion molecular del complejo (**V**). El espectro también muestra dos picos: uno en 669 m/z y otro en 503 m/z. El pico de 669 se debe al fragmento [M-3CO]<sup>+</sup> formado por la pérdida de tres carbonilos del complejo (**V**); mientras el pico en 503 m/e que corresponde al fragmento [M-3CO{P(OEt)<sub>3</sub>}]<sup>+</sup> se debe a la pérdida de los tres carbonilos y el fosfito del complejo (**V**). A pesar de que ambos picos tienen una abundancia relativa similar, se considera como pico base al fragmento [M-3CO{P(OEt)<sub>3</sub>}]<sup>+</sup> en 503 m/e. Este patrón de fragmentación ha sido observado en la mayoría de los complejos carbonílicos de renio(I) y manganeso(I) que contienen al PNP (tetrafenildicalcogenoimidodifosfinato) donde el pico base pertenece al fragmento [M(N(EPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> siendo E = S,<sup>73</sup> Se.<sup>97</sup> Este comportamiento confirma la estabilidad que un ligante bidentado proporciona a los complejos de los que es parte cuando forma un quelato. No se observan fragmentos que muestren la pérdida

<sup>97</sup> 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

consecutiva de los carbonilos. En la Tabla 5 se enlistan los fragmentos encontrados en el espectro de masas.

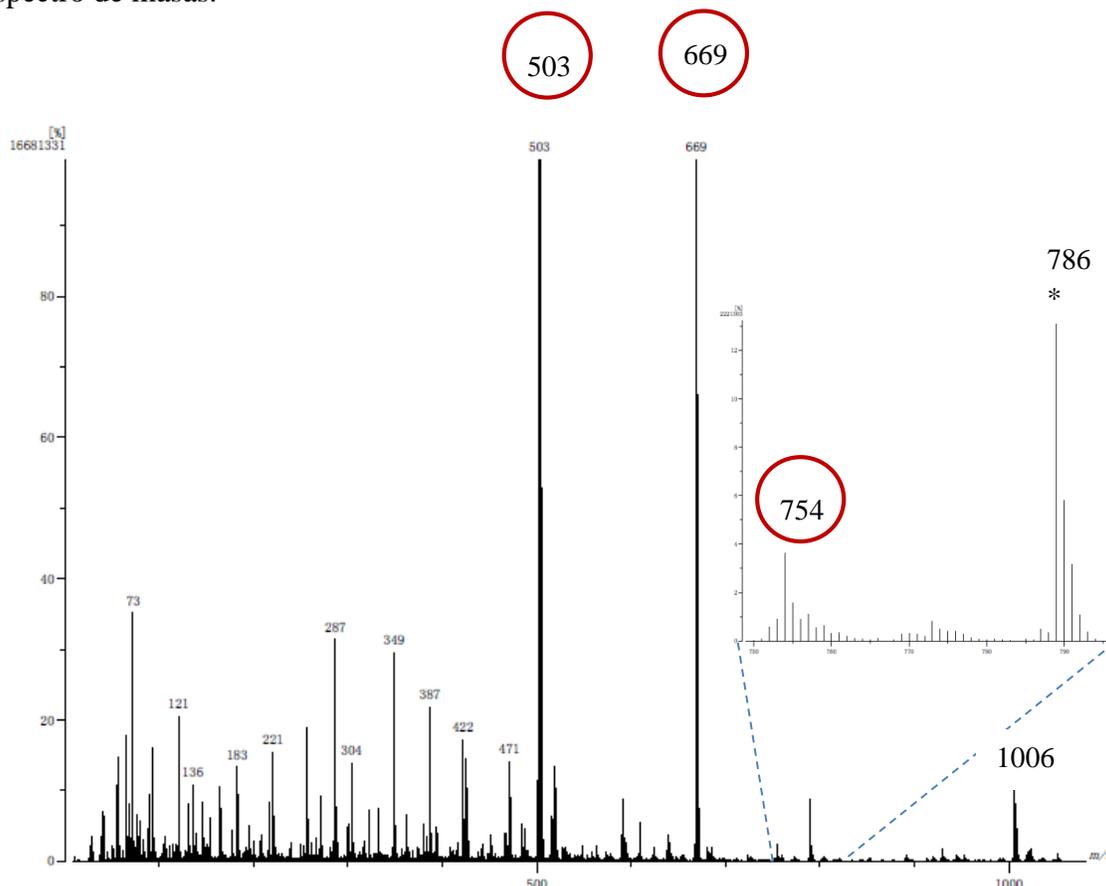
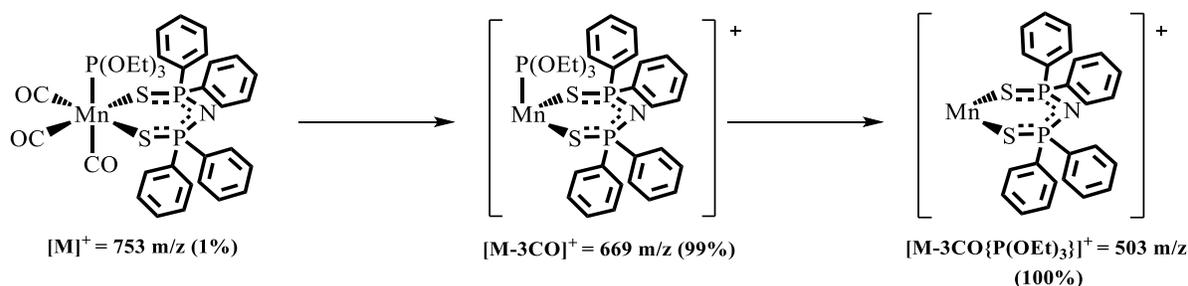


Figura 16. Espectro de Masas del complejo  $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\}]^+(\text{V})$

Tabla 5. Tabla de fragmentos detectados para el complejo  $fac\text{-}[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OEt})_3\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\}]^+$ , espectrometría de masas (FAB<sup>+</sup>)

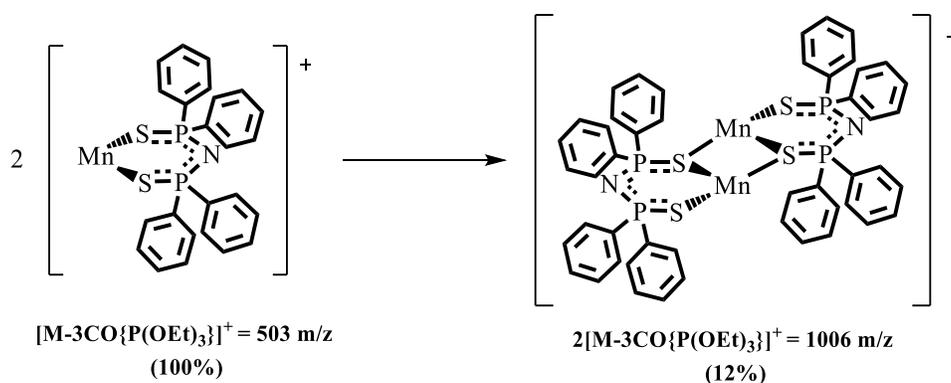
Fragmento	m/e
$[\text{M}+1]^+$	754
$[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\}]^+$	669
$[\text{M}-3\text{CO}]^+$	669
$[\text{Mn}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\}]^+$	669
$[\text{M}-3\text{CO}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]^+$	503
$[\text{Mn}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\}]^+$	503

Para el complejo  $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\}]^+$  se propone el siguiente patrón general de fragmentación con base en el espectro de masas obtenido:



Esquema 27. Esquema de Fragmentación del complejo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>P(OEt)<sub>3</sub>{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}].

Además de los fragmentos ya descritos, el espectro de masas muestra fragmentos cuyos valores de *m/z* son superiores al del ion molecular esperado para el complejo (V). De estos fragmentos, el que tiene la abundancia relativa más alta es el que tiene una relación *m/z* de 1006. Dicho fragmento es el doble, en relación *m/e*, del fragmento que corresponde al pico base. Lo anterior sugiere que el pico el fragmento de 1006 *m/z* puede ser producto de la dimerización del pico base (Esquema 28).



Esquema 28. Dimerización del fragmento  $M-3CO\{P(OEt)_3\}^+$ .

Este comportamiento ha sido observado en los complejos de manganeso con el derivado selenado del PNP y dppe, donde el pico base correspondiente al fragmento  $[Mn\{N(SePPh_2)_2\}]^+$  en 597 *m/z* dimeriza observándose un pico en 1194 *m/z*.<sup>98</sup>

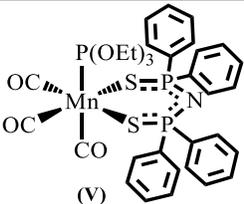
### 5.1.1.3.3 Espectroscopía de Infrarrojo del Complejo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] (V)

El complejo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] (V) fue caracterizado en disolución de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, para las mediciones se utilizó una celda de KBr. La tabla 4 muestra los valores de la frecuencia de los modos de vibración de los carbonilos

<sup>98</sup> Germán- Acacio, M.; *Estudio de la interacción de los fragmentos [Mn(CO)<sub>4-x</sub>PR<sub>3</sub>], X = 0, 1, y 2; PR = P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, PCH<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, y ½C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>*, Tesis de Maestría, UNAM, 2005.

( $\nu(\text{CO})$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) del complejo (**V**) y la Figura 17 el espectro de infrarrojo del complejo (**V**) en la zona de carbonilos metálicos ( $1700\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ )

Tabla 6. Bandas de infrarrojo del complejo (**V**) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  y  $\text{C}_6\text{H}_{12}$

Compuesto	IR $\nu\text{CO}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	Diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	Tolueno ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ )	Ciclohexano ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ )
 ( <b>V</b> )	2024(f)	2024(f)	2012(f)
	1949(f)	1952(f)	1941(f)
	1917(f)	1910(f)	1917(f)

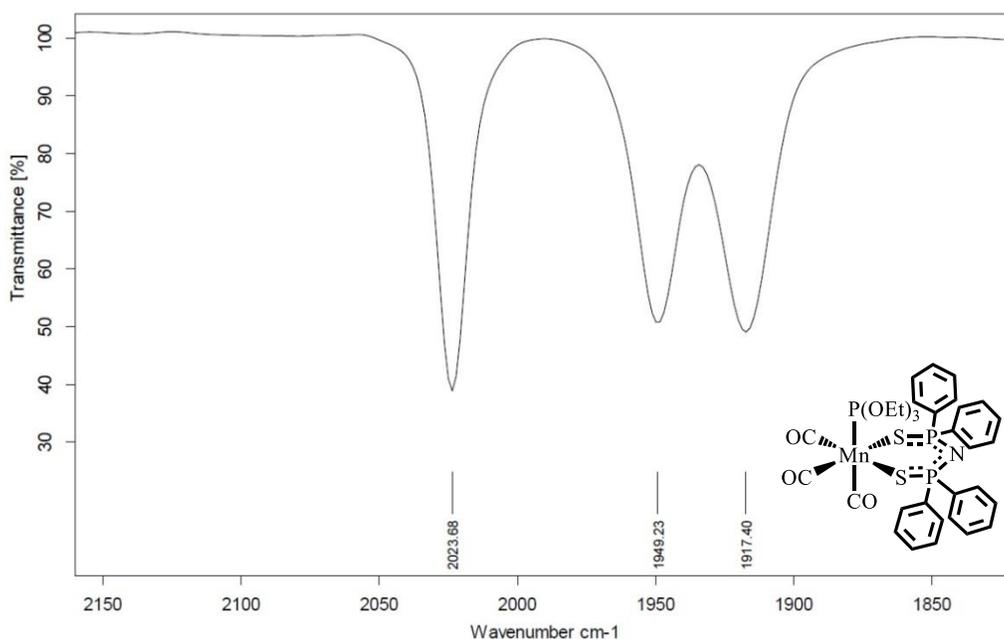
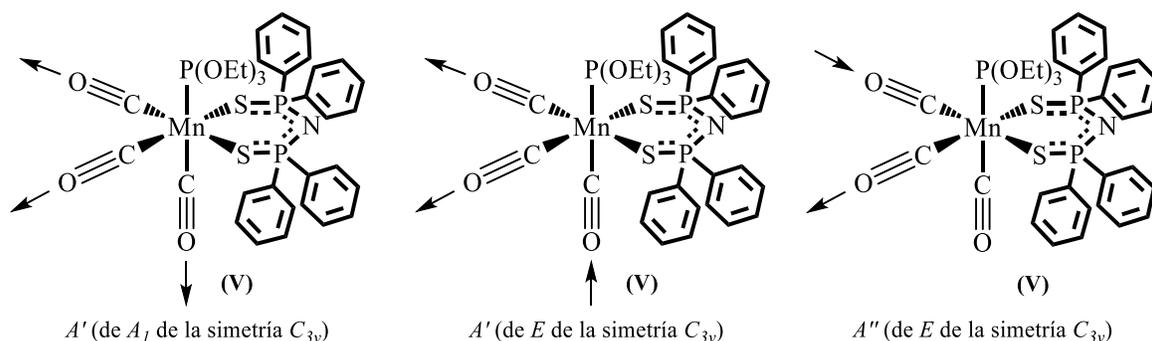


Figura 17. Espectro de IR del complejo  $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OEt})_3\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\}]$  (**V**). Disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . ( $1700\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ ).

El fragmento observable en infrarrojo en el intervalo de  $1700\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$  del complejo octaédrico *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OEt})_3\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\}]$  (**V**) consiste del átomo de manganeso y los tres grupos carbonilos que ocupan una cara del octaedro. Dicho fragmento tiene una simetría local  $C_{3v}$  por lo en el espectro se esperan dos bandas, una asociada a un modo de vibración  $A_1$  y otra asociada a un modo de vibración  $E$  doblemente degenerado ( $A_1 + E$ ).

Sin embargo, en el espectro de IR del complejo (**V**) (Figura 17) se observan tres bandas: 2023(f), 1949(f) y 1917(f)  $\text{cm}^{-1}$  que se encuentran dentro del intervalo esperado

para carbonilos terminales ( $2200-1900\text{ cm}^{-1}$ )<sup>99</sup>. Esto se debe a que moléculas de este tipo no poseen realmente un eje  $C_3$ , en su lugar poseen un plano de simetría y por lo tanto su descripción de simetría es  $C_s$ . Como resultado, la frecuencia degenerada de los carbonilos  $E$  en  $C_{3v}$  se desdobra en dos bandas en  $C_s$  ( $A'$  y  $A''$ ) haciendo que su espectro de IR tenga tres bandas ( $2A' + A''$ )<sup>100</sup> Los modos de vibración  $2A' + A''$  de los carbonilos en el complejo (V) se representan en el Esquema 29.



Esquema 29. Representación de los modos de vibración  $2A' + A''$  de los CO en IR para el complejo (V)

Se sabe que conforme la retrodonación del centro metálico hacia el CO aumenta, el orden del enlace M-C aumenta mientras que el orden del enlace C-O disminuye.<sup>101</sup> La disponibilidad de densidad electrónica en el centro metálico para retrodonar depende de los sustituyentes en el complejo. Se puede tener una idea del ambiente electrónico del metal a través de espectroscopía de IR observando el efecto neto de la disminución o aumento de la frecuencia de las vibraciones C-O. Tolman pudo comprobar experimentalmente esto; él correlacionó la posición de la banda correspondiente al modo vibracional  $A_1$  experimentalmente en el espectro de infrarrojo de los complejos  $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PR}_3$  con el efecto electrónico del sustituyente  $R$  (Tabla 7).<sup>102</sup>

Tabla 7. Posición de la banda  $A_1$  para los complejos  $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PR}_3$  cuando se varía  $R$

R	$\nu$ CO	Propiedades donadoras-aceptoras
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	2056.1	<b>Mejor donador-<math>\sigma</math></b>
Me	2063.9	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="margin-right: 20px;">↑</div> <div style="margin-left: 20px;">↓</div> </div>
Ph	2068.9	
OEt	2076.3	
OMe	2079.2	
OPh	2085.3	
F	2110.7	
		<b>Mejor aceptor-<math>\pi</math></b>

<sup>99</sup> Pruchnik, F. P.; *op. cit.*, 32

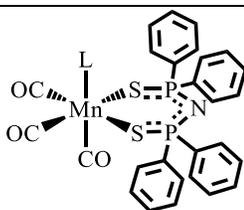
<sup>100</sup> Ault, B. A.; Becker, T. M.; Li, G. Q.; Orchin, M.; *Spectrochimica Acta Part A*, **2004**, 60, 2567

<sup>101</sup> Elschenbroich, Christoph. *Organometallics*, Wiley-VCH Third Edition, 2006, pp 367

<sup>102</sup> Tolman, C. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 1, 2953-2956.

Si se comparan las bandas del complejo (**V**)  $fac$ -[Mn(CO)<sub>3</sub>{L}{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] (L = P(OEt)<sub>3</sub>, P(OPh)<sub>3</sub>)<sup>91</sup> (Tabla 8), se puede observar que hay una diferencia considerable (7 cm<sup>-1</sup>) entre ellas debido a que el P(OEt)<sub>3</sub> es mejor donador-σ que el P(OPh)<sub>3</sub>. Estas propiedades electrónicas se ven reflejadas en la densidad electrónica sobre el centro metálico y, por lo tanto, en el nivel de retrodonación de los CO en cada complejo. Los carbonilos en el complejo con P(OEt)<sub>3</sub> retrodonan mejor que los del complejo análogo con P(OPh)<sub>3</sub> y como consecuencia el valor de la banda A<sub>1</sub> es menor.

Tabla 8. Bandas de infrarrojo de los complejos [Mn(CO)<sub>3</sub>P(OEt)<sub>3</sub>{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] (L = P(OEt)<sub>3</sub> y P(OPh)<sub>3</sub>)

Ligante L	IR νCO (cm <sup>-1</sup> ) (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	
	Trietil fosfito P(OEt) <sub>3</sub>	Trifenil fosfito P(OPh) <sub>3</sub>
	2024(f) 1949(f) 1917(f)	2031(f) 1962(f) 1928(f)

#### 5.1.1.3.4 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear del complejo $fac$ -[Mn(CO)<sub>3</sub>P(OEt)<sub>3</sub>{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] (**V**)

El siguiente apartado es dedicado al estudio espectroscópico de Resonancia Magnética Nuclear del complejo  $fac$ -[Mn(CO)<sub>3</sub>P(OEt)<sub>3</sub>{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] (**V**). Los experimentos utilizados en la caracterización fueron <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}.

##### 5.1.1.3.4.1 Resonancia Magnética Nuclear de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} del complejo $fac$ -[Mn(CO)<sub>3</sub>P(OEt)<sub>3</sub>{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] (**V**)

El patrón esperado para el espectro del complejo (**V**) en RMN-<sup>31</sup>P{H} consta de dos grupos de señales debido a los dos tipos de fósforo químicamente diferentes en la molécula: los fósforos **P**<sub>1</sub> y **P**<sub>2</sub> del ligante tetrafenilimidoditiodifosfinato; y el fósforo **P**<sub>3</sub> del trietil fosfito. La señal esperada de los fósforos **P**<sub>1</sub> y **P**<sub>2</sub> (equivalentes) del ligante tetrafenilimidoditiodifosfinato es un doblete por su acoplamiento con el fósforo **P**<sub>3</sub> del trietil fosfito. Esta señal debe estar alrededor de 40 ppm ya que el desplazamiento químico de los fósforos **P**<sub>1</sub> y **P**<sub>2</sub>, δ en el complejo [Mn(CO)<sub>4</sub>{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] (**I**) es de δ<sub>P-(Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>)<sup>-</sup>(quelato)} = 39.41 ppm.</sub>

En lo que respecta a la señal del fósforo **P**<sub>3</sub> del trietil fosfito, se espera un triplete debido a su acoplamiento a tres enlaces de distancia con los fósforos **P**<sub>1</sub> y **P**<sub>2</sub> (equivalentes)

del ligante inorgánico PNP. El fósforo **P<sub>3</sub>** en el trietil fosfito libre tiene un desplazamiento químico de  $\delta_{P(OEt)_3 (libre)} = 133 \text{ ppm}$ . Al coordinarse al centro metálico se espera que el triplete correspondiente a **P<sub>3</sub>** tenga un  $\Delta\delta$  hacia campo más bajo con respecto al valor de  $\delta_P$  del ligante en su forma libre como resultado de la transferencia de densidad electrónica del fósforo al metal.<sup>103</sup> Este tipo de perfil en el es espectro de RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} también fue reportado para los renacidos carbonílicos de fósforo  $[Mn(CO)_3\{P(OPh)_3\}\{Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S'\}]$ .<sup>86</sup>

En la Figura 18 se muestra el espectro de resonancia magnética nuclear de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} del complejo  $Mn(CO)_3P(OEt)_3\{Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S'\}$  (**V**).

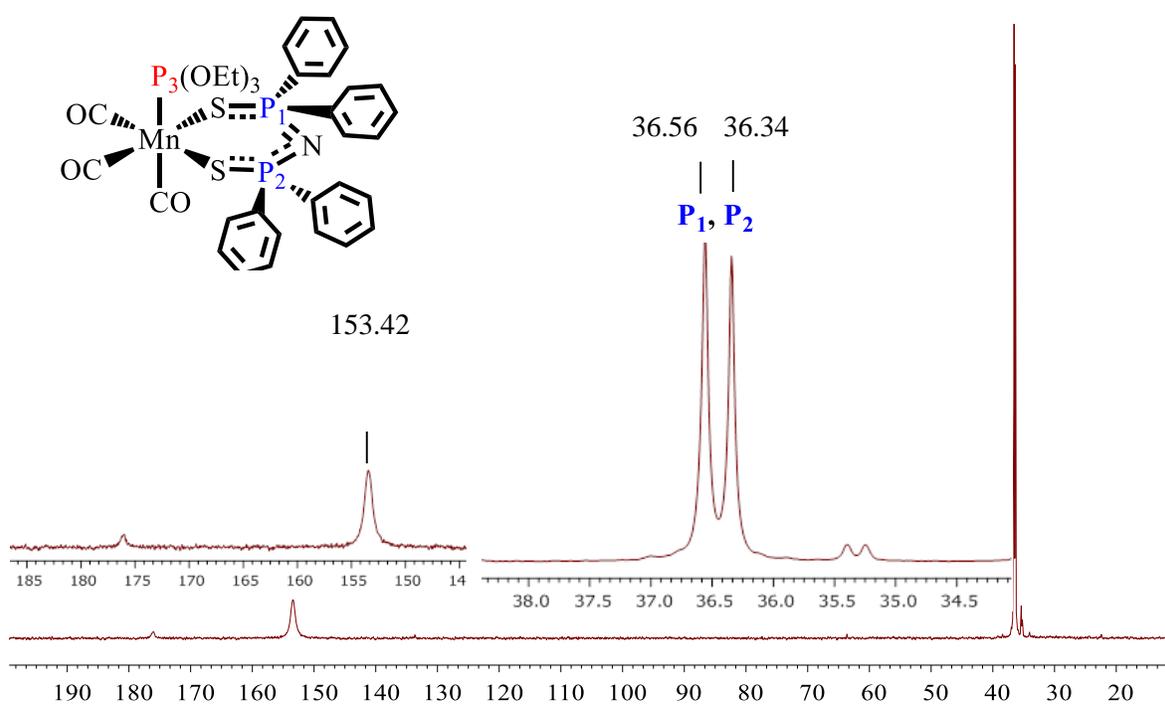


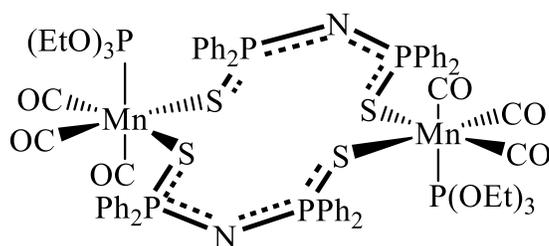
Figura 18. Espectro de RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} del complejo *fac*- $[Mn(CO)_3P(OEt)_3\{Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S'\}]$  (**V**) en Tolueno (121.39 MHz)

Las señales con mayor intensidad en el espectro son las que se asignan al complejo (**V**). La primera señal es un singulete ancho a campo bajo en 153.42 ppm y la segunda señal es un doblete centrado en 36.45 ppm ( $^3J_{P-P} = 26.71 \text{ Hz}$ ). La señal ancha a campo bajo corresponde al **P<sub>3</sub>** mientras que el doblete a campo alto pertenece a los fósforos equivalentes **P<sub>1</sub>** y **P<sub>2</sub>**. Ambos grupos de señales cumplen con el desplazamiento químico

<sup>103</sup> Kühn, O. *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy. A Concise Introduction for the Synthetic Organic and Organometallic Chemist*, **2008**, Springer-Verlag, 83.

esperado para ellas, sin embargo, sólo la señal de los **P<sub>1</sub>** y **P<sub>2</sub>** cumple con la multiplicidad esperada (doblete). En vez del triplete esperado para **P<sub>3</sub>** se observa una señal ancha. Este comportamiento se puede deber al acoplamiento del núcleo de fósforo-31 (**P<sub>3</sub>**) con el núcleo manganeso-55, este último está sujeto a una rápida relajación inducida por su cuádrupolo eléctrico. La consecuencia de esto es ensanchamiento de líneas con pérdida de información de acoplamientos spin-spin y desplazamientos químicos muy pequeños.<sup>104</sup>

Además de las señales del complejo (**V**), en espectro de RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} son visibles con mucha menor intensidad dos grupos de señales que corresponden a un producto minoritario. Éstas señales son: una señal ancha a campo bajo en 176.07 ppm y doblete a campo alto centrado en 35.33 ppm. El número de grupos de señales sugiere, en primera instancia, que se trata de un sistema de dos núcleos de fósforo que se acoplan entre sí. En el Esquema 30 se presenta la propuesta estructural para el producto minoritario (**Va**).



Esquema 30. Propuesta de estructura para el producto minoritario  
 $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{Ph}_2-\mu^2-\text{S},\text{S}'\}]$  (**Va**)

El compuesto  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\}]$  (**Va**) está constituido por dos fragmentos  $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\}]$  unidos entre sí a través del ligante tetrafenilimidoditiodifosfinato como puente. En este complejo dinuclear un átomo de azufre de los PNP se une de manera covalente con un manganeso de un fragmento mientras que el otro se une a través de un enlace de coordinación al manganeso del otro fragmento. Al igual que en el complejo (**V**) este modo de coordinación de los ligantes PNP hace que los fósforos del mismo, **P<sub>1</sub>** y **P<sub>2</sub>**, sean químicamente equivalentes.

La Figura 19 se muestra el espectro de RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} con la asignación de señales para el producto minoritario (**Va**). El patrón de señales del complejo (**Va**) es idéntico al que se presenta en el complejo (**V**) con sutiles diferencias en el desplazamiento químico de las señales.

<sup>104</sup> Mason, J.; *Multinuclear NMR*, 1987, Plenum Press, 19.

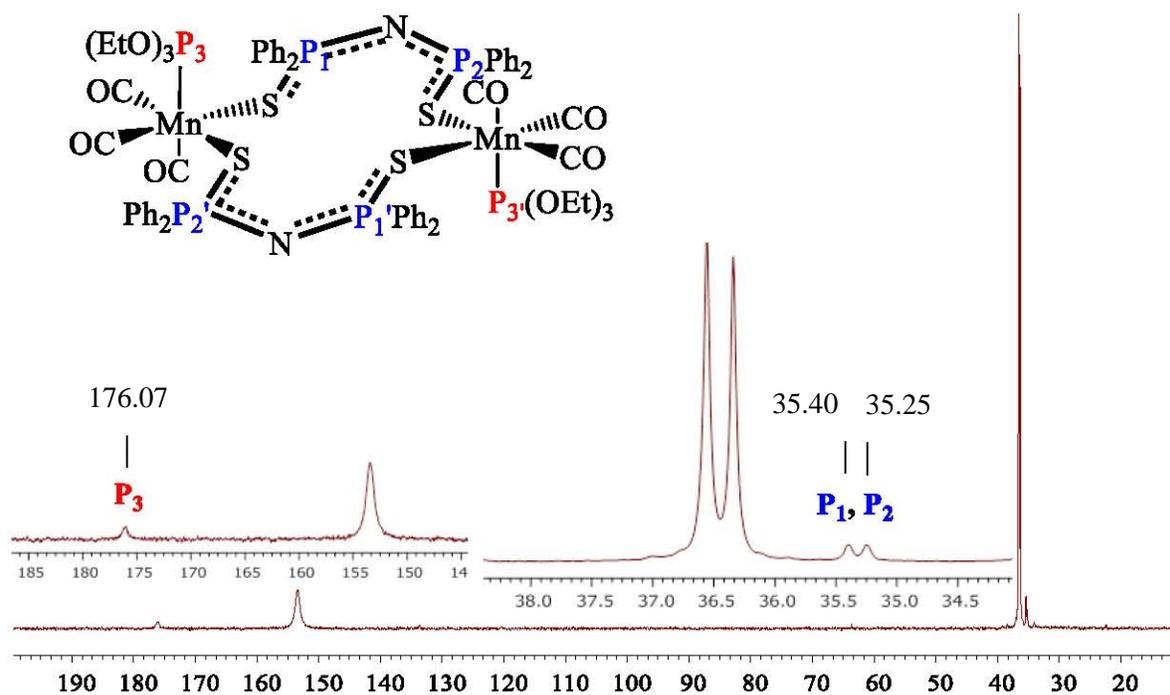


Figura 19. Espectro de RMN- $^{31}P\{^1H\}$  del complejo  $fac-[Mn(CO)_3P(OEt)_3\{Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S'\}]$  (V) en Tolueno –  $C_6D_5CD_3$  (121.39 MHz)

A campo alto, se observa un doblete centrado en 35.33 ppm ( $^3J_{P-P} = 18.21$  Hz) que corresponde al  $P_1$  de un PNP y al  $P_2$  del otro PNP que se acoplan con el fósforo  $P_3$  del trietil fosfito en un fragmento de la molécula. Esta señal también corresponde al  $P_1$  de un PNP y al  $P_2$  del otro PNP que se acoplan con el fósforo  $P_3$  del trietil fosfito en el fragmento complementario. La constante de acoplamiento del doblete centrado en 35.33 ppm ( $^3J_{P-P} = 18.21$  Hz) del complejo (Va) es de menor magnitud con respecto a la constante de acoplamiento del doblete centrado en 36.45 ppm ( $^3J_{P-P} = 26.71$  Hz) del complejo (V). Este tipo de acoplamientos a tres enlaces (vecinales) dan información sobre el arreglo tridimensional de los átomos en la molécula.<sup>105</sup> La magnitud de  $^3J_{ab}$  es una función del ángulo diedro entre los núcleos que se acoplan.<sup>106</sup> La ecuación de Karplus, que describe esta relación, alcanza su máximo valor para  $J$  cuando el ángulo diedro es de  $0^\circ$  y  $180^\circ$  mientras su mínimo se da para un ángulo de  $90^\circ$ .<sup>107</sup>

Con base en lo anterior, y tomando en cuenta la alta flexibilidad del esqueleto inorgánico del ligante tetrafenilimidoditiodifosfinato, que permite presentar diferentes

<sup>105</sup> Macomber R. S.; *A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy*, 1998, Wiley, 138.

<sup>106</sup> *Ibidem*, 139.

<sup>107</sup> Kühl, O.; *op. cit.*, 17.

conformaciones en el espacio, se propone que el ligante inorgánico se encuentra en una disposición espacial diferente en ambos complejos, (**V**) y (**Va**), de tal manera que los fósforos **P**<sub>1</sub> y **P**<sub>2</sub> del PNP presentan un ángulo diedro diferente con respecto al fósforo **P**<sub>3</sub> del P(OEt)<sub>3</sub>. Por lo tanto, su correspondiente constante de acoplamiento <sup>3</sup>J<sub>ab</sub> resulta de diferente magnitud.

Finalmente, la señal a campo bajo en 182.41 ppm corresponde al **P**<sub>3</sub> y **P**<sub>3'</sub> del trietil fosfito coordinado al manganeso. Esta señal presenta el desplazamiento químico esperado, sin embargo, la multiplicidad, al igual que con el **P**<sub>3</sub> en el complejo (**V**), se ve afectada por los efectos cuadrupolares del núcleo de manganeso-55.

#### 5.1.1.3.4.2 Resonancia Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H del complejo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>P(OEt)<sub>3</sub>{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] (**V**)

El espectro de RMN-<sup>1</sup>H del complejo (**V**) (Figura 20) consta de tres grupos de señales: un grupo para los protones **H**<sub>1</sub> del -CH<sub>3</sub> del trietil fosfito, otro para los protones **H**<sub>2</sub> del -CH<sub>2</sub>- y un último para los protones **H**<sub>3</sub> de los fenilos en el ligante PNP. Además, en el grupo de señales de los hidrógenos **H**<sub>3</sub> de los fenilos se pueden distinguir diferentes conjuntos de señales múltiples como resultado de los acoplamientos entre los tres tipos de protón de cada fenilo (*orto*, **H**<sub>o</sub>; *meta*, **H**<sub>m</sub>; y *para*, **H**<sub>p</sub>).

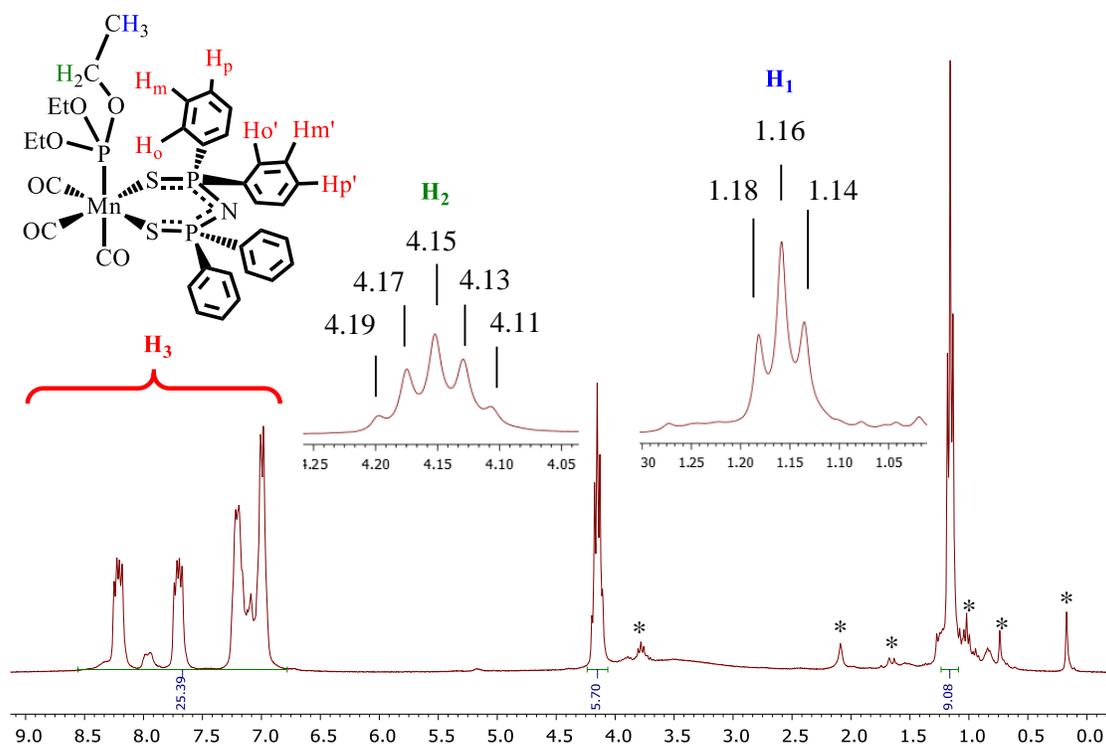


Figura 20. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del complejo (**V**) *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>P(OEt)<sub>3</sub>{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] en Tolueno - C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub> (299.87 MHz)

En la Figura 21 se muestra la ampliación de la zona de 6.8-8.4 ppm de espectro de RMN- $^1\text{H}$  del complejo (V).

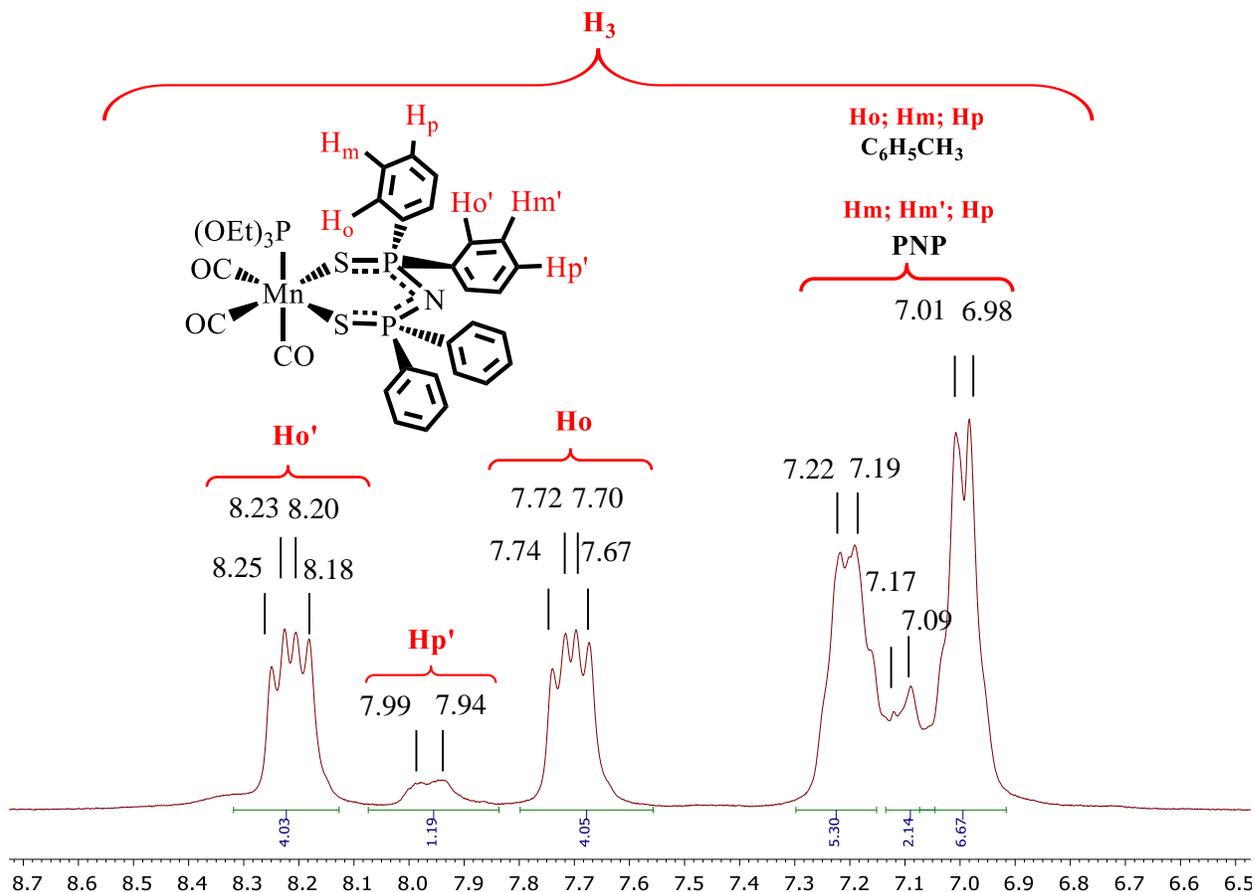


Figura 21. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del complejo *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OEt})_3\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\}]$  (V) en Tolueno –  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$  (299.87 MHz). Ampliación zona de protones aromáticos.

En el espectro se puede observar a campo bajo un grupo de multipletes entre 6.8 y 8.4 ppm [25H, m,] asignados a los hidrógenos aromáticos del tetrafenilimidoditiodifosfinato (PNP), (Figura 22). El patrón de las multiplicidades de las señales no es muy claro por lo que los hidrógenos aromáticos *orto*,  $H_o$ ; *meta*,  $H_m$ ; y *para*,  $H_p$  se asignan por regiones. La integración para esta región del espectro da para 25 protones, esto debido a que en esa región también salen los protones (5) aromáticos del disolvente residual utilizado (Tolueno –  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ )

Los dos conjuntos de señales a frecuencias más altas, el multiplete centrado en 8.22 ppm y multiplete centrado en 7.71 ppm, se asignan a los protones  $H_o'$  y  $H_o$  respectivamente de los fenilos sobre los átomos del ligante PNP, el desplazamiento a campos bajos de estos hidrógenos se debe principalmente al efecto de desprotección electrónica ocasionado por el sistema anular heteronuclear. La presencia de dos grupos de señales para los protones *orto*

indica que los fenilos sobre el átomo de fósforo en el PNP presentan ambientes magnéticos distintos, ya que, dos de ellos se encuentran orientados hacia el fosfito, mientras que los otros dos hacia el CO *trans* a la fosfina. Cada multiplete asignado a los hidrógenos *orto* integra para cuatro protones, dando un total de ocho como es de esperarse.

Tomando en cuenta que la integral para las señales del multiplete centrado en 7.97 ppm da para dos protones se considera que corresponde a los protones  $H_p$  de los fenilos del PNP. En tanto, la integración para el grupo de señales entre 6.9 y 7.3 ppm da para 15 protones, lo cual da argumentos para pensar que los protones  $H_m$  (4 protones),  $H_m$  (4 protones) y  $H_p$  (2 protones) de los fenilos del PNP se traslapan con los protones  $H_o$ ,  $H_m$  y  $H_p$  del tolueno (5 protones) que se utilizó como disolvente.

#### 5.1.1.3.4.3 Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>P(OEt)<sub>3</sub>{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] (V)

El espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo (V) consta de cuatro grupos de señales: un grupo etiquetado como  $C_1$  que corresponde al -CH<sub>3</sub> del trietil fosfito, uno etiquetado como  $C_2$  para el -CH<sub>2</sub>- del fosfito; un grupo etiquetado como  $C_3$  que corresponden a los carbonos aromáticos de los fenilos del PNP y un último grupo etiquetado como  $C_4$  para el átomo de carbono de los ligantes carbonilo. El espectro se puede apreciar en la Figura 22.

A campo alto se observan las señales de los carbonos alifáticos del trietil fosfito: un doblete centrado en 16.65 ppm (d,  $^3J_{\text{C-P}} = 5.28$  Hz) que pertenece al carbono  $C_1$  (metilo), el cual se acopla con el átomo de fósforo a tres enlaces de distancia; y otro doblete centrado en 62.52 (d,  $^3J_{\text{C-P}} = 6.03$  Hz) ppm del carbono  $C_2$  (metileno) que se acopla con el átomo de fósforo a dos enlaces de distancia.

Los carbonos aromáticos  $C_3$  de los fenilos se ubican los intervalos entre 130.5 - 132.5 ppm y 138.5 - 141.2 ppm. Este tipo de carbonos tienen ambientes electrónicos distintos debido a la orientación espacial que pueden adoptar los fenilos sobre los átomos de fósforo en el PNP. Dos de estos fenilos se orientan hacia el fosfito, mientras que los otros dos lo hacen hacia el CO *trans* al ligante fosforado. Tomando como referencia el trabajo de Sánchez-Guadarrama<sup>73</sup> con renacidos tricarbonilados y ligantes fosforados con el ligante PNP se lograron asignar las señales de los carbonos aromáticos del ligante inorgánico PMP en el complejo (V).

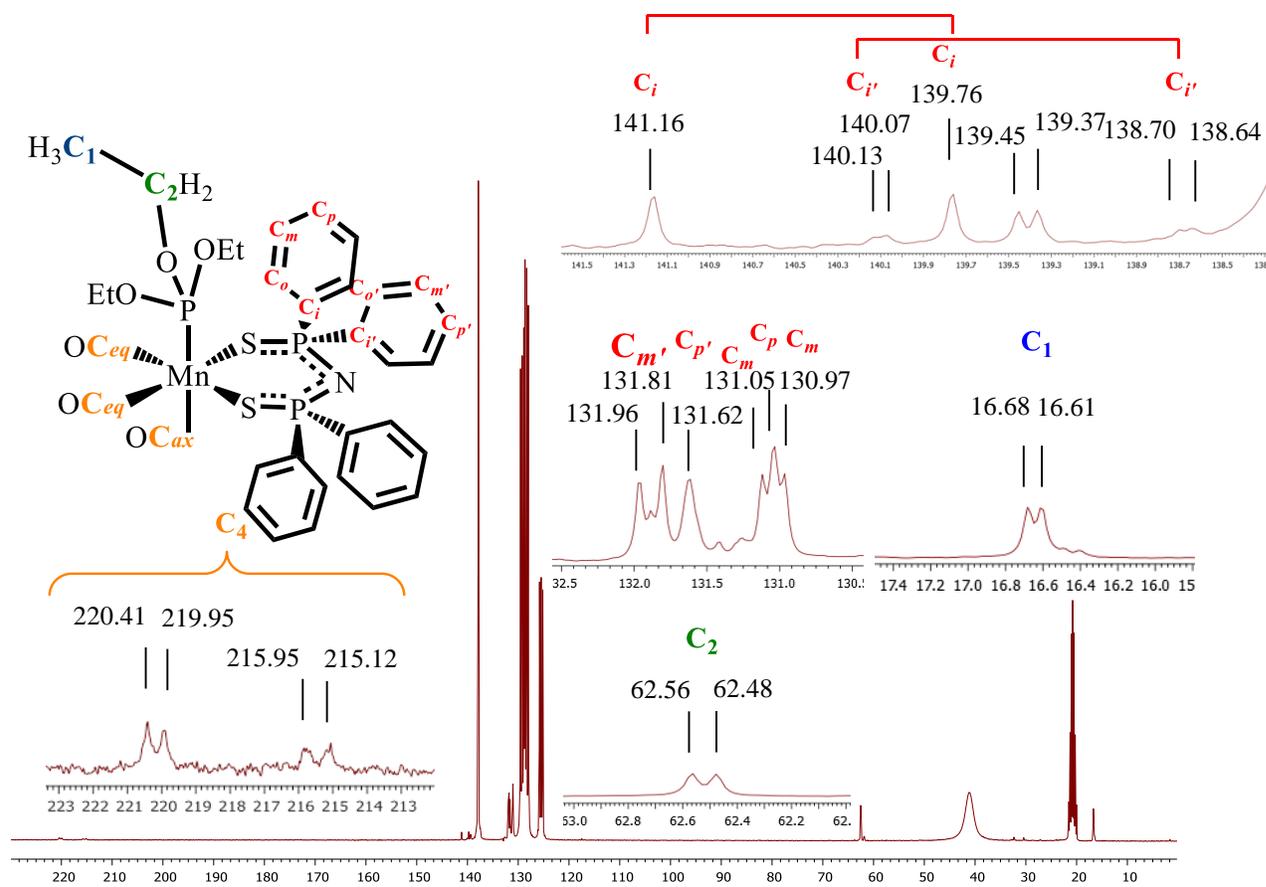


Figura 22. Espectro de RMN- $^{13}C\{^1H\}$  del complejo *fac*-[Mn(CO) $_3$ P(OEt) $_3$ {Ph $_2$ P(S)NP(S)Ph $_2$ - $\kappa^2$ -S,S'}] (V) en Tolueno – C $_6$ D $_5$ CD $_3$  y DMSO – D $_6$  (75.41 MHz).

Las señales de bajas de baja intensidad entre 138.5 y 141.5 ppm son características de los carbonos cuaternarios por lo que se asignan a los carbonos *ipso*  $C_i$  de los fenilos sobre el átomo de carbono del ligante imidoditiodifosfinato. El doblete centrado en 140.46 ppm (d,  $^1J_{C-P} = 106.33$  Hz) pertenece al carbono *ipso* ( $C_i'$ ). El doble de dobles, apenas perceptible, centrado en (dd,  $^1J_{C-P} = 101.05$  Hz,  $^4J_{C-P} = 4.52$  Hz) corresponde al carbono *ipso* ( $C_i$ ). Esta multiplicidad en la señal se propone como resultado del acoplamiento del carbono con el átomo vecino de fósforo a un enlace y con el núcleo de fósforo del P(OEt) $_3$  a cuatro enlaces. Una posible explicación para este fenómeno podría encontrarse en el acoplamiento “W” a 4 enlaces de distancia. Para ello, los núcleos involucrados en el sistema deben estar cercanos a la coplanaridad entre sí en una disposición *anti*. La correlación entre los acoplamientos “W” y el ángulo diedral ya ha sido descrita en la literatura, en la que se relacionan las constantes de acoplamiento de largo alcance más grandes con los ángulos diedrales de 180°. <sup>108</sup>

<sup>108</sup> Constantino, M. G.; Lacerda Jr., V.; da Silva, G.V.J.; Tasic, L.; Rittner, R.; *J. Mol. Struct.*, **2001**, 597, 129-136.

A desplazamientos químicos menores, en el intervalo de 130.5 a 132.5 ppm, se encuentran un grupo de señales pertenecientes a los carbonos  $C_{m'}$ ,  $C_m$ ,  $C_{p'}$  y  $C_p$ . De ellas, los dobletes centrados en 131.89 ppm (d,  $^3J_{C-P} = 11.31$  Hz) y 131.05 ppm (d,  $^3J_{C-P} = 11.31$  Hz) pertenecen respectivamente a los carbonos  $C_{m'}$  y  $C_m$ . Su multiplicidad se debe al acoplamiento de los carbonos *meta* con el átomo de fósforo del PNP a tres enlaces. Dentro de esta misma región (130.5 - 132.5 ppm) también se aprecian dos singuletes correspondientes a los carbonos *para* de los fenilos del PNP  $C_{p'}$  y  $C_p$  en 131.62 y 131.04 ppm respectivamente.

Lamentablemente el grupo de señales pertenecientes a los carbonos *orto*  $C_{o'}$  y  $C_o$  de los fenilos del PNP, esperadas alrededor de 128 ppm se traslapan con las señales de los carbonos aromáticos del disolvente residual utilizado (Tolueno –  $C_6D_5CD_3$ ).

Finalmente, a frecuencias mayores, entre 214-221 ppm se alcanzan a observar dos dobletes pertenecientes a los carbonos  $C_4$  de los ligantes CO: uno centrado en 220.18 ppm (d,  $^2J_{C-P} = 11.31$  Hz) y el otro centrado en 215.54 ppm (d,  $^2J_{C-P} = 62.59$  Hz). La señal de menor frecuencia (220.18 ppm) es de mayor intensidad ( $\approx 2:1$ ) con respecto a la de mayor frecuencia (215.54 ppm) por lo que la primera es asignada a los carbonos carbonílicos *cis* al fosfito  $C_{eq}$  y la segunda al carbono carbonílico *trans* al fosfito  $C_{ax}$ . La multiplicidad de ambas señales se debe al acoplamiento de carbono del ligante con el átomo de fósforo del  $P(OEt)_3$  a dos enlaces.

#### 5.1.1.3.5 Análisis estructural del complejo



El análisis estructural de complejo  $fac-[Mn(CO)_3P(OEt)_3\{Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S'\}]$  (V) se llevó a cabo a partir de los datos obtenidos por medio de la técnica de difracción de Rayos-X de cristal único (298 K). El cristal del complejo (V) se obtuvo en un sistema de dos disolventes (hexano-acetato de etilo, 9:1).

Como se observa en la Figura 23, la celda unitaria de la estructura cristalina contiene dos moléculas del complejo (V). En la estructura molecular del complejo (V), Figura 25, la geometría alrededor del centro metálico de manganeso se describe como pseudo-octaédrica. Como se aclaró anteriormente, a pesar de que las posiciones de los ligantes alrededor de un centro metálico en una geometría octaédrica son equivalentes, se define por conveniencia como eje axial aquel que está formado por los átomos C1-Mn-P3 y cuyo ángulo es de 176.459 (75)°. En consecuencia, los ejes ecuatoriales son lo que están constituidos por los átomos C2-Mn-S2 y C3-Mn-S1 cuyos ángulos son de 177.634 (81)° y 173.138 (86)° respectivamente.

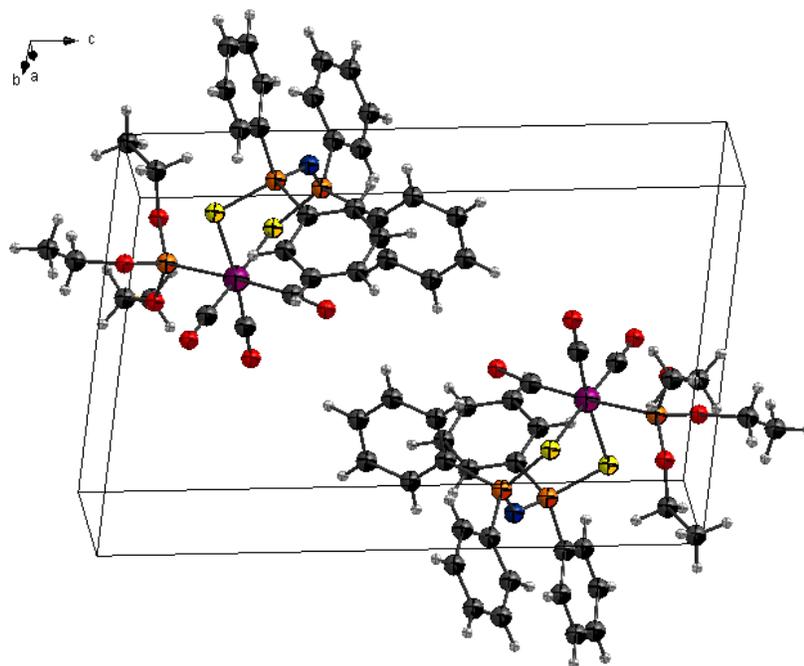


Figura 23. Celda unitaria triclinica del complejo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>P(OEt)<sub>3</sub>{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] (**V**)

La estructura molecular del complejo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>P(OEt)<sub>3</sub>{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] (**V**) revela un centro metálico de manganeso coordinativamente saturado. La esfera de coordinación está compuesta por tres ligantes carbonilo, un trietil fosfito y un ligante tetrafenilimidoditiodifosfinato que ocupa dos sitios de coordinación a través de los átomos de azufre. El trietil fosfito se ubica en el eje *axial* en posición *trans* a un carbonilo (Figura 24). Los tres carbonilos tienen una disposición facial (*fac*) en la molécula (Figura 25 **A**). El metalaciclo de seis miembros resulta de la coordinación simétrica del ligante imidoditiodifosfinato al átomo de manganeso. La estructura anular adopta una conformación de “silla” (Figura 25 **B**) dejando ver la flexibilidad del esqueleto inorgánico del ligante.

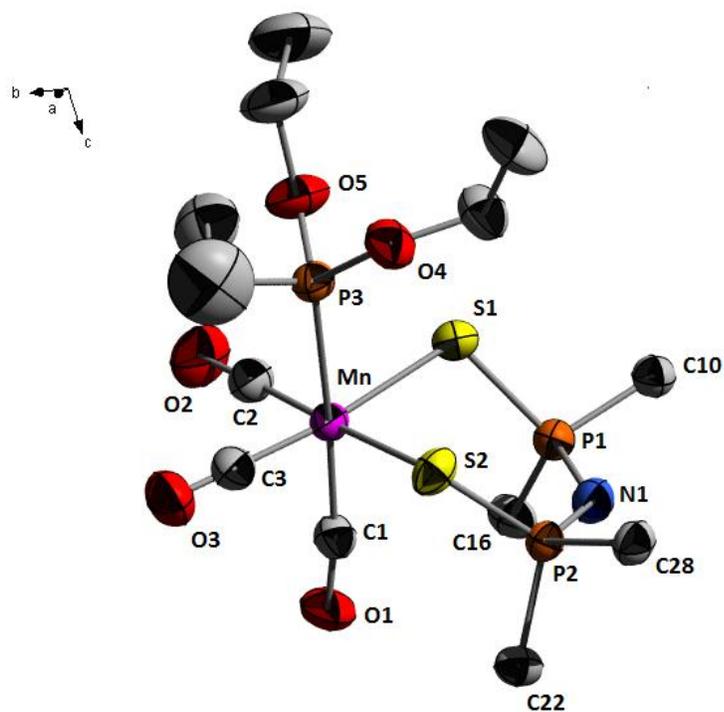


Figura 24. Estructura del complejo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>P(OEt)<sub>3</sub>{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] (**V**) en elipsoides al 50%. Se omiten los hidrógenos y sólo se muestran los carbonos *ipso* de los sustituyentes fenilo (C10, C16, C22 y C28) del ligante imidoditiodifosfinato.

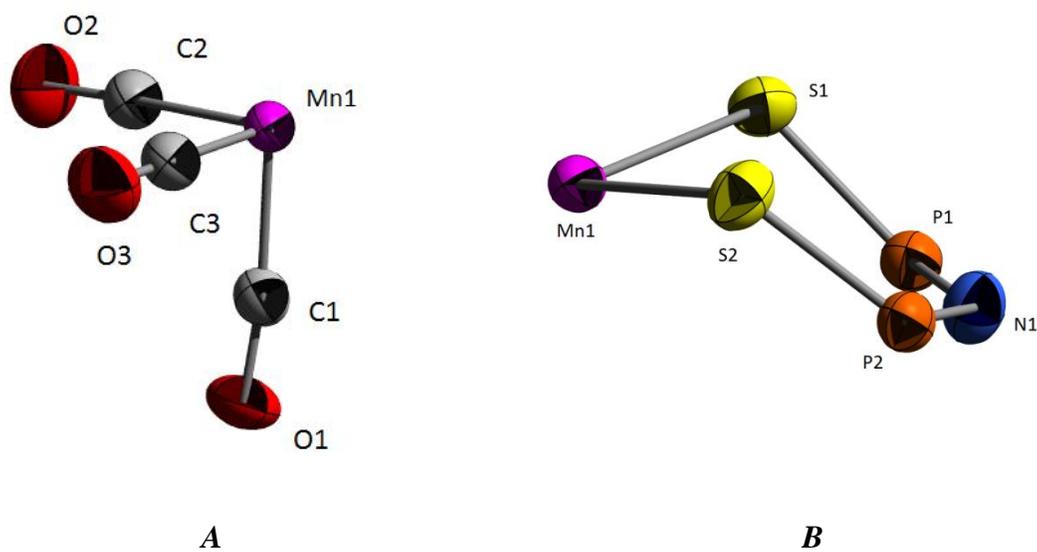


Figura 25. **A**) Disposición espacial *fac* de los carbonilos en el complejo y **B**) conformación del metalaciclo de Mn y el ligante imidoditiodifosfinato en el complejo. En ambos casos se omiten átomos para una mejor apreciación.

El análisis de las distancias de enlace (Tabla 9) revela que los enlaces Mn(1)-S(1) (2.4258 (6) Å) y Mn(1)-S(2) (2.4201 (8) Å) son estadísticamente iguales dentro del error experimental, reflejando así la naturaleza covalente del enlace M-S ( $\sum \text{cov Mn-S} = 2.44 \text{ Å}$ )<sup>109</sup> a través del cual el ligante tetrafenilimidoditiodifosfinato se coordina al centro metálico. En el esqueleto SPNPS los enlaces azufre-fósforo S(1)-P(1) (2.0131 (7) Å) y S(2)-P(2) (2.0132 (7) Å) son equivalentes, lo mismo sucede con los enlaces fósforo-nitrógeno P(1)-N(1) (1.5903 (18) Å) y P(2)-N(1) (1.5881 (19) Å).

Tabla 9. Distancias de enlace más importantes (Å) de la molécula del complejo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>P(OEt)<sub>3</sub>{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] (V).

Fragmento	Distancia	Fragmento	Distancia
		<b>P(1)-S(1)</b>	2.0131 (7)
<b>Mn(1)-S(1)</b>	2.4258 (6)	<b>P(2)-S(2)</b>	2.0132 (7)
<b>Mn(1)-S(2)</b>	2.4200 (6)	<b>P(1)-N(1)</b>	1.5903 (18)
<b>Mn(1)-C(1)</b>	1.841 (2)	<b>P(2)-N(1)</b>	1.5881 (19)
<b>Mn(1)-C(2)</b>	1.790 (2)	<b>C(1)-O(1)</b>	1.137 (3)
<b>Mn(1)-C(3)</b>	1.785 (3)	<b>C(2)-O(2)</b>	1.150 (3)
<b>Mn(1)-P(3)</b>	2.2878 (6)	<b>C(3)-O(3)</b>	1.151 (3)

Al comparar la magnitud de estos enlaces con los correspondientes en el ácido imidoditiodifosfínico, ((S=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH, P=S (doble enlace): 1.936 (1) Å, 1.950 (1) Å; P-N (enlace simple) prom. 1.678 (2) Å)<sup>67</sup>) se observa que en su forma coordinada los enlaces azufre-fósforo son más largos y los enlaces fósforo-nitrógeno son más cortos. Cuando el imidoditiodifosfinato se encuentra monocoordinado a un centro metálico, Re-S-PPh<sub>2</sub>=N-PhP=S (P-S 2.0323 (19), P=S (enlace doble) 1.969 (2), P-N 1.606 (4), P=N (enlace doble) 1.581 (4) Å)<sup>110</sup>, la magnitud de los enlaces azufre-fósforo y fósforo nitrógeno, en ambos, es intermedia entre los enlaces sencillo y doble. Este comportamiento en la magnitud de las distancias de enlace sugiere que existe una deslocalización electrónica sobre el anillo inorgánico MnS<sub>2</sub>P<sub>2</sub>N. (Tabla 10)

<sup>109</sup> Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Revés, M.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Álvarez, S., *J. Chem. Dalton Trans*, **2008**, 2832-2838.

<sup>110</sup> Sánchez-Guadarrama, O.; *Síntesis de compuestos carbonílicos de renio con ligantes imidodifosfínicos*, Tesis de Doctorado, UNAM, **2014**

Tabla 10. Tabla comparativa de las distancias de enlace S-P y N-P en diferentes modos de coordinación del ligante tetrafenilimidoditiodifosfinato.

Enlace	Modo de Coordinación		
	Libre	Quelato	Monocoordinado
<b>S-P</b>	-	S(1)-P(1) = 2.0131 (7) Å S(2)-P(2) = 2.0132 (7) Å	S(1)-P(3) = 2.0323 (19) Å -
<b>S=P (doble)</b>	S(1)-P(1) = 1.936 (1) Å S(2)-P(2) = 1.950 (1) Å	-	S(2)-P(4) = 1.969 (2) Å -
<b>N-P</b>	N(1)-P(1) = 1.678 (2) Å N(1)-P(2) = 1.678 (2) Å	N(1)-P(1) = 1.5903 (18) Å N(1)-P(2) = 1.5881 (19) Å	N(1)-P(4) = 1.606 (4) Å -
<b>N=P (doble)</b>	-	-	N(1)-P(3) = 1.581 (4) Å -

A pesar de la deslocalización electrónica a lo largo del anillo inorgánico  $MnS_2P_2N$ , éste no es plano como lo puede mostrar su conformación de “silla” en donde los átomos P(1), P(2) y N(1) se encuentran por debajo del plano (ecuatorial) formado por los átomos Mn(1)S(1)S(2). Las desviaciones de los átomos P(1), P(2) y N(1) del anillo con respecto a dicho plano son: P(1) 1.6532 (5), P(2) 1.5515 (5) y N(1) 1.8742 (19) Å. El ángulo de “mordida” de  $S \cdots S$  del ligante tetrafenilimidoditiodifosfinato es de 90.607 (24)°. Esta conducta es reflejo de la alta flexibilidad del esqueleto inorgánico SPNPS (Tabla 11).

Tabla 11. Ángulos seleccionados del complejo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>P(OEt)<sub>3</sub>{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] (V)

Fragmento	Ángulo	Fragmento	Ángulo
<b>C(1)-Mn(1)-P(3)</b>	176.459 (75)°	<b>P(3)-Mn(1)-S(2)</b>	87.087 (23)°
<b>C(2)-Mn(1)-S(2)</b>	177.634 (81)°	<b>P(3)-Mn(1)-C(2)</b>	94.547 (77)°
<b>C(3)-Mn(1)-S(1)</b>	173.138 (86)°	<b>P(3)-Mn(1)-C(3)</b>	88.785 (77)°
<b>Mn(1)-C(1)-O(1)</b>	172.248 (200)°	<b>C(1)-Mn(1)-S(1)</b>	99.059 (76)°
<b>Mn(1)-C(2)-O(2)</b>	178.003 (225)°	<b>C(1)-Mn(1)-S(2)</b>	93.423 (73)°
<b>Mn(1)-C(3)-O(3)</b>	178.093 (234)°	<b>C(1)-Mn(1)-C(2)</b>	88.941 (103)°
<b>S(1)-Mn(1)-S(2)</b>	92.607 (24)°	<b>C(1)-Mn(1)-C(3)</b>	87.732 (107)°
<b>S(2)-Mn(1)-C(3)</b>	87.939 (81)°	<b>Mn(1)-S(1)-P(1)</b>	105.698 (30)°
<b>C(3)-Mn(1)-C(2)</b>	92.058 (116)°	<b>S(1)-P(1)-N(1)</b>	118.202 (75)°
<b>C(2)-Mn(1)-S(1)</b>	87.114 (85)°	<b>P(1)-N(1)-P(2)</b>	133.102 (134)°
<b>P(3)-Mn(1)-S(1)</b>	84.413 (23)°	<b>N(1)-P(2)-S(2)</b>	119.018 (78)°
		<b>P(2)-S(2)-Mn(1)</b>	109.001 (28)°

La conformación adoptada por el metalacilo, así como ángulo del fragmento Mn(1)-C(1)-O(1) (172.248 (200)°) se atribuyen a los efectos estéricos entre los fenilos del

ligante imidoditiodifosfinato y los etoxilos del fosfito. Este tipo de conformación de silla por parte de los ligantes imidodifosfinatos en metalaciclos ya ha sido reportada para complejos análogos de renio con fosfinas.<sup>73</sup>

Con respecto a los grupos carbonilo en disposición *facial*, el análisis de las distancia de enlace muestran que el enlace Mn(1)-C(1) (1.8404 (24) Å), que corresponde al CO *trans* al fósforo del P(OEt)<sub>3</sub>, es más largo que los enlaces Mn(1)-C(2) y Mn(1)-C(3) (1.7896 (28) y 1.7854 (23) Å respectivamente). Estos últimos corresponden a los CO que se encuentran *trans* a los átomos de azufre del ligante PNP. El alargamiento del enlace Mn(1)-C(1) es consecuencia *influencia trans* que ejerce el ligante fosforado sobre el carbonilo en comparación con el ligante imidoditiodifosfinato.

Los datos estructurales del complejo (V) no permiten saber si los átomos de azufre del PNP sufren influencia *trans* por parte de los carbonilos o viceversa. Para un mejor análisis de esta influencia se presentan en Tabla 12 las distancias de enlace en los fragmentos OC-Mn-S y OC-Mn-P para compararse con las distancias de enlace en los fragmentos OC-Mn-CO, P-Mn-P, Br-Mn-P del complejo *mer-trans*-[Mn(CO)<sub>3</sub>{P(OPh)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>Br].<sup>86</sup> Además para los carbonilos se añade el valor de la distancia de enlace C-O correspondiente.

Tabla 12. Tabla comparativa de las distancias de enlace Mn-C, Mn-C y C-O en los complejos (V) y *mer-trans*-[Mn(CO)<sub>3</sub>{P(OPh)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>Br]. \* Distancias de enlace estadísticamente equivalentes dentro del error experimental.

Enlace	Fragmento				
	$\begin{array}{c} \text{CO} \\   \\ \text{Mn} \\   \\ \text{CO} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{P} \\   \\ \text{Mn} \\   \\ \text{P} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{P} \\   \\ \text{Mn} \\   \\ \text{CO} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{S} \\   \\ \text{Mn} \\   \\ \text{CO} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Br} \\   \\ \text{Mn} \\   \\ \text{CO} \end{array}$
<b>Mn-C (CO)</b>	1.926 (4) Å	-	1.841 (2) Å	1.7875 Å prom.	1.714 (8) Å
<b>C-O</b>	0.980 (3) Å	-	1.137 (3) Å*	1.150 (3) Å*	1.321 (9) Å
<b>Mn-P</b>	-	2.2368 (7) Å	2.2878 (6) Å	-	-

En la tabla anterior se puede observar cómo cambia el valor en la distancia M-C (CO) en función del ligante *trans* al carbonilo. Se establece una tendencia donde aumenta la distancia del enlace Mn-C en el siguiente orden (Å):

$$1.714(8)(\text{trans } -\text{Br}) < 1.7875(\text{trans } -\text{S (imidodifosfinato)}) < 1.841(2) (\text{trans } \text{P(OEt)}_3) < 1.926(4) \text{ Å } (\text{trans } -\text{CO})$$

Esta variación en la distancia de enlace Mn-C está relacionada con las propiedades donadoras-aceptoras de los ligantes *trans* al carbonilo en los complejos (V) y *mer-trans*-

[Mn(CO)<sub>3</sub>{P(OPh)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>Br]: Aquellos ligantes que presenten un mayor carácter *aceptor- $\pi$ -donador- $\sigma$*  tienen una mayor influencia *trans* que aquellos que son sólo débiles donadores- $\sigma$ . Además de la distancia de enlace Mn-C del ligante CO se muestra la respectiva distancia del enlace C-O. De la Tabla 12 se puede establecer la siguiente tendencia con respecto a la distancia del enlace C-O en función del ligante *trans* al CO (Å):

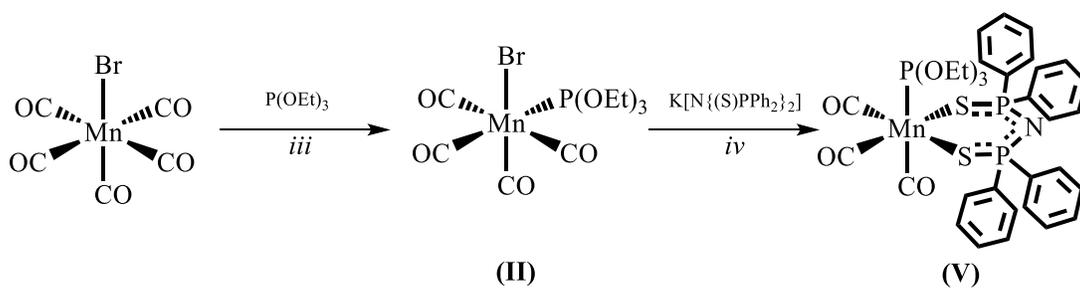
**0.980(3)** (*trans* -CO) < **1.137(3)** (*trans* P(OEt)<sub>3</sub>)  $\approx$  **1.150(3)** (*trans* -S(imidoditiodifosfinato)) < **1.321(9)** (*trans* -Br)

La magnitud de la distancia de este enlace C-O es importante ya que proporciona una idea de la distribución electrónica en el grupo carbonilo. En la molécula de monóxido de carbono libre la distancia de enlace carbono-oxígeno es de 1.13 Å. Entre más densidad electrónica reciba el grupo carbonilo proveniente del centro metálico, el enlace C-O disminuirá su orden de enlace y, por ende, aumentará la distancia del enlace C-O. Se observa que la mayor distancia de enlace entre el carbono y el oxígeno, 1.321(9) Å, se da cuando el carbonilo se encuentra *trans* a -Br, un ligante donador- $\sigma$ , donador- $\pi$ . Cuando el ligante *trans* a carbonilo es un ligante con fuerte carácter aceptor- $\pi$  la distancia C-O presenta sus valores más cortos.

Del análisis anterior, puede establecer que en el *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>P(OEt)<sub>3</sub>{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>- $\kappa^2$ -S,S'}] (**V**) el ligante trietil fosfito ejerce *influencia trans* sobre el ligante carbonilo, sin embargo, este último también lo hace sobre el ligante fosforado.

## 5.2 Ruta B

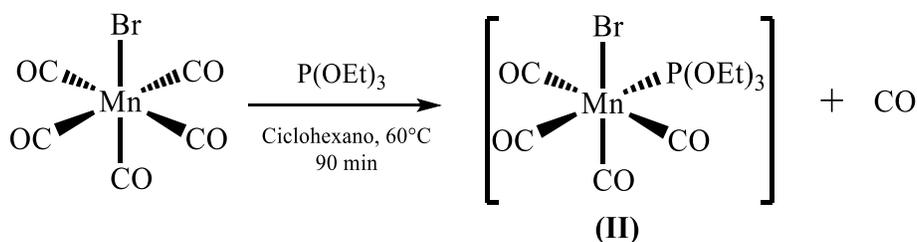
La **Ruta B** consiste de dos pasos de reacción. El primero (Paso *iii*) es la reacción del  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  con un equivalente de  $\text{P}(\text{OEt})_3$  para formar el compuesto intermediario monofosforado *cis*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]$  (**II**), el cual se hace reaccionar con un equivalente de la sal  $\text{K}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$  para llegar al producto final *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OEt})_3\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\}]$  (**V**).



Esquema 31. Ruta Sintética B.

5.2.1 Paso *iii*, Ruta B. Síntesis del Complejo *cis*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]$  (**II**)

El primer paso de la **Ruta B** (*iii*) es una reacción de sustitución de ligante, en ella, un ligante carbonilo de la materia de partida  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  es remplazado por un  $\text{P}(\text{OEt})_3$  para la obtención del precursor monofosforado *cis*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]$  (**II**). (Esquema 32).

Esquema 32. Paso *iii*, síntesis del complejo *cis*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]$  (**II**).

El complejo *cis*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]$  (**II**) no ha sido reportado en la literatura. La reacción se llevó a cabo en ciclohexano a una temperatura de  $60^\circ\text{C}$  durante 90 minutos usando una relación equimolar de las materias de partida. No se pudo determinar el rendimiento del complejo (**II**) ya que el compuesto no se pudo aislar. Sin embargo, con espectroscopía de infrarrojo se determinó que prácticamente toda la materia de partida,  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ , se convirtió en el complejo *cis*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]$  (**II**). Como se verá en el Paso *iv*, el complejo monofosforado (**II**) sólo es estable en disolución. La fuerza motriz de la reacción es la liberación de una molécula de monóxido de carbono gas.

A pesar de que los complejos  $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{LX}]$  se han sido reportados desde 1962<sup>59</sup>, su estructura no es conocida. Sin, embargo se presume que la estructura del complejo (**II**) sea la descrita en el Esquema 32 como consecuencia de las propiedades electrónicas, estructurales, así como la reactividad de la materia de partida ( $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ ).<sup>111</sup>

La sustitución del grupo carbonilo por el trietil fosfito se llevó a cabo en la posición *cis* al bromo, posición que ocupaba un ligante carbonilo *trans* a otro en la materia de partida. Esta regioselectividad se debe a la combinación del efecto *cis* del bromo<sup>112, 113, 114</sup> y el efecto *trans* de los carbonilos.<sup>79</sup> A diferencia del efecto *trans*, cuyo origen se explica en función del poder de aceptación- $\pi$ -donación- $\sigma$  del ligante *trans* al ligante saliente; el origen del efecto *cis* se explica en función del pobre poder de donación- $\sigma$  y aceptación- $\pi$  del halógeno *cis* al grupo saliente.<sup>115</sup>

### 5.2.1.1 Avance de reacción Paso *iii*, Ruta B. Síntesis del Complejo *cis*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]$ (**V**)

El seguimiento de reacción se llevó a cabo mediante espectroscopía de infrarrojo en disolución, usando como disolvente ciclohexano y poniendo especial atención en la zona de carbonilos metálicos ( $1700\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ ). La figura 26 presenta el seguimiento de reacción del paso *iii* de la **Ruta B** en  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  (ciclohexano) a  $60^\circ\text{C}$ .

En la parte superior del seguimiento se observan tres bandas asociadas a la materia de partida,  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  (morado), a una temperatura de  $60^\circ\text{C}$  en ciclohexano:  $2134(\text{d})$ ,  $2051(\text{f})$  y  $2001(\text{f})\text{ cm}^{-1}$ . En T0 (azul) a  $60^\circ\text{C}$  y 0 min de reacción se distinguen las bandas del material de partida  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ :  $2134$ ,  $2051$  y  $2001\text{ cm}^{-1}$ . Con respecto al primer espectro estas bandas se ven disminuidas en intensidad. Además, se empiezan a distinguir cuatro nuevas bandas en:  $2093$ ,  $2030$  y  $1974\text{ cm}^{-1}$ . La banda en  $2001\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la materia de partida se ha ensanchado de forma notable por lo que se sospecha que se traslapa con una nueva banda.

En T2 (verde oscuro) a  $60^\circ\text{C}$  y 10 min de reacción las bandas de:  $2134$ ,  $2050$  y  $2001$  han disminuido en intensidad. Al mismo tiempo las bandas asociadas al producto monofosforado (**II**) que se está formando crecieron en intensidad:  $2093$ ,  $2030$ ,  $2007$  y  $1974\text{ cm}^{-1}$ . La banda de  $2007\text{ cm}^{-1}$  se ve ancha debido a que se traslapa con la banda de  $2001\text{ cm}^{-1}$  de la materia de partida.

<sup>111</sup> Gray, H. B.; Billig, E.; Wojcicki, A.; Farona, M.; *Can. J. Chem.*; **1963**, 41, 1281-1288.

<sup>112</sup> Atwood, J. D.; Brown, T. L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 3380-3385.

<sup>113</sup> Atwood, J. D.; Brown, T. L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 3155-3159.

<sup>114</sup> Atwood, J. D.; Brown, T. L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 3160-3166.

<sup>115</sup> Spessard, G. O.; Miessler, G. L.; *Organometallic Chemistry*, Practice-Hall, Inc., **1997**, 192-194.

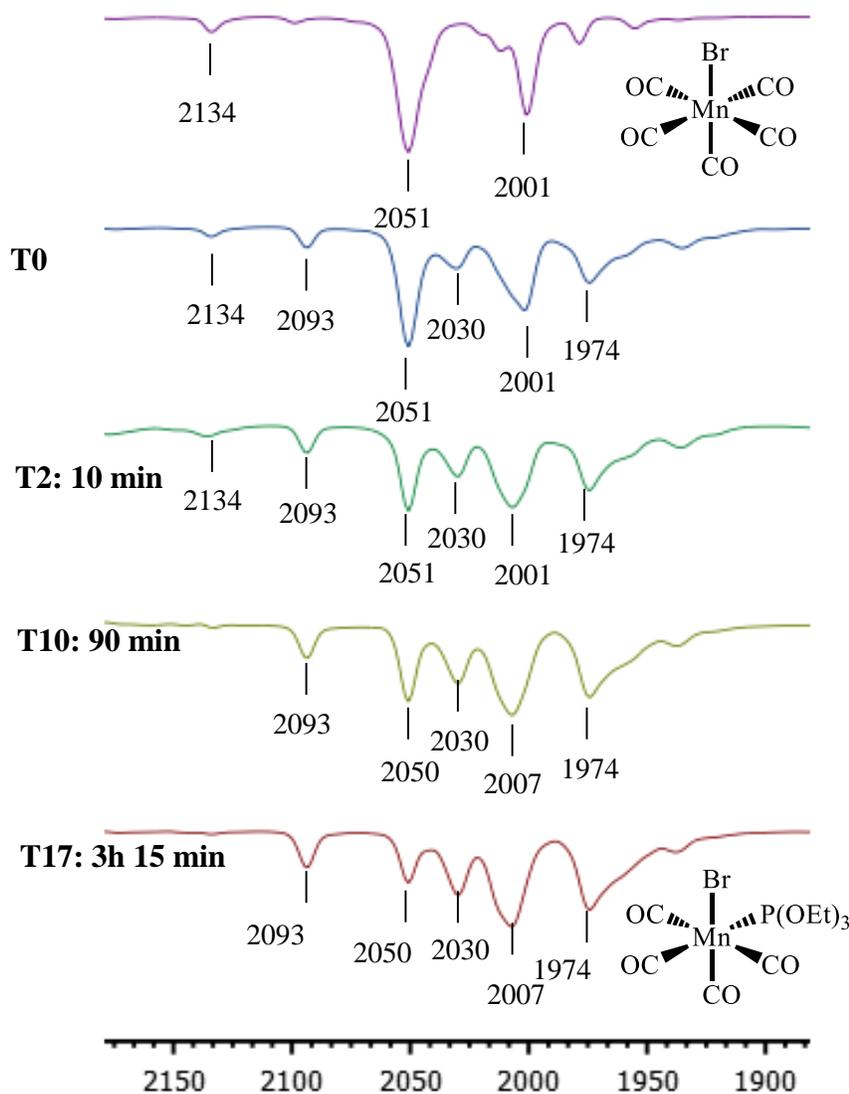


Figura 26. Seguimiento de reacción a temperatura Paso *iii*, Ruta B.  
Disolvente  $C_6H_{12}$ . ( $60\text{ }^{\circ}C$ ) ( $1700\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ )

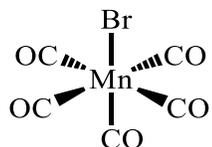
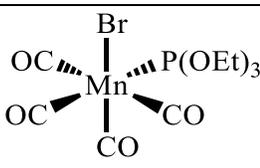
A T10 (verde claro),  $60^{\circ}C$  y 90 min de reacción las bandas de:  $2134$  y  $2001\text{ cm}^{-1}$  del  $[MnBr(CO)_5]$  han desaparecido. La banda de  $2050\text{ cm}^{-1}$ , que es la más intensa en el patrón de IR de la materia de partida, aún es visible, pero con una intensidad relativa menor con respecto a T2. Por otro lado, las bandas de:  $2093$ ,  $2030$ ,  $2007$  y  $1974\text{ cm}^{-1}$  del complejo (II) han aumentado en intensidad con respecto a T2.

El último tiempo monitoreado fue T17 (rojo)  $60^{\circ}$  y 3h 15 min de reacción. En el espectro correspondiente se repite el mismo patrón que el presentado en el T10. Las bandas asociadas al compuesto monofosforado *cis*- $[MnBr(CO)_4\{P(OEt)_3\}]$  (II) se ven con claridad, estas bandas son:  $2093$ ,  $2030$ ,  $2007$  y  $1974\text{ cm}^{-1}$ . Además, aún es observable la

banda en  $2050\text{ cm}^{-1}$  de la materia de partida, sin embargo, su intensidad es un poco menor con respecto a T10.

A lo largo de todo el seguimiento de reacción no se observó intermediario de reacción alguno, ya que sólo se detectaron bandas cuyas frecuencias corresponden al complejo de partida  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  o al complejo monofosforado *cis*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]$  (**II**).

Tabla 13. Bandas de infrarrojo de los complejos  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  y (**II**) en  $\text{C}_6\text{H}_{12}$

Compuesto	IR vCO ( $\text{cm}^{-1}$ )
	Ciclohexano ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ )
	2134(d) 2051(f) 2001(f)
 ( <b>II</b> )	2093(d) 2030(m) 2007(f) 1974(f)

### 5.2.1.2 Propuesta mecanística Paso *ii*, Ruta B. Síntesis del Complejo *cis*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]$ (**II**)

Angelici y Basolo realizaron los estudios cinéticos de la reacción de sustitución de halocarbonilos metálicos de transición  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) con una variedad de ligantes neutros L (  $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2, \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2, \text{P}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3, \text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_3$  y  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$  ) para la formación de complejos monosustituidos  $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{LX}]$  (Esquema 32).<sup>79</sup>

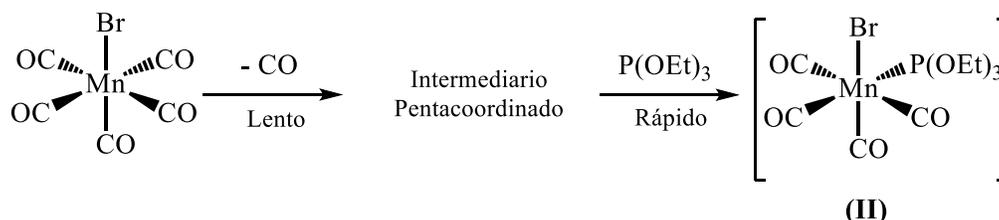


Esquema 32. Reacción de sustitución de ligante sobre  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}$

En este estudio Angelici y Basolo observaron que la reacción (Esquema 32) ocurre bajo condiciones moderadas. Además, los datos cinéticos demuestran que la rapidez de sustitución no es dependiente de L. Esto sugiere que el paso determinante de la reacción es la disociación de un ligante CO (mecanismo *D*), el cual es seguido rápidamente por la

entrada de L (Esquema 33). Además, observaron que la rapidez de reacción decrece con el cambio de X en el orden: Cl > Br > I.

Tomando como base lo anterior se propone que el mecanismo por el cual se lleva a cabo esta reacción es un mecanismo de tipo *D* (*disociativo*)



Esquema 33. Propuesta de mecanismo de reacción para el primer paso (iii), Ruta B, *D*.

### 5.2.1.3 Identificación del Complejo *cis*-[MnBr(CO)<sub>4</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}] (II)

Como se mencionó anteriormente, el complejo *cis*-[MnBr(CO)<sub>4</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}] (II) no se aisló y sólo presenta cierto grado de estabilidad en disolución. Debido a esto sólo se pudo hacer un análisis espectroscópico parcial. En esta sección se presentan los estudios correspondientes de espectroscopía de infrarrojo y resonancia magnética nuclear (RMN) de <sup>31</sup>P{H}.

#### 5.2.1.3.1 Espectroscopía de Infrarrojo Complejo *cis*-[MnBr(CO)<sub>4</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}] (II)

El complejo *cis*-[MnBr(CO)<sub>4</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}] (II) no pudo ser aislado, sin embargo, por medio de espectroscopía de infrarrojo se identificaron las bandas características que son congruentes con un complejo del tipo *cis*-[MnX(CO)<sub>4</sub>L]:

Tabla 14. Bandas de infrarrojo del complejo (II) en C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>

Compuesto	IR νCO (cm <sup>-1</sup> )
	Ciclohexano (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> )
<p style="text-align: center;">(b)</p>	2093(d)
	2030(m)
	2007(f)
	1974(f)

Estas bandas corresponden a un complejo con simetría local C<sub>2v</sub> con un conjunto de modos vibracionales: 2A<sub>1</sub>+ B<sub>1</sub> + B<sub>2</sub> por lo en el espectro se esperan cuatro bandas; dos

asociadas a los modos de vibración  $A_1$ , una asociada al modo de vibración  $B_1$  y otra asociada a un modo de vibración  $B_2$ .

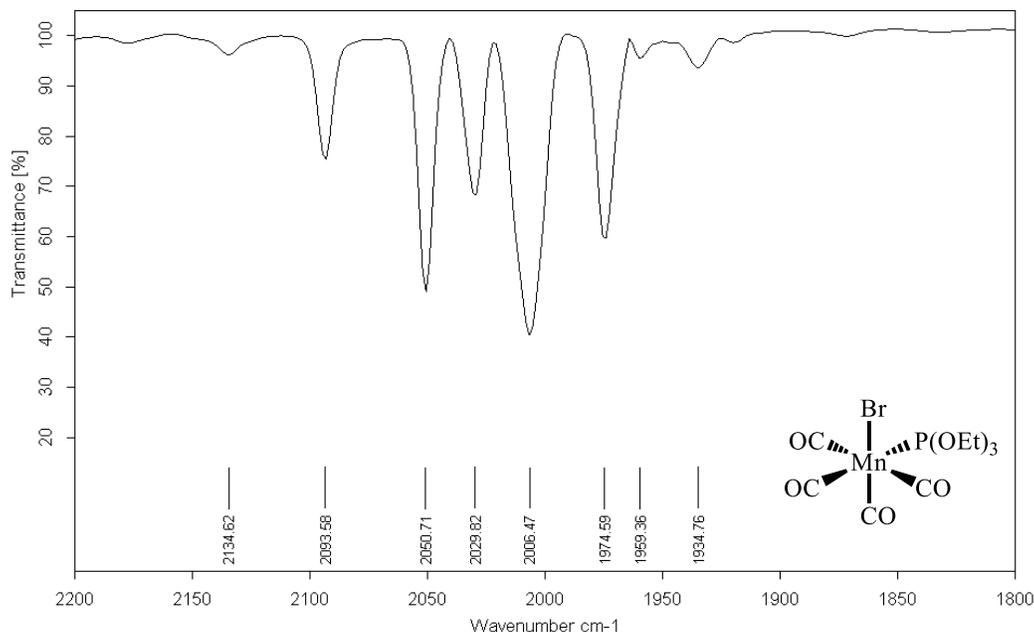


Figura 27. Espectro de IR del complejo  $cis$ -[MnBr(CO) $_4$ {P(OEt) $_3$ }] (**V**).  
Disolución de C $_6$ H $_{12}$ . (1700-2200 cm $^{-1}$ )

En el espectro de IR del complejo (**V**), además de las cuatro bandas esperadas, se observan dos bandas que corresponden al [MnBr(CO) $_5$ ]: la banda en 2134 cm $^{-1}$ , apenas perceptible, y la banda en 2050 cm $^{-1}$ , esta última es la banda más intensa en el patrón de infrarrojo de la materia de partida.

#### 5.2.1.3.2 Resonancia Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $cis$ -[MnBr(CO) $_4$ {P(OEt) $_3$ }] (**I**)

El espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  esperado para el complejo  $cis$ -[MnBr(CO) $_4$ {P(OEt) $_3$ }] consta de una señal, ya que sólo existe un átomo de fósforo en la molécula que pertenece al fósforo **P $_1$**  del trietil fosfito. El fósforo **P $_1$**  en el trietil fosfito libre tiene un desplazamiento químico de  $\delta_{P(OEt)_3(\text{libre})} = 138 \text{ ppm}$ . Al coordinarse al centro metálico se espera que la señal correspondiente a **P $_1$**  tenga un  $\Delta\delta$  hacia campo más bajo con respecto al valor de  $\delta_P$  del ligante en su forma libre como resultado de la transferencia de densidad electrónica del fósforo al metal.<sup>93</sup>

A continuación, se muestra el espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  desacoplado de  $^1\text{H}$  ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ) del complejo *cis*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]$  (**I**).

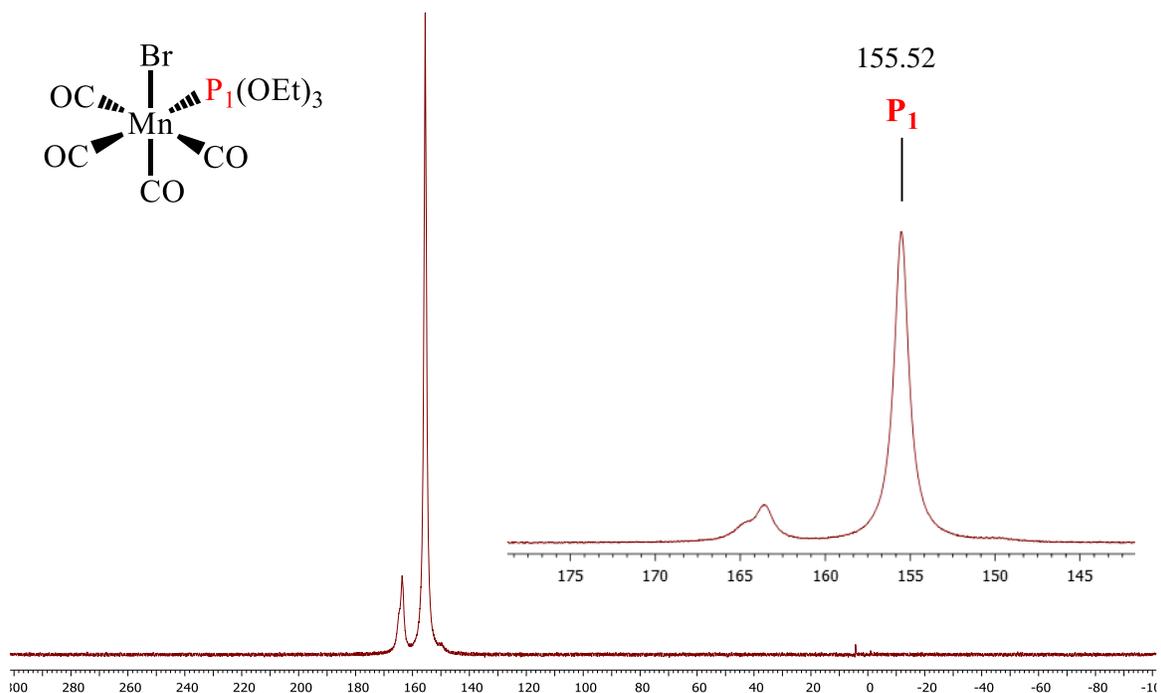
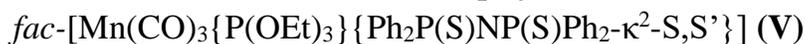


Figura 28. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del complejo *cis*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]$  (**I**) en Cloroformo –  $\text{CDCl}_3$  (121.66 MHz)

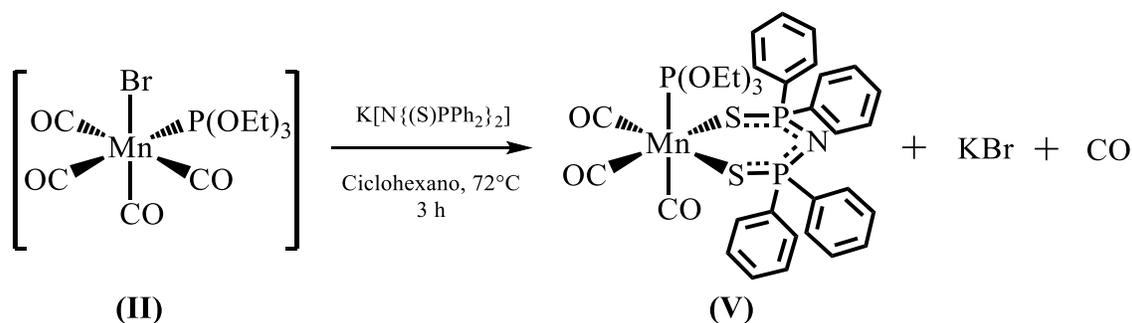
El singulete de mayor intensidad en 153.33 ppm es el que se asigna al complejo *cis*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]$  (**I**). Además de esta señal, es posible apreciar otra señal ancha en 163.59 ppm que pertenece al complejo  $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]$  como se verá más adelante (**Ruta B'**).

#### 5.2.1.3.3 Propiedades físicas del complejo *cis*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]$ (**I**)

Como se mencionó, los intentos hechos para aislar al complejo *cis*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]$  (**I**) no fueron exitosos, por lo que no se lograron determinar algunas de sus propiedades físicas. El aspecto más relevante de este compuesto es que es estable en disolución de ciclohexano. Esta disolución de color amarillo claro puede ser almacenada a una temperatura de  $0^\circ\text{C}$  por un periodo de hasta tres días sin la descomposición del complejo monofosforado.

5.2.2 Paso *iv*, Ruta B. Síntesis del Complejo

El segundo paso de la **Ruta B** (*iv*) es la reacción de metátesis entre el intermediario monofosforado  $[MnBr(CO)_4\{P(OEt)_3\}]$  y la sal  $K[N\{(S)PPh_2\}_2]$  para la obtención del producto final  $fac-[Mn(CO)_3P(OEt)_3\{Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S'\}]$  (**V**). El crudo de reacción obtenido del paso *iii* en el que estaba disuelto el intermediario monofosforado (**II**) se almacenó una noche a una temperatura de 0°C. Posteriormente se le dejó alcanzar temperatura ambiente y se agregó un equivalente de la sal  $K[N\{(S)PPh_2\}_2]$  para finalmente hacer reaccionar la mezcla calentándola a temperatura de reflujo del disolvente (ciclohexano, 72°C).



Esquema 34. Paso *iii*, síntesis del complejo final  $fac-[Mn(CO)_3P(OEt)_3\{Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S'\}]$  (**V**).

La reacción se llevó a cabo en ciclohexano a una temperatura de 72°C (reflujo) durante tres horas usando una relación equimolar de las materias de partida. El complejo (**V**) se obtuvo con un rendimiento del 21.51%. Un aspecto importante a mencionar es la dificultad con la que se lleva a cabo esta reacción debido a la casi nula solubilidad de la sal  $K[N\{(S)PPh_2\}_2]$  en disolventes poco polares como el ciclohexano. Es por tal razón que en las condiciones de reacción se requiere de un calentamiento exhaustivo para lograr la solubilización de la mayor cantidad posible de la sal del PNP.

5.2.2.1 Avance de reacción Paso *iv*, Ruta B. Síntesis del Complejo

En la Figura 29 se puede apreciar el avance de reacción del Paso *iv* de la **Ruta B**, el cual, se llevó a cabo por espectroscopía de infrarrojo en disolución de ciclohexano en una celda de KBr y poniendo especial atención en la zona de carbonilos metálicos (1700-2200  $cm^{-1}$ ).

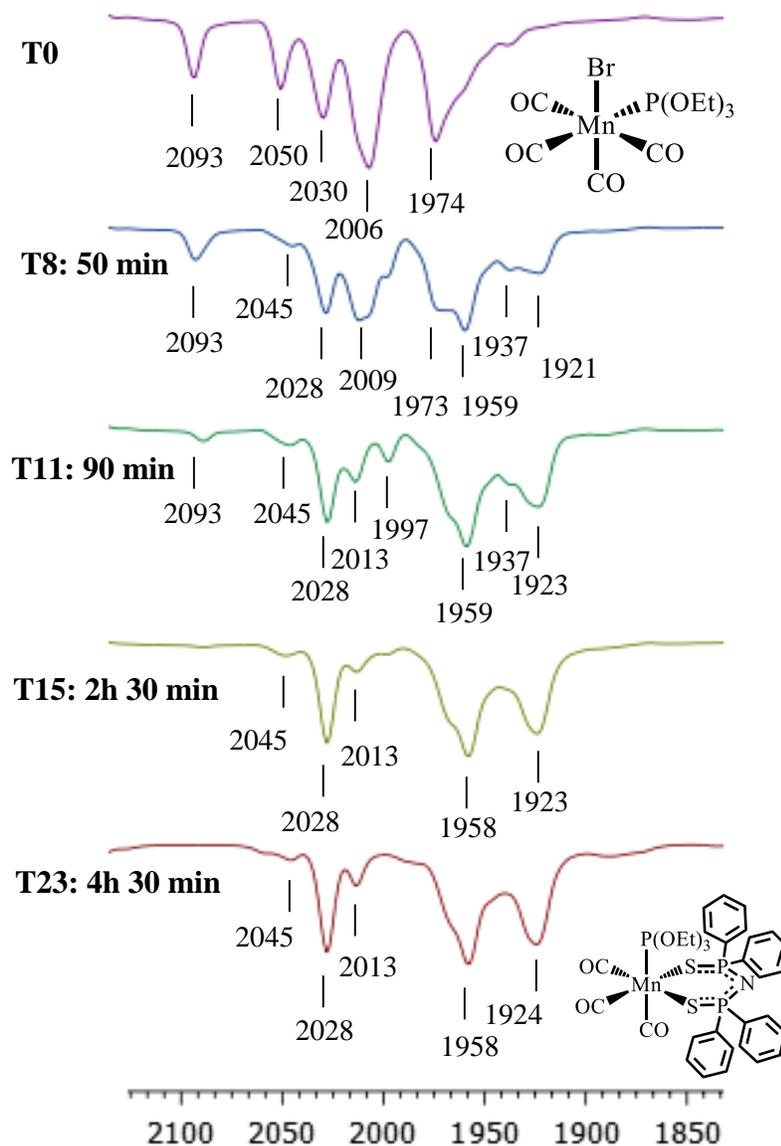


Figura 29. Seguimiento de reacción a temperatura Paso *iii*, Ruta B.  
Disolvente C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>. (60 °C) ( 1700-2200 cm<sup>-1</sup>)

En el primer espectro (morado) se pueden ver las bandas que corresponden al intermediario monofosforado (**V**): 2093, 2029, 2006 y 1974 cm<sup>-1</sup> y una banda en 2050 cm<sup>-1</sup> del [MnBr(CO)<sub>5</sub>]. La presencia de esta última banda se explicará en la siguiente sección.

En el tiempo T8 (72°, 50 min) se observa un patrón de bandas traslapadas. Las bandas identificadas en este espectro, de mayor a menor frecuencia, son: una banda de mediana intensidad en 2093 cm<sup>-1</sup>; una banda de muy baja intensidad en 2045 cm<sup>-1</sup>; una banda en 2028 cm<sup>-1</sup>; una banda ancha centrada aproximadamente en 2009 cm<sup>-1</sup> que a su vez parece componerse de dos bandas; una en 2012 cm<sup>-1</sup> y otra en 2007 cm<sup>-1</sup>; una banda de baja

intensidad en  $1997\text{ cm}^{-1}$  que se traslapa con la banda mencionada inmediatamente antes; entre  $1945$  y  $1980\text{ cm}^{-1}$  se traslapan dos bandas, una en  $1973\text{ cm}^{-1}$  y la otra en  $1959\text{ cm}^{-1}$ ; finalmente entre  $1910$  y  $1943\text{ cm}^{-1}$  se observan de nuevo dos bandas traslapadas, una en  $1937\text{ cm}^{-1}$  y la otra en  $1921\text{ cm}^{-1}$ .

Con respecto al espectro de la materia de partida (**II**) se observa que ha desaparecido la banda de  $2050\text{ cm}^{-1}$  remanente del  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ . Por otro lado, se observa la aparición de tres bandas nuevas que corresponden al producto final (**V**):  $2028$ ,  $1959$  y  $1921\text{ cm}^{-1}$ . De la materia de partida (**II**) se observan en menor intensidad las bandas en:  $2093$ ,  $2007$  y  $1973\text{ cm}^{-1}$ , la banda de  $2030\text{ cm}^{-1}$  se presume que está traslapada con la banda de  $2028\text{ cm}^{-1}$  del producto (**V**) por lo que no es observable.

Las bandas restantes en  $2045$ ,  $2012$ ,  $1997$  y  $1937\text{ cm}^{-1}$  pertenecen probablemente a dos tipos de complejos, uno de ellos es la mezcla de isómeros *fac*- y *mer-trans*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]$  (**III**) y (**IV**) respectivamente) como se verá más adelante (**Ruta B'**). y el otro es el complejo  $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\}]$  (**I**).

Recordando, las bandas de infrarrojo del complejo  $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\}]$  (**I**) en ciclohexano son:  $2089(\text{f})$ ,  $2014(\text{f})$ ,  $1997(\text{f})$  y  $1960(\text{f})$ . De estas, las bandas que se pueden encontrar en el espectro de T8 son:  $2012$ , y  $1997\text{ cm}^{-1}$ . Por otro lado, las bandas en  $2045$  y  $1937\text{ cm}^{-1}$  pueden ser asociadas a la mezcla de isómeros *fac*- y *mer-trans*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]$  (**III**) y (**IV**) respectivamente).

En T11 ( $72^\circ\text{C}$ , 90 min) las bandas del producto (**V**):  $2028$ ,  $1959$  y  $1923\text{ cm}^{-1}$  (antes  $1921\text{ cm}^{-1}$ ) aumentaron de intensidad con respecto a T8. Con lo que respecta a las bandas asociadas al complejo (**I**) aún son visibles las bandas de  $2013$  (antes  $2012\text{ cm}^{-1}$ ) y  $1997\text{ cm}^{-1}$ , además, ahora es visible la banda de  $2089\text{ cm}^{-1}$  y se sospecha que la banda de  $1960\text{ cm}^{-1}$  se traslapa con la banda de  $1959\text{ cm}^{-1}$  del complejo (**V**) ya que es perceptible un “hombro” para esta última. Para terminar, aún son visibles las bandas de  $2045$  y  $1937$  asociadas a la mezcla de isómeros *fac*- (**III**) y *mer-trans*- (**IV**)  $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]$  sin algún cambio en su intensidad.

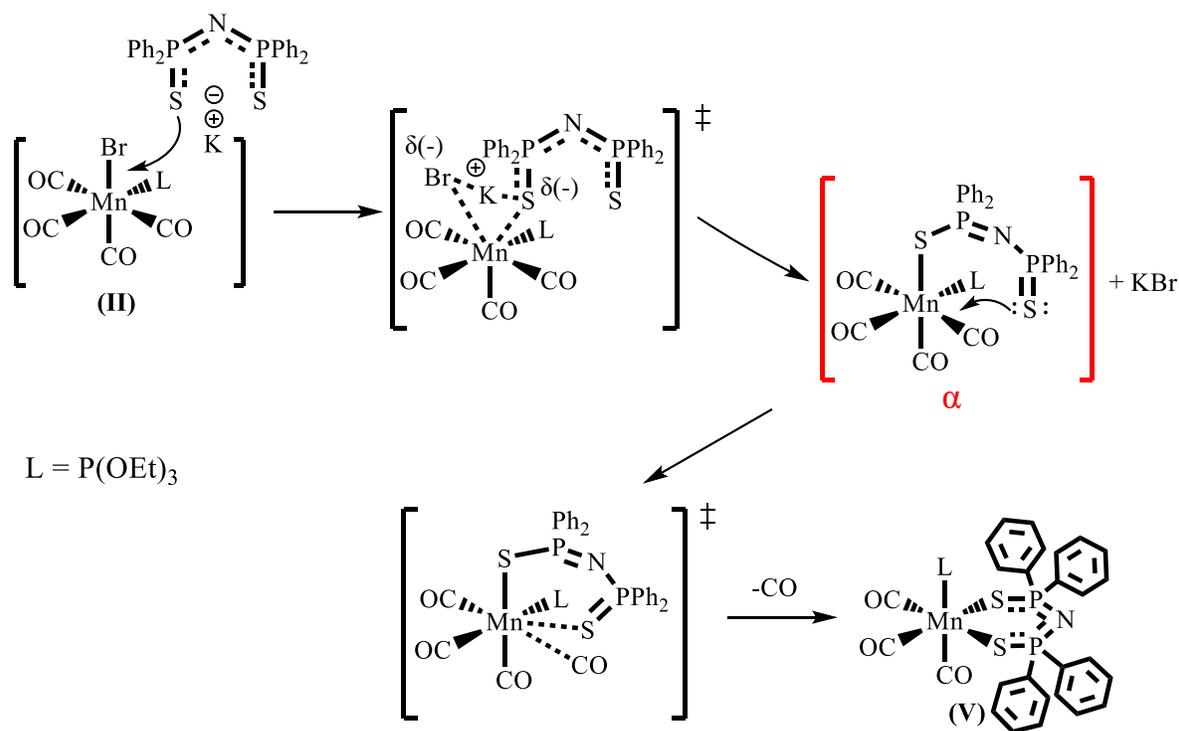
En T15 ( $72^\circ\text{C}$ , 2 h 30 min) las bandas correspondientes al producto de reacción (**V**):  $2028$ ,  $1958$  (antes  $1959\text{ cm}^{-1}$ ) y  $1923\text{ cm}^{-1}$  se ven más definidas y con una mayor intensidad si se les compara con T11. Por otro lado, las bandas que se asocian al complejo (**I**) son apenas perceptibles, la banda de  $2089\text{ cm}^{-1}$  ha desaparecido prácticamente mientras que las bandas de  $2013$  y  $1997$  tienen una intensidad muy baja; la banda  $1960\text{ cm}^{-1}$  no se puede ver porque se traslapa con la banda del producto (**V**) en  $1957\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas de  $2045$  y  $1937\text{ cm}^{-1}$  asociadas a la mezcla de isómeros de  $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]$  permanecen sin cambios en su intensidad.

El último tiempo determinado en este seguimiento de reacción fue T23 ( $72^\circ\text{C}$ , 4h 30 min) donde se puede ver el predominio de las bandas del producto de reacción (**V**):  $2028(\text{f})$ ,

1958(f) y 1924(f)  $\text{cm}^{-1}$  y solamente remanentes de la mezcla de isómeros  $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]$  ( $2045 \text{ cm}^{-1}$ ) y del complejo **(I)** ( $2013 \text{ cm}^{-1}$ ).

### 5.2.2.2 Propuesta mecanística Paso *iv*, Ruta B. Síntesis del Complejo *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\}]$ (**V**)

Con base en los elementos proporcionados por el seguimiento de reacción se propone el siguiente mecanismo de reacción para el segundo paso (*iv*) de la **Ruta B** (Esquema 35).



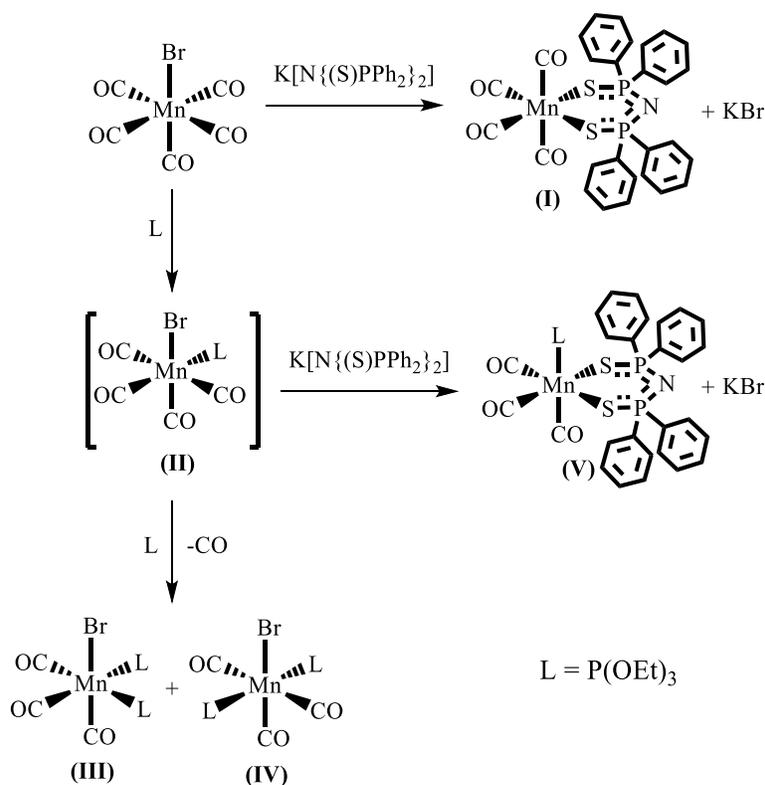
Esquema 35. Propuesta de mecanismo de reacción para el segundo paso (*iv*), Ruta B, **Ia**.

Este mecanismo puede ser dividido en dos pasos: el ataque del PNP al centro metálico seguido de la coordinación del átomo de azufre con la eliminación de un ligante  $\text{CO}$ . Si el ataque nucleofílico de la función sulfuro del PNP es gobernado por carga entonces es posible proponer la formación del intermediario ( $\alpha$ ). El segundo paso involucra la liberación de un ligante carbonilo, donde la estereoquímica resultante está controlada por efecto *trans*.<sup>116</sup>

<sup>116</sup> Germán-Acacio, J. M.; Reyes-Lezama, M.; Zúñiga-Villarreal, N.; *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 3223-3231.

La formación del intermediario **a** se propone que se lleva a cabo a través de un mecanismo **I**, y la transferencia del catión  $K^+$  es de manera concertada entre el bromuro saliente y el trefenilimidoditiodifosfinato entrante, ya que, un disolvente no polar como el ciclohexano no puede estabilizar especies cargadas.

Si se observa con detenimiento el seguimiento de reacción es posible identificar trazas de los compuestos  $[Mn(CO)_4\{Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S'\}]$  (**I**), así como, *fac*- y *mer*-*trans*- $MnBr(CO)_3\{P(OEt)_3\}_2$  (**III**) y (**IV**) respectivamente). Una posible explicación para esto es que tanto la obtención del compuesto (**II**) y su subsecuente reacción con la sal de potasio del PNP se llevaron a cabo en el mismo seno de reacción permitiendo reacciones colaterales que se muestran en el siguiente esquema.



Esquema 36. Diagrama de la **Ruta B** con reacciones colaterales.

En un principio, en la mezcla de reacción se encuentran cuatro especies reactivas: los complejos  $[MnBr(CO)_5]$  y *cis*- $[MnBr(CO)_4\{P(OEt)_3\}]$  (**II**), el  $P(OEt)_3$  y sal  $K[N\{(S)PPh_2\}_2]$ .

Sobre el complejo  $[MnBr(CO)_5]$  pueden ocurrir dos reacciones:

- 1) Que un equivalente de  $P(OEt)_3$  ataque al  $[MnBr(CO)_5]$  para formar el complejo monofosforado *cis*- $[MnBr(CO)_4\{P(OEt)_3\}]$ .

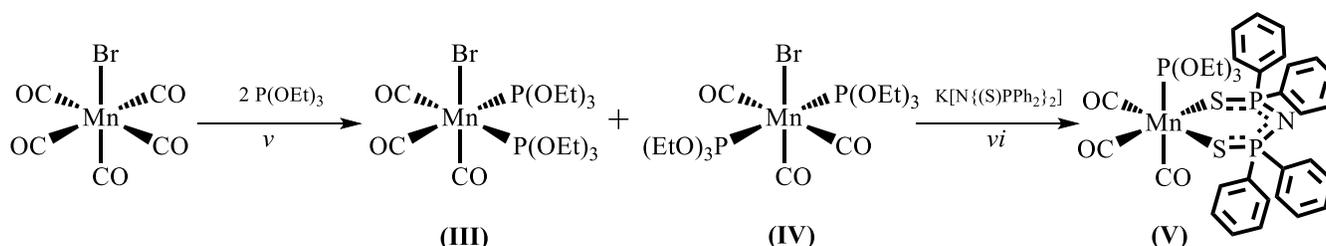
- 2) Que conforme aumenta la temperatura en el seno de reacción hasta 72°C (reflujo en ciclohexano) y la sal de potasio del PNP se solubiliza, esta última reaccione con el  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  para dar el compuesto **(I)**.

Como última consideración, el complejo tetracarbonilado **(I)** tiene el potencial para reaccionar con  $\text{P}(\text{OEt})_3$  para dar finalmente dar la formación del complejo **(V)**, sin embargo, esta suposición es poco probable ya que no hay suficiente cantidad del ligante fosforado.

Finalmente, el complejo *cis*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]$  **(II)** puede ser susceptible a reaccionar con  $\text{P}(\text{OEt})_3$  libre para formar la mezcla de isómeros *fac*- **(III)** y *mer-trans*- **(IV)**  $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]$ .

## 5.3 Ruta B'

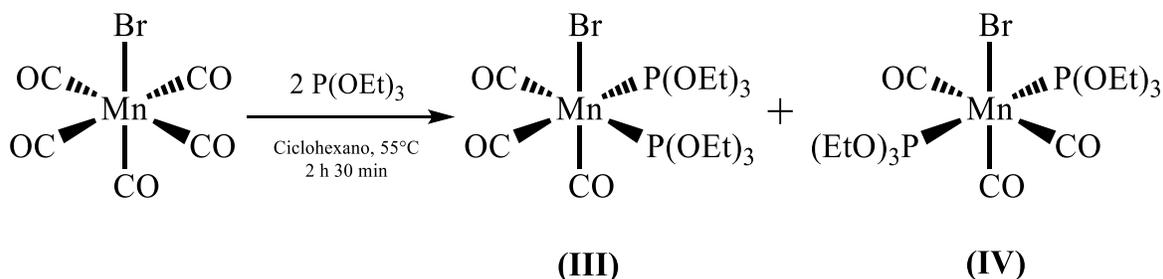
La **Ruta B'** consiste de dos pasos de reacción. El primero (paso *v*) es la reacción del  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  con dos equivalentes de  $\text{P}(\text{OEt})_3$  para formar la mezcla de isómeros *fac*- y *mer-trans*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]$  (**III**) y (**I**) respectivamente), los cuales, se hacen reaccionar con un equivalente de la sal  $\text{K}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$  para llegar al producto final *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OEt})_3\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\}]$  (**V**) (paso *vi*).



Esquema 37. Ruta Sintética B'.

5.3.1 Paso *v*, Ruta B'. Síntesis de la mezcla de isómeros *fac*- (**III**) y *mer-trans*- (**IV**)  $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]$ 

El primer paso de la Ruta B' es una reacción de doble sustitución de ligante, en ella, dos ligantes carbonilo de la materia de partida,  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ , son remplazados por dos ligantes  $\text{P}(\text{OEt})_3$  para obtener la mezcla de isómeros difosforados *fac*- (**III**) y *mer-trans*- (**IV**)  $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]$ .

Esquema 38. Paso *v*, síntesis de la mezcla de isómeros *fac*- (**III**) y *mer-trans* (**IV**)  $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]$ 

La reacción se llevó a cabo en ciclohexano a una temperatura de  $55^\circ\text{C}$  por 2 horas 30 minutos usando una relación 2:1  $\text{P}(\text{OEt})_3$ :  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ . La mezcla de isómeros se obtuvo con un rendimiento del 80%. La fuerza motriz de la reacción es la liberación de dos moléculas de CO (gas). Se detectó que la doble sustitución de  $\text{P}(\text{OEt})_3$  sobre el  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  se completa a los 90 min de reacción y que la isomerización de complejo (**III**) a (**IV**) tiene su máximo avance a las 2 h 30 min.

### 5.3.1.1 Avance de reacción Paso $\nu$ , Ruta B'. Síntesis de la mezcla de isómeros *fac*-(III) y *mer-trans*- (IV) $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]$

El seguimiento de reacción se llevó a cabo mediante espectroscopía de infrarrojo en disolución, usando como disolvente ciclohexano y poniendo especial atención en la zona de carbonilos metálicos ( $1700\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ ). La Figura 31 presenta el seguimiento de reacción del primer paso ( $\nu$ ) de la **Ruta B'** en ciclohexano a  $55^\circ\text{C}$ .

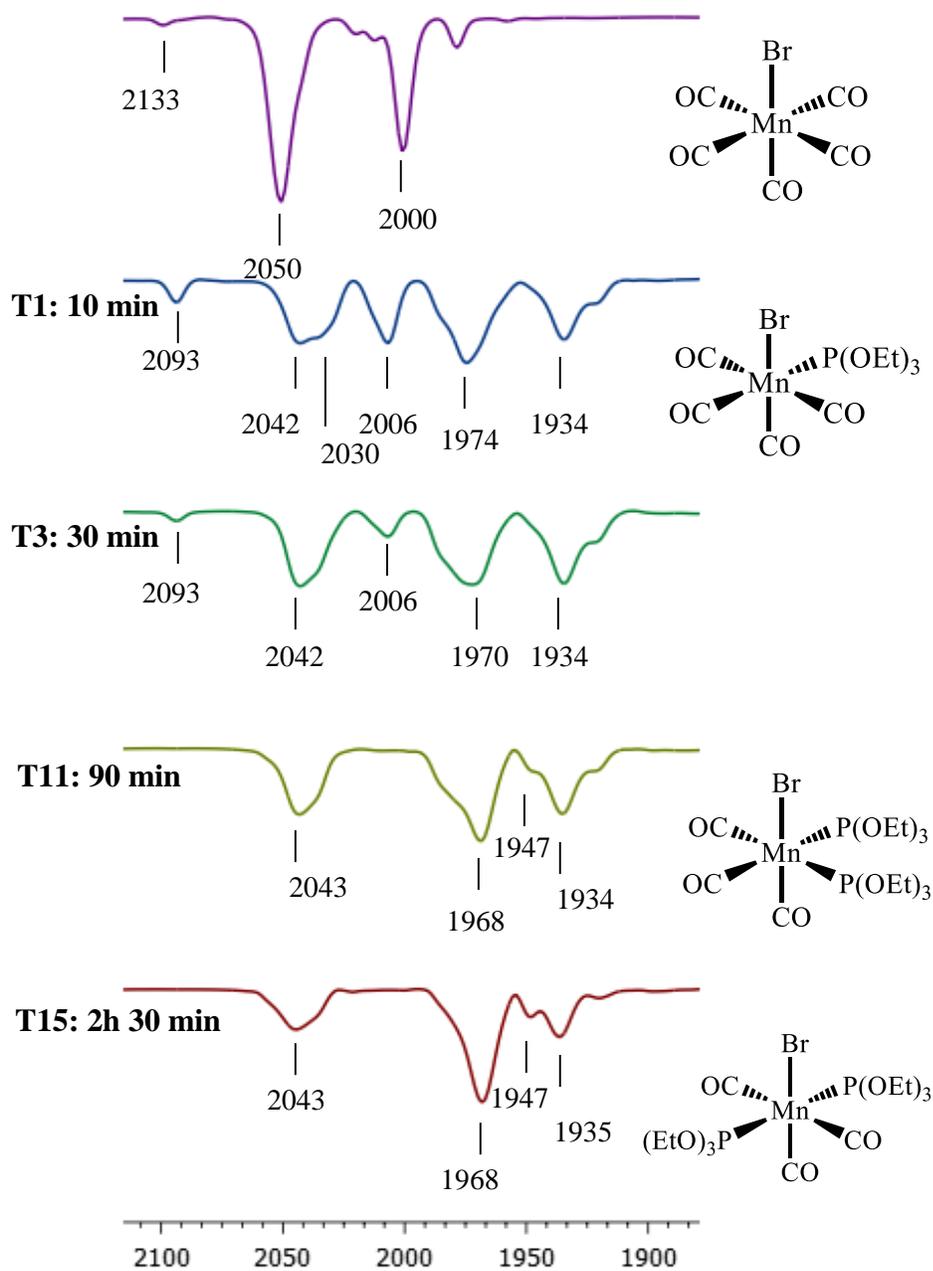


Figura 30. Seguimiento de reacción Paso  $\nu$ , Ruta B'.  
Disolvente  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ . ( $55^\circ\text{C}$ ) ( $1700\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ )

En la parte superior del seguimiento se observan tres bandas asociadas a la materia de partida,  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  (morado), a una temperatura de  $55^\circ\text{C}$  en ciclohexano:  $2133(\text{d})$ ,  $2050(\text{f})$  y  $2000(\text{f}) \text{ cm}^{-1}$

En T1 ( $55^\circ\text{C}$ , 10 min) ya no se observan las bandas del  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ . Por otro lado, es patrón de bandas que predomina a los 10 min de reacción es el del complejo *cis*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]$  (**II**):  $2093$ ,  $2030$  (traslapada con la señal en  $2042 \text{ cm}^{-1}$ ),  $2006$  y  $1974 \text{ cm}^{-1}$ . Además de estas bandas es posible encontrar dos bandas más en:  $2042$  y  $1934 \text{ cm}^{-1}$  las cuales corresponden al isómero *fac*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]$  (**III**).

En T3 ( $55^\circ\text{C}$ , 30min) las bandas del complejo *cis*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]$  (**II**) han disminuido en intensidad con respecto a T1, mientras que un nuevo patrón de tres bandas asociado al isómero *fac*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]$  (**III**) se define:  $2042$ ,  $1970$  y  $1934 \text{ cm}^{-1}$ . De dichas bandas, las que se encuentran en  $1970$  y  $1934 \text{ cm}^{-1}$  se observaron en T1.

En T11 ( $55^\circ\text{C}$ , 90 min) las bandas del complejo monofosforado (**II**) han desaparecido por completo y se pueden observar de manera nítida las bandas del isómero *fac*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]$  (**III**) en:  $2043$ ,  $1968$  y  $1934 \text{ cm}^{-1}$ . Con respecto a T3, este espectro tiene tres diferencias sutiles, pero importantes: La primera es que la banda de  $2043$  pasó de tener un % de transmitancia del 40% al 33% en T11, la segunda es que la banda de  $1970 \text{ cm}^{-1}$  ahora tiene una frecuencia de  $1968 \text{ cm}^{-1}$  y la tercera es que la banda en  $1934 \text{ cm}^{-1}$  parece tener un hombro que no se ve en T3 alrededor de  $1947 \text{ cm}^{-1}$ . Este comportamiento se debe a que en T11 se empieza a formar el isómero *mer-trans*-  $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]$  (**IV**).

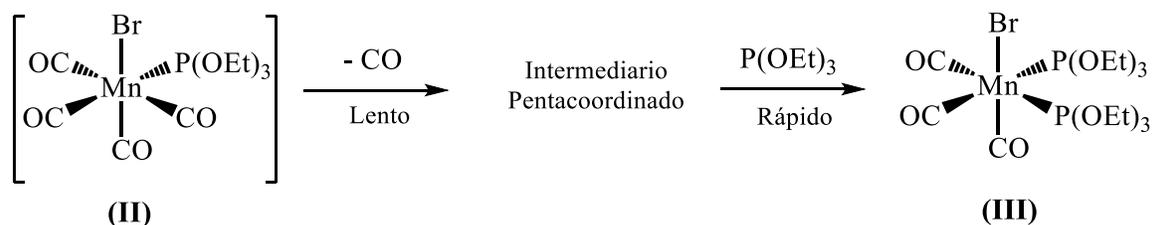
El último tiempo registrado en el seguimiento de reacción debido a que ya no se observaron más cambios en las bandas fue T15 ( $55^\circ\text{C}$ , 2h 30 min). En él se pueden apreciar 4 bandas:  $2043$ ,  $1968$ ,  $1947$  y  $1935$ . La banda de  $2043 \text{ cm}^{-1}$  pasó de tener un % de transmitancia del 33% en T11 al 28% en T15. Se piensa que al isómero *mer-trans*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]$  (**IV**) le corresponden las bandas de  $2043$  (28% transmitancia),  $1968$  y  $1947 \text{ cm}^{-1}$  mientras que al isómero *fac*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]$  (**III**) las bandas de  $2043$  (40% de transmitancia),  $1970$  y  $1935 \text{ cm}^{-1}$  como se verá más adelante. Debido a que la banda en  $1935 \text{ cm}^{-1}$  del isómero (**III**) aún tiene una intensidad considerablemente alta se concluye que la reacción lleva a una mezcla de los isómeros (**III**) y (**IV**) sin saber exactamente en qué proporciones.

### 5.3.1.2 Propuesta mecanística Paso v, Ruta B'. Síntesis de la mezcla de isómeros *fac*- y *mer-trans*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]$

La formación de la mezcla de isómeros (**III**) y (**IV**) puede dividirse en dos: primero la generación del complejo monofosforado (**II**) y, por último, la reacción de éste con un equivalente de  $\text{P}(\text{OEt})_3$  para obtener la mezcla de isómeros *fac*- y *mer-trans*-

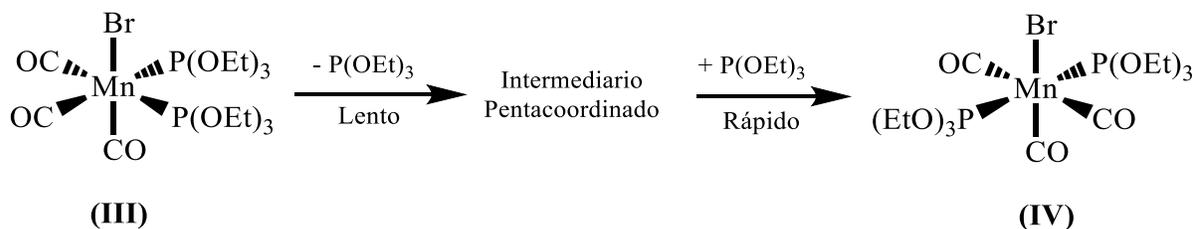
[MnBr(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]. La propuesta mecanística para la formación del complejo monofosforado ya se estudió en la **Ruta B** (página 43).

La formación de complejos del tipo [MnBr(CO)<sub>3</sub>LL'] a partir de sus respectivos *cis*-[MnBr(CO)<sub>4</sub>L] con diferentes ligantes L' ya ha sido estudiada por Angelici y Basolo. En este trabajo se propone que la reacción se lleva a cabo a través de un mecanismo de tipo disociativo, **D**, vía un intermediario pentacoordinado. Además, Angelici y Basolo observaron que la rapidez de reacción aumenta conforme aumenta el volumen de L', lo que indica que la voluminosidad de L controla la disociación del CO.<sup>60</sup>



Esquema 39. Propuesta de mecanismo de reacción para el primer paso (v), Ruta B', **D**.

Un aspecto adicional a tratar es la isomerización del complejo *fac*-[MnBr(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] (**III**) al complejo *mer-trans*-MnBr(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}<sub>2</sub> (**IV**). Este proceso sólo se lleva a cabo en disolución a temperaturas superiores a 50° C. Estudios previos de Angelici, Basolo y Poë sobre este proceso en complejos [MnBr(CO)<sub>3</sub>L<sub>2</sub>] (L = P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl<sub>2</sub>, P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, P(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> y P(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>)<sup>82</sup> demuestran que la reacción de isomerización se lleva a cabo a través de un mecanismo de tipo *disociativo*, **D**, pasando por un intermediario pentacoordinado.



Esquema 40. Propuesta del mecanismo de isomerización de los complejos *fac*- y *mer-trans*-[MnBr(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]

### 5.3.1.3 Identificación de isómero *fac*-[MnBr(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] (**III**) y caracterización del isómero *mer-trans*-[MnBr(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] (**IV**)

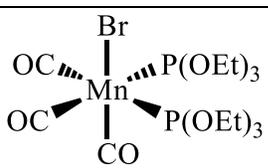
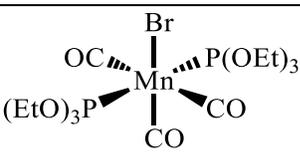
Esta sección se dedica al análisis espectroscópico y estructural de los complejos *fac*-(**III**) y *mer-trans*-(**IV**) [MnBr(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]. Los isómeros (**III**) y (**IV**) sólo han sido caracterizados por infrarrojo y en resonancia magnética nuclear (RMN) de <sup>1</sup>H,<sup>62</sup> por lo que

los demás estudios son una aportación adicional de este trabajo. En estado sólido el isómero termodinámicamente estable es el *mer-trans*-[MnBr(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] (**IV**), por lo que análisis de espectrometría de masas, análisis elemental y rayos x sólo son referidos a este compuesto.

### 5.3.1.3.1 Espectroscopía de Infrarrojo de los isómeros *fac*- (**III**) y *mer-trans*- (**IV**) [MnBr(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] en disolución.

Los complejos *fac*- (**III**) y *mer-trans*- (**IV**) [MnBr(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] fueron caracterizados en disolución de C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> (ciclohexano) y C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (tolueno) respectivamente. Para las determinaciones se utilizó una celda de KBr. En la Tabla 16 se enlistan los valores de la frecuencia de las bandas de los modos de vibración de los carbonilos ( $\nu(\text{CO})$ , cm<sup>-1</sup>) asociados a los isómeros (**III**) y (**IV**) y se comparan con los valores reportados, mientras que en las figuras 31 y 32 se pueden apreciar los espectros de infrarrojo.

Tabla 15. Bandas de infrarrojo de los isómeros *fac*- (**III**) y *mer-trans*- (**IV**) [MnBr(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]

Compuesto	Experimental	Reportado
	IR $\nu\text{CO}$ (cm <sup>-1</sup> )	IR $\nu\text{CO}$ (cm <sup>-1</sup> )
	Ciclohexano	Benceno
	(C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> )	(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )
 ( <b>III</b> )	2043(f) 1969(f) 1935(f)	2046(f) 1970(f) 1932(f)
Compuesto	IR $\nu\text{CO}$ (cm <sup>-1</sup> )	IR $\nu\text{CO}$ (cm <sup>-1</sup> )
	Ciclohexano	Benceno
	(C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> )	(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )
 ( <b>IV</b> )	2050(d) 1965(f) 1942(m)	2053(d) 1967(f) 1942(m)

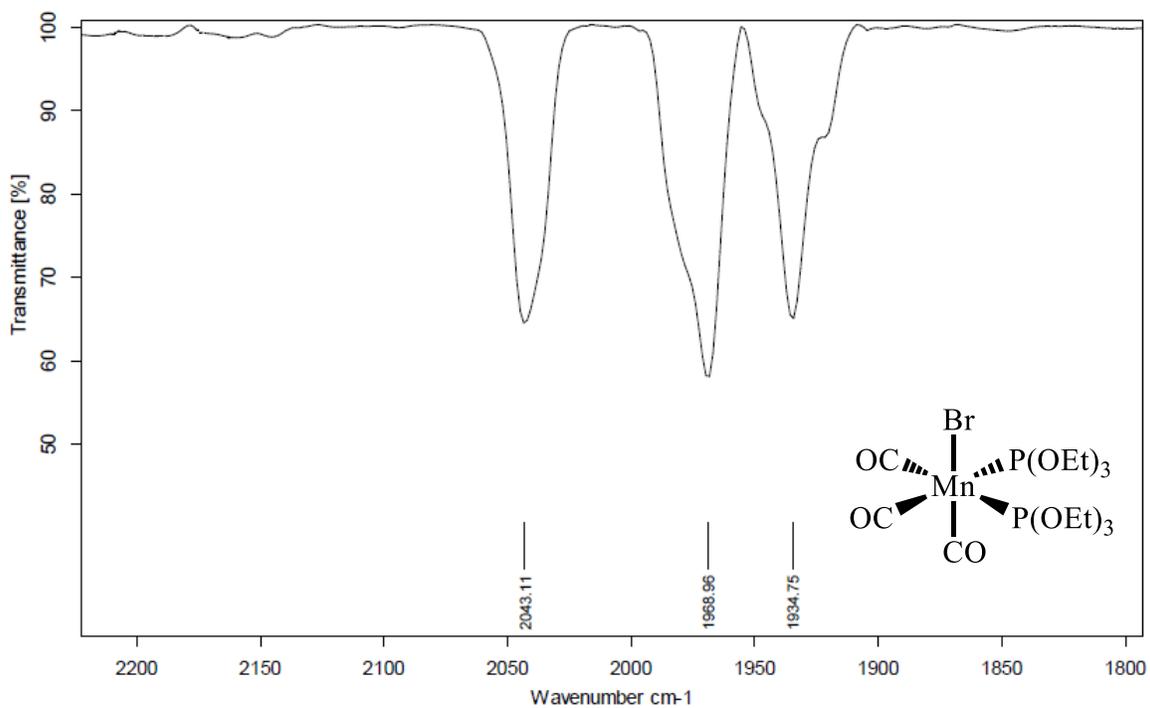


Figura 31. Espectro de IR del complejo *fac*-[MnBr(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] (**III**)  
Disolución de C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>. (1700-2200 cm<sup>-1</sup>)

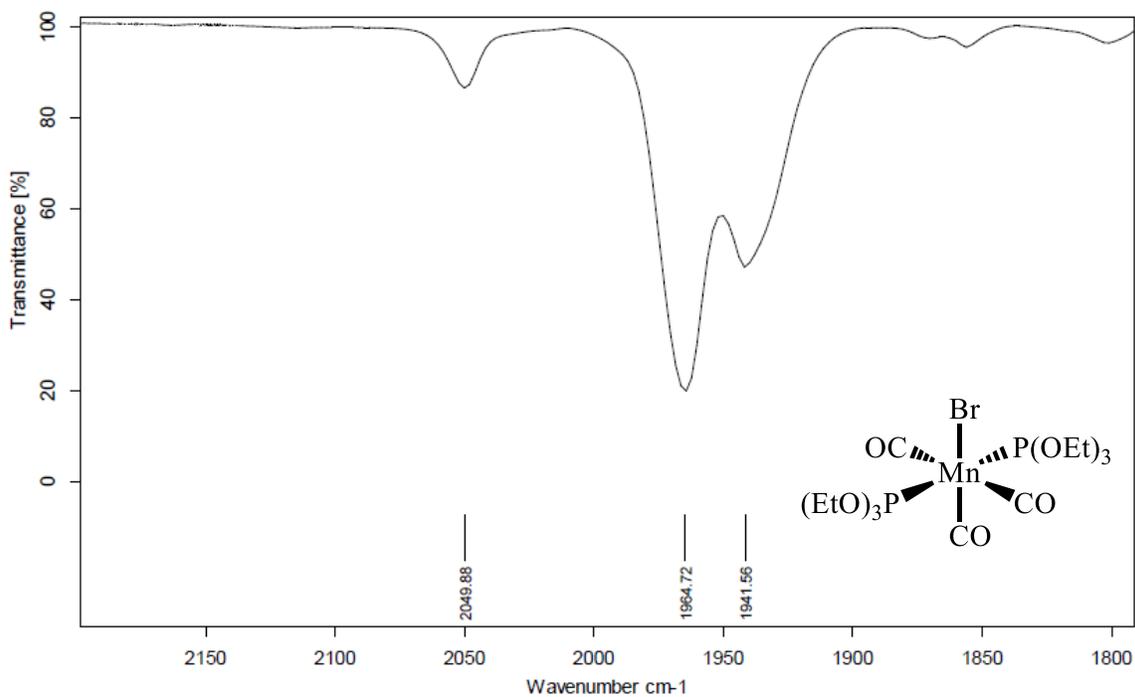


Figura 33. Espectro de IR del complejo *mer-trans*-[MnBr(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] (**IV**)  
Disolución de C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>. (1700-2200 cm<sup>-1</sup>)

El patrón de infrarrojo para los isómeros *fac*-[MnBr(CO)<sub>3</sub>L<sub>2</sub>] y *mer-trans* - [MnBr(CO)<sub>3</sub>L<sub>2</sub>] fue estudiado por parte de Angelici, Basolo y Poë.<sup>82</sup> El isómero *fac*-[MnBr(CO)<sub>3</sub>L<sub>2</sub>] tiene un grupo puntual C<sub>s</sub> cuyos modos vibracionales visibles en infrarrojo son: 2A' + A'' (Figura 33). Todos estos modos vibracionales involucran cambios dipolares y por lo tanto ninguno de ellos da bandas de absorción débiles. Mientras que el isómero *mer-trans* -[MnBr(CO)<sub>3</sub>L<sub>2</sub>] (**IV**), tiene una simetría C<sub>2v</sub> que da lugar a tres modos vibracionales visibles en infrarrojo: 2A<sub>1</sub> + B<sub>1</sub> (Figura 33).

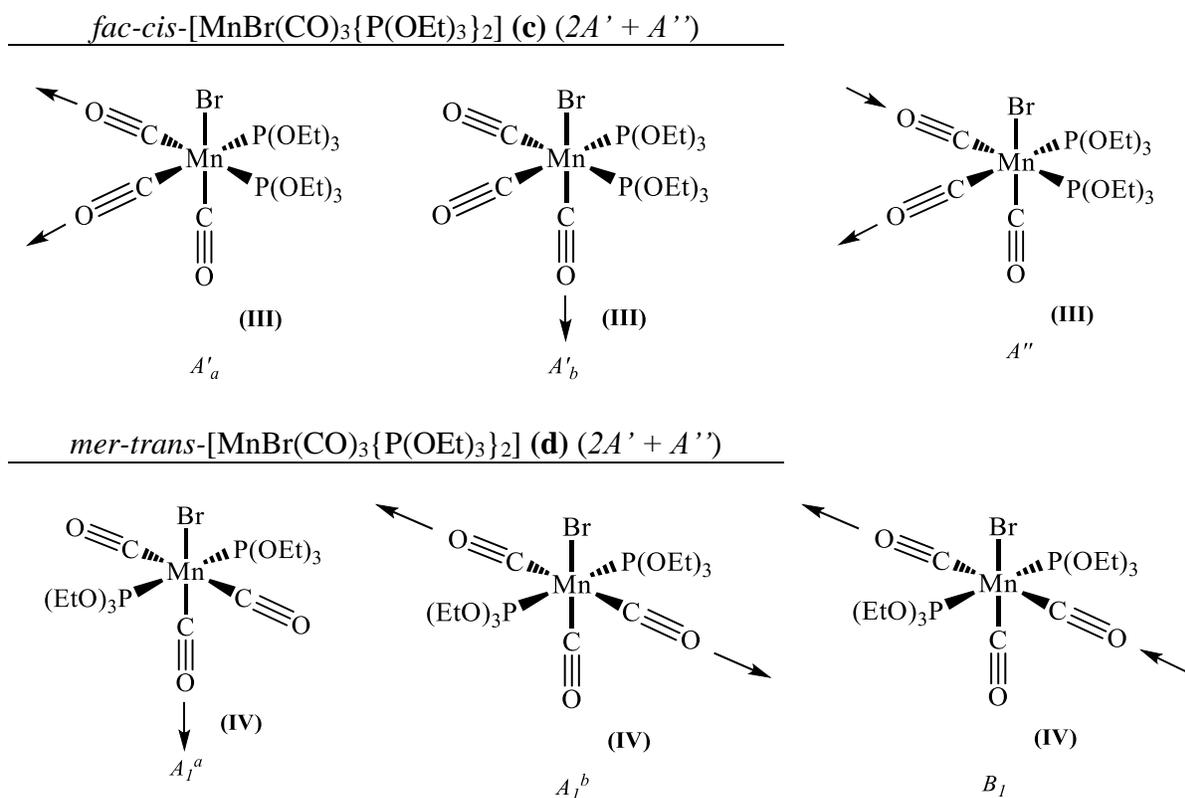


Figura 33. Representación de los modos de vibración de los isómeros (**III**) y (**IV**)

### 5.3.1.3.2 Espectrometría de Masas del isómero *mer-trans*-[MnBr(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] (**IV**)

El análisis espectrométrico de masas se realizó con la técnica FAB<sup>+</sup> (Fast Atom Bombardment). El espectro del isómero *mer-trans*-[MnBr(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] (**IV**) se presenta en la Figura 34.

El ion molecular esperado para el isómero *mer-trans*- (**IV**) y el [M+2] debido a la isotopía del Br aparecen en 550 y 552 m/z respectivamente. Además, se observan picos

mayores al ion molecular, los que pueden deberse a interacciones entre los fragmentos formados en el proceso, así como interacciones con la matriz.<sup>117</sup>

Los picos más intensos en el espectro son los que se encuentran en 471, 466, 415, 387, 300 y 221 m/z. De acuerdo a las señales observadas se proponen dos patrones de fragmentación. En el primero, el pico de 466 m/z, junto con el pico en 468 m/z debido a isotopía del Br, corresponden al fragmento  $[M-3CO]^+$  formado por la pérdida de tres carbonilos de los isómero (IV). Los picos en 300 y 302 m/z (igualmente debido a la isotopía del Br) corresponden al fragmento  $[M-3CO\{P(OEt)_3\}]^+$  por la pérdida de los tres carbonilos y un trietil fosfito del isómero (IV). Por su intensidad, este pico se considera como el pico base. Y, por último, la señal de 221 m/z que corresponden al  $[M-3CO\{P(OEt)_3\}Br]^+$  por la pérdida de los tres carbonilos, un trietil fosfito y el bromo de los isómero (IV).

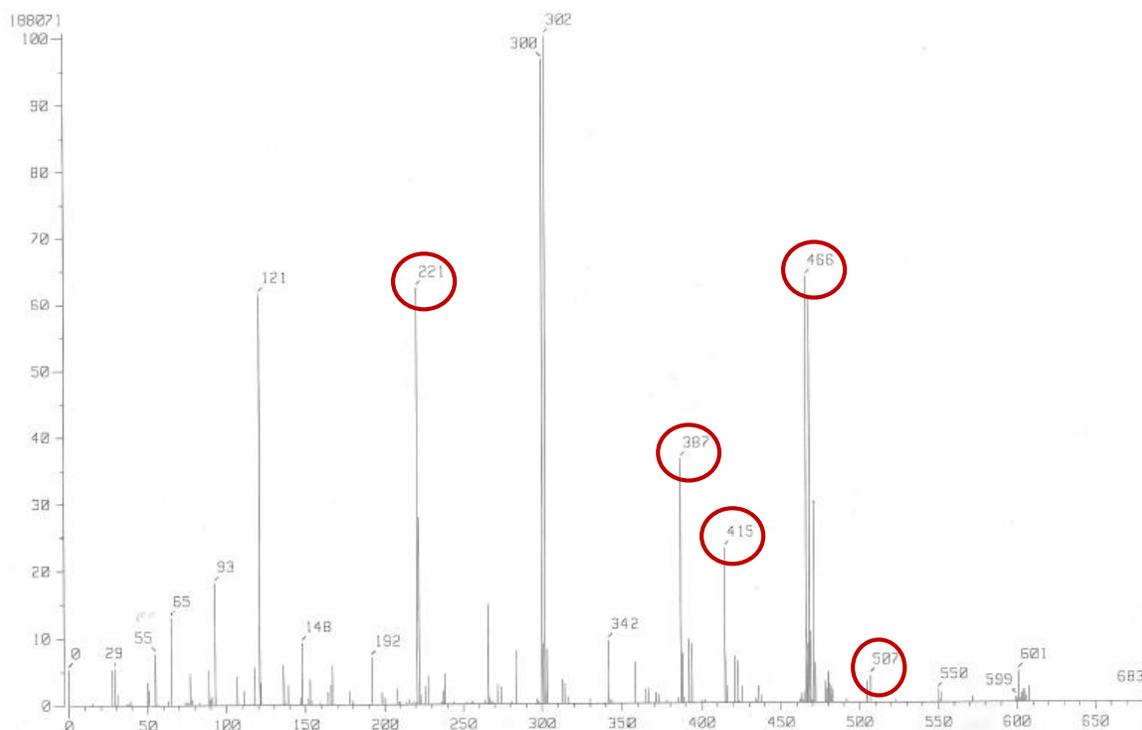


Figura 34. Espectro de masas del isómero *mer-trans*- $[MnBr(CO)_3\{P(OEt)_3\}_2]$  (IV).

Los picos más intensos en el espectro son los que se encuentran en 471, 466, 415, 387, 300 y 221 m/z. De acuerdo con las señales observadas se proponen dos patrones de fragmentación. En el primero, el pico de 466 m/z, junto con el pico en 468 m/z debido a isotopía del Br, corresponden al fragmento  $[M-3CO]^+$  formado por la pérdida de tres carbonilos del isómero (III). Los picos en 300 y 302 m/z (igualmente debido a la isotopía

<sup>117</sup> Henderson, W.; McIndoe, J. S.; *Mass Spectrometry of Inorganic, Coordination and Organometallic Compounds*, 2005, Wiley, 47-66.

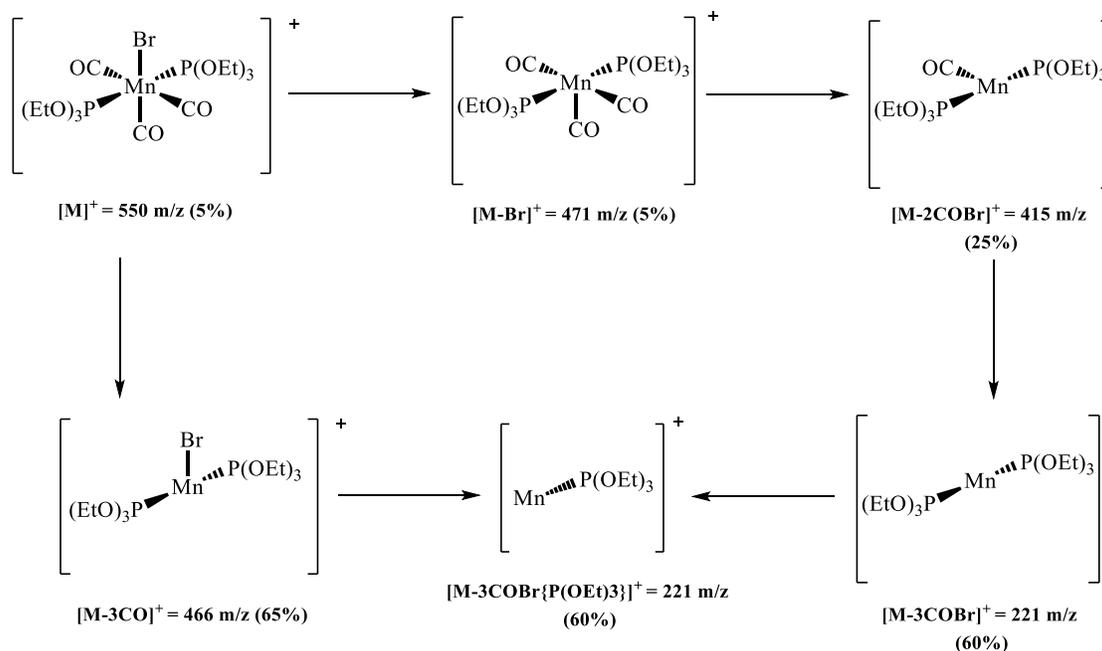
del Br) corresponden al fragmento  $[\mathbf{M-3CO}\{\mathbf{P(O(Et)}_3)\}]^+$  por la pérdida de los tres carbonilos y un trietil fosfito del isómero (**IV**). Por su intensidad, este pico se considera como el pico base. Y, por último, la señal de 221 m/z que corresponden al  $[\mathbf{M-3CO}\{\mathbf{P(O(Et)}_3)\}\mathbf{Br}]^+$  por la pérdida de los tres carbonilos, un trietil fosfito y el bromo del isómero (**IV**).

En el segundo patrón de fragmentación, el pico en 471 m/z corresponde al fragmento  $[\mathbf{M-Br}]^+$ , en el que el isómero (**IV**) han perdido el Br. El pico en 415 m/z es del fragmento  $[\mathbf{M-2COBr}]^+$  debido a la pérdida del Br y dos carbonilos del isómeros (**IV**). Posteriormente, el pico en 387 m/z asignada al fragmento  $[\mathbf{M-3COBr}]^+$  corresponde a la pérdida del Br y tres carbonilos del isómero (**IV**). Finalmente, el pico en 221 m/z pertenece al fragmento  $[\mathbf{M-3CO}\{\mathbf{P(O(Et)}_3)\}\mathbf{Br}]^+$  en donde el isómero (**IV**) ha perdido el Br, los tres carbonilos y un trietil fosfito. En la Tabla 16 se enlistan los fragmentos encontrados en el espectro de masas.

Tabla 16. Tabla de fragmentos detectados para el isómero *mer-trans*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]$  (**IV**), (FAB<sup>+</sup>).

Fragmento	m/z
$[\mathbf{M}]^+$	550
$[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]^+$	
$[\mathbf{M-Br}]^+$	471
$[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]^+$	
$[\mathbf{M-3CO}]^+$	466
$[\text{MnBr}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]^+$	
$[\mathbf{M-2COBr}]^+$	415
$[\text{Mn}(\text{CO})\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]^+$	
$[\mathbf{M-3COBr}]^+$	387
$[\text{Mn}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]^+$	
$[\mathbf{M-3CO}\{\mathbf{P(O(Et)}_3)\}]^+$	300
$[\text{MnBr}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]^+$	
$[\mathbf{M-3CO}\{\mathbf{P(O(Et)}_3)\}\mathbf{Br}]^+$	221
$[\text{Mn}\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]^+$	

Se propone el siguiente patrón general de fragmentación con base en el espectro de masas obtenido (Esquema 41):



Esquema 41. Esquema de fragmentación del isómeros *mer-trans*-[MnBr(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] (**IV**).

### 5.3.1.3.3 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear del isómero *mer-trans*-[MnBr(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] (**IV**)

El siguiente apartado se dedica al estudio espectroscópico de resonancia Magnética Nuclear del isómero *mer-trans*-[MnBr(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] (**IV**). Los experimentos utilizados en esta caracterización fueron  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .

#### 5.3.1.3.3.1 Resonancia Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del isómero *mer-trans*-[MnBr(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] (**IV**)

El espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  esperado para el isómero *mer-trans*- (**IV**) [MnBr(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] consta de sólo una señal, ya que sólo existe un tipo fósforo en los dos trietil fosfito. El fósforo **P<sub>1</sub>** y **P<sub>1'</sub>** en el trietil fosfito libre tiene un desplazamiento químico de  $\delta_{P(OEt)_3 (libre)} = 138 \text{ ppm}$ . Al coordinarse al centro metálico se espera que el desplazamiento químico de **P<sub>1</sub>** y **P<sub>1'</sub>** tenga un  $\Delta\delta$  hacia campo más bajo con respecto al valor de  $\delta_P$  del fosfito libre. Este fenómeno se da como resultado de la transferencia de densidad electrónica del fósforo al centro metálico al momento de coordinarse.<sup>93</sup>

A continuación, en la Figura 35, se muestra el espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  desacoplado de  $^1\text{H}$  ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ) del isómero *mer-trans*-MnBr(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] (**IV**).

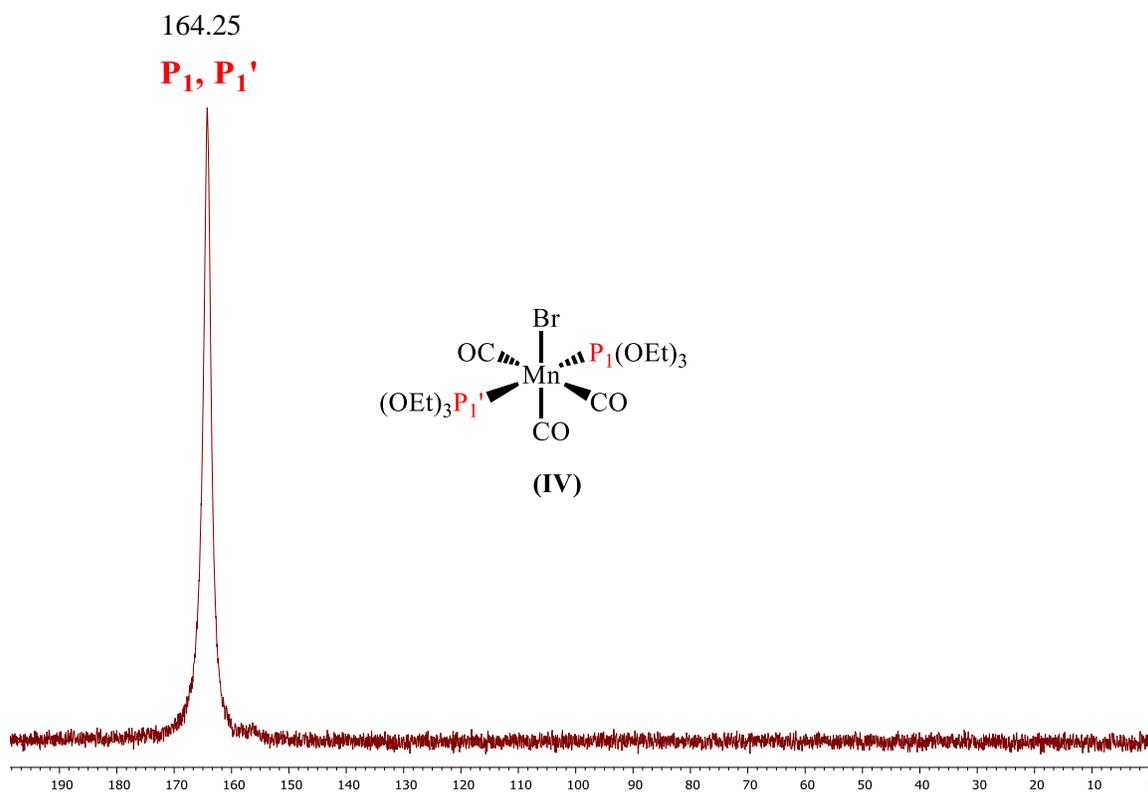


Figura 35. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del isómero *mer-trans*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]$  (**IV**).  
Cloroformo –  $\text{CDCl}_3$  (121.39 MHz)

Como se esperaba, en el espectro anterior sólo se observa un singulete. Esta señal en 164 ppm que pertenece a los fósforos **P<sub>1</sub>** y **P<sub>1</sub>'** del isómero (**IV**).

#### 5.3.1.3.3.2 Resonancia Magnética Nuclear $^1\text{H}$ del isómero *mer-trans*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]$ (**IV**)

El espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo del isómero (**IV**) consta de tres grupos de señales: un grupo etiquetado como **C<sub>1</sub>** correspondiente al carbono del  $-\text{CH}_3$  en el trietil fosfito, un grupo etiquetado como **C<sub>2</sub>** correspondiente al carbono del  $-\text{CH}_2-$  en el fosfito, y un grupo de señales etiquetado como **C<sub>3</sub>** que corresponden a los carbonos de los ligantes CO, estos últimos pueden diferenciarse como **C<sub>ax</sub>** (axial) y **C<sub>eq</sub>** (ecuatorial). El espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del isómero (**IV**) se muestra en la Figura 36.

A campo alto se observan las señales de los protones de la parte alifática del trietil fosfito  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$  (Figura 39). Un triplete centrado en 1.36 ppm [18H, t,  $^3J_{\text{H-H}} = 6$  Hz] que corresponde a los protones del metilo  $-\text{CH}_3$  y un multiplete centrado en 4.20 ppm [12H, m,] de los protones del metileno  $-\text{CH}_2-$  que se acoplan con el núcleo de fósforo del fosfito.

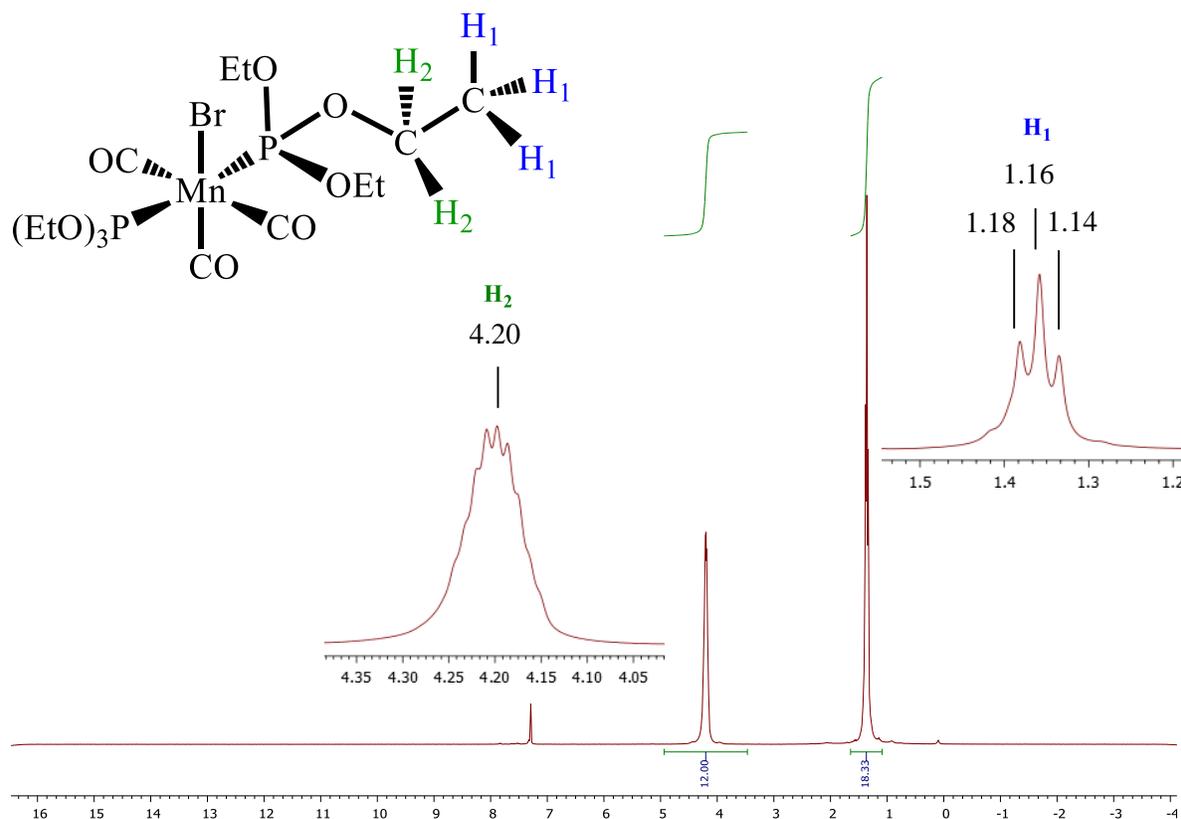


Figura 36. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del isómero *mer-trans*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]$  (**IV**).  
Cloroforno –  $\text{CDCl}_3$  (299.87 MHz)

#### 5.3.1.3.3.3 Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del isómero *mer-trans*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]$ (**IV**)

El espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del complejo del isómero (**IV**) consta de tres grupos de señales: un grupo etiquetado como **C<sub>1</sub>** correspondiente al carbono del  $-\text{CH}_3$  en el trietil fosfito, un grupo etiquetado como **C<sub>2</sub>** correspondiente al carbono del  $-\text{CH}_2-$  en el fosfito, y un grupo de señales etiquetado como **C<sub>3</sub>** que corresponden a los carbonos de los ligantes CO, estos últimos pueden diferenciarse como **C<sub>ax</sub>** (axial) y **C<sub>eq</sub>** (ecuatorial). El espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del isómero (**IV**) se muestra en apreciar en la Figura 37.

A campo alto se pueden ver las señales de los carbonos alifáticos del trietil fosfito. La señal en 16.02 ppm pertenece al carbono **C<sub>1</sub>** (metilo), mientras que la señal en 61.85 ppm pertenece al **C<sub>2</sub>** (metileno). Por otro lado, las señales a campo bajo entre 210 y 225 ppm cooresponden a los carbonos **C<sub>3</sub>** de los ligantes CO.

En el caso de los grupos CO es posible asignar la señal a campo más alto (210 ppm) al carbonilo en posición axial  $C_{ax}$ . Los CO en posición ecuatorial  $C_{eq}$  son equivalentes y se les asigna la señal a campo más bajo (225 ppm). Es posible que los  $C_3$  puedan acoplarse con el átomo de fósforo a dos enlaces de distancia, sin embargo esto no se logra distinguir en el espectro.

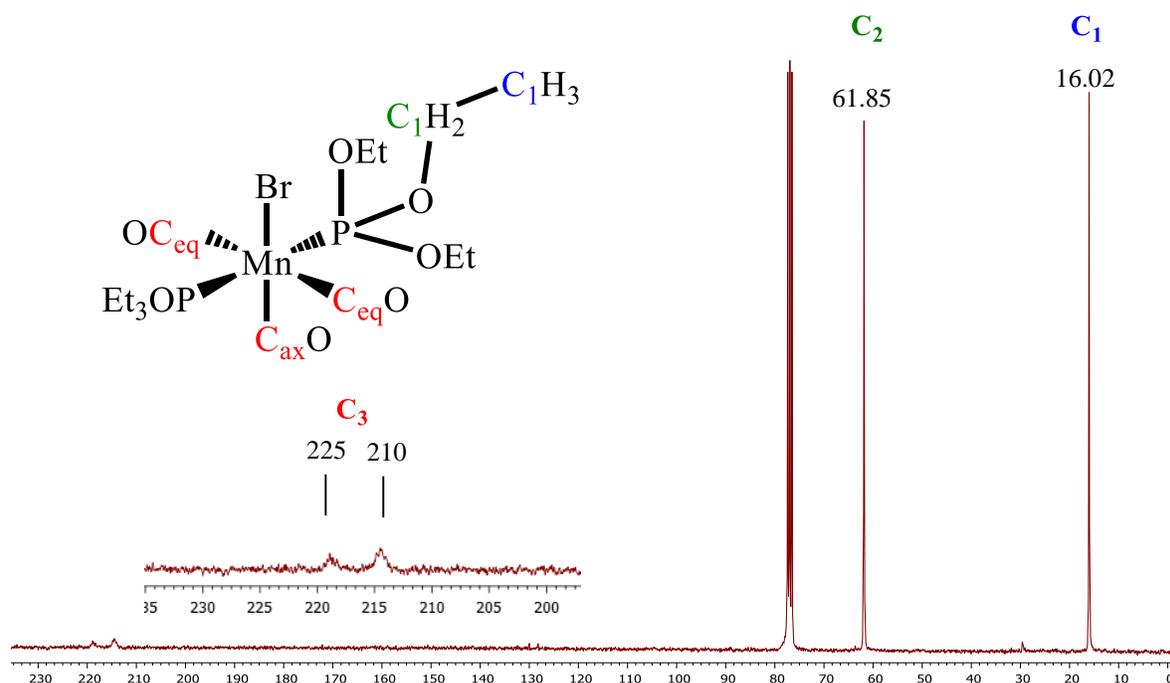


Figura 37. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del isómero *mer-trans*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]$  (**IV**).  $\text{CDCl}_3$  (75.41 MHz).

#### 5.3.1.3.4 Análisis elemental del isómero *mer-trans*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]$ (**IV**)

En la siguiente tabla (Tabla 17) se muestran los datos del análisis elemental y el punto de fusión del complejo (**IV**).

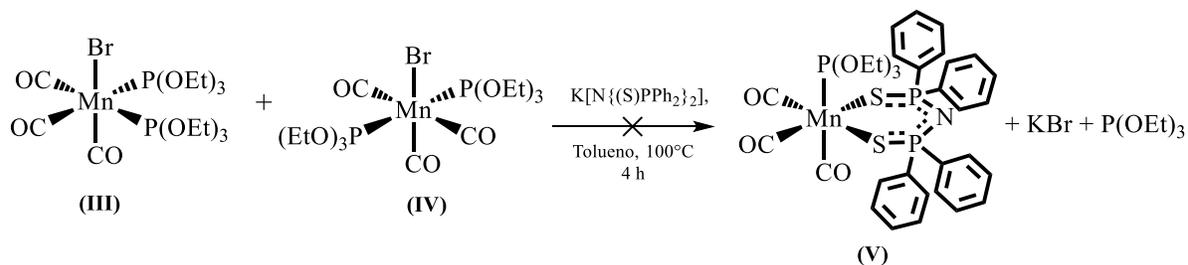
Tabla 17. Análisis elemental del complejo *mer-trans*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]$  (**IV**)

Compuesto	Análisis Elemental	
	Teórico (%)	Experimental (%)
<i>mer-trans</i> - $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]$ ( <b>d</b> )	C= 32.69 H = 5.49	C= 32.56 H = 5.41

Todos los valores del análisis elemental se encuentran dentro del intervalo aceptable ( $\pm 0.5\%$ ).

5.3.2 Paso *vi*, Ruta B'. Síntesis del Complejo

El segundo paso de la Ruta B' (*vi*) es la reacción de metátesis entre la mezcla de isómeros *fac-cis* (III) y *mer-trans* (IV)  $[MnBr(CO)_3\{P(OEt)_3\}_2]$  y la sal  $K[N\{(S)PPh_2\}_2]$  para la obtención del producto final  $fac-[Mn(CO)_3P(OEt)_3\{Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S'\}]$  (V). (Esquema 42). Un aspecto importante a recalcar es la casi nula solubilidad de la sal de potasio del PNP en disolventes poco polares como el tolueno.

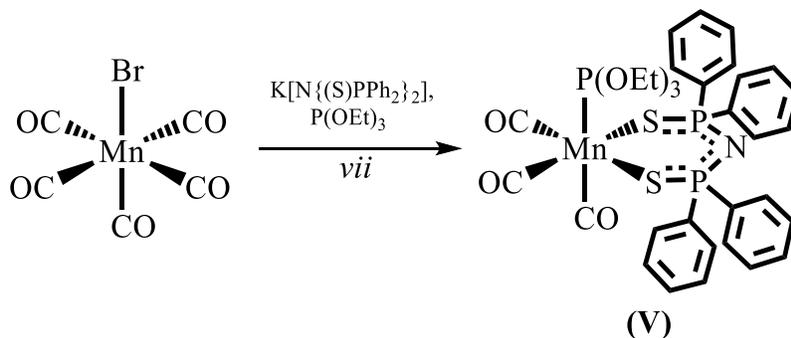


Esquema 42. Paso *vi*, síntesis del complejo  $[Mn(CO)_3\{P(OEt)_3\}\{Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S'\}]$  (V)

La reacción se llevó a cabo en tolueno a temperatura de reflujo ( $100^\circ\text{C}$ ) durante 4 horas usando una relación equimolar entre todas las materias de partida. La fuerza motriz de la reacción es la formación de KBr. El rendimiento fue menos del 1%, por lo que se concluye que la reacción no se lleva a cabo bajo estas condiciones.

## 5.4 Ruta C “One Pot”

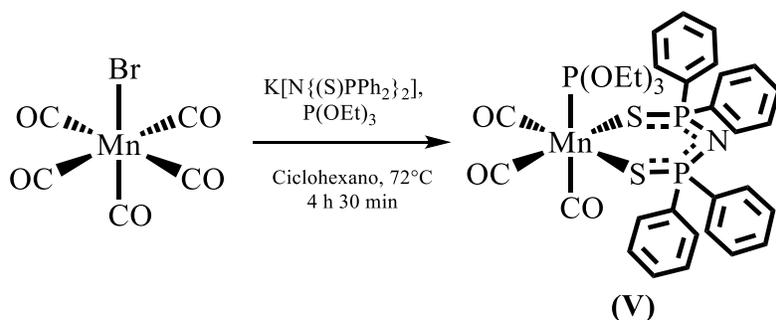
La **Ruta C “One Pot”** consiste de un solo paso (*vii*) de reacción. En él se pone a reaccionar un equivalente de  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ , con un equivalente de  $\text{P}(\text{OEt})_3$  y un equivalente de la sal  $\text{K}[\text{N}\{(\text{S})\text{PPh}_2\}_2]$  para dar paso a la formación del complejo *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\}]$  (**V**). Esta ruta permite evaluar de manera cualitativa el poder nucleofílico de las bases de Lewis:  $\text{P}(\text{OEt})_3$  y  $\text{K}[\text{N}\{(\text{S})\text{PPh}_2\}_2]$ .



Esquema 43. Ruta Sintética C

5.4.1 Paso *vii*, Ruta C. Síntesis del Complejo

Como se mencionó anteriormente, en esta ruta de síntesis “one pot” el  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ , el  $\text{P}(\text{OEt})_3$  y la sal  $\text{K}[\text{N}\{(\text{S})\text{PPh}_2\}_2]$  se encuentran al mismo tiempo en el medio de reacción para dar paso a la formación del complejo *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\}]$  (**V**). La reacción se llevó a cabo en tolueno a temperatura de reflujo ( $100^\circ\text{C}$ ) durante 10 min con un rendimiento del 16%. Cuando la reacción se hace en ciclohexano a temperatura de reflujo ( $72^\circ\text{C}$ ) dura 4 h 30 min y el producto (**V**) se obtiene con un rendimiento del 54%.

Esquema 44. Paso *vii*, síntesis del complejo *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\}]$  (**V**)

### 5.4.2 Avance de reacción Paso *vii*, Ruta C. Síntesis del Complejo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] (**V**)

El seguimiento de reacción se llevó a cabo mediante espectroscopía de infrarrojo en disolución, usando como disolvente ciclohexano y poniendo especial atención en la zona de carbonilos metálicos (1700-2200 cm<sup>-1</sup>). La Figura 38 presenta el seguimiento de reacción del paso *vi* de la Ruta B' en ciclohexano a temperatura de reflujo.

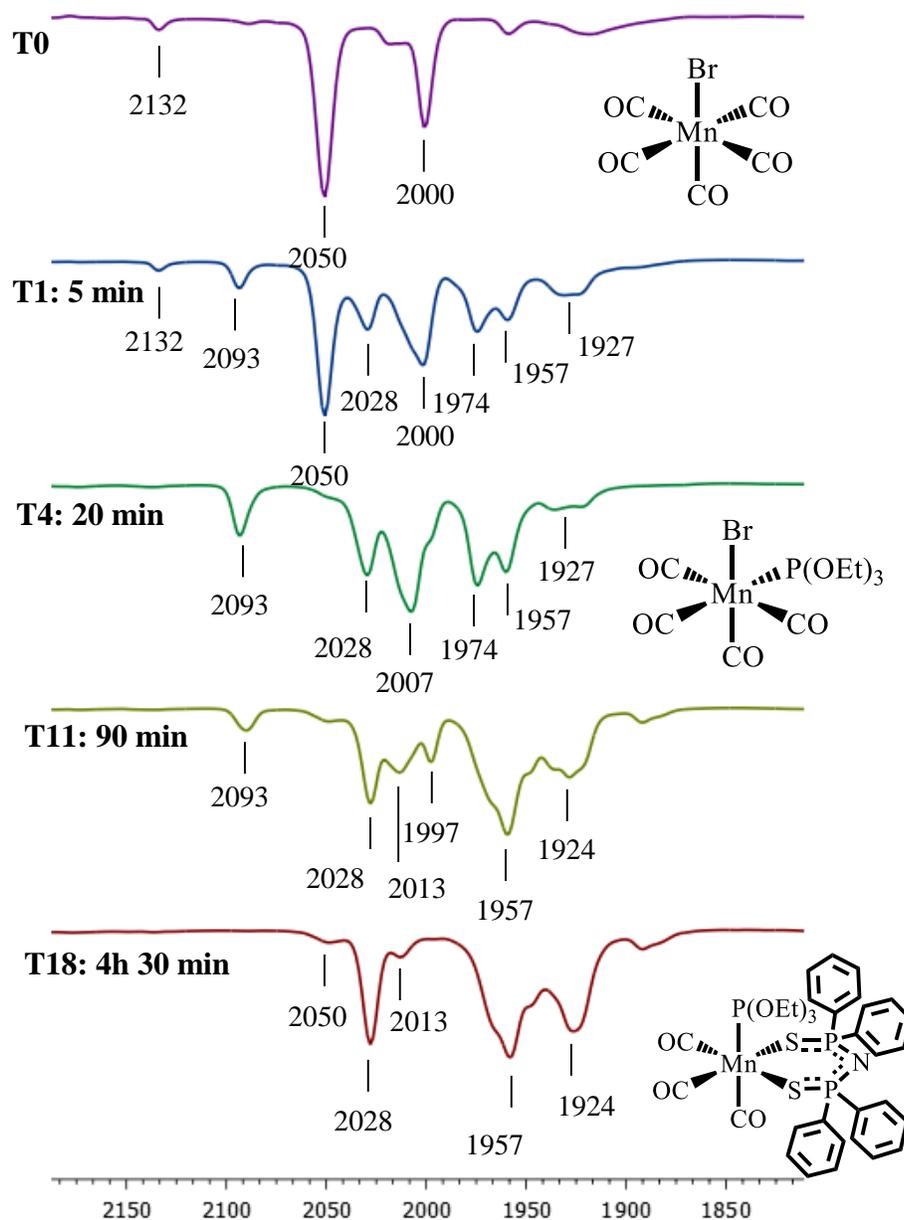


Figura 38. Seguimiento de reacción Paso *vii*, Ruta C.  
Disolvente C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> (72 °C) ( 1700-2200 cm<sup>-1</sup>)

En la parte superior del seguimiento (morado) se observa el espectro de la materia de partida,  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ , a la que están asociadas principalmente tres bandas: 2132, 2050 y  $2000\text{ cm}^{-1}$ . En T1 (azul), a  $45^\circ\text{C}$  y 5 min de reacción se observan nuevas bandas aparte del material de partida: 2093, 2028, 1974, 1957 y una banda ancha en  $1927\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas en 2093, 2028 y 1974, corresponde al complejo monofosforado *cis*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]$  (**II**). Las bandas en 2028, 1957 y  $1927\text{ cm}^{-1}$  corresponden el producto final (**V**)

En T4 (verde oscuro), a  $72^\circ\text{C}$  (reflujo de ciclohexano) y 20 min de reacción han desaparecido las bandas de la materia de partida,  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ . En el espectro se puede observar con mucha claridad el patrón de bandas del complejo *cis*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]$  (**II**): 2093, 2028, 2007 y  $1974\text{ cm}^{-1}$  y una banda en  $1957\text{ cm}^{-1}$ .

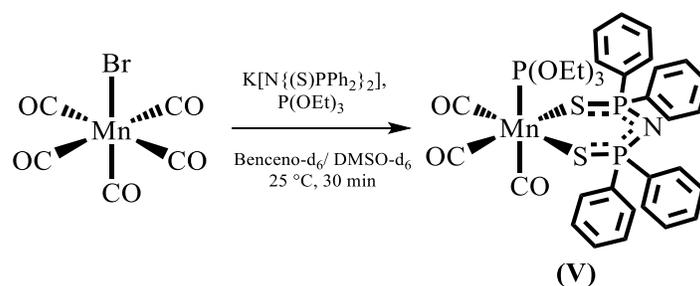
En T11 (verde claro), a  $72^\circ\text{C}$  y 90 min de reacción, las bandas del complejo (**II**) disminuyen su intensidad con respecto a T4 y el patrón del producto final (**V**) empieza notarse. Finalmente, en T18 (rojo) a  $72^\circ\text{C}$  y 90 min de reacción, las bandas del complejo *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\}]$  (**V**), 2028, 1957 y  $1924\text{ cm}^{-1}$  aparecen mayoritariamente.

#### 5.4.3 Propuesta mecanística Paso *vii*, Ruta C. Síntesis del Complejo



De acuerdo con el seguimiento, la **Ruta C** “*one pot*” sigue un comportamiento análogo al que muestra la **Ruta B**, en el que el  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  se hace reaccionar con un equivalente del  $\text{P}(\text{OEt})_3$  para formar el intermediario *cis*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]$  (**II**). Este intermediario monofosforado posteriormente se hace reaccionar con un equivalente de la sal  $\text{K}[\text{N}\{(\text{S})\text{PPh}_2\}_2]$  para finalmente formar el producto final *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\}]$  (**V**). Por esta razón se propone un mecanismo de reacción similar al que ocurre a lo largo de la **Ruta B**.

La poca solubilidad de la sal  $\text{K}[\text{N}\{(\text{S})\text{PPh}_2\}_2]$  puede incidir en la velocidad de reacción en el Ruta C “*one pot*”. Por esta razón se decidió hacer una variación en el disolvente de esta reacción con el fin de solubilizar la sal de potasio del PNP. Para ello la reacción se llevó a cabo en un tubo de resonancia magnética nuclear y se siguió por RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . La reacción se hizo en benceno- $\text{d}_6$  como disolvente y se agregaron unas gotas de DMSO- $\text{d}_6$ , observándose la completa solubilidad de la sal  $\text{K}[\text{N}\{(\text{S})\text{PPh}_2\}_2]$  (Esquema 45).



Esquema 45. Paso *vii*, síntesis del complejo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] (**I**) (sal K[N{(S)PPh<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> soluble)

A continuación, se muestra el seguimiento de reacción en RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}.

**T0**

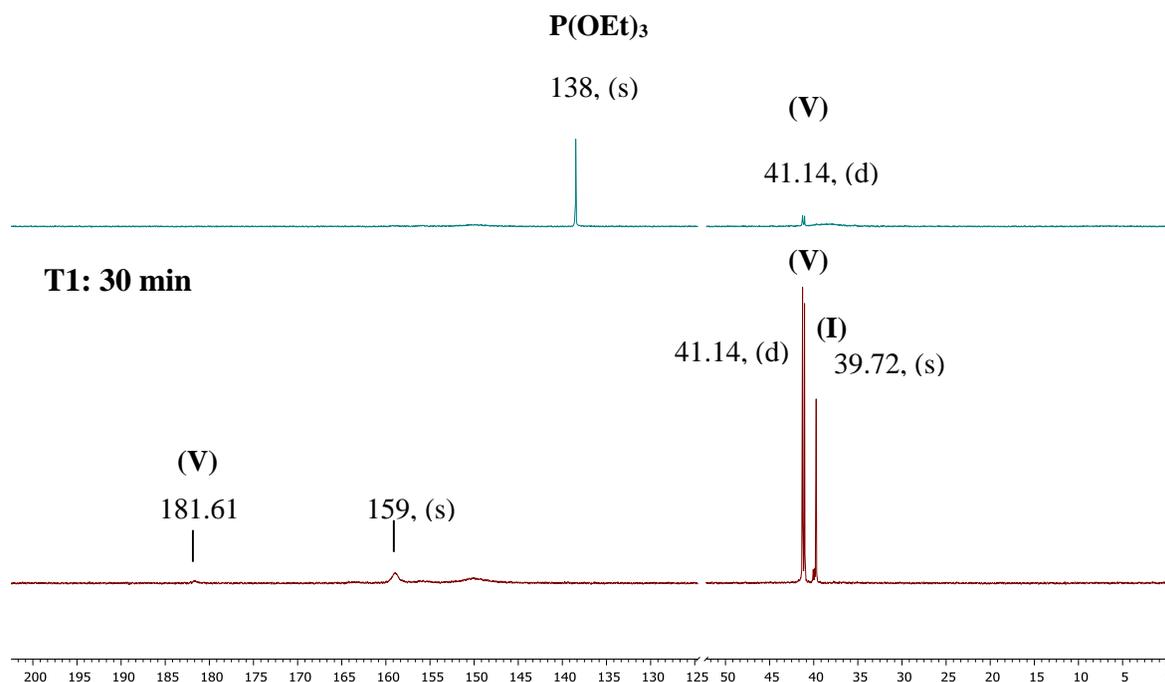


Figura 39. Seguimiento de reacción Paso *vii*, Ruta C.  
RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.6 MHz) Disolvente C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-d<sub>6</sub>/DMSO-d<sub>6</sub> (25 °C) (δ ppm)

En T0 (azul) se ven dos señales. Una en 138 ppm del P(OEt)<sub>3</sub> y un doblete centrado en 41.14 ppm (<sup>3</sup>J<sub>P-P</sub> = 26.77 Hz) que corresponde a los átomos de fósforo del ligante PNP en el complejo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}].

En T1 (rojo) tras 30 min de reacción ya no observa la señal en 138 ppm del P(OEt)<sub>3</sub>. Por otro lado, se observa un doblete intenso centrado en 41.14 ppm (<sup>3</sup>J<sub>P-P</sub> = 26.77 Hz) de los

fósforos del PNP en el complejo (**V**) así como su señal complementaria en 181.61 ppm que corresponde a fósforo del P(OEt)<sub>3</sub> en el complejo (**V**). En 39.72 ppm se ve un singulete que corresponde a los fósforos del PNP en el complejo [Mn(CO)<sub>4</sub>{PPh<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] (**I**). Por último, se alcanza a ver una señal en 159 ppm que no se pudo identificar.

Debido a dificultades para introducir la sal de potasio del PNP y el [MnBr(CO)<sub>5</sub>] al tubo de RMN se agregó un ligero exceso de las mismas dejando como reactivo limitante el P(OEt)<sub>3</sub>. Muestra de ello es que al final de la reacción se observa la señal en 39.72 ppm que corresponde al complejo [Mn(CO)<sub>4</sub>{PPh<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] (**I**).

Analizando con mayor detalle el seguimiento de reacción y observando la presencia de señales asociadas al complejo (**V**) desde el comienzo de la reacción se sospecha que bajo estas condiciones el ligante que ataca primero al [MnBr(CO)<sub>5</sub>] es la sal de sodio del PNP para formar el complejo Mn(CO)<sub>4</sub>{PPh<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] (**V**). Inmediatamente después de formarse complejo Mn(CO)<sub>4</sub>{PPh<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] (**I**), este es atacado por el P(OEt)<sub>3</sub> para finalmente dar paso a la aparición del complejo (**V**).

Este perfil de reacción es análogo al que se sigue en la **Ruta A**, particularmente cuando el paso *ii* se realizó en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Sin embargo, existe la posibilidad de que el ataque del PNP se haya visto favorecido por el exceso estequiométrico en el que se encontraba.

Este mismo comportamiento también ha sido observado por nuestro grupo de investigación<sup>91</sup> cuando en una ruta análoga a esta cuando se hizo reaccionar equimolarmente [MBr(CO)<sub>5</sub>] (M = Mn, Re), la sal K[N{(S)PPh<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] y P(OPh)<sub>3</sub>.

Como se puede apreciar en ambos trabajos, el papel del disolvente en reacciones de sustitución no debe ser subestimado, ya que una pequeña modificación en él puede causar un gran cambio en la rapidez de reacción y el curso del proceso en disolución, y por ende es un factor que incide en el mecanismo de reacción.<sup>86</sup>

Estudios realizados por Hohen-Esch y Smid<sup>118</sup> muestran que la estabilidad de los *pares iónicos de contacto* de las sales alcalinas de varios carbaniones disminuye al incrementarse las propiedades donadoras del disolvente. Al utilizarse DMSO, un disolvente con alta capacidad donadora, los iones de las sales se encontraban prácticamente libres.

Por otro lado, Maxey y Popov<sup>119</sup> observaron que las mezclas de DMSO-benceno con constantes dieléctricas desde 7 hasta 46 permitían que en las sales de litio el anión se encontrara de forma independiente sin importar la relación de disolventes en la mezcla. Esto debido a la coordinación del DMSO con los cationes Li<sup>+</sup>.

<sup>118</sup> Esch, T.; Smid, J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88, 307-318.

<sup>119</sup> Maxey, W.; Popov, A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 20, 20-24.

## 5.4.4 Análisis de la Ruta C. Síntesis del Complejo



Como se pudo observar, la reacción “*one pot*” (**Ruta C**) muestra un comportamiento diferente al cambiar la naturaleza del disolvente donde se llevó a cabo. Cuando el disolvente es no polar como tolueno o ciclohexano (Paso *vii*) la reacción sigue un curso análogo como el que se presenta a lo largo de toda la **Ruta B**. En este medio la sal  $K[N\{(S)PPh_2\}_2]$  es prácticamente insoluble. Además, como se puede recordar, la sal  $K[N\{(S)PPh_2\}_2]$  posee una estructura polimérica en estado sólido (Figura 4).<sup>19</sup> Bajo estas condiciones el  $P(OEt)_3$  resulta ser mejor nucleófilo que el anión  $[N\{(S)PPh_2\}_2]^-$ .

Cuando la reacción se lleva a cabo en la mezcla de disolventes benceno/DMSO sigue un curso análogo a la **Ruta A**, además de que no se requiere tratamiento térmico para que la reacción se lleve a cabo. Una gran diferencia de este medio con respecto a uno no polar simple (tolueno, ciclohexano, benceno) es que la sal  $K[N\{(S)PPh_2\}_2]$  sí es soluble. Esto se puede deber principalmente a la coordinación del DMSO con el catión  $K^+$ , permitiendo que el anión  $[N\{(S)PPh_2\}_2]^-$  se encuentre libre en el medio.

De esta manera se nota que las interacciones que tienen los ligantes con el disolvente pueden modificar su poder nucleofílico. Cuando el caso del Paso *vii* se lleva a cabo en tolueno y ciclohexano, la baja solubilidad de la sal de potasio del PNP afecta el poder nucleofílico del anión imidodifosfinato ya que, primero se requiere que la sal se solubilice para que después el  $[N\{(S)PPh_2\}_2]^-$  ataque al centro metálico.

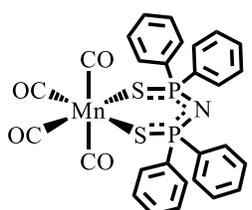
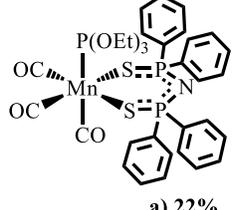
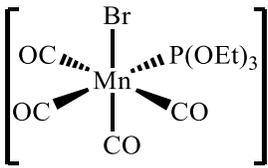
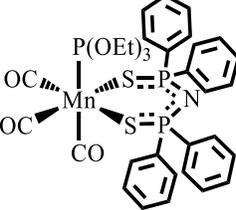
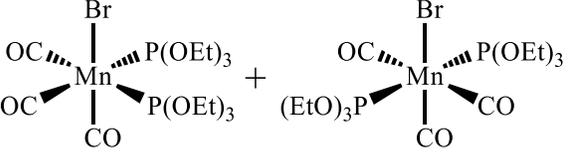
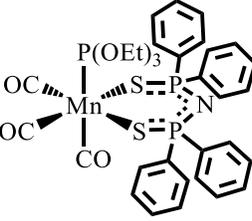
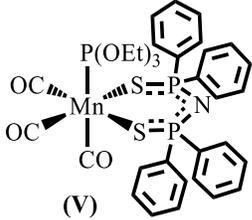
Contrariamente, cuando la reacción se lleva a cabo en la mezcla de disolventes benceno/DMSO, donde el anión  $[N\{(S)PPh_2\}_2]^-$  se encuentra libre, se observa un incremento en el poder nucleofílico del mismo. Esto se debe en gran parte a que la sal se encuentra soluble y que el DMSO se coordina con el catión  $K^+$ . La coordinación del  $K^+$  con el disolvente posibilita que el anión  $[N\{(S)PPh_2\}_2]^-$  se encuentre menos solvatado y por ende aumente su nucleofilia significativamente. Bajo estas condiciones se puede decir que existe una competencia equitativa entre el poder nucleofílico del anión  $[N\{(S)PPh_2\}_2]^-$  y el  $P(OEt)_3$ . En este caso el anión  $[N\{(S)PPh_2\}_2]^-$  resulta ser un mejor nucleófilo que el  $P(OEt)_3$  y no se observa la coordinación del DMSO con el centro metálico de manganeso.

Para concluir, en la reacción “*one pot*” **Ruta C** el  $P(OEt)_3$  es un nucleófilo más fuerte que el  $[N\{(S)PPh_2\}_2]^-$  cuando el disolvente presenta propiedades poco coordinantes (Paso *vii*). Si la capacidad coordinante del medio aumenta (Paso *vii'*) el poder nucleofílico de los ligantes se invierte dado el efecto de solvatación selectiva sobre el catión de la sal  $K[N\{(S)PPh_2\}_2]$ .

5.5 Evaluación de la Rutas

A continuación, se muestra la tabla comparativa (Tabla 18) de todas las rutas. En ella se observan tiempos de reacción y rendimiento para cada uno de los pasos de las Rutas.

Tabla 18. Tabla comparativa de las **Rutas A, B, B'** y C. Tiempos de reacción y rendimiento.

<b>Ruta A</b>		<b>Rendimiento Global: a) 19%, b) ---, c) 63 %</b>	
<i>i)</i>	THF, 25 °C, 3 h	<i>ii)</i>	a) tolueno, 50°C, 10 min b) ciclohexano, 72 °C, 90 min c) diclorometano, 25 °C, 10 min
 <p>(I) 88%</p>		 <p>(V) a) 22% b) --- c) 72%</p>	
<b>Ruta B</b>		<b>Rendimiento Global: 19%</b>	
<i>iii)</i>	ciclohexano, 60 °C, 90 min	<i>iv)</i>	ciclohexano, 72°C, 3 h
 <p>(II) % no determinado</p>		 <p>(V) 21.51%</p>	
<b>Ruta B'</b>		<b>Rendimiento Global: No hay reacción</b>	
<i>v)</i>	ciclohexano, 55 °C, 2 h 30 min	<i>vi)</i>	tolueno, 100 °C, 2 h
 <p>(III) 80% (IV)</p>		 <p>(V) 1%</p>	
<b>Ruta C</b>		<b>Rendimiento Global: vii) a) 16%, b) 54%</b>	
<i>vii)</i>	a) tolueno, 100 °C, 10 min b) ciclohexano, 72 °C, 4 h 30 min c) benceno-d <sub>6</sub> /DMSO-d <sub>6</sub> , 25°C, 30 min	 <p>(V) vii): a) 16% b) 54% c) ---</p>	

En la **Ruta A**, el precursor  $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\}]$  (**I**) se obtiene con un rendimiento del 88% (paso *i*). En la segunda etapa (paso *ii*), cuando la reacción se realiza en tolueno el complejo *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\}]$  (**V**) se obtiene con un rendimiento del 22%, mientras que cuando se realiza en diclorometano el rendimiento es del 72%. El rendimiento global cuando el paso *ii* se realiza en tolueno y diclorometano es de 19% y 63% respectivamente.

Con respecto a la **Ruta B**, el precursor *cis*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OEt})_3\}]$  (**II**) se obtiene con un rendimiento aproximado del 90%, este rendimiento se determinó por infrarrojo (paso *iii*). Mientras que en el segundo paso de reacción (paso *iv*), el complejo (**I**) se obtiene con un rendimiento del 21.51% dando como resultado un rendimiento global del 19%. La mezcla de precursores *fac-cis* y *mer-trans*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]$  (**III**) y (**IV**) respectivamente) se obtuvieron con un rendimiento del 80% en el primer paso (paso *vi*) en la **Ruta B'** y el complejo (**V**) en el segundo paso (paso *vi*) con 0.1 %: El rendimiento global para la **Ruta B'** fue del 1%. Finalmente, el **Ruta C** “*one pot*” se obtuvo un rendimiento del 16% cuando se realiza en tolueno y un rendimiento del 54% cuando el disolvente es ciclohexano.

Pueden ser más de uno los parámetros para establecer la ruta más adecuada para la síntesis del complejo *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\}]$  (**V**) como, por ejemplo: el rendimiento, el tiempo de reacción, los disolventes, la temperatura, el curso de reacción que se prefiera, selectividad o una combinación de todos.

Como tendencia general a lo largo de esta investigación se observó que las rutas que conllevan dos etapas sintéticas: **A**, **B** y **B'**, el segundo paso de todas ellas (paso *ii*, **Ruta A**; paso *iv*, **Ruta B** y paso *vi*, **Ruta B'**) es crítico en la obtención del complejo (**V**), ya que en la primera etapa sintética de todas las ellas (paso *i*, **Ruta A**; paso *iii*, **Ruta B** y paso *vi*, **Ruta B'**) tuvieron un rendimiento mínimo del 80%.

En cuanto al rendimiento, en las Rutas **B**, **B'** y **C** se observa que el segundo paso de la síntesis que involucra el ataque nucleofílico del ligante cargado,  $[\text{N}\{\text{S}\}\text{PPh}_2]_2$ , tiene una gran influencia en el rendimiento global mientras que en la **Ruta A** el disolvente es que influye en el tiempo de reacción y en el rendimiento. Sólo la **Ruta A**-(c) y la **Ruta C**-(b) tuvieron rendimientos globales por encima del 50%.

Las evidencias espectroscópicas recabadas en cada ruta sugieren que ninguna de ellas da como único producto el compuesto de interés, sin embargo, el complejo (**V**) siempre muestra una estereoquímica *facial*, indicando que todas las rutas son estereoselectivas.

Tomando como criterio el rendimiento global y el tiempo de reacción se concluye que la **Ruta A**, en donde la segunda etapa de síntesis (paso *ii*) se realiza en diclorometano, resultó la mejor manera para sintetizar el complejo *fac*-

$[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\}]$  (**V**) con un rendimiento global del 63%.

Un aspecto a destacar de la **Ruta A** no sólo es la parte cuantitativa con la que se obtiene el complejo (**V**), sino que también esta ruta requiere el menor tiempo de síntesis y que involucra el menor gasto energético debido a que todos sus pasos (**i** y **ii**) se llevan a cabo a temperatura ambiente.

# Capítulo VI

## Conclusiones

El estudio sintético en este trabajo, la formación del complejo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] (**V**) a través de cuatro rutas: **Ruta A**, **Ruta B**, **Ruta B'** y **Ruta C**, proporcionó información sobre las propiedades electrónicas y estructurales de las especies involucradas en las cuatro rutas de reacción.

Las características estructurales y electrónicas tanto de las materias de partida como de los precursores sintetizados permitieron realizar una síntesis dirigida hacia la obtención del producto de interés (**V**) con una estereoquímica *facial*. Esta síntesis dirigida se planteó considerando los efectos cinéticos y estéricos que los ligantes ejercen entre sí sobre el centro metálico.

Con respecto a la **Ruta A**, en el segundo paso de la síntesis (paso *ii*), en el que el precursor [Mn(CO)<sub>4</sub>{PPh<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] (**I**) se hace reaccionar con un equivalente de P(OEt)<sub>3</sub>, el tiempo de reacción muestra una dependencia directa con la polaridad del disolvente. Un aspecto adicional en este paso de reacción (paso *ii*), es que la estereoquímica del producto (**V**) es consecuencia del efecto *trans* que se presenta entre los ligantes CO del precursor [Mn(CO)<sub>4</sub>{PPh<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] (**I**).

En la **Ruta B**, la reacción de sustitución que ocurre en el paso *iii* para generar el precursor monofosforado *cis*-[MnBr(CO)<sub>4</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}] (**II**) y la que ocurre en la parte tardía del paso *iv* para generar el producto *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] (**V**) son dirigidas por la influencia *trans* de los CO.

La única ruta por la cual no pudo llevarse la formación del producto de interés fue a través de la **Ruta B'**. Ello debido a factores estéricos y electrónicos propios de los ligantes P(OEt)<sub>3</sub>, CO y Br en el complejo *mer-trans*-[MnBr(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}]<sub>2</sub> que lo hacen muy estable hacia la reacción de metátesis del ligante aniónico Br<sup>-</sup> por el ligante [N{(S)PPh<sub>2</sub>}]<sup>-</sup> de la sal de potasio del PNP.

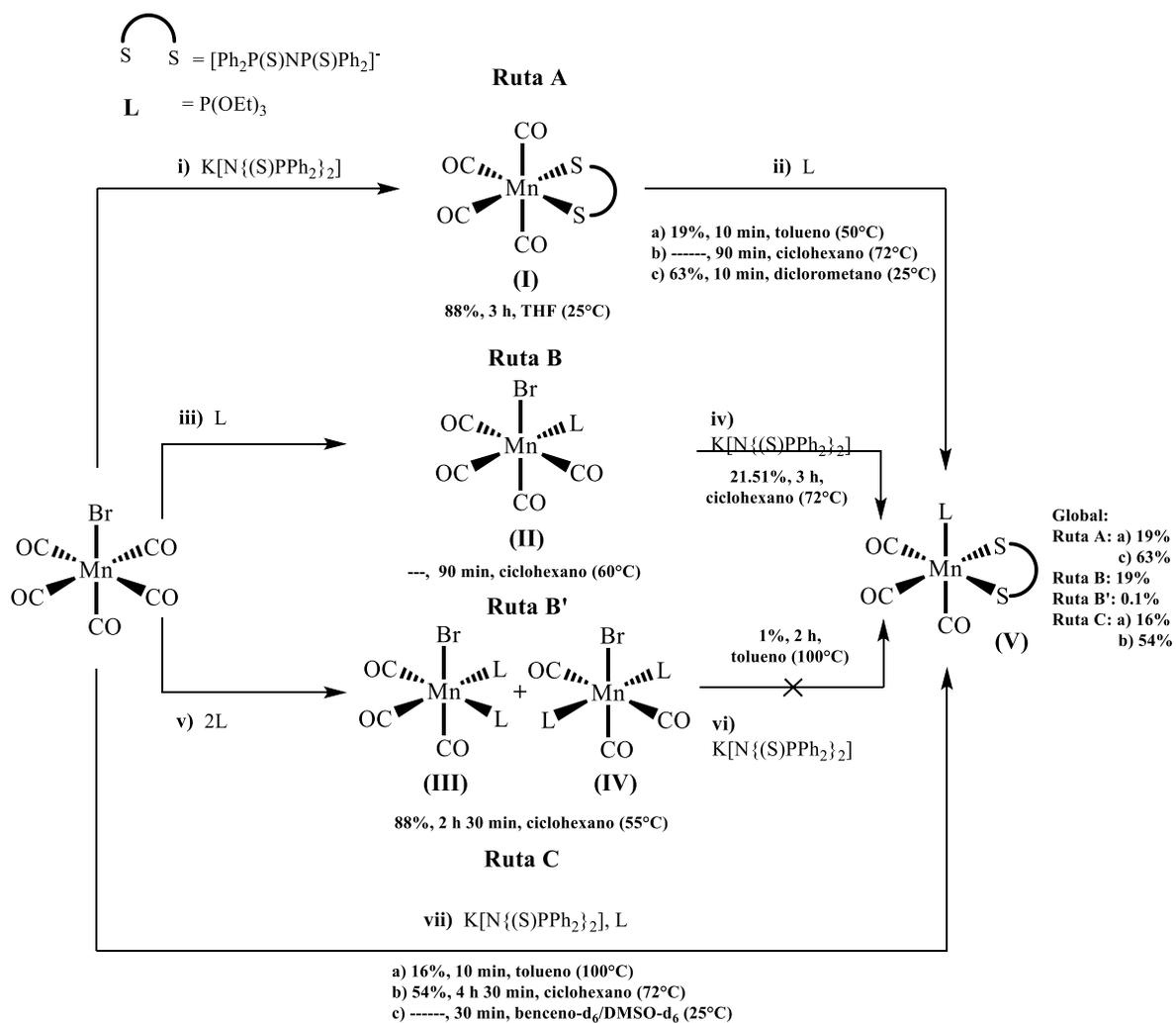
La **Ruta C** “*one pot*” sigue un curso de reacción dependiendo de la naturaleza de disolvente utilizado y de la relación molar de los nucleófilos empleados. Cuando la reacción se lleva a cabo en un disolvente *no polar/no coordinante*, el nucleófilo más fuerte es el P(OEt)<sub>3</sub> lo que provoca que el curso de reacción sea análogo al que ocurre en la **Ruta B**, mientras que cuando se lleva a cabo en un disolvente *coordinante* el nucleófilo más

fuerte resulta ser el anión  $[\text{N}\{(\text{S})\text{PPh}_2\}_2]^-$  llevando la reacción a través de un curso análogo al de la **Ruta C**.

Todas las rutas por las que es posible llegar al producto de interés lo dan de forma mayoritaria, aunque se observaron subproductos de reacción. La formación de estos subproductos puede deberse al trietil fosfito, ya que en los estudios análogos previos con fosfinas no se observa este comportamiento y, por lo tanto, tuvo repercusiones importantes en el rendimiento.

El esquema comparativo de las cuatro rutas sintéticas mostradas, Esquema 46, permite establecer que la forma más adecuada, tomando como criterio el rendimiento, el tiempo de reacción y energía, para obtener el complejo es por medio de la **Ruta A** (cuando el paso **ii**, se realiza en diclorometano como disolvente). En ella el rendimiento global del complejo  $fac\text{-}[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\}]$  es del 63%.

Finalmente, los tiempos de reacción en general son más cortos con respecto al estudio sintético análogo realizado para complejo  $fac\text{-}[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{L}\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\}]$  ( $\text{L} = \text{P}(\text{OPh})_3$ )<sup>91</sup> y más largos con respecto a fosfinas en la síntesis del complejo  $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{L}\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}'\}]$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PMePh}_2, \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PMe}_3$ )<sup>21</sup> a pesar de tratarse de un centro metálico más pesado de la familia 7.



Esquema 46. Esquema general de síntesis, rendimientos y condiciones de reacción de la cuatro rutas sintéticas para el complejo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>{L}{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] (V)

# Capítulo VII

## Sección Experimental

---

### 7.1 Reactivos y disolventes

Todas las reacciones y manipulaciones necesarias se llevaron a cabo bajo una atmósfera inerte de N<sub>2</sub> utilizando técnicas Schlenk y línea de vacío. Los disolventes empleados en todo momento fueron secados por medio de los métodos adecuados descritos en la literatura.<sup>120</sup>

- Difenilclorofosfina. Chlorodiphenylphosphine (Ph<sub>2</sub>PCl) 96%, Sigma-Aldrich.

Destilación:

En un matraz de 100 mL se colocaron 30 mL de Ph<sub>2</sub>PCl y se adaptó un sistema de destilación a presión reducida (2.25 mmHg) conectada a una línea doble de vacío (vacío-nitrógeno). Una vez montado el sistema y con la Ph<sub>2</sub>PCl en agitación, se encendió la bomba de vacío. Con canastilla y reóstato se calentó lentamente la Ph<sub>2</sub>PCl. Bajo presión reducida la Ph<sub>2</sub>PCl destila a una temperatura de 130°C. La fracción “cabeza” destila a una temperatura menor, se recomienda recolectar la fracción “cuerpo” hasta que la temperatura se estabilice en 130°C. Se dejó de recolectar el cuerpo cuando hubo un remanente aproximado de 5 mL en el matraz de 100 mL que contenía la Ph<sub>2</sub>PC cruda.

**RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 121.6 MHz) δ/ppm: 0 (s)

- Hexametildisilazano. Hexamethyldilazane (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NH 97%, Strem Chemicals.

En un matraz de 100 mL se colocaron 25 mL de (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NH y se adaptó un sistema de destilación a presión reducida (2.25 mmHg) conectada a una línea doble de vacío (vacío-nitrógeno). El procedimiento es igual a la destilación de la Ph<sub>2</sub>PCl. Bajo presión reducida el (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NH destila a una temperatura de 30°C. Así mismo se recomienda recolectar el “cuerpo” una vez que la temperatura se haya estabilizado en 30°C, cuando esta se esté recolectado se recomienda que el destilado se reciba en un matraz de bola que este en un baño de hielo seco-acetona. El (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NH es muy volátil y de no tomarse en cuenta esta recomendación se tendrá una fracción pequeña recolectada. El resto de ella se quedará en una de las trampas de la línea doble de vacío.

**RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 121.6 MHz) δ/ppm: 0 (s)

---

<sup>120</sup> Perrin, D. A.; *W.L.F Purifications of the Laboratory Chemicals*. 3<sup>a</sup> Ed. Oxford: Pergamon, 1998, 145.

- Bromopentacarbonilmanganeso(I). Bromopentacarbonylmanganese(I) ( $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ ) 98%,
- Azufe. Sulfur ( $\text{S}_8$ ) 99.5%, Sigma-Aldrich
- Trietil fosfito. Triethylphosphite ( $\text{P}(\text{OEt})_3$ ) 98%, Sigma-Aldrich.
- Tetrahidrofurano. Tetrahydrofuran Anhydrous (THF) 99%, Sigma-Aldrich.
- *tert*-butóxido de potasio. Potassium *tert*-butoxide ( $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$ ), Sigma-Aldrich.
- Tolueno. Toluene Anhydrous (Tol) 99.8%, Sigma-Aldrich.
- Ciclohexano. Cyclohexene Anhydrous ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) 99.5%, Sigma-Aldrich.
- Diclorometano. Dichloromethane Anhydrous ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 99.8%, Sigma-Aldrich.

### 7.1.1 Síntesis de la sal $\text{K}[\text{N}\{(\text{S})\text{PPh}_2\}_2]$

La sal  $\text{K}[\text{N}\{(\text{S})\text{PPh}_2\}_2]$  requiere de 4 pasos sintéticos para su preparación:

#### 7.1.1.2 Síntesis del ácido $(\text{PPh}_2)_2\text{NH}$

En un embudo de adición se colocaron 20 mL de THF y mL de  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  que dieron una disolución incolora. Por otra parte, en un matraz de tres bocas previamente purgado (nitrógeno-vacío) se colocaron 150 mL de THF y 8.8 mL de  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  dando una disolución incolora. Se adaptó un sistema de reflujo con el matraz de tres bocas. Sobre una de las bocas se conectó el embudo de adición con la disolución de THF- $\text{Ph}_2\text{PCl}$ , en otra se adaptó un refrigerante conectado a la línea de vacío y en la última boca se colocó un tapón de vidrio. En agitación constante se inició el calentamiento y la adición de la disolución THF- $\text{Ph}_2\text{PCl}$ . La mezcla de reacción se dejó cuatro horas a reflujo, después de este tiempo apareció un precipitado blanco. El disolvente se evaporó totalmente bajo presión reducida en la línea de vacío. Una vez evaporado el THF se adicionaron 50 mL de etanol (anhidro) y se dejó en refrigeración ( $2^\circ\text{C}$ ) toda la noche.

Al día siguiente se agregaron 170 mL más de etanol anhidro, se observó un abundante precipitado blanco. Se adaptó un refrigerante y se llevó a reflujo cuatro horas en condiciones de atmosfera inerte. Se dejó enfriar con circulación de nitrógeno. El matraz se puso en un baño de hielo seco y se observó un incremento del precipitado. El producto se filtró al vacío en un embudo Buchner y matraz Kitazato. Finalmente, el producto se lavó con etanol y hexano fríos (3x20 mL) con cada disolvente. Se secó y cuantificó.

**RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 121.6 MHz)  $\delta/\text{ppm}$ : 42.969 (s)

#### 7.1.1.3 Síntesis del ácido $(\text{SPPH}_2)_2\text{NH}$

En un matraz bola de 100 mL previamente purgado con ciclos de vacío-nitrógeno se agregaron 20 mL de Tolueno seco y 4.0 g de  $(\text{PPh}_2)_2\text{NH}$ . En agitación se agregaron 0.667g

de S<sub>8</sub> (azufre elemental). Se adicionaron 40 mL más de Tolueno. Se montó un sistema de reflujo bajo corriente de nitrógeno y la mezcla se llevó a reflujo por cinco horas. Terminadas las cinco horas de reflujo se dejó enfriar la disolución y se evaporó la mitad del disolvente. El matraz se dejó en refrigeración (2°C) durante toda la noche. Al día siguiente se observó un precipitado blanco. Se filtró la mayoría del disolvente con cánula a un vaso de precipitados en baño de hielo seco. El precipitado y el disolvente restante se filtraron en un embudo Buchner y matraz Kitazato. El sólido blanco se lavó con tres porciones de 10 mL de Tolueno frío.

**RMN- <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (CDCl<sub>3</sub>, 121.6 MHz) δ/ppm: 57.03 (s)

#### 7.1.1.4 Síntesis de la Sal K[Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>]

En un matraz bola de 200 mL se agregaron 125 mL de THF anhidro y 4.0 g del ácido (SPPH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH. Si disolvió la sal en agitación. En un Schlenk conectado a la línea doble de vacío se agregaron 2 g de (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COK c, se calentó el (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COK con una pistola de y se purga el Schlenk con ciclos de vacío-nitrogeno para eliminar el agua que el reactivo pueda tener. La disolución de THF-(SPPH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH se transfirió con cánula al Schlenk. Esa última disolución se agitó durante 5 horas. Terminado el tiempo se evaporó la mitad del disolvente, el precipitado se filtró al vacío en un embudo Buchner y matraz Kitazato. El sólido se lavó al vacío con THF y Hexano fríos (3x10 mL) con cada disolvente. El producto se secó y cuantificó.

**RMN- <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (DMSO-d, 121.6 MHz) δ/ppm: 35.6 (s)

## 7.2 Instrumentación

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en técnica de disolución por medio de un espectrofotómetro Brucker® Alpha FT-IR usando una celda de KBr. Las frecuencias de las bandas de vibración se reportan en cm<sup>-1</sup> (número de onda). Las intensidades relativas de vibración se asignan de la siguiente manera: (f)= fuerte, (m)= media, (d)= débil.

Los espectros de resonancia magnética nuclear se obtuvieron en un equipo Brucker® 300 MHz. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente usando DCCl<sub>3</sub> como disolvente. Los experimentos de <sup>31</sup>P tienen como referencia externa H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> al 85% y se empleó una frecuencia de 121.6 MHz. Los desplazamientos químicos (δ) se reportan en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento (J) en HZ. Las

abreviaturas utilizadas para describir la multiplicidad son: (s)= singulete, (d)= doblete, (t)= triplete, (ddd) = doble de doble de dobles, (dt)= doble de triples, (m)= señal múltiple.

Para la realización de los experimentos de espectrometría de masas se hizo uso de la técnica de bombardeo con átomos rápidos (FAB<sup>+</sup>) (Xenón a 3 KeV) con un espectrómetro Jeol JMS-SX 102A con un voltaje de 10 kV y matriz de alcohol *m*-nitrobencílico.

El análisis de rayos X de cristal único se realizó a baja temperatura (273 K) en un difractómetro Brucker® Smart Apex CCD Mo-K $\sigma$  ( $\lambda = 0.7103 \text{ \AA}$ ).

Los estudios de análisis elemental se realizaron en un equipo marca *Thermo Scientific*® modelo *Flash 2000* a una temperatura de horno de 950°C. La muestra se pesó en una microbalanza marca *Mettler Toledo* modelo *XP6*. Para el control de calidad de la medición se utilizó el material de referencia sulfanilamida como estándar de verificación marca *Thermo Scientific*® BN-217826. El promedio de los valores obtenidos son: N = 16.27%, C = 42.01%, H = 4.55% y S = 18.31%. Los valores certificados son: N = 16.26%, C = 41.81%, H = 4.71% y S = 18.62%.

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

### 7.3 Compuestos carbonílicos de Mn(I)

#### 7.3.1 Ruta A, paso *i*. Síntesis del Complejo

##### [Mn(CO)<sub>4</sub>{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>- $\kappa^2$ -S,S'}] (**I**)

En un matraz bola de 250 mL previamente purgado con ciclos vacío-nitrógeno se agregaron 0.508 g (1.85 mmol) de [MnBr(CO)<sub>5</sub>] y se disolvieron en 180 mL de THF anhidro. A la disolución de THF-[MnBr(CO)<sub>5</sub>] se agregaron 0.888g (1.85) de sal K[Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>]. La mezcla de reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente por 3 horas. A los 30 minutos se observó la aparición de un precipitado amarillo. Terminado el tiempo de reacción, la mezcla de reacción se filtró en celita bajo atmósfera inerte para remover el KBr (bromuro de potasio) producido en la reacción. La solución filtrada se recibió en un Schlenk previamente purgado con ciclos vacío-nitrógeno. Se evaporó el disolvente bajo presión reducida en la línea doble de vacío y se obtuvo un producto aceitoso de color amarillo. El producto se disolvió en 30 mL de Hexano y se dejó en refrigeración toda la noche (2°C). Se observó la formación de cristales, los cuales se decantaron con cuidado bajo corriente de nitrógeno.

### 7.3.2 Ruta A, paso *ii*. Síntesis del Complejo

#### *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>} {Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] (V)

En un matraz de bola de 250 mL previamente purgado con ciclos vacío-nitrógeno se agregaron 0.178 g (0.29 mmol) de [Mn(CO)<sub>4</sub>(Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>)] en 180 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. A la disolución de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-[Mn(CO)<sub>4</sub>(Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>)] bajo agitación se le agregaron 0.05 mL (50 μL) (0.29 mmol) de P(OEt)<sub>3</sub>. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 10 minutos. Se evaporó el disolvente a presión reducida. Se obtuvo un producto sólido amarillo. El producto se pasó por una columna de sílica en hexano con un eluyente 90:10 hexano/diclorometano

En el caso de usar como disolvente tolueno, la mezcla de reacción se dejó bajo agitación por 10 min a una temperatura de 50 °C. Si el disolvente es ciclohexano, la mezcla se dejó agitar por 90 minutos a una temperatura de 72°C (reflujo).

### 7.3.3 Ruta B, paso *iii*. Síntesis del Complejo *cis*-[MnBr(CO)<sub>4</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}] (II)

En un matraz bola de 250 mL de tres bocas previamente purgado con ciclos vacío-nitrógeno se agregaron 0.1602 (0.58 mmol) g de [MnBr(CO)<sub>5</sub>] y se disolvieron en 180 mL de ciclohexano anhidro. A la disolución de ciclohexano-[MnBr(CO)<sub>5</sub>] se le agregaron 0.1 mL (100 μL) (0.58 mmol) de P(OEt)<sub>3</sub>. La mezcla de reacción se dejó en agitación a una temperatura de 50 °C durante 5 horas. La reacción fue monitoreada a través de IR, una vez que el complejo fue detectado como producto mayoritario se detuvo. A mezcla de reacción se le permitió llegar a temperatura ambiente y finalmente se almacenó a 0°C.

### 7.3.4 Ruta B, paso *iv*. Síntesis del Complejo

#### *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>} {Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'}] (V)

A la mezcla de reacción almacenada con el complejo *cis*-[MnBr(CO)<sub>4</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}] se le permitió alcanzar temperatura ambiente, una vez hecho se le agregaron 0.284g (0.58 mmol) de K[N(SPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] La mezcla de reacción se dejó en agitación a temperatura de reflujo durante 3 horas. Después se le dejó al sistema alcanzar temperatura ambiente. Una vez llevado a cabo lo anterior la mezcla se filtró con un embudo sinterizado que contenía celita. La mezcla fue recibida en un matraz Schlenk y se removió el disolvente bajo presión reducida. Se obtuvo un producto amarillo con apariencia aceitosa. Al material aceitoso se le agregaron 15 mL de hexano frío para promover la precipitación de un sólido amarillo. Finalmente, el sólido se disolvió en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se hizo pasar por una columna de sílica en hexano con un eluyente 90:10 hexano/diclorometano.

### 7.3.5 Ruta B', paso v Síntesis de la mezcla de isómeros *fac*- (III) y *mer-trans*- (IV) $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}_2]$

En un matraz bola de 250 mL con 80 mL de ciclohexano frío se agregaron 0.1602 g (0.58 mmol) de  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  y 0.2 mL (1.16 mmol) de  $\text{P}(\text{OEt})_3$ . La mezcla de reacción se dejó en agitación durante 90 minutos a una temperatura de 60 °C. Subsecuentemente el disolvente fue removido bajo presión reducida y se obtuvo un sólido anaranjado. Dicho sólido fue disuelto en diclorometano y purificado usando una columna de sílica gel. La cristalización se realizó en una mezcla de disolventes hexano/diclorometano (90:10) a 4°C for varios días obteniéndose un sólido anaranjado cristalino.

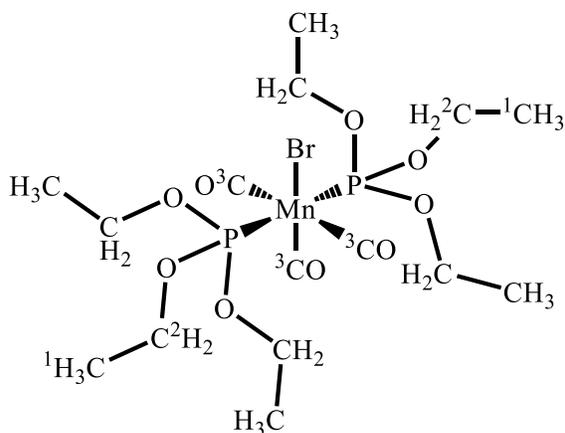
### 7.3.6 Ruta C, paso vii Síntesis del complejo *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OEt})_3\}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\}]$ (V)

En un matraz de bola de 250 mL se colocaron 0.1602 g (0.50 mmol) de  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  y 0.2842 g (0.58 mmol) de  $\text{K}[\text{N}\{\text{S}\}\text{PPh}_2]_2$ . Se agregan 180 mL de tolueno anhidro. Después se agregaron 0.1 mL (100 µL) (0.58 mmol) de  $\text{P}(\text{OEt})_3$ . La mezcla de reacción se llevó a reflujo y se dejó agitar durante 10 minutos. Al transcurrir ese tiempo se dejó enfriar la mezcla de reacción y se filtró en un embudo con placa de vidrio sinterizado bajo atmosfera inerte. El filtrado se recibió en un Schlenk previamente purgando con ciclos de vacío-nitrógeno. Finalmente se evaporó el disolvente

El producto se purificó por columna. Se preparó una columna de celita y 300 mL de una mezcla hexano-diclorometano (90/10) anhidros. Se disolvió el producto en la mínima cantidad de ciclohexano anhidro y se metió en la columna bajo atmosfera inerte con cánula. Se eluyó lentamente con una mezcla de hexano-diclorometano. El producto deseado fue el primero en salir de la columna, se recomienda seguir los eluatos provenientes de la columna en cromatografía en capa fina. Las fracciones que contenían el producto deseado se vertieron en un Schlenk y se evaporó completamente el disolvente para dejar un sólido amarillo.

En el caso de usar como disolvente ciclohexano, la mezcla de reacción se dejó bajo agitación por 4 horas y media a temperatura de reflujo.

## 7.4 Características espectroscópicas de los compuestos de Mn(I)



Masa molecular: 551.19 g/mol. Rendimiento: 80%. Análisis elemental calculado para la fórmula  $C_{15}H_{30}O_9P_2BrMn$  (%): C = 32.69, H = 5.49. Análisis elemental determinado (%): C = 32.56, H = 5.41. IR ( $C_6H_{12}$ )  $\nu_{CO}/(cm^{-1})$ : 2050(d), 1965(f), 1942(m). RMN- $^1H$  ( $CDCl_3$ , 300 MHz)  $\delta/ppm$ :  $H_1$  = 1.36 ppm [18H, t,  $^3J_{H-H}$  = 6 Hz],  $H_2$  = 4.20 ppm [12H, m]. RMN- $^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ , 75.6 MHz)  $\delta/ppm$ :  $C_1$  = 16.02 (s) ppm,  $C_2$  = 61.85 (s) ppm,  $C_3$  = 210 (m) y 225 (m) ppm. RMN- $^{31}P\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ , 121.7 MHz)  $\delta/ppm$ :  $P$  = 164.25 (s) ppm. Espectrometría de masas (m/z):  $[M]^+$  = 550,  $[M-Br]^+$  = 471,  $[M-3CO]^+$  = 466,  $[M-2COBr]^+$  = 415,  $[M-3COBr]^+$  = 387,  $[M-3CO\{P(OEt)_3\}]^+$  = 300,  $[M-3CO\{P(OEt)_3\}Br]^+$  = 221.

***mer-trans-* [MnBr(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>**

Masa molecular: 551.19 g/mol.

Rendimiento: 80%. Análisis elemental

calculado para la fórmula  $C_{15}H_{30}O_9P_2BrMn$

(%): C = 32.69, H = 5.49. Análisis elemental

determinado (%): C = 32.56, H = 5.41. IR

( $C_6H_{12}$ )  $\nu_{CO}/(cm^{-1})$ : 2050(d), 1965(f),

1942(m). RMN- $^1H$  ( $CDCl_3$ , 300 MHz)

$\delta/ppm$ :  $H_1$  = 1.36 ppm [18H, t,  $^3J_{H-H}$  = 6

Hz],  $H_2$  = 4.20 ppm [12H, m]. RMN-

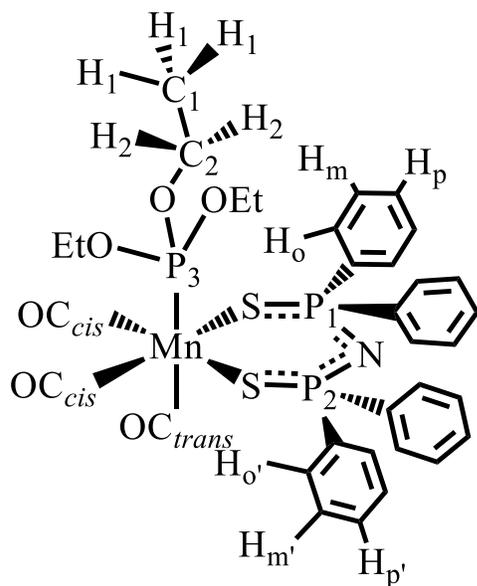
$^{13}C\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ , 75.6 MHz)  $\delta/ppm$ :  $C_1$  =

16.02 (s) ppm,  $C_2$  = 61.85 (s) ppm,  $C_3$  = 210 (m) y 225 (m) ppm. RMN- $^{31}P\{^1H\}$  ( $CDCl_3$ ,

121.7 MHz)  $\delta/ppm$ :  $P$  = 164.25 (s) ppm. Espectrometría de masas (m/z):  $[M]^+$  = 550,  $[M-Br]^+$

= 471,  $[M-3CO]^+$  = 466,  $[M-2COBr]^+$  = 415,  $[M-3COBr]^+$  = 387,  $[M-3CO\{P(OEt)_3\}]^+$  = 300,  $[M-$

$3CO\{P(OEt)_3\}Br]^+$  = 221.

***fac-* [Mn(CO)<sub>3</sub>{P(OEt)<sub>3</sub>}{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>- $\kappa^2$ -S,S'}]**

Masa molecular: 753.62 g/mol. P.f.: 180-184

°C. Rendimiento: 72%. Análisis elemental

calculado para la fórmula  $C_{33}H_{35}O_6P_3S_2Mn$  (%): C =

52.59, H = 4.68, N = 1.86, S = 8.49. Análisis

elemental determinado (%): C = 52.86, H = 4.85, N

= 1.74, S = 8.5. IR ( $CH_2Cl_2$ )  $\nu_{CO}/(cm^{-1})$ : 2024(f),

1949(f), 1917(f). RMN- $^1H$  ( $C_6D_5CD_3$ , 300 MHz)

$\delta/ppm$ :  $H_1$  = 1.16 ppm [9H, t,  $^3J_{H-H}$  = 6 Hz],  $H_2$  =

4.15 ppm [6H, quin,  $^3J_{H-H}$  = 6 Hz,  $^3J_{H-P[P(OEt)_3]}$

= 6 Hz],  $H_m$ ,  $H_{m'}$  y  $H_p$  = 6.98-7.22 ppm (m),  $H_{p'}$  =

7.96 ppm (m),  $H_o$  = 7.70 ppm (m),  $H_{o'}$  = 8.22 ppm

(m). RMN- $^{13}C\{^1H\}$  ( $C_6D_5CD_3$ , 75.6 MHz)  $\delta/ppm$ :

$C_1$  = 16.65 ppm (d,  $^3J_{C-P}$  = 5.28 Hz),  $C_2$  = 62.52 (d,  $^3J_{C-P}$  = 6.03 Hz) ppm,  $C_3$  = 210 (m)

y 225 (m) ppm,  $C_i$  = 141.2-139.3 (m),  $C_o$  = 132-130.88 (m),  $C_p$  = 131.03 (s),  $C_{cis}$  = 220.18

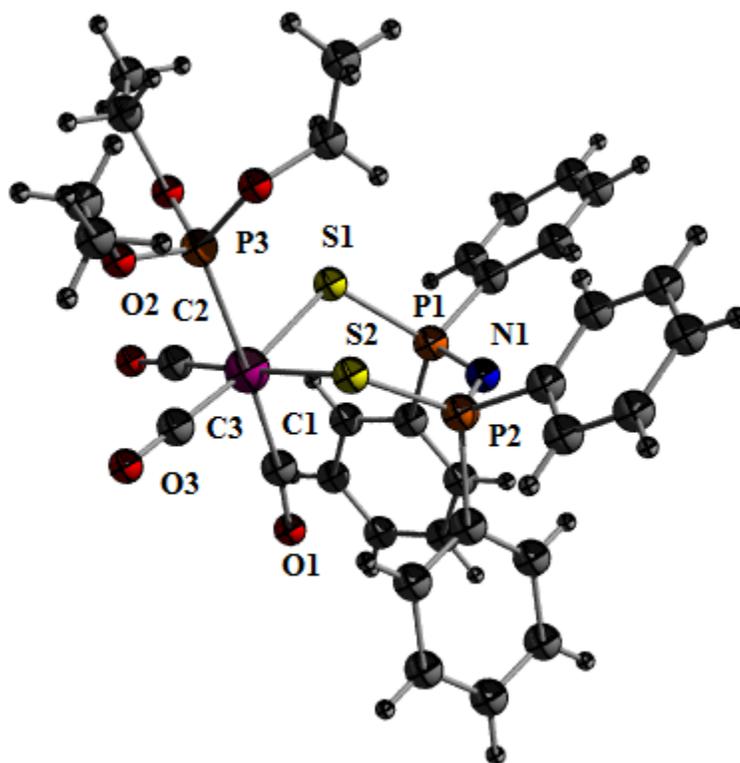
ppm (d,  $^2J_{C-P}$  = 11.31 Hz),  $C_{trans}$  = 215.54 ppm (d,  $^2J_{C-P}$  = 62.59 Hz). RMN- $^{31}P\{^1H\}$

( $C_6D_5CD_3$ , 121.39 MHz)  $\delta/ppm$ :  $P_3$  = 153.42 ppm [s, ancho],  $P_1$ ,  $P_2$  = 36.45 ppm [d,  $^3J_{P-P}$

= 26.71 Hz]. Espectrometría de masas (m/z):  $[M]^+$  = 753,  $[M-3CO]^+$  = 669,  $[M-3CO\{P(OEt)_3\}]^+$

= 503.

## Datos Cristalográficos



*fac*-Mn(CO)<sub>3</sub>P(OEt)<sub>3</sub>{Ph<sub>2</sub>P(S)NP(S)Ph<sub>2</sub>-κ<sup>2</sup>-S,S'} (1).

Fragmento	Distancia	Fragmento	Ángulo
Mn(1)-S(1)	2.4258 (6)	C(1)-Mn(1)-P(3)	176.459 (75)°
Mn(1)-S(2)	2.4200 (6)	C(2)-Mn(1)-S(2)	177.634 (81)°
Mn(1)-C(1)	1.841 (2)	C(3)-Mn(1)-S(1)	173.138 (86)°
Mn(1)-C(2)	1.790 (2)	Mn(1)-C(1)-O(1)	172.248 (200)°
Mn(1)-C(3)	1.785 (3)	Mn(1)-C(2)-O(2)	178.003 (225)°
Mn(1)-P(3)	2.2878 (6)	Mn(1)-C(3)-O(3)	178.093 (234)°
Mn(1)-P(3)	2.2878 (6)	S(1)-Mn(1)-S(2)	92.607 (24)°
P(1)-S(1)	2.0131 (7)	S(2)-Mn(1)-C(3)	87.939 (81)°
P(2)-S(2)	2.0132 (7)	C(3)-Mn(1)-C(2)	92.058 (116)°
P(1)-N(1)	1.5903 (18)	C(2)-Mn(1)-S(1)	87.114 (85)°
P(2)-N(1)	1.5881 (19)	P(3)-Mn(1)-S(1)	84.413 (23)°
C(1)-O(1)	1.137 (3)	P(3)-Mn(1)-S(2)	87.087 (23)°
C(2)-O(2)	1.150 (3)	P(3)-Mn(1)-C(2)	94.547 (77)°
C(3)-O(3)	1.151 (3)	P(3)-Mn(1)-C(3)	88.785 (77)°

## Datos cristalográficos y refinamiento estructural del complejo



Complejo	<i>fac</i> -[Mn(CO) <sub>3</sub> {P(OEt) <sub>3</sub> }{Ph <sub>2</sub> P(S)NP(S)Ph <sub>2</sub> -κ <sup>2</sup> -S,S'}]	
Fórmula Empírica	C <sub>33</sub> H <sub>35</sub> MnNO <sub>6</sub> P <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	
Peso Molecular	753.59	
Temperatura	298(2)K	
Longitud de Onda	0.71073 Å	
Sistema Cristalino	Triclínico	
Grupo Espacial	P-1	
Dimensiones de la Celda Unitaria	a = 9.38080(10) Å b = 12.02600(10) Å c = 17.2940(2) Å	α = 94.1020(19)° β = 92.0340(10)° γ = 110.6820(10)°
Volumen	1816.73(3) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Densidad (calculada)	1.378 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de Absorción	0.653 mm <sup>-1</sup>	
F(0,0,0)	780	
Tamaño de cristal/Color/Forma	0.409 x 0.367 x 0.224 mm <sup>3</sup>	
Intervalo de Θ para la colección de datos	1.817 a 25.348°	
Intervalo de los índices	-10 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 14, -20 ≤ l ≤ 18	
Reflexiones Colectadas	17822	
Reflexiones Independientes	6631 [R(int) = 0.0224]	
Total a Θ = 25.242°	99.7 %	
Dispositivo de Medición		
Corrección de Absorción	De Equivalentes Semiempíricos	
Máx. y mín. de transmisión	0.7452 y 0.6604	
Método de refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F <sup>2</sup>	
Datos/Limitación/Parámetros	6631/ 0 / 418	
Bondad en el ajuste de F <sup>2</sup>	1.052	
Índices finales de R[I > 2s(I)]	R1 = 0.0341, wR2 = 0.0885	
Índices de R (todos los datos)	R1 = 0.0404, wR2 = 0.0938	
Coefficiente de Extinción	n/a	
Diferencia más grande entre cresta y valle	0.650 y -0.316 e.Å <sup>-3</sup>	