



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Estudio de Reactividad de  $MBr(CO)_5$ ,  $M = Mn$  y  $Re$  frente a ligantes  
triazólicos

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTORA EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. KARLA PATRICIA SALAS MARTIN

Dr. NOÉ ZÚÑIGA VILLARREAL

INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, DICIEMBRE 2017



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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



---

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 de la beca de doctorado número 26710 que fue otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)

---

# **H. Jurado asignado**

Presidente: Dra. Noráh Y. Barba Behrens

Vocal: Dra. María de los Ángeles Paz Sandoval

Vocal: Dra. Silvia Elena Castillo Blum

Vocal: Dra. Virginia Montiel Palma

Secretario: Dra. Verónica García Montalvo

---

Tutor: Dr. Noé Zúñiga Villarreal

---

Sustentante: M en C. Karla Patricia Salas Martin

Esta investigación fue presentada en los siguientes eventos:

- Presentación del cartel: “Reactividad de Compuestos Calcogenados Frente a  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ ” en el Encuentro de Química Inorgánica y la Universidad de Sonora EQI 2017 que se llevó a cabo en Sonora, Hermosillo. Septiembre 2017.
- Presentación Oral del trabajo “Reactividad de compuestos carbonílicos frente a triazoles” en el 7° Encuentro de Química Inorgánica EQI 2015 que se llevó a cabo en Saltillo, Coahuila, Septiembre 2015.
- Presentación del cartel: “Reactividad de  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  frente a triazoles” en el QuimiUNAM 2015 que se llevó a cabo en el Auditorio “Alfonso Caso” en Ciudad Universitaria. Abril 2015.
- Presentación del cartel: “Compuestos carbonílicos de renio” en el Simposio del Instituto de Química, UNAM. Enero 2014.
- Presentación del cartel: “Reactividad de  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  frente a ligantes triazólicos” en el Simposio Ángeles Paz Sandoval 30 años de trayectoria científica. Abril 2013, CINVESTAV.
- Presentación del cartel: “Estudio y Reactividad de  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  con triazoles” en el Simposio Interno 2012 del Instituto de Química, UNAM. Diciembre 2012.

Parte de esta investigación fue publicada:

Salas-Martin, Karla P.; Espinosa-López, I. A.; Reyes-Lezama, M.; Huerta-Salazar, E.; Ramírez-Palma, D.; Cortés-Guzmán, F.; García-Montalvo, V.; Höpfl H.; Zúñiga-Villarreal, N. J. *Organomet. Chem.* 2016, 822, 250-258.

# Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Instituto de Química por la oportunidad que me dieron para desarrollar esta investigación y toda la enseñanza que he obtenido en sus instalaciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo financiero para mis estudios de posgrado Beca 26710 y n° de registro 223399.

Al Dr. Noé Zúñiga Villarreal por toda su paciencia, dedicación, esmero y sus invaluable enseñanzas en mi vida.

A la Dra. Marisol Reyes Lezama por ser mi mentora y amiga, gracias por compartir conmigo todo su aprendizaje y todo el apoyo incondicional que he recibido durante toda mi estancia.

A los integrantes de mi comité tutor la Dra. Ángeles Paz Sandoval y al Dr. Armando Marín Becerra por su valioso tiempo y sus enriquecedoras aportaciones durante el desarrollo de esta investigación.

Al Dr. Fernando Cortés Guzmán y al M en C. David Ramírez Palma por su valiosa colaboración en este trabajo.

A los miembros del H. Jurado por sus comentarios y aportaciones para enriquecer el contenido de esta investigación.

A la Dra. Erika Martin Arrieta por la enorme enseñanza que dejó en mi vida.

A la Dra. Martha Elena Sosa Torres por sus valiosas aportaciones.

A la Dra. Itzel Guerrero Ríos por su apoyo para concluir esta etapa.

Al personal técnico del Instituto de Química por los análisis realizados:

M en C. Elizabeth Huerta Salazar, Q. María de los Ángeles Peña González, M en C. Simón Hernández Ortega, Dr. Alfredo Toscano, Quím. Eréndira García Ríos, M. en C. Lucía del Carmen Márquez Alonso, Ing. Gladys Edith Cortés Romero, Q. María de la Paz Orta Pérez, M. en C. Virginia Gómez Vidales, M. en I. Maricruz López López, Mat. José David Vázquez Cuevas, Ing. María Magdalena Aguilar Araiza, Dra. Isabel Chávez Uribe, M. en C. Héctor Ríos Olivares, Q.F.B. María del Rocío Patiño Maya, Dr. Francisco Javier Pérez Flores, I.Q. Luis Velasco Ibarra, Dra. María del Carmen García González, también quiero agradecer a todo el personal de la biblioteca por su gran ayuda.

A Raquel Feregrino Curiel, Mónica Rosas Guerrero y María de Lourdes López Zepeda por su amable ayuda.

A mi amada familia Araceli, Arnulfo, Fernanda y Diego por todo su apoyo y por todo su amor incondicional.

A mis abuelos y tíos por todas las experiencias vividas y su apoyo en esta última etapa, Eri, Soco, Roli, Ale muchas gracias por todo su apoyo, los quiero mucho.

A mis queridísimos amigos, por todas las maravillosas enseñanzas que me han dejado y experiencias que me han permitido vivir a su lado. Muchas gracias Ingridcita, Lalo, Edgar, Jessica, Manu, Miguel, Rebeca, Rosi, Omar, Jorge y a todos mis amigos que ya no están, gracias a todos por su valiosa amistad.

A Jess, Yamid, Rosi y Yadi por todas sus valiosas enseñanzas.

A todos mis compañeros del laboratorio 3-C por compartir conmigo su conocimiento y su valioso tiempo David, Josué, Angy, Lili, Obdu, Otho y a todos los integrantes de Catol por su apoyo, muchas gracias.

Agradezco a todos los que ha contribuido en mis experiencias para que pudiera terminar este ciclo.

*¡GRACIAS, GRACIAS, GRACIAS!*

*Dedico este trabajo a mi padre  
y a la maravillosa familia que me dió.*

*Los Amo*

*Gracias por estar a mi lado.*



# ÍNDICE

Abreviaturas.....	1
Relación de compuestos .....	3
Resumen .....	4
Abstract.....	6
Introducción.....	8
<b>Capítulo 1. Antecedentes.....</b>	<b>10</b>
1.1. Halocarbonilos metálicos.....	11
1.2. Reactividad de los 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazoles [L <sup>T-E2</sup> H] (E = O, S, Se).....	14
1.2.1. 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol.....	14
1.2.2 4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazol .....	22
1.2.3 4,5-bis(difenilselenofosfinoil)-1,2,3-triazol.....	27
Hipótesis.....	30
Objetivos.....	31
Resultados y Discusión.....	32

<b>Capítulo 2.</b> Reactividad de $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ frente a $[\text{L}^{\text{T-E2H}}]$ , E = O, S y Se .....	33
2.1 Reactividad de $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ frente a $[\text{L}^{\text{T-O2H}}]$ .....	34
2.1.1. Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O2H}})]$ ( <b>9</b> ) y $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O2H}})]$ ( <b>10</b> ) .....	34
2.1.2. Espectroscopía en el infrarrojo de los complejos $[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O2H}})]$ ( <b>9</b> ) y $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O2H}})]$ ( <b>10</b> ).....	36
2.1.3. Espectroscopía de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos $[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O2H}})]$ ( <b>9</b> ) y $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O2H}})]$ ( <b>10</b> ).....	40
2.1.4 Seguimientos de reacción para detectar intermediarios de reacción durante la formación del complejo dinuclear $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O2H}})]$ ( <b>10</b> ).....	42
2.1.5. Difracción de rayos X de los complejos $[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O2H}})]$ ( <b>9</b> ) y $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O2H}})]$ ( <b>10</b> ).....	43
2.1.6. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de los complejos $[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O2H}})]$ ( <b>9</b> ) y $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O2H}})]$ ( <b>10</b> ).....	47
2.1.7. Conclusión.....	48
2.2. Reactividad de $[\text{L}^{\text{T-E2H}}]$ E = S, Se frente a $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ .....	50
2.2.1. Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S2H}})]$ ( <b>11</b> ), $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se2H}})]$ ( <b>12</b> ), $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S2}})_2]$ ( <b>15</b> ) y $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se2}})_2]$ ( <b>16</b> ) a partir de $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ y $[\text{L}^{\text{T-E2H}}]$ , E = S, Se.....	50
2.2.2. Espectroscopía en el infrarrojo de los complejos $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S2H}})]$ ( <b>11</b> ) y $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se2H}})]$ ( <b>12</b> ).....	53
2.2.3. Espectrometría de masas de los complejos $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S2H}})]$ ( <b>11</b> ) y $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se2H}})]$ ( <b>12</b> ).....	56

2.2.4. Espectroscopía de RMN- <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} de los complejos [ReBr(CO) <sub>3</sub> (L <sup>T-S2</sup> H)] ( <b>11</b> ) y [ReBr(CO) <sub>3</sub> (L <sup>T-Se2</sup> H)] ( <b>12</b> ).....	57
2.2.5 Seguimientos de reacción para detectar intermediarios de reacción durante la formación de los complejos [Re <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> (L <sup>T-S2</sup> ) <sub>2</sub> ] ( <b>15</b> ) y [Re <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> (L <sup>T-Se2</sup> ) <sub>2</sub> ] ( <b>16</b> ).....	59
2.2.6. Difracción de rayos X de los complejos [ReBr(CO) <sub>3</sub> (L <sup>T-S2</sup> H)] ( <b>11</b> ) y [ReBr(CO) <sub>3</sub> (L <sup>T-Se2</sup> H)] ( <b>12</b> ).....	60
2.2.7. Mecanismo de reacción propuesto de los complejos [ReBr(CO) <sub>3</sub> (L <sup>T-S2</sup> H)] ( <b>11</b> ) y [ReBr(CO) <sub>3</sub> (L <sup>T-Se2</sup> H)] ( <b>12</b> ).....	60
2.2.8. Conclusiones.....	66
<b>Capítulo 3. Reactividad de ReBr(CO)<sub>5</sub> frente a K[L<sup>T-E2</sup>], E = S y Se .....</b>	<b>67</b>
3.1. Síntesis y caracterización de los complejos [Re(CO) <sub>4</sub> (L <sup>T-S2</sup> )] ( <b>13</b> ), [Re(CO) <sub>4</sub> (L <sup>T-Se2</sup> )] ( <b>14</b> ), [Re <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> (L <sup>T-S2</sup> ) <sub>2</sub> ] ( <b>15</b> ) y [Re <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> (L <sup>T-Se2</sup> ) <sub>2</sub> ] ( <b>16</b> ) a partir de ReBr(CO) <sub>5</sub> y K[L <sup>T-E2</sup> ] (E = S, Se).....	68
3.2. Espectroscopía en el infrarrojo de los complejos [Re(CO) <sub>4</sub> (L <sup>T-S2</sup> )] ( <b>13</b> ), [Re(CO) <sub>4</sub> (L <sup>T-Se2</sup> )] ( <b>14</b> ), [Re <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> (L <sup>T-S2</sup> ) <sub>2</sub> ] ( <b>15</b> ) y [Re <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> (L <sup>T-Se2</sup> ) <sub>2</sub> ] ( <b>16</b> ).....	70
3.3 Espectrometría de masas de [Re(CO) <sub>4</sub> (L <sup>T-S2</sup> )] ( <b>13</b> ), [Re(CO) <sub>4</sub> (L <sup>T-Se2</sup> )] ( <b>14</b> ), [Re <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> (L <sup>T-S2</sup> ) <sub>2</sub> ] ( <b>15</b> ) y [Re <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> (L <sup>T-Se2</sup> ) <sub>2</sub> ] ( <b>16</b> ).....	75
3.4. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de [Re(CO) <sub>4</sub> (L <sup>T-S2</sup> )] ( <b>13</b> ), [Re(CO) <sub>4</sub> (L <sup>T-Se2</sup> )] ( <b>14</b> ), [Re <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> (L <sup>T-S2</sup> ) <sub>2</sub> ] ( <b>15</b> ) y [Re <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> (L <sup>T-Se2</sup> ) <sub>2</sub> ] ( <b>16</b> ).....	77
3.5. Seguimientos de reacción para detectar intermediarios de reacción para la formación de los complejos [Re(CO) <sub>4</sub> (L <sup>T-E2</sup> )] (E = S ( <b>13</b> ), Se ( <b>14</b> )) , [Re <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> (L <sup>T-E2</sup> ) <sub>2</sub> ] (E = S ( <b>15</b> ), Se ( <b>16</b> )).....	81
3.6. Difracción de Rayos X de [Re(CO) <sub>4</sub> (L <sup>T-S2</sup> )] ( <b>13</b> ), [Re(CO) <sub>4</sub> (L <sup>T-Se2</sup> )] ( <b>14</b> ), [Re <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> (L <sup>T-S2</sup> ) <sub>2</sub> ] ( <b>15</b> ) y [Re <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> (L <sup>T-Se2</sup> ) <sub>2</sub> ] ( <b>16</b> ).....	89

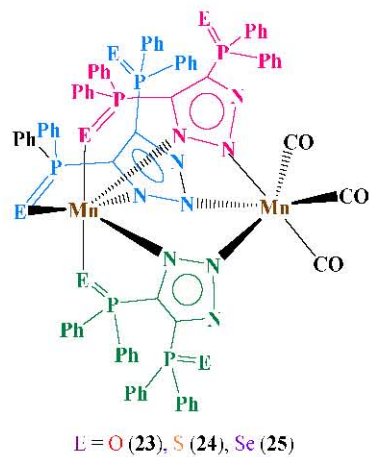
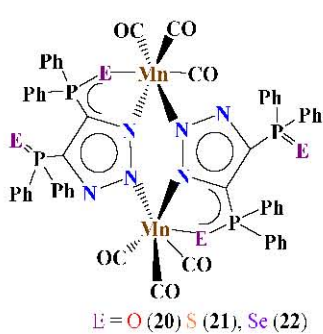
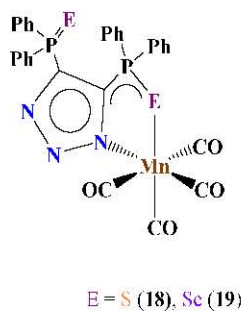
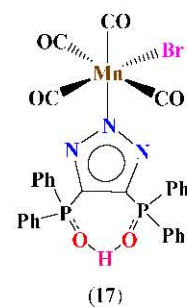
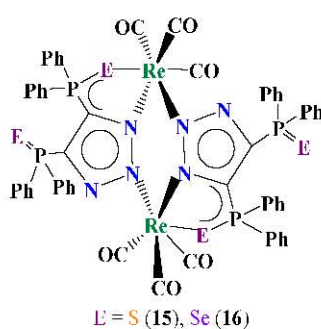
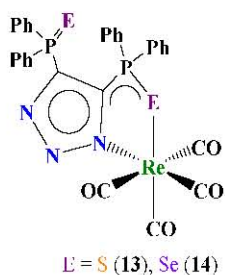
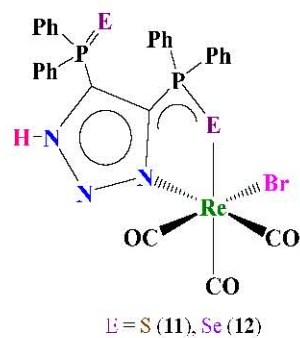
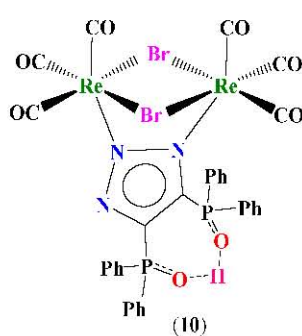
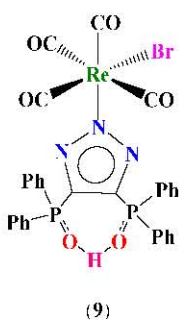
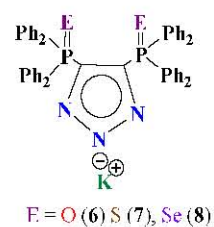
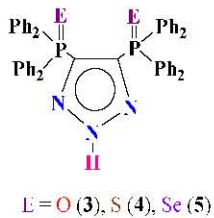
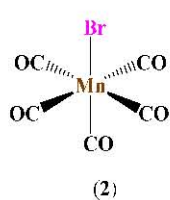
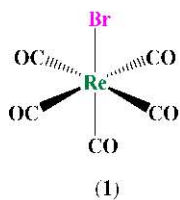
3.7. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de los complejos $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S2}})]$ (13), $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se2}})]$ (14), $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S2}})_2]$ (15) y $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se2}})_2]$ (16).....	94
3.8. Conclusión.....	98
<b>Capítulo 4.</b> Reactividad de $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ frente a $[\text{L}^{\text{T-E2}}\text{H}]$ y $\text{K}[\text{L}^{\text{T-E2}}]$ , E = O, S y Se.....	100
4.1. Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O2}})_3]$ (23), $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S2}})_3]$ (24) y $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se2}})_3]$ (25).....	101
4.2. Espectroscopía de Infrarrojo de los complejos $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O2}})_3]$ (23), $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S2}})_3]$ (24) y $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se2}})_3]$ (25).....	103
4.3. Espectrometría de masas de los complejos $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O2}})_3]$ (23), $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S2}})_3]$ (24) y $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se2}})_3]$ (25).....	109
4.4. Seguimientos de reacción para la detección de los intermediarios de reacción $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O2}}\text{H})]$ (17), $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{L}^{\text{T-S2}}]$ (18), $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{L}^{\text{T-Se2}}]$ (19), $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S2}})_2]$ (21) y $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se2}})_2]$ (22).....	111
4.5. Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica de los complejos $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O2}})_3]$ (23), $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S2}})_3]$ (24) y $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se2}})_3]$ (25).....	115
4.6. Difracción de Rayos X de los complejos $\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O2}})_2]$ (23) y $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S2}})_2]$ (24).....	122
4.7. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de los complejos $\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O2}})_2]$ (23) y $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S2}})_2]$ (24).....	127
4.8. Conclusión.....	130
<b>Capítulo 5.</b> Conclusiones generales.....	131
<b>Capítulo 6.</b> Sección Experimental.....	134
Bibliografía.....	183

## ABREVIATURAS

[L <sup>T-O2</sup> H]	4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol
[L <sup>T-S2</sup> H]	4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazol
[L <sup>T-Se2</sup> H]	4,5-bis(difenilselenofosfinoil)-1,2,3-triazol
K[L <sup>T-O2</sup> ]	4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazolato de potasio
K[L <sup>T-S2</sup> ]	4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato de potasio
K[L <sup>T-Se2</sup> ]	4,5-bis(difenilselenofosfinoil)-1,2,3-triazolato de potasio
Me	Metilo
Ph	Fenilo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
δ	Desplazamiento Químico
<sup>13</sup> C	Núcleo de carbono-13
DMSO	Dimetilsulfóxido
FAB	Fast Atom Bombardment
ppm	Partes por Millón
Hz	Hertz
s	Singulete
d	Doblete
t	Triplete
m	Señal múltiple
Å	Ångström
<sup>31</sup> P	Núcleo de fósforo-31
{ <sup>1</sup> H}	Experimento desacoplado de protón
<sup>n</sup> J	Constante de Acoplamiento a “n” enlaces de distancia
m/z	Relación masa/carga
[M] <sup>+</sup>	Ión Molecular

°	Grado
°C	Grado Celsius
E	Calcógenos O, S, Se
min	minutos
h	hora
IR	Espectroscopía de Infrarrojo
ATR	Reflexión Total Atenuada
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
p.f.	Punto de Fusión
<sup>1</sup> H	Núcleo de hidrógeno-1
<sup>77</sup> Se	Núcleo de selenio-77
DMSO	Dimetilsulfóxido
FAB	Fast Atom Bombardment
ppm	Partes por Millón
Hz	Hertz
s	Singulete
d	Doblete
t	Triplete
m	Señal múltiple
v	Frecuencia de vibración en infrarrojo (cm <sup>-1</sup> )

# RELACIÓN DE COMPUESTOS



## RESUMEN

En este trabajo de investigación se llevaron a cabo estudios de reactividad entre compuestos carbonílicos de renio y manganeso con ligantes que contienen grupos fosfinoilo como los bis(difenil)calcogenofosfinoiltriazoles [ $L^{T-E_2}H$ ] ( $E = O, S, Se$ ) y sus correspondientes sales de potasio  $K[L^{T-E_2}]$ . Se ha encontrado que los bajos estados de oxidación en los carbonilos metálicos permiten una versatilidad en los modos de coordinación lo que da lugar a la formación de complejos con propiedades estructurales interesantes.

La reacción entre el  $ReBr(CO)_5$  (**1**) y el bis(fosfinoil)triazol [ $L^{T-O_2}H$ ] (**3**) permite la formación del complejo mononuclear [ $ReBr(CO)_4(L^{T-O_2}H)$ ] (**9**) a partir del cual se obtuvo el complejo dinuclear [ $Re_2Br_2(CO)_6(L^{T-O_2}H)$ ] (**10**), en dichos complejos se tiene un modo de coordinación de ligante  $\kappa-N$  para [ $ReBr(CO)_4(L^{T-O_2}H)$ ] (**9**) y en el complejo [ $Re_2Br_2(CO)_6(L^{T-O_2}H)$ ] (**10**) el ligante [ $L^{T-O_2}H$ ] (**3**) funge como quelatante y como puente coordinándose  $\kappa^2-N,N$  a dos centros metálicos de renio.

Cuando se emplean los triazoles de azufre [ $L^{T-S_2}H$ ] (**4**) y selenio [ $L^{T-Se_2}H$ ] (**5**) frente al halocarbonilo de renio (**1**) se obtienen los complejos mononucleares [ $ReBr(CO)_3(L^{T-S_2}H)$ ] (**11**) y [ $ReBr(CO)_3(L^{T-Se_2}H)$ ] (**12**) respectivamente, en donde los bis(fosfinoil)triazoles se coordinan  $\kappa^2-E,N$ .

La reacción entre el  $ReBr(CO)_5$  (**1**) y los bis(fosfinoil)triazolatos  $K[L^{T-E_2}]$  ( $E = S$  (**7**),  $Se$  (**8**)) permite la formación de complejos intermediarios mononucleares [ $Re(CO)_4(L^{T-S_2})$ ] (**13**) y [ $Re(CO)_4(L^{T-Se_2})$ ] (**14**) y como productos finales los complejos dinucleares [ $Re_2(CO)_6(L^{T-E_2})$ ] ( $E = S$  (**15**),  $Se$  (**16**)). En los complejos mononucleares obtenidos se tiene un modo de coordinación  $\kappa^2-E, N$  y en los complejos dinucleares los ligantes fungen tanto como quelatantes, como puentes coordinándose  $\kappa^3-E, N, N$  a los centros metálicos de renio.



La reactividad de los triazoles  $[L^{T-E_2}H]$  (E = O (**3**), S (**4**), Se (**5**)) frente a  $MnBr(CO)_5$  (**2**) dio lugar a la formación de los complejos dinucleares de valencia mixta  $[Mn_2(CO)_3(L^{T-O_2})_3]$  (**23**),  $[Mn_2(CO)_3(L^{T-S_2})_3]$  (**24**) y  $[Mn_2(CO)_3(L^{T-Se_2})_3]$  (**25**) en donde los átomos de manganeso presentan estado de oxidación (I/II). Los ligantes presentan el tipo de coordinación  $\kappa^3-E,N,N$  a los centros metálicos de manganeso. Para la formación del complejo  $[Mn_2(CO)_3(L^{T-O_2})_3]$  (**23**) fue posible detectar un intermediario de reacción  $[MnBr(CO)_4(L^{T-O_2}H)]$  (**17**) empleando la espectroscopía de RMN- $^{31}P\{^1H\}$ . Los rendimientos de los complejos (**23**), (**24**) y (**25**) obtenidos fueron muy bajos. Sin embargo aumentaron significativamente a través de las reacciones de metátesis entre  $MnBr(CO)_5$  (**2**) y las sales de potasio  $K[L^{T-E_2}]$  (E = O (**6**), S (**7**), Se (**8**)).

Se lograron identificar los complejos mononucleares  $[Mn(CO)_4(L^{T-S_2})]$  (**18**) y  $[Mn(CO)_4(L^{T-Se_2})]$  (**19**) y dinucleares  $[Mn_2(CO)_6(L^{T-O_2})_2]$  (**20**)  $[Mn_2(CO)_6(L^{T-S_2})_2]$  (**21**) y  $[Mn_2(CO)_6(L^{T-Se_2})_2]$  (**22**) mediante, espectroscopía de resonancia magnética nuclear de fósforo-31, siendo intermediarios de reacción en la formación de los complejos correspondientes de valencia mixta  $[Mn_2(CO)_3(L^{T-O_2})_3]$  (**23**),  $[Mn_2(CO)_3(L^{T-S_2})_3]$  (**24**) y  $[Mn_2(CO)_3(L^{T-Se_2})_3]$  (**25**).

## ABSTRACT

The purpose of this research was to study the reaction chemistry of manganese and rhenium carbonyls towards bis(diphenylchalcogenophosphinoyl)triazoles  $[L^{T-E_2}H]$  ( $E = O, S,$  and  $Se$ ) and their corresponding potassium salts  $K[L^{T-E_2}]$ . It was found that the metal carbonyls' low oxidation states allowed of a variety of coordination modes that gave rise to complexes with interesting molecular structures.

The reaction of  $ReBr(CO)_5$  (**1**) towards bis(phosphinoyl)triazole  $[L^{T-O_2}H]$  (**3**) resulted in the formation of the mononuclear complex  $[ReBr(CO)_4(L^{T-O_2}H)]$  (**9**); such mononuclear complex reacted further to achieve dinuclear complex  $[Re_2Br_2(CO)_6(L^{T-O_2}H)]$  (**10**). The coordination modes of the bis(phosphinoyl)triazole in (**9**) is  $\kappa-N$ , while in (**10**) ligand  $[L^{T-O_2}H]$  (**3**) binds both in a chelating and a bridging  $\kappa^2-N,N'$  fashion.

When bis(phosphinoyl)triazoles  $[L^{T-E_2}H]$  ( $E = S$  (**4**) and  $Se$  (**5**)) react with the carbonyl complex  $ReBr(CO)_5$  (**1**) mononuclear complexes  $[ReBr(CO)_4(L^{T-E_2}H)]$ ,  $E = S$  (**11**) and  $Se$  (**12**) were achieved, wherein the coordination mode of both bis(phosphinoyl) ligands was  $k^2-E,N$ .

Reaction of  $ReBr(CO)_5$  and bis(phosphinoyl)triazolates  $K[L^{T-E_2}]$ ,  $E = S$  (**7**) and  $Se$  (**8**) realized the formation of dinuclear complexes  $[Re_2(CO)_6(L^{T-E_2})_2]$ ,  $E = S$  (**15**) and (**16**) through the intermediacy of mononuclear complexes  $[Re(CO)_4(L^{T-E_2})]$   $E = S$  (**13**) and  $Se$  (**14**), respectively. The coordination mode in complexes (**13**) and (**14**) was  $\kappa^2-E,N$  and in dinuclear complexes (**15**) and (**16**)  $\kappa^3-E,N,N$ .

Reaction of  $[L^{T-E_2}H]$  ( $E = O$  (**3**),  $S$  (**4**), and  $Se$  (**5**)) with  $MnBr(CO)_5$  (**2**) resulted in the formation of mixed-valence  $Mn(I,II)$  complexes  $[Mn_2(CO)_3(L^{T-O_2})_3]$  (**23**),  $[Mn_2(CO)_3(L^{T-S_2})_3]$  (**24**), and  $[Mn_2(CO)_3(L^{T-Se_2})_3]$  (**25**), where the bis(phosphinoyl)triazolates achieved a  $\kappa^3-E,N,N$  coordination mode. Monitoring of the formation of complex  $[Mn_2(CO)_3(L^{T-O_2})_3]$  (**23**) from the  $[L^{T-O_2}H]$  (**3**) by NMR- $^{31}P\{^1H\}$  spectroscopy allowed to propose the intermediacy of complex  $[MnBr(CO)_4(L^{T-O_2}H)]$  (**17**). Reaction yields of (**23**) – (**25**) were rather low, however, metathetical reactions of  $MnBr(CO)_5$  (**2**) with  $K[L^{T-E_2}]$  ( $E = O$  (**6**),  $S$  (**7**), and  $Se$  (**8**)) resulted in higher yields of (**23**) – (**25**). NMR studies

were also helpful to identify mononuclear complexes  $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S2}})]$  (**18**) and  $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se2}})]$  (**19**) and dinuclear complexes  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O2}})_2]$  (**20**)  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S2}})_2]$  (**21**) and  $(\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se2}})_2]$  (**22**) as reaction intermediates for the formation of  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O2}})_3]$  (**23**),  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S2}})_3]$  (**24**), and  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se2}})_3]$  (**25**).

## INTRODUCCIÓN

La química organometálica ha sido considerada como la intersección entre la química orgánica y la química de coordinación. Las interacciones sinérgicas de metales con ligantes o fragmentos orgánicos e inorgánicos crean una nueva química de importancia práctica y fundamental.

Dentro de esta área de la química, se exploran a los carbonilos metálicos; éstos pueden ser utilizados como precursores de otros complejos en bajos estados de oxidación; ya que los carbonilos, además de presentar la posibilidad de ser sustituidos por otros ligantes, al permanecer en la esfera de coordinación del metal estabilizan el complejo del que forman parte contra la oxidación o la descomposición térmica<sup>1</sup>. Las aplicaciones de los carbonilos metálicos han abarcado una amplia gama en diversas áreas de la química, entre algunas ellas: síntesis orgánica<sup>2,3,4</sup>, bioinorgánica<sup>5,6</sup>, fijación de nitrógeno<sup>7</sup> y en catálisis<sup>8</sup> por mencionar algunas.

Los carbonilos metálicos del grupo 7 han desempeñado un papel fundamental debido a sus potenciales aplicaciones como sensores moleculares, materiales ópticamente sensibles, biomarcadores, radiofármacos, entre otros. Todas estas aplicaciones han sido posibles debido al conocimiento de la química fundamental basada en la reactividad de los carbonilos metálicos frente a diversos ligantes.

Los 1,2,3-triazoles han fungido como ligantes multidentados, su papel como ligantes en la química de metales de transición permanece poco explorada. Nuestro interés en la química de coordinación de este tipo de compuestos surge al observar que los 1,2,3-triazoles fungen como fragmento interconector entre dos grupos fosfinoilo ( $P(E)Ph_2$ ) en una familia de compuestos 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazoles  $[(L^{T-E_2})H]$  ( $E = O, S, Se$ ) en donde el heterociclo se encuentra sustituido en las posiciones 4 y 5 con los fragmentos fosfinoilo; lo que permite modificar las características estéricas y electrónicas de los triazoles, factores que son importantes para su capacidad coordinante frente a los metales de transición.

Esta familia de bis(fosfinoil)triazoles ofrece una variedad de propiedades interesantes, ya que son térmica, oxidativa e hidrolíticamente estables<sup>9</sup>, además de su versatilidad en los modos de coordinación.

En este trabajo se presenta la síntesis de los primeros ejemplos de compuestos carbonílicos de renio y manganeso con bis(fosfinoil)triazoles conocidos hasta el momento. Los estudios de reactividad llevados a cabo en este proyecto contribuyen a establecer nuevos modos de coordinación y ampliar el conocimiento de la química de los carbonilos metálicos.

# *CAPÍTULO 1*

## *Antecedentes*

### 1.1 Halocarbonilos metálicos

Los carbonilos metálicos pueden involucrar reacciones que implican cambios de estado oxidación en el centro metálico, reacciones de migración, sustitución, inserción de ligantes y reacciones sobre los grupos carbonilo coordinados.<sup>10</sup> La versatilidad en la reactividad permite un gran número de derivados de carbonilos metálicos, esto dependerá tanto de los ligantes a los cuales se encuentre coordinado el complejo como de su carga. Los carbonilos metálicos se pueden clasificar de acuerdo con Stone y Abel como a) carbonilos metálicos catiónicos y aniónicos, b) organocarbonilos metálicos, c) hidruros metálicos con metaloides o metales *post*-transicionales como ligantes, d) carbonilos metálicos como “base de Lewis” y e) halocarbonilos metálicos. En lo que respecta al último grupo, se definen como complejos formados con al menos un halógeno y un grupo carbonilo coordinados al centro metálico.<sup>11</sup> La existencia de grupos carbonilos y halógenos en el mismo centro metálico es una herramienta sintética muy útil para la formación de otros complejos organometálicos, ya que, además de la sustitución del grupo CO por otro ligante, existe la posibilidad de llevar a cabo reacciones de metátesis.

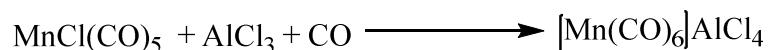
Los halocarbonilos metálicos son complejos que en su esfera de coordinación tiene ligantes halógeno y grupos carbonilo, este tipo de sustituyentes ejercen un campo fuerte sobre el centro metálico, lo que provoca que el complejo sea de bajo espín, por lo cual los complejos formados generalmente cumplen con la regla de los 18 electrones.

Los halocarbonilos metálicos mononucleares presentan, en general, cuatro tipos de reacciones:

*1) Ruptura del enlace metal-halógeno, 2) Substitución de monóxido de carbono, 3) Intercambio de halógeno, 4) Adición de halógeno/halogenuro/ligante.*

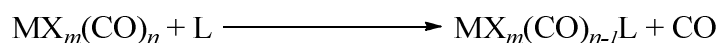
### 1) Ruptura del enlace metal-halógeno

Las reacciones en donde el halógeno sale de la esfera de coordinación conforman este grupo; al final de la reacción, debido a la separación heterolítica del enlace metal-halógeno, se obtiene un producto iónico.<sup>12,13</sup>



### 2) Substitución de CO

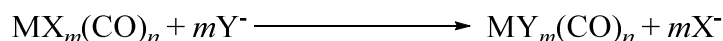
Este tipo de reacción se puede considerar como un ataque nucleofílico:



La 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 y monoméricos en disolución. Para que se lleve a cabo una sustitución de grupo carbonilo, el ligante L, que se incorpora a la esfera de coordinación de M, debe ser un buen nucleófilo.

### 3) Intercambio de halógeno

En este caso la sustitución de un halógeno por otro ocurre de acuerdo al siguiente esquema:

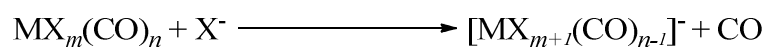
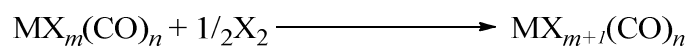


Esta reacción depende del carácter covalente del enlace M-X en  $\text{MX}_m(\text{CO})_n$ , del disolvente y de la sal que se formará al final de la reacción.<sup>14a</sup>

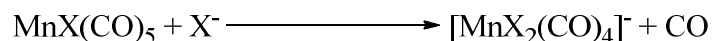
### 4) Adición de halógeno/halogenuro/ligante

Cuando se adiciona un halógeno, se incrementará el número de coordinación y el estado de oxidación 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.





Angelici<sup>15</sup> reportó la síntesis del carbonil metalato *cis*- $[\text{MnX}_2(\text{CO})_5]^-$  por medio de la adición de  $\text{X}^-$  a  $\text{MnX}(\text{CO})_5$ , donde  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ :



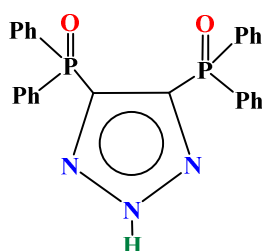
La adición a halocarbonilos metálicos con diversos ligantes puede ocurrir cuando una especie neutra se coordina al metal. El incremento en el estado de oxidación del metal puede ocurrir dependiendo de la naturaleza del ligante, como sería el caso con los hidruros. Esta propiedad de llevar a cabo reacciones de sustitución hace del bromopentacarbonilrenio y del bromopentacarbonilmanganeso una excelente materia de partida para la síntesis de complejos organometálicos altamente sustituidos donde el renio y el manganeso tienen un bajo estado de oxidación.

## 1.2. Reactividad de los 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazoles $[L^{T-E2}H]$

(E = O, S, Se)

### 1.2.1. 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol

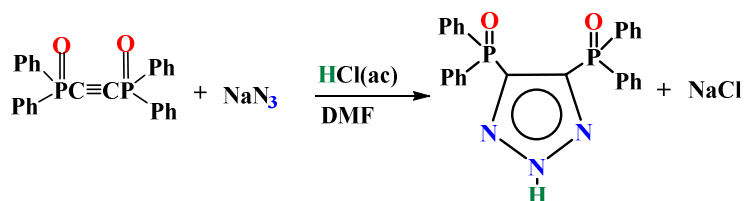
El estudio de la interacción metal-calcógeno, donde el calcógeno forma parte de un grupo fosfinoilo enlazado a un anillo triazólico, como en el caso de los 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazoles,  $[L^{T-E2}]H$  (E = O, S, Se), y sus correspondientes sales alcalinas  $Y[L^{T-E2}]^-$  (Y = Li, Na, K), comenzó en el año 2000, cuando Trofimenko describió la síntesis del bis(fosfinoil)triazol  $[L^{T-O2}]H$ , **Figura 1.1** y su correspondiente sal de sodio  $Na[L^{T-O2}]^-$ .



**Figura 1.1** 4,5-bis(difenil)fosfinoil-1,2,3-triazol  $[L^{T-O2}]H$

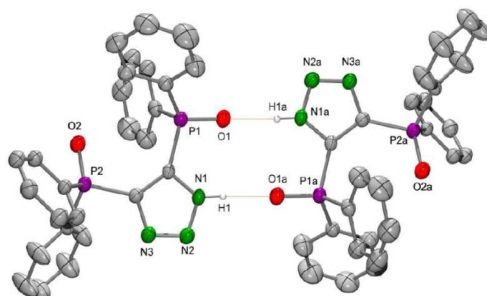
El bis(fosfinoil)triazol  $[L^{T-O2}]H$  es térmica, oxidativa e hidrolíticamente estable, tiene la habilidad de formar complejos con diferentes tipos de cationes debido a sus diversos modos de coordinación; se emplea para extraer iones de sistemas acuosos, ya que combina la capacidad coordinante tanto de los grupos fosfinoilo como la de los átomos de nitrógeno del anillo triazólico. Tiene un punto de fusión de 333-334 °C; es un ácido monoprótico débil, pKa de 3.75, lo cual se considera una ventaja cuando se usa como agente quelatante, ya que puede extraer iones metálicos de soluciones ácidas evitando la hidrólisis y la precipitación de iones.<sup>16</sup>

El  $[L^{T-O2}]H$  fue sintetizado por Trofimenko a partir del bis(difenilfosfinoil)acetileno<sup>17</sup> y la azida de sodio como se muestra en el **Esquema 1.1**



**Esquema 1.1** Síntesis del 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol  $[L^{T-O2}]H$

La estructura cristalina del triazol  $[L^{T-O_2}]H$  fue determinada por Moya-Cabrera y colaboradores,<sup>18</sup> se obtuvieron dos polimorfos de  $[L^{T-O_2}H]$  en la celda cristalina como se muestra en la **Figura 1.1**



**Figura 1.2** Estructura molecular del bis(fosfinoil)triazol  $[L^{T-O_2}H]$

Como se observa de la **Figura 1.2** dos moléculas del sistema triazólico se enlazan a través de puentes intermoleculares de hidrógeno N-H...O. Este comportamiento prototrópico de  $[L^{T-O_2}]H$  también se presenta en disolución y se verá reflejado dependiendo del disolvente utilizado. Por lo que el bis(fosfinoil)triazol  $[L^{T-O_2}]H$  muestra dos señales en el espectro de RMN- $^{31}P\{^1H\}$  en  $CDCl_3$  ya que el hidrógeno al encontrarse enlazado al N1 provoca que, al formarse los puentes de hidrógeno con el oxígeno de otra molécula de bis(fosfinoil)triazol, los grupos fosfinoilo sean magnéticamente inequivalentes; mientras que en  $(CD_3)_2CO$  el bis(fosfinoil)triazol  $[L^{T-O_2}]H$  sólo presenta una señal, ya que el disolvente provoca que el hidrógeno se enlace al átomo del nitrógeno central N2 y, como consecuencia, ambos grupos fosfinoilo sean magnéticamente equivalentes.

En lo que respecta a la química de coordinación del bis(fosfinoil)triazolato  $[L^{T-O_2}]^-$ , se observó que éste se coordina de dos formas distintas a los centros metálicos estudiados: la forma simétrica, a través de los dos átomos de oxígeno terminales, formando un anillo de siete miembros (forma **A**, **Fig. 1.4**) y la forma asimétrica, a través de un átomo de oxígeno y el nitrógeno adyacente, resultando un anillo de cinco miembros (forma **B**, **Fig. 1.3**).

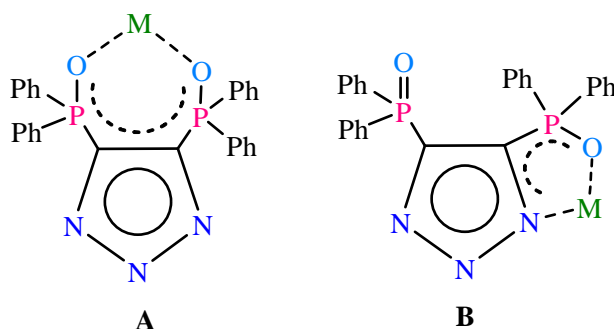


Figura 1.3 Modos de coordinación del ligante  $[L^{T-O_2}]^-$

En la Tabla periódica mostrada en la **Figura 1.4** se indican en color amarillo los elementos cuya química de coordinación frente al bis(fosfinoil)triazolato  $[L^{T-O_2}]^-$  ha sido encontrada en la literatura hasta la fecha.

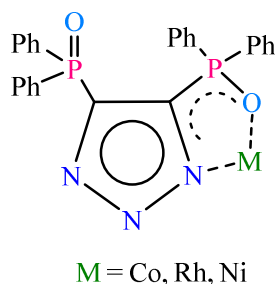
**Reactividad de  $[L^{T-O_2}H]$**

1																	18												
1 H Hidrógeno 1.008																	2 He Helio 4.003												
3 Li Litio 6.941	4 Be Berilio 9.012											13 B Boro 10.811	14 C Carbono 12.011	15 N Nitrógeno 14.007	16 O Oxígeno 15.999	17 F Flúor 18.998	18 Ne Neón 20.180												
11 Na Sodio 22.990	12 Mg Magnesio 24.305											19 K Potasio 39.098	20 Ca Calcio 40.078	21 Sc Escandio 44.956	22 Ti Titanio 47.88	23 V Vanadio 50.942	24 Cr Cromo 51.996	25 Mn Manganeso 54.938	26 Fe Hierro 55.933	27 Co Cobalto 58.933	28 Ni Níquel 58.693	29 Cu Cobre 63.546	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallo 69.723	32 Ge Germanio 72.61	33 As Arsénico 74.922	34 Se Selenio 78.09	35 Br Bromo 79.904	36 Kr Kriptón 84.80
37 Rb Rubidio 84.468	38 Sr Estroncio 87.62	39 Y Itorio 88.906	40 Zr Zirconio 91.224	41 Nb Niobio 92.906	42 Mo Molibdeno 95.94	43 Tc Tecnecio 98.907	44 Ru Rutenio 101.07	45 Rh Rodio 102.906	46 Pd Paladio 106.42	47 Ag Plata 107.868	48 Cd Cadmio 112.411	49 In Indio 114.818	50 Sn Estaño 118.71	51 Sb Antimonio 121.760	52 Te Telurio 127.6	53 I Yodo 126.904	54 Xe Xenón 131.29												
55 Cs Cesio 132.905	56 Ba Bario 137.327	57-71 Lantánido	72 Hf Hafnio 178.49	73 Ta Tantalio 180.948	74 W Wolframio 183.85	75 Re Reniio 186.207	76 Os Osmio 190.23	77 Ir Iridio 192.22	78 Pt Platino 195.08	79 Au Oro 196.967	80 Hg Mercurio 200.59	81 Tl Talio 204.383	82 Pb Plomo 207.2	83 Bi Bismuto 208.980	84 Po Polonio [209]	85 At Astato 208.98	86 Rn Radón 222.018												
87 Fr Francio 223.020	88 Ra Radio 226.025	89-103 Actínido	104 Rf Rutherfordio [261]	105 Db Dubnio [262]	106 Sg Seaborgio [266]	107 Bh Bohrio [264]	108 Hs Hasio [269]	109 Mt Meitnerio [268]	110 Ds Darmstadtio [269]	111 Rg Roentgenio [272]	112 Cn Copernicio [277]	113 Uut Ununtrio desconocido	114 Fl Flerovio [289]	115 Uup Ununpentio desconocido	116 Lv Livermorio [293]	117 Uus Ununseptio desconocido	118 Uuo Ununoctio desconocido												
57 La Lantano 138.906	58 Ce Cerio 140.115	59 Pr Praseodimio 140.908	60 Nd Neodimio 144.24	61 Pm Prometio 144.912	62 Sm Samario 150.36	63 Eu Europio 151.964	64 Gd Gadolinio 157.25	65 Tb Terbio 158.925	66 Dy Disprosio 162.50	67 Ho Holmio 164.930	68 Er Erbio 167.26	69 Tm Tulio 168.934	70 Yb Itabio 173.04	71 Lu Lutecio 174.967															
89 Ac Actinio 227.028	90 Th Torio 232.038	91 Pa Protactinio 231.036	92 U Uranio 238.029	93 Np Neptunio 237.048	94 Pu Plutonio 244.064	95 Am Americio 243.061	96 Cm Curio 247.070	97 Bk Berkelio 247.070	98 Cf Californio 251.080	99 Es Einsteinio [254]	100 Fm Fermio 257.095	101 Md Mendelivio 258.1	102 No Nobelio 259.101	103 Lr Lawrencio [262]															

Figura 1.4 Elementos con los que se ha evaluado la reactividad de  $[L^{T-O_2}H]$

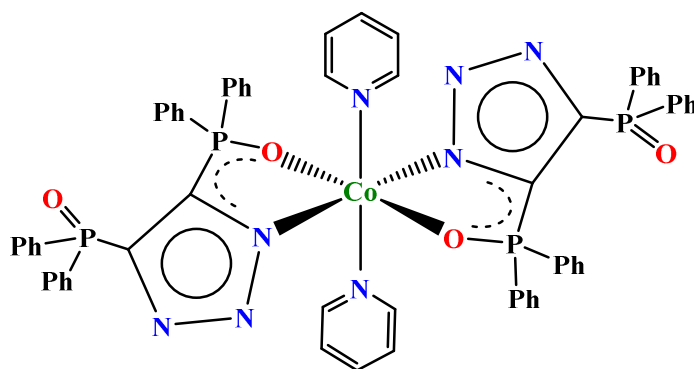
### Reactividad con Metales de transición

Los primeros estudios de reactividad de la sal  $[L^{T-O_2}]^-$  con metales de transición<sup>9</sup> fue con la familia 9 (Co, Rh) y 10 (Ni) en donde el triazolato se coordinó a los centros metálicos formando metalaciclos de cinco miembros a través de una coordinación  $\kappa^2-O,N$  como se muestra en la **Figura 1.5**.

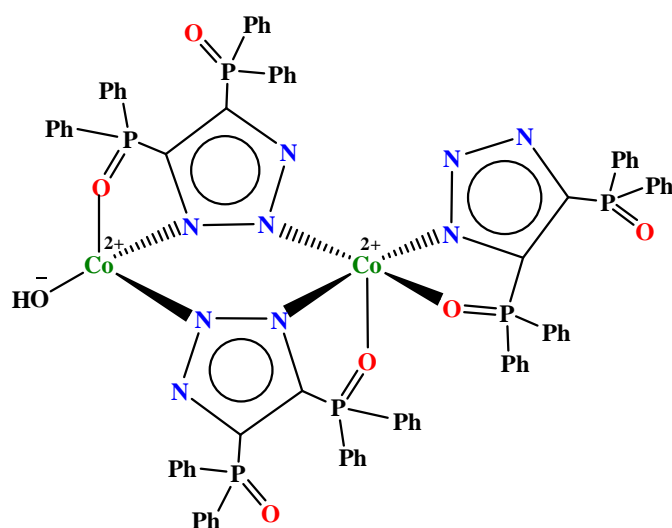


**Figura 1.5** Modo de coordinación del ligante  $[L^{T-O_2}]^-$  en complejos de Co, Rh y Ni.

Con cobalto se forman especies mononucleares<sup>9</sup> y dinucleares<sup>16</sup> como se muestra en las **Figuras 1.6** y **1.7**. El complejo mononuclear de cobalto recrystalizado en piridina  $[Co(L^{T-O_2})(py)_2]$  (py = piridina) (**Figura 1.6**) posee una geometría *pseudo*octaédrica, en donde dos ligantes se coordinan de forma asimétrica a través de un átomo de nitrógeno y un átomo de oxígeno, formando un metalociclo de cinco miembros. Las posiciones ecuatoriales están ocupadas por los ligantes  $[L^{T-O_2}]^-$  y las posiciones apicales por dos moléculas de piridina.



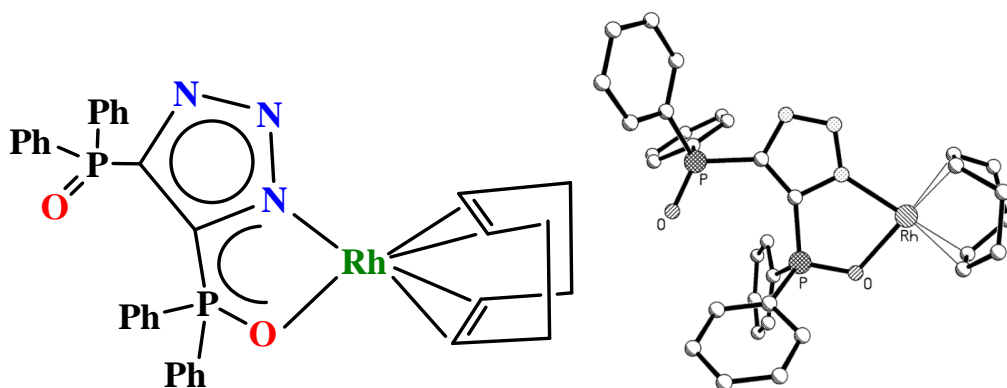
**Figura 1.6** Estructura del complejo  $[Co(L^{T-O_2})_2(py)_2]^6$



**Figura 1.7** Estructura molecular del complejo  $[\text{Co}_2(\text{L}^{\text{T-O}_2})_3(\text{OH})]^{16}$

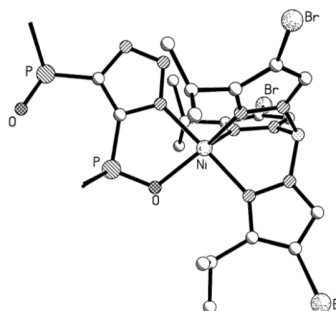
La estructura molecular del complejo dinuclear  $[\text{Co}_2(\text{L}^{\text{T-O}_2})_3(\text{OH})]$  (**Figura 1.7**) fue propuesta por Sohrin y colaboradores en un estudio hecho para conocer la habilidad del ligante para la formación de complejos, en los cuales se determinó la estabilidad de éste mediante las constantes de equilibrio obtenidas por el método de distribución líquido-líquido.<sup>16</sup>

Siguiendo con la familia 9, se informó el primer complejo organometálico de rodio(I)  $[\text{Rh}(\text{L}^{\text{T-O}_2})(\text{cod})]$  ( $\text{cod} = 1, 5\text{-ciclooctadieno}$ ), en donde, como se muestra en la **Figura 1.8**, la coordinación por parte del triazolato  $[\text{L}^{\text{T-O}_2}]^-$ , es  $\kappa^2\text{-N,O}$  coordinándose un ligante al centro metálico, lo que da lugar a una geometría de plano cuadrado alrededor del centro metálico de Rh(I). Este compuesto se obtuvo a partir de la reacción entre  $[\text{Et}_3\text{NH}]^+[\text{L}^{\text{T-O}_2}]^-$  con  $[\{\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}\}_2]^{9}$ .



**Figura 1.8** Estructura molecular del complejo  $[\text{Rh}(\text{L}^{\text{T-O}_2})(\text{cod})]^{9}$

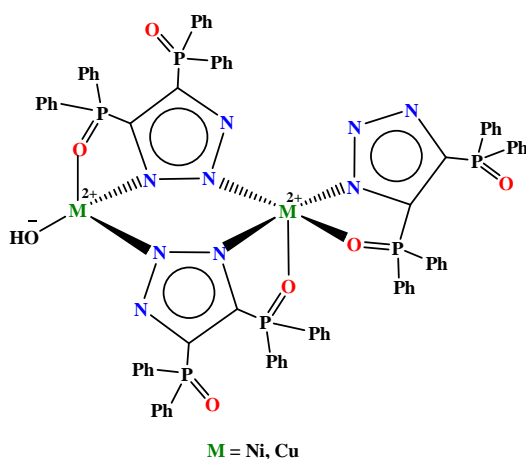
En lo que respecta a la familia 10, Trofimenko y colaboradores sintetizaron el complejo de níquel  $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{T-O2}})(\text{Tp}^{\text{iPr,4Br}})]^9$  en donde se observa que el níquel se encuentra pentacoordinado: el triazolato se coordina por nitrógeno y oxígeno, mientras que el ligante  $\text{Tp}^{\text{iPr,4Br}}$  ( $\text{Tp}^{\text{iPr,4Br}}$  = hidrotris(3-isopropil-4-bromopirazol-1-il)borato) por tres nitrógenos como se muestra en la **Figura 1.9**.



**Figura 1.9** Estructura molecular de  $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{T-O2}})(\text{Tp}^{\text{iPr,4Br}})]$

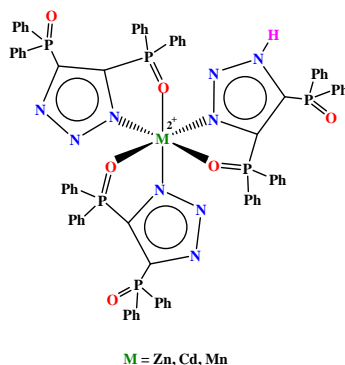
El autor menciona que no hay diferencia entre las distancia de enlace del C-P en los triazoles coordinados y el sustituyente  $\text{POPh}_2$  no coordinado; todos se encuentran en un intervalo de 1.78 – 1.81 Å. Por otro lado, el enlace P-O del fosfinoilo coordinado es ligeramente más largo que el correspondiente enlace P-O en el fragmento  $-\text{POPh}_2$  que se encuentra sin enlazarse al metal.

Sohrin y colaboradores<sup>16</sup> proponen la formación de complejos dinucleares para el níquel (familia 10) y el cobre (Familia 11) del tipo  $\text{M}_2(\text{L}^{\text{T-O2}})_3(\text{OH})$  con un ión  $\text{OH}^-$  proveniente de la desprotonación de agua. (**Figura 1.10**)



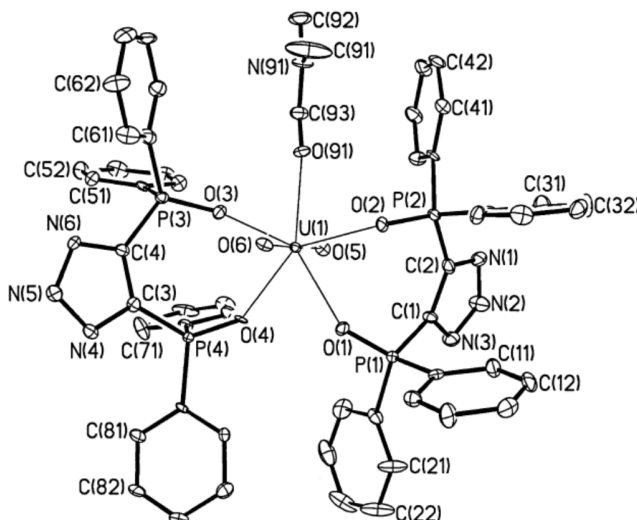
**Figura 1.10** Estructura de los complejos  $[\text{M}_2(\text{L}^{\text{T-O2}})_3(\text{OH})]$ ,  $\text{M} = \text{Ni}$  y  $\text{Cu}$

En lo que respecta a la formación de complejos de la familia 12, se forman complejos mononucleares del tipo  $[M(L^{T-O_2})_3(HL)]$ ,  $M = Zn, Cd^{16}$  en donde tres ligantes bis(fosfinoil)triazolato se coordinan al centro metálico bidentadamente formando tres anillos de cinco miembros, este tipo de complejos también lo presentó el manganeso (familia 7) como se muestra en la **Figura 1.11**.



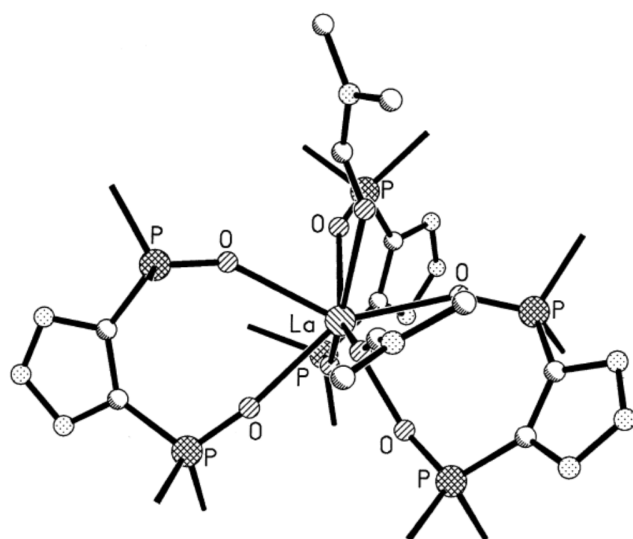
**Figura 1.11** Propuesta de estructura molecular de los complejos mononucleares del tipo  $[M(L^{T-O_2})_3(HL)]$ .

Tomando en cuenta que la interacción de los ligantes triazólicos a través de los átomos de oxígeno podría ocurrir con iones más oxofílicos, aun a pesar del impedimento estérico que genera un anillo de siete miembros, Trofimenko y colaboradores sintetizaron un complejo de la serie de los actínidos, (**Figura 1.12**), y uno de la serie de los lantánidos, (**Figura 1.13**), en donde los ligantes triazolato ( $L^{T-O_2}$ ) se unieron mediante una coordinación simétrica  $\kappa^2-O,O$ .



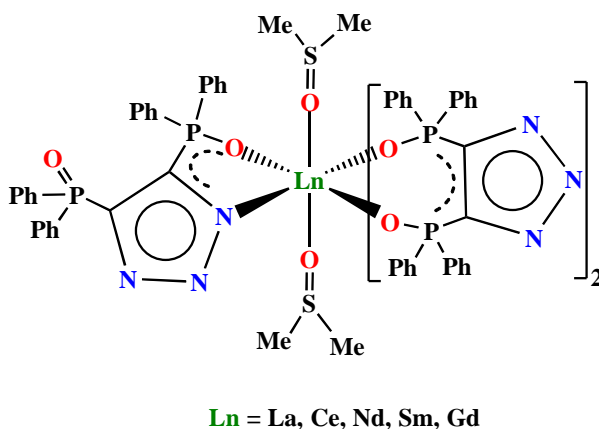
**Figura 1.12** Estructura molecular de  $[UO_2(L^{T-O_2})_2(dmf)]^9$





**Figura 1.13** Estructuras moleculares de  $[La(L^{T-O_2})_3(dmf)_2]^9$

En el 2010 se informó de la síntesis de complejos de lantánidos, partiendo de la sal de potasio del ligante oxigenado  $K^+[L^{T-O_2}]^-$  y  $LnCl_3 \cdot 3H_2O$ ,  $Ln = La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb$  y  $Er$ , las reacciones se llevaron a cabo en tetrahidrofurano con una estequiometría 3:1. Los complejos se recrystalizaron de DMSO. Los productos aislados mostraron una estructura interesante: dos ligantes enlazados bidentadamente de forma simétrica  $\kappa^2-O,O$ , formando anillos de siete miembros con el centro metálico y un tercer ligante coordinado de forma asimétrica a través de un átomo de nitrógeno y otro de oxígeno  $\kappa^2-O,N$  para dar un anillo de cinco miembros<sup>19</sup>. Las moléculas de DMSO se coordinan en posiciones axiales como se muestra en la **Figura 1.14**.

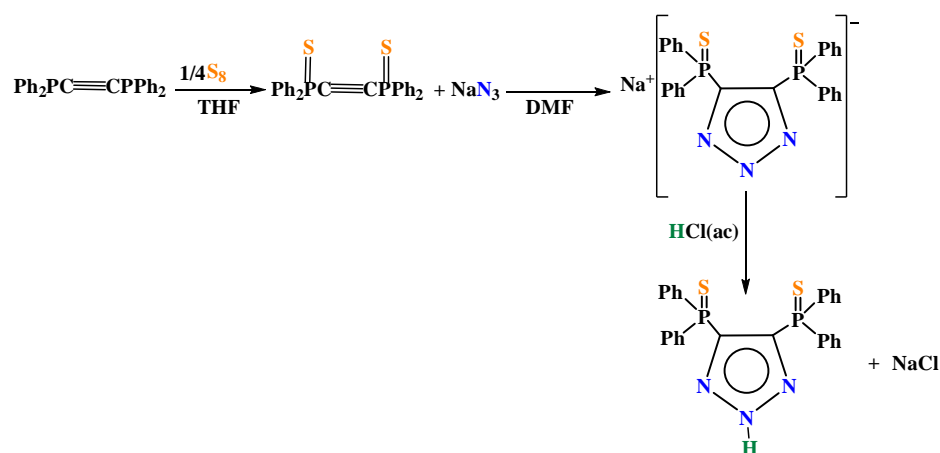


**Figura 1.14** Estructura molecular de complejos con lantánidos  $[Ln(L^{T-O_2})_3(dmsO)_2]$

Es interesante observar que el mismo ligante se puede coordinar de diferentes formas al mismo centro metálico y esto dependerá de la demanda electrónica del centro metálico, ya que una virtud de estos ligantes es que poseen diferentes tipos de átomos lo que permite cubrir la deficiencia electrónica y coordinarse según lo requiera el metal.

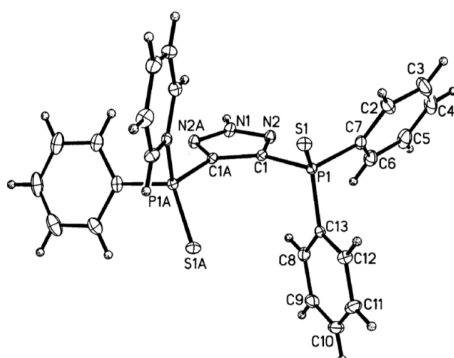
### 1.2.2 4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazol

El análogo azufrado  $[L^{T-S_2}]H$  es térmicamente estable y funde a  $300^\circ C$ , se sintetizó a partir de  $Ph_2PC\equiv CPh_2$  y se hizo reaccionar con azufre elemental en THF para posteriormente realizar la cicloadición con azida de sodio ( $NaN_3$ ) en DMF y se precipitó con HCl diluido. (**Esquema 1.2**).<sup>20</sup>



**Esquema 1.2** Síntesis del bis(tiofosfinoil)triazol  $[L^{T-S_2}H]$

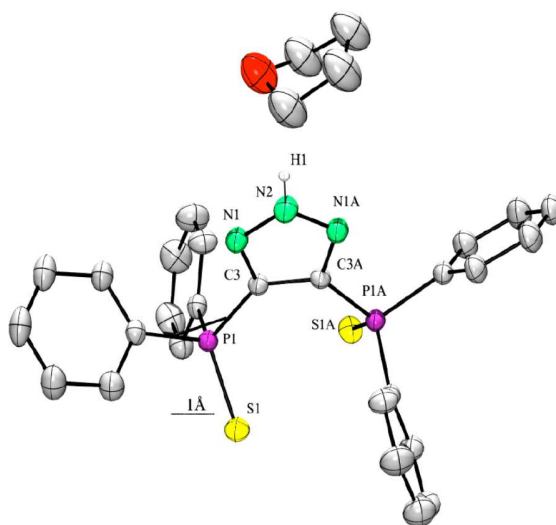
Su estructura fue confirmada mediante rayos X por Trofimenko en 2002<sup>20</sup> como se muestra en la **Figura 1.15**.



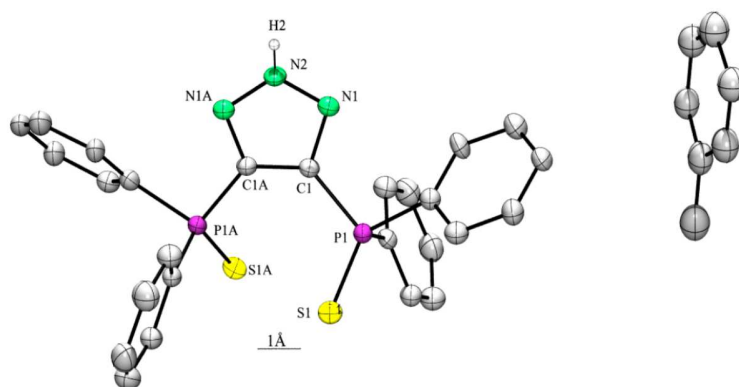
**Figura 1.15** Estructura molecular del 4,5-bis(tiofosfinoil)-1,2,3-triazol  $[L^{T-S_2}H]$ .

Los autores mencionan que el 4,5-bis(tiofosfinoil)-1,2,3-triazol no presenta una acidez comparable a su análogo oxígeno [ $L^{T-O_2H}$ ], pero sí es suficientemente ácido para formar la sal de trietilamina [ $Et_3NH$ ][ $L^{T-S_2}$ ] que presenta una señal de RMN- $^{31}P\{^1H\}$  en 32.6 ppm en  $CDCl_3$ .

En el 2009 Cea-Olivares y colaboradores<sup>21</sup> publicaron dos estructuras del 4,5-bis(tiofosfinoil)-1,2,3-triazol [ $L^{T-S_2H}$ ] obtenidas en diferentes disolventes las cuales se muestran en las **Figuras 1.16** y **1.17**.



**Figura 1.16** Estructura molecular del triazol azufrado [ $L^{T-S_2H}$ ] con una molécula de THF



**Figura 1.17** Estructura molecular de  $L^{T-S_2H}$  con tolueno.

La reactividad del bis(tiofosfinoil)triazol [ $L^{T-S_2H}$ ] ha sido estudiada con diferentes elementos, marcados en color verde en la tabla periódica mostrada en la **Figura 1.18**.

**Reactividad de [L<sup>T-S2</sup>H]**

1																	18											
1	H																	2										
	Hidrógeno																	He										
	1.008																	4.003										
3	Li	Be											5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne				
	Litio	Berilio												Boro		Carbono		Nitrógeno		Oxígeno		Fluor		Neón				
	6.941	9.012												10.811		12.011		14.007		15.999		18.998		20.180				
11	Na	Mg											13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar				
	Sodio	Magnesio												Aluminio		Silicio		Fósforo		Azufre		Cloro		Argón				
	22.990	24.305												26.982		28.086		30.974		32.066		35.453		39.948				
19	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr										
	Potasio	Calcio	Escandio	Titanio	Vanadio	Cromo	Manganeso	Hierro	Cobalto	Níquel	Cobre	Zinc	Gaio	Germanio	Arsénico	Selenio	Bromo	Kriptón										
	39.098	40.078	44.956	47.88	50.942	51.996	54.938	55.933	58.933	58.693	63.546	65.39	69.722	72.61	74.922	78.09	79.904	84.80										
37	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe										
	Rubidio	Estroncio	Itorio	Zirconio	Niobio	Molibdeno	Tecnecio	Rutenio	Rodio	Paladio	Plata	Cadmio	Indio	Estaño	Antimonio	Telurio	Yodo	Xenón										
	84.468	87.62	88.906	91.224	92.906	95.94	98.907	101.07	102.906	106.42	107.868	112.411	114.818	118.71	121.760	127.6	126.904	131.29										
55	Cs	Ba	57-71	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn										
	Cesio	Bario	Lantánido	Hafnio	Tantalio	Wolframio	Renio	Osmio	Iridio	Platino	Oro	Mercurio	Talio	Plomo	Bismuto	Polonio	Astato	Radón										
	132.905	137.327		178.49	180.948	183.85	186.207	190.23	192.22	195.08	196.967	200.59	204.383	207.2	208.980	[208.982]	209.987	222.018										
87	Fr	Ra	89-103	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo										
	Francio	Radio	Actínido	Rutherfordio	Dubnio	Seaborgio	Bohrio	Hassium	Moscovio	Darmstadtio	Roentgenio	Copernicio	Ununtrio	Flerovio	Ununpentio	Livermorio	Ununseptio	Ununoctio										
	223.020	226.025		[261]	[262]	[266]	[264]	[269]	[268]	[269]	[272]	[277]	[desconocido]	[289]	[desconocido]	[298]	[desconocido]	[desconocido]										
57	La	Ce	59	Pr	60	Nd	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu	
	Lantano	Cerio	Praseodimio	Neodimio	Prometio	Samario	Europio	Gadolinio	Terbio	Disprobio	Holmio	Erbio	Tulio	Iterbio	Luicio													
	138.904	140.115	140.908	144.24	144.913	150.36	151.966	157.25	158.925	162.50	164.930	167.26	168.934	173.04	174.967													
89	Ac	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr
	Actinio	Torio	Protactinio	Uranio	Neptunio	Plutonio	Americio	Curio	Berkelio	Californio	Einsteinio	Fermio	Mendelévio	Nobelio	Lawrencio													
	227.028	232.038	231.036	238.029	237.048	244.064	243.061	247.070	247.070	251.080	[254]	257.095	258.1	259.101	[262]													

Figura 1.18 Elementos con los que se ha evaluado la reactividad de [L<sup>T-S2</sup>H]

### Reactividad con metales de transición

Se ha descrito en la literatura la síntesis de complejos de la familia 4<sup>22</sup> en donde dos ligantes [L<sup>T-S2</sup>]<sup>-</sup> se coordinan asimétricamente κ<sup>2</sup>-S, N a los centros metálicos como se muestra en la Figura 1.19.

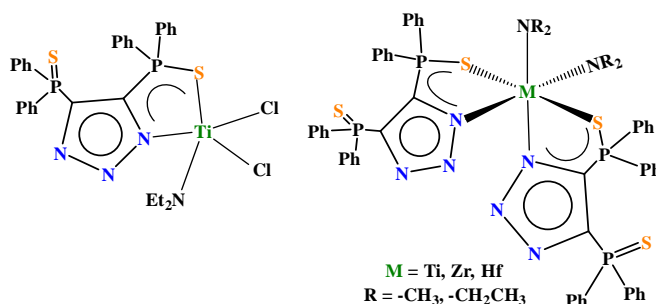
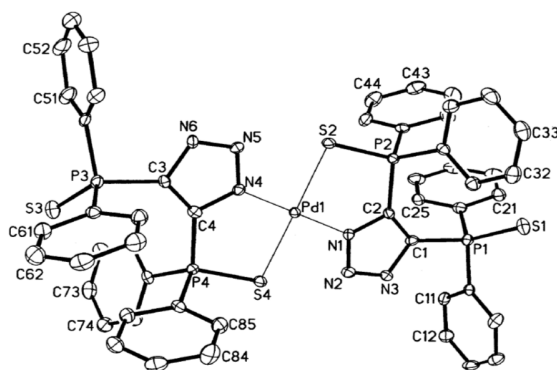


Figura 1.19 Estructura molecular de los complejos [Ti(L<sup>T-S2</sup>)(Et<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] y [M(L<sup>T-S2</sup>)<sub>2</sub>(NR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (M = Ti, Zr, Hf)

Los autores mencionan que aun cuando se utiliza un equivalente de [L<sup>T-S2</sup>H] y se hace reaccionar con las correspondientes amidas de titanio [Ti(NR<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] (R = -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) se obtienen

los complejos disustituidos con grupos bis(tiofosfinoil)triazolato  $[\text{Ti}(\text{L}^{\text{T-S}2})_2(\text{NR}_2)_2]$  ( $\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), en contraste con el complejo monosustituido  $[\text{Ti}(\text{L}^{\text{T-S}2})(\text{Et}_2\text{N})\text{Cl}_2]$  que se forma cuando se emplea como precursor  $[\text{Ti}(\text{NEt}_2)_2\text{Cl}_2]$ .

Siguiendo con la familia 10 se sintetizó el complejo homoléptico  $[\text{Pd}(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]^{20}$  en donde dos ligantes bis(tiofosfinoil)triazolato  $[\text{L}^{\text{T-S}2}]^-$  se coordinan asimétricamente  $\kappa^2\text{-N, S}$  al centro metálico de paladio. El complejo  $[\text{Pd}(\text{L}^{\text{T-S}2})_2] \cdot 2\text{Py}$  ( $\text{Py} =$  piridina) se obtuvo cuando se hizo reaccionar  $[\text{HNEt}_3][\text{L}^{\text{T-S}2}]^-$  y  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  en una disolución de metanol y posteriormente se recristalizó con piridina. Los autores mencionan que se podrían haber obtenido los isómeros *cis* y *trans*, sin embargo, la estructura por rayos X de monocristal mostró que sólo el complejo *trans* se cristalizó, como se muestra en la **Figura 1.20**.



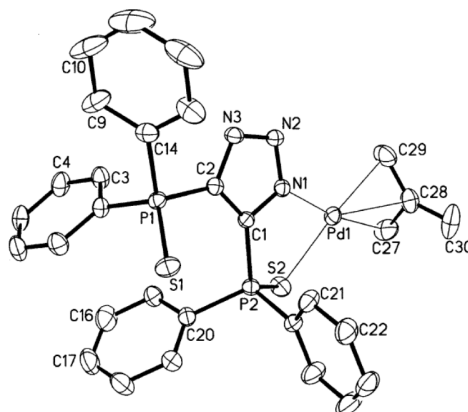
**Figura 1.20** Estructura del complejo  $[\text{Pd}(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$

Las longitudes de enlace de los grupos  $\text{P}=\text{S}$  coordinados al paladio son de 2.0187 (18) y 2.0306 (17) Å y de los grupos tiofosfinoilo no coordinados son de 1.9476(19) y 1.949(2) Å, si se comparan las longitudes de enlace de los grupos  $\text{P}=\text{S}$  sin coordinar con las longitudes de enlace  $\text{P}=\text{S}$  1.9633(7) Å del ligante libre  $[\text{L}^{\text{T-S}2}\text{H}]$  se puede ver, como era de esperarse, que hay un acortamiento en el enlace  $\text{P}=\text{S}$  del fragmento sin coordinar, mientras que hay un alargamiento en las distancias de los  $\text{P}=\text{S}$  coordinados en comparación con el ligante libre.

El mismo tipo de complejo se sintetizó empleando acetato de paladio  $\text{Pd}(\text{AcO})_2^{20}$  con un rendimiento del 60%, sin embargo, no se pudo establecer cuál es la mejor ruta ya que cuando se utilizó como materia de partida  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  no se informó el rendimiento.

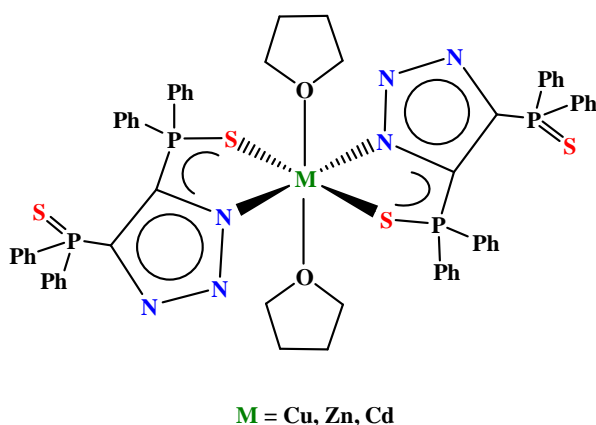
El segundo complejo organometálico sintetizado con este tipo de ligantes fue mediante la reacción de la sal  $[\text{HNEt}_3]^+[\text{L}^{\text{T-S}2}]^-$  con  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CMeCH}_2)]_2$  en cloroformo. Esta reacción dio lugar a la formación del complejo heteroléptico  $[\text{Pd}(\text{L}^{\text{T-S}2})(\eta^3\text{-CH}_2\text{CMeCH}_2)]$ , **Figura 1.22**, en donde

el ligante se coordinó de forma asimétrica, lo que resultó en dos señales en RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  con un desplazamiento químico de 46.8 ppm para el tiofosfinoilo coordinado y 28.8 ppm asignado al tiofosfinoilo sin coordinar. Este valor lo asignan debido a que es más cercano al desplazamiento químico encontrado para  $[\text{HNEt}_3]^+[\text{L}^{\text{T-S}2}]^-$ , el que es un singlete en 32.6 ppm en  $\text{CDCl}_3$ .<sup>20</sup>



**Figura 1.21** Estructura molecular del complejo  $[\text{Pd}(\text{L}^{\text{T-S}2})(\eta^3\text{-CH}_2\text{CMeCH}_2)]$

La reacción del bis(thiofosfinoil)triazolato  $[\text{L}^{\text{T-S}2}]^-$  con precursores de metales de las familias 11 (Cu) y 12 (Zn y Cd) dan lugar a la formación de complejos homolépticos (**Figura 1.22**) análogos al sintetizado con paladio, en donde dos ligantes se coordinan de forma asimétrica, y en este caso dos moléculas de THF, utilizado como disolvente para la recristalización de los complejos, se coordinan a los centros metálicos.

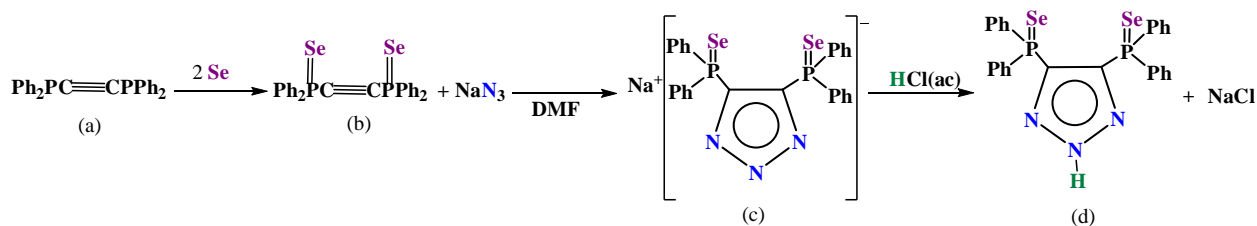


**Figura 1.22** Estructura molecular de los complejos  $[\text{M}(\text{L}^{\text{T-S}2})_2] \cdot 2\text{THF}$

La reactividad con renio fue publicada por nuestro grupo de investigación recientemente y forma parte de este trabajo de investigación.

### 1.2.3 4,5-bis(difenilselenofosfinoil)-1,2,3-triazol

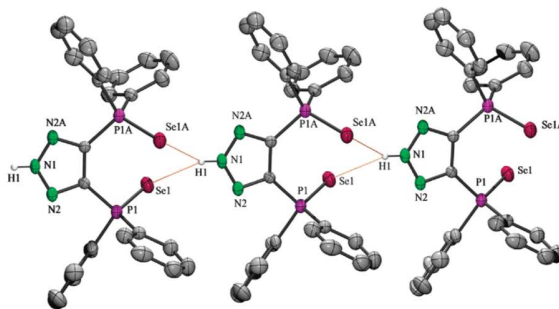
El 4,5-bis(difenilselenofosfinoil)-1,2,3-triazol fue sintetizado partiendo de la reacción del bis(difenilfosfino)acetileno con selenio elemental para formar el derivado selenado al cual, posteriormente, se le hizo reaccionar con azida de sodio para generar el triazolato de sodio, y el que por acidificación produce el triazol selenado, como se muestra en el **Esquema 1.3**.



**Esquema 1.3** Síntesis del 4,5-bis(selenofosfinoil)-1,2,3-triazol [L<sup>T-Se<sub>2</sub>H</sup>]<sup>21</sup>

Se necesita un mayor tiempo de reacción para la obtención de Ph<sub>2</sub>P(Se)C≡C(Se)PPh<sub>2</sub> al hacerlo reaccionar con NaN<sub>3</sub> comparado con los requeridos para la formación de los análogos oxigenado Na<sup>+</sup>[L<sup>T-O<sub>2</sub>]</sup><sup>-</sup> y azufrado Na<sup>+</sup>[L<sup>T-S<sub>2</sub>]</sup><sup>-</sup>. Esto concuerda con el menor poder electroatractor de los sustituyentes en el fragmento -PPh<sub>2</sub>=E de acuerdo -PPh<sub>2</sub>=O > -PPh<sub>2</sub>=S > -PPh<sub>2</sub>=Se, como consecuencia se tiene la disminución en la activación del triple enlace C≡C al ataque por la azida de sodio.<sup>24</sup>

La estructura cristalina del [L<sup>T-Se<sub>2</sub>H</sup>] se reportó en 2009<sup>21</sup>, en donde el anillo triazólico es plano y las distancias de enlace P-C y P-Se son de 1.815(5) y 2.094(1) Å. En el arreglo cristalino se observó la presencia de interacciones intermoleculares N-H⋯Se (N⋯Se, 3.885(5) Å; H⋯Se, 2.886 Å), **Figura 1.23**.



**Figura 1.23.** Estructura del compuesto [L<sup>T-2SeH</sup>]

La reactividad de  $[L^{T-2Se}]H$  ha sido muy semejante a la encontrada con los complejos obtenidos con su análogo azufrado, en la **Figura 1.24** se indican los elementos con los que se han sintetizado complejos con el bis(selenofosfinoil)trazolato.

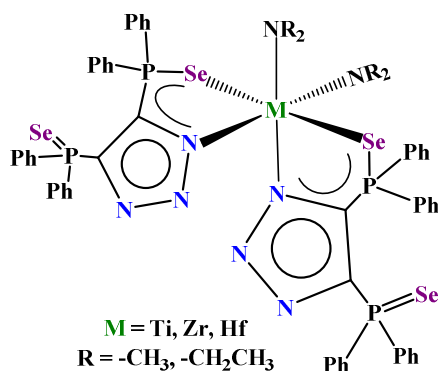
**Reactividad de  $[L^{T-Se_2}H]$**

1																	18
1																	2
H Hidrógeno 1.008																	He Helio 4.003
3	4											5	6	7	8	9	10
Li Litio 6.941	Be Berilio 9.012											B Boro 10.811	C Carbono 12.011	N Nitrógeno 14.007	O Oxígeno 15.999	F Flúor 18.998	Ne Neón 20.180
11	12											13	14	15	16	17	18
Na Sodio 22.990	Mg Magnesio 24.305											Al Aluminio 26.982	Si Silicio 28.086	P Fósforo 30.974	S Azufre 32.066	Cl Cloro 35.453	Ar Argón 39.948
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K Potasio 39.098	Ca Calcio 40.078	Sc Escandio 44.956	Ti Titanio 47.88	V Vanadio 50.942	Cr Cromo 51.996	Mn Manganeso 54.938	Fe Hierro 55.933	Co Cobalto 58.933	Ni Níquel 58.693	Cu Cobre 63.546	Zn Zinc 65.39	Ga Galio 69.722	Ge Germanio 72.61	As Arsénico 74.922	Se Selenio 78.09	Br Bromo 79.904	Kr Kriptón 84.80
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb Rubidio 84.468	Sr Estroncio 87.62	Y Itrio 88.906	Zr Zirconio 91.224	Nb Niobio 92.906	Mo Molibdeno 95.94	Tc Tecnecio 98.907	Ru Rutenio 101.07	Rh Rodio 102.906	Pd Paladio 106.42	Ag Plata 107.868	Cd Cadmio 112.411	In Indio 114.818	Sn Estañio 118.71	Sb Antimonio 121.760	Te Telurio 127.6	I Yodo 126.904	Xe Xenón 131.29
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs Cesio 132.905	Ba Bario 137.327	Lantánido	Hf Hafnio 178.49	Ta Tantalio 180.948	W Wolframio 183.85	Re Renio 186.207	Os Osmio 190.23	Ir Iridio 192.22	Pt Platino 195.08	Au Oro 196.967	Hg Mercurio 200.59	Tl Talio 204.383	Pb Plomo 207.2	Bi Bismuto 208.980	Po Polonio [208.982]	At Astato 209.987	Rn Radón 222.018
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
Fr Francio 223.020	Ra Radio 226.025	Actínido	Rf Rutherfordio [261]	Db Dubnio [262]	Sg Seaborgio [266]	Bh Bohrio [264]	Hs Hassium [269]	Mt Meitnerio [268]	Ds Darmstadtio [269]	Rg Roentgenio [272]	Cn Copernicio [277]	Uut Ununtrio desconocido	Ff Flerovio [289]	Uup Ununpentio desconocido	Lv Livermorio [298]	Uus Ununseptio desconocido	Uuo Ununoctio desconocido
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71			
La Lantano 138.906	Ce Cerio 140.115	Pr Praseodimio 140.908	Nd Neodimio 144.24	Pm Prometio 144.913	Sm Samario 150.36	Eu Europio 151.966	Gd Gadolinio 157.25	Tb Terbio 158.925	Dy Disprosio 162.50	Ho Holmio 164.930	Er Erbio 167.26	Tm Tulio 168.934	Yb Itarbio 173.04	Lu Lutecio 174.967			
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103			
Ac Actinio 227.028	Th Torio 232.038	Pa Protactinio 231.036	U Uranio 238.029	Np Neptunio 237.048	Pu Plutonio 244.064	Am Americio 243.061	Cm Curio 247.070	Bk Berkelio 247.070	Cf Californio 251.080	Es Einsteinio [254]	Fm Fermio 257.095	Md Mendelévio 258.1	No Nobelio 259.101	Lr Laurencio [262]			

**Figura 1.24** Elementos con los que se ha evaluado la reactividad de  $[L^{T-Se_2}H]$

### Reactividad con metales de transición

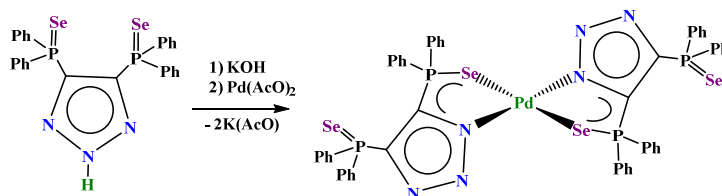
Con la familia 4 se forman complejos muy similares a los obtenidos con el triazolato azufrado, como se muestra en la **Figura 1.25** el ligante se coordina  $\kappa^2$ -Se, N.



**Figura 1.25** Estructura molecular de los complejos tipo  $[M(L^{T-Se_2})_2(NR_2)_2]$

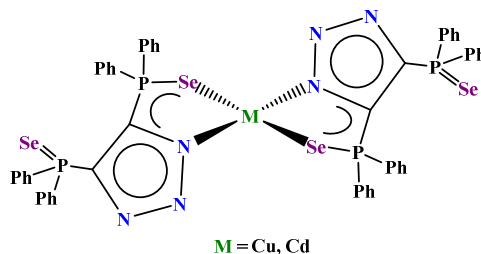


La síntesis del complejo homoléptico con paladio  $[\text{Pd}(\text{L}^{\text{T-Se}2})_2]^{23}$  (familia 10) fue a partir de acetato de paladio  $[\text{Pd}(\text{AcO})_2]$  y el triazol  $[\text{L}^{\text{T-Se}2}\text{H}]$  como se muestra en el **Esquema 1.4**.



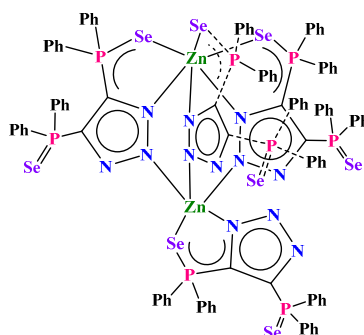
**Esquema 1.4** Síntesis del complejo  $[\text{Pd}(\text{L}^{\text{T-Se}2})_2]$

Estructuras análogas se formaron con Cu (familia 11) y Cd (familia 12) en donde el modo de coordinación es  $\kappa^2\text{-N, Se}$  como se muestra en la **Figura 1.26**.



**Figura 1.26** Estructura molecular de los complejos  $\text{M}(\text{L}^{\text{T-Se}2})_2^{23}$

Es muy distinto el complejo formado con zinc aún cuando pertenece a la familia 12, ya que se forma una estructura dinuclear donde tres ligandos selenados se coordinan como quelatos y como puentes a los dos centros metálicos como se muestra en la **Figura 1.27**.



**Figura 1.27** Estructura del complejo  $[\text{Zn}_2(\text{L}^{\text{T-Se}2})_4]^{23}$

En general la acidez del átomo de hidrógeno del anillo triazólico en esta familia de ligandos  $[\text{L}^{\text{T-E}2}\text{H}]$  ( $\text{E} = \text{O, S, Se}$ ) varía en relación a la característica de blandura del calcógeno, por lo que será menos ácido el protón si el calcógeno es más blando, y el orden de acidez es  $[\text{L}^{\text{T-Se}2}\text{H}] < [\text{L}^{\text{T-S}2}\text{H}] < [\text{L}^{\text{T-O}2}\text{H}]$ .

## HIPÓTESIS

Los estudios de reactividad de los 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazoles [ $L^{T-E_2}H$ ] ( $E = O, S, Se$ ) y sus sales de potasio correspondientes  $K[L^{T-E_2}]$  frente a metales de transición han mostrado que la forma principal de coordinación se lleva a cabo a través del calcógeno y un nitrógeno terminal del sistema triazólico. Se espera que el modo de coordinación de los bis(fosfinoil)triazoles, y sus correspondientes sales de potasio, al centro metálico de los complejos halocarbonilo estudiados,  $MBr(CO)_5$ ,  $M = Mn$  y  $Re$ , sea también  $\kappa^2-N,E$  ( $E = O, S$  y  $Se$ ), dado que la coordinación  $\kappa^2-O,O$  ha sido establecida para metales oxofílicos (como los de transición interna), y los centros metálicos en los complejos carbonílicos no lo son. Inclusive, cabe la posibilidad de algún otro modo de coordinación; por ejemplo,  $\kappa-N$  o  $\kappa-E$  ( $E = O, S$  y  $Se$ ), en función de la estabilización electrónica del centro metálico a través de los grupos carbonilo en los nuevos compuestos sintetizados.

Los estudios de reactividad de los halocarbonilos  $MBr(CO)_5$   $M = Mn$  y  $Re$  frente a los 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazoles [ $L^{T-E_2}H$ ] ( $E = O, S, Se$ ) y sus sales de potasio correspondientes  $K[L^{T-E_2}]$  permitirán establecer la diferente reactividad entre ambos centros metálicos de acuerdo con la modulación electrónica propia de cada bis(fosfinoil)triazol, o bis(fosfinoil)triazolato en su defecto, determinada por la sinergia electrónica entre el sistema triazólico y los calcógenos de sus correspondientes grupos fosfinoilo.

Dados los bajos estados de oxidación de los centros metálicos en los halocarbonilos  $MBr(CO)_5$   $M = Mn$  y  $Re$ , se propone que, una vez coordinados los ligantes triazólicos, exista la posibilidad de la formación de compuestos de mayor nuclearidad por coordinación de los átomos de nitrógeno o, aun, por los calcógenos.

# OBJETIVOS

## Objetivo general

Evaluar la reactividad de los complejos  $MBr(CO)_5$ ,  $M = Re$  y  $Mn$  frente a los 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3- triazoles  $[L^{T-E_2}H]$  ( $E = O, S, Se$ ) y sus correspondientes sales  $K^+[L^{T-E_2}]^-$  ( $E = O, S, Se$ ).

## Objetivos particulares

Sintetizar complejos carbonílicos de renio y manganeso conteniendo en su esfera de coordinación los bis(calcogenofosfinoil)triazoles o -triazolatos.

Establecer las condiciones de reacción óptimas de síntesis para la obtención de los compuestos de interés.

Establecer un estudio comparativo de la reactividad entre los carbonilos de renio y manganeso frente a los bis(fosfinoil)triazoles o -triazolatos utilizados de acuerdo con el tipo de calcógeno.



# *Resultados y Discusión*

*CAPÍTULO 2*  
*RESULTADOS Y DISCUSIÓN*

*Reactividad de  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$   
frente a  $[\text{L}^{\text{T-E}2}\text{H}]$ ,  $\text{E} = \text{O}, \text{S}$  y  $\text{Se}$*

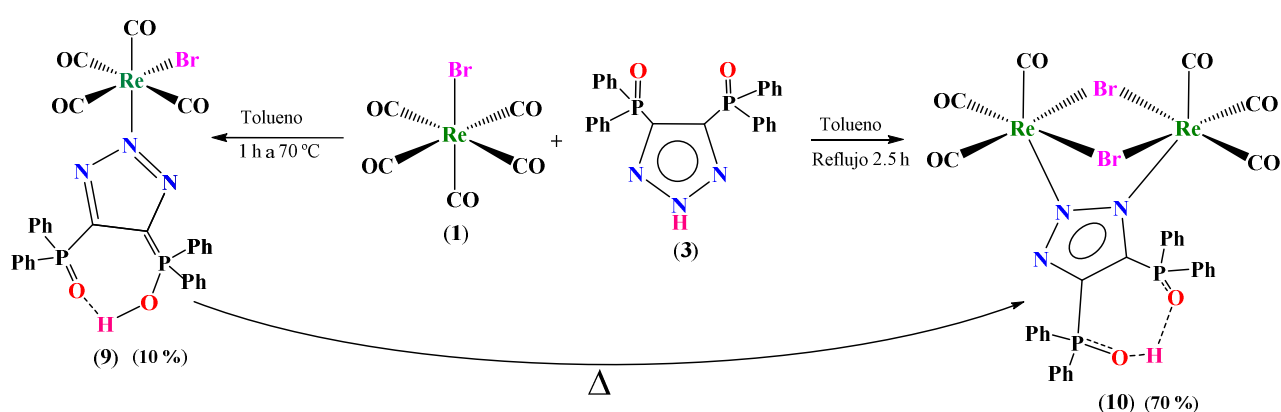
En este capítulo se presentan los estudios de reactividad de los bis(fosfinoil)triazoles  $[L^{T-E2H}]$  ( $E = O, S, Se$ ) frente a  $ReBr(CO)_5$ .

## 2.1 Reactividad de $[L^{T-O2H}]$ frente a $ReBr(CO)_5$

En esta sección se discute la obtención de los complejos  $[ReBr(CO)_4(L^{T-O2H})]$  (**9**) y  $[Re_2Br_2(CO)_6(L^{T-O2H})]$  (**10**) a partir del precursor carbonílico  $ReBr(CO)_5$  (**1**) y el bis(fosfinoil)triazol  $[L^{T-O2H}]$  (**3**).

### 2.1.1. Síntesis y caracterización de los complejos $[ReBr(CO)_4(L^{T-O2H})]$ (**9**) y $[Re_2Br_2(CO)_6(L^{T-O2H})]$ (**10**) a partir de $ReBr(CO)_5$ (**1**) y $[L^{T-O2H}]$ (**3**)

Los complejos carbonílicos de renio  $[ReBr(CO)_4(L^{T-O2H})]$  (**9**) y  $[Re_2Br_2(CO)_6(L^{T-O2H})]$  (**10**) se sintetizaron mediante reacciones térmicas de acuerdo con el **Esquema 2.1**. La reacción para la formación de (**9**) se llevó a cabo con una estequiometría (1:1)  $ReBr(CO)_5$  (**1**)/ $[L^{T-O2H}]$  (**3**) en tolueno durante 1 h a 70 °C mientras que el complejo (**10**) se obtuvo con una estequiometría (2:1)  $ReBr(CO)_5$  (**1**)/ $[L^{T-O2H}]$  pero a reflujo de tolueno durante 2.5 h.



**Esquema 2.1.** Síntesis de  $[ReBr(CO)_4(L^{T-O2H})]$  (**9**) y  $[Re_2Br_2(CO)_6(L^{T-O2H})]$  (**10**) a partir de  $ReBr(CO)_5$  (**1**) y  $[L^{T-O2H}]$  (**3**)

Del complejo  $[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O}2\text{H}})]$  (**9**) se obtuvieron algunos cristales incoloros que permitieron su caracterización completa con un rendimiento del 10 %, del complejo  $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O}2\text{H}})]$  (**10**) se obtuvo un sólido blanco con un rendimiento del 70 %. Ambos complejos son solubles en tolueno y en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  es parcialmente soluble (**9**) y muy soluble (**10**). El complejo  $[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O}2\text{H}})]$  (**9**) es menos estable en disolución de tolueno que  $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O}2\text{H}})]$  (**10**).

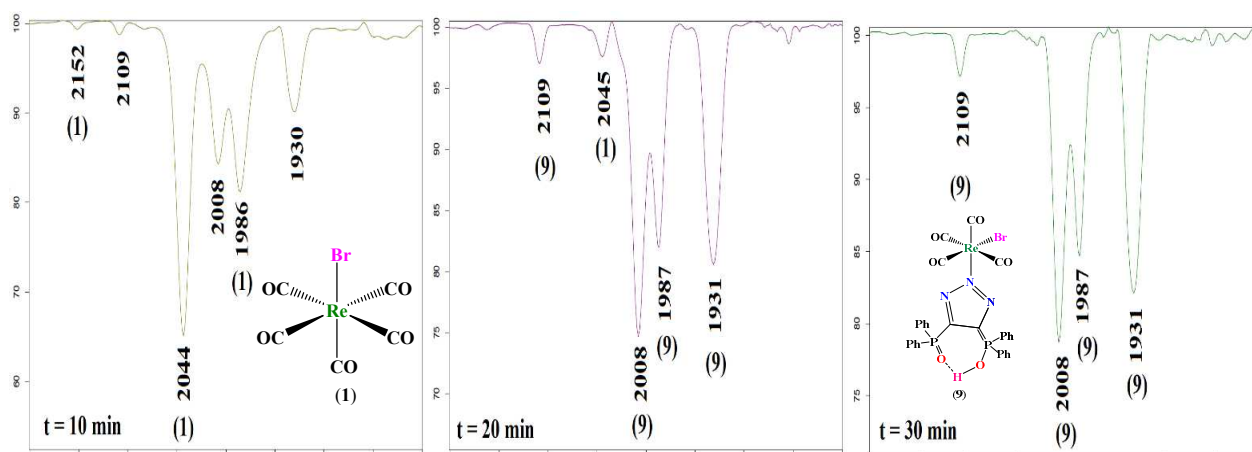
El complejo  $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O}2\text{H}})]$  (**10**) es estable en estado sólido por alrededor de dos semanas y en disolución descompone en el transcurso de un día. En la **Tabla 2.1** se muestran los datos analíticos de (**10**).

<b>Tabla 2.1</b> Datos analíticos de $[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O}2\text{H}})]$ ( <b>9</b> ) y $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O}2\text{H}})]$ ( <b>10</b> )		
<b>Complejo</b>	<b>Punto de Fusión (°C)</b>	<b>Masa Molecular (g/mol)</b>
$[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O}2\text{H}})]$ ( <b>9</b> )	218 desc. no funde	847
$[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O}2\text{H}})]$ ( <b>10</b> )	221 desc. no funde	1171

Es importante hacer notar que se tiene evidencia de que el complejo  $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O}2\text{H}})]$  (**10**) se forma a partir del intermediario de reacción  $[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O}2\text{H}})]$  (**9**) como se justifica más adelante a partir de los seguimientos de reacción por medio de la espectroscopía de IR y en la RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .

## 2.1.2. Espectroscopía en el infrarrojo de los complejos $[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O}_2\text{H}})]$ (9) y $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O}_2\text{H}})]$ (10)

La reacción para la formación de  $[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O}_2\text{H}})]$  (9) se monitoreó por espectroscopía en el infrarrojo en la zona que corresponde a las bandas de carbonilos metálicos  $\nu(\text{CO})$ , como se muestra en la **Figura 2.1**.

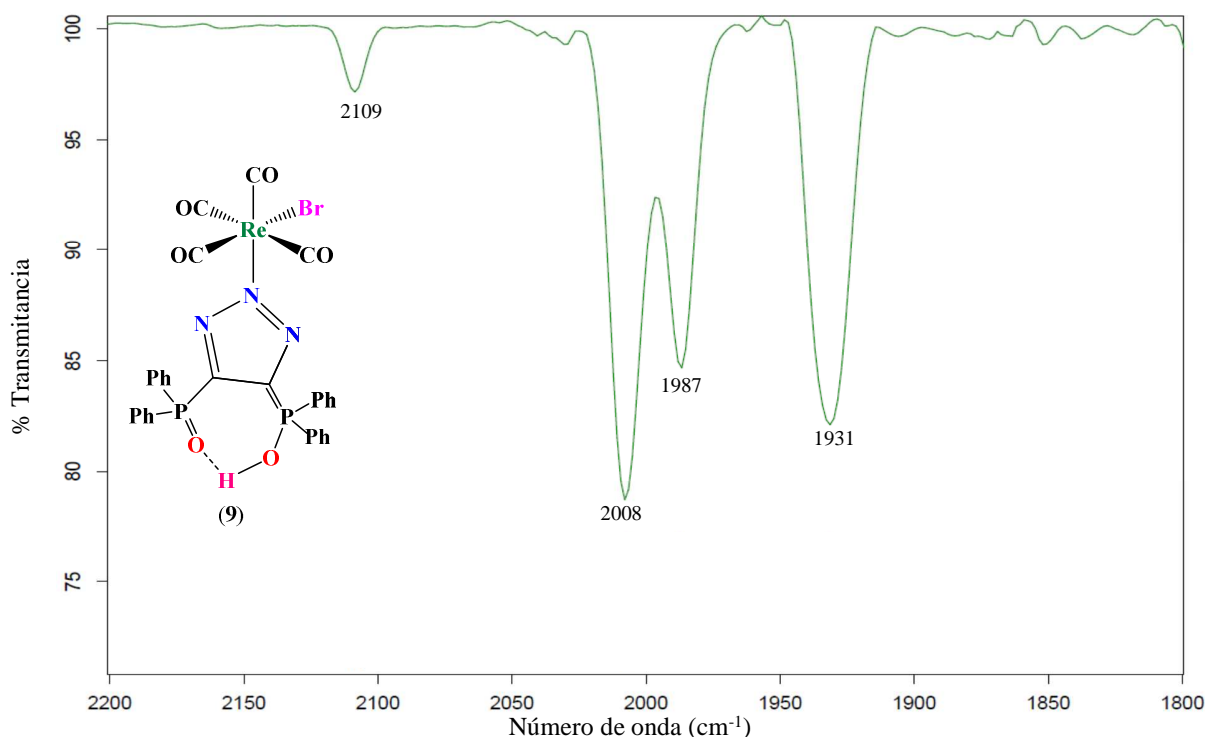


**Figura 2.1** Seguimiento de reacción en tolueno a 70° C para la formación del complejo  $[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O}_2\text{H}})]$  (9) a partir de (1) y (3).

A los 10 minutos de reacción se observa el patrón de bandas característico del  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  (1) y también se observan las bandas correspondientes al producto intermediario tetracarbonilado (9). A los 20 min de reacción, se observa cómo disminuyen las bandas del carbonilo de renio (1) y aumentan en intensidad las bandas correspondientes al complejo tetracarbonilado (9). Cuando la reacción lleva 60 minutos a 70° C, ya sólo se distinguen las bandas del complejo  $[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O}_2\text{H}})]$  (9) (2109 (d), 2008 (mf), 1987 (f), 1931 (mf)  $\text{cm}^{-1}$ ). En la **Figura 2.2** se muestra el espectro de IR del complejo  $[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O}_2\text{H}})]$  (9) aislado.

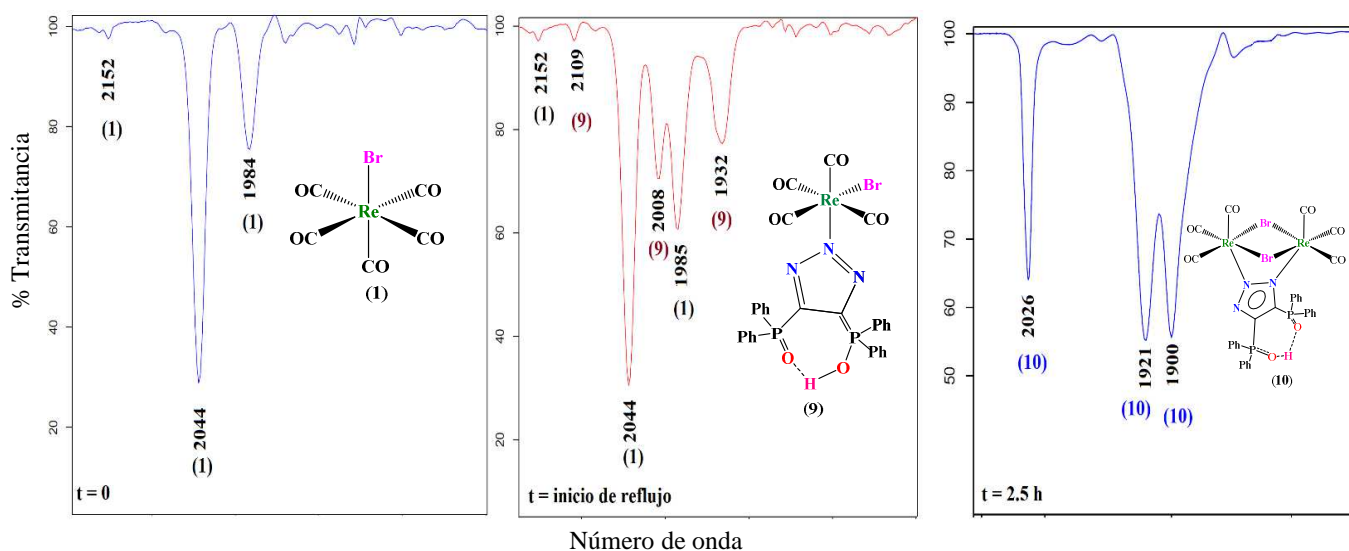
El complejo  $[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O}_2\text{H}})]$  (9) presentó cuatro bandas, 2109 (d), 2008 (mf), 1987 (f), 1931 (mf)  $\text{cm}^{-1}$ , debidas a los modos vibracionales  $2 + B_1 + B_2$  que corresponden a una simetría  $C_{2v}$ .





**Figura 2.2** Espectro de IR en tolueno del complejo  $[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O}2})\text{H}]$  (9) en la zona de carbonilos metálicos  $\nu(\text{CO})$ .

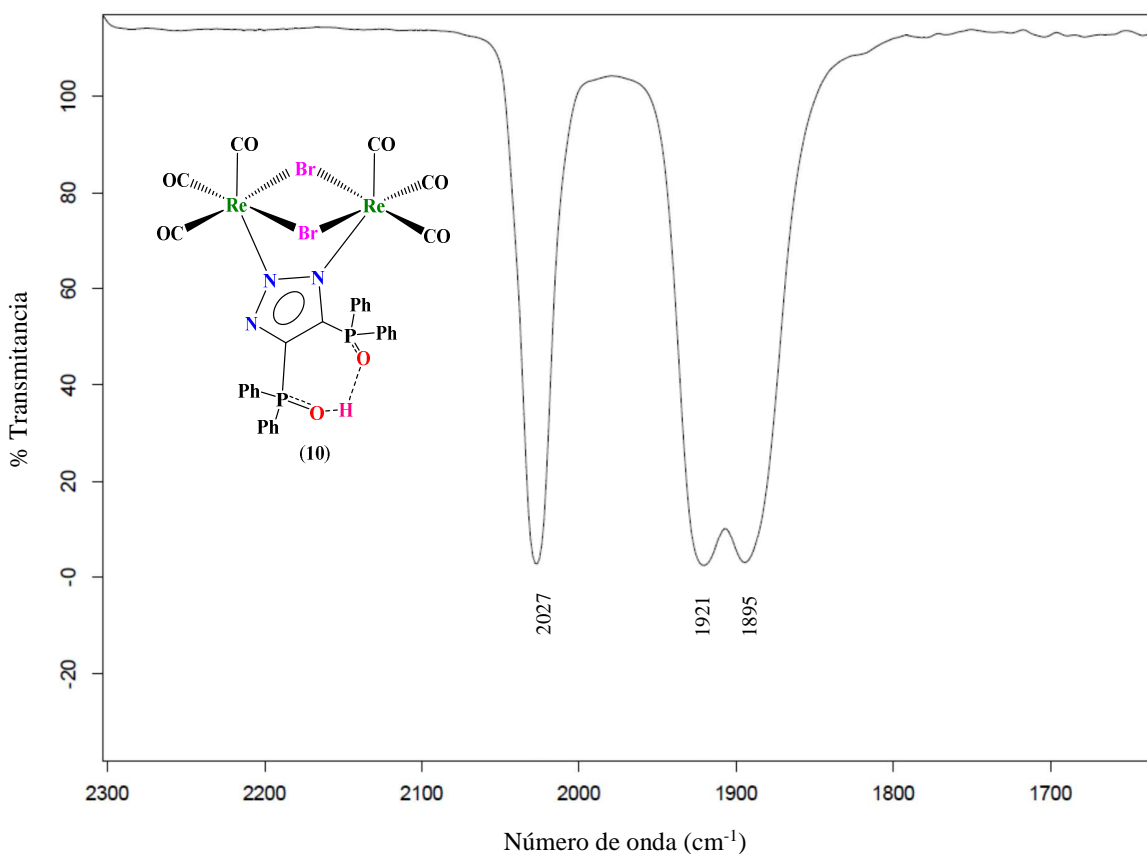
La reacción para la formación de  $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O}2})\text{H}]$  (10) se monitoreó por espectroscopía de IR en la zona que corresponde a las bandas de carbonilos metálicos  $\nu(\text{CO})$ , como se muestra en la **Figura 2.3**.



**Figura 2.3** Seguimiento de reacción por espectroscopía de IR de la reacción de (1) con (3) en disolución de tolueno a temperatura de reflujo para determinar el tiempo de reacción para la formación del complejo  $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O}2})\text{H}]$  (10).

Al inicio de la reacción, en el tiempo cero, se observa el patrón de bandas característico de la materia prima,  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  en 2152 (d), 2044 (mf) y 1984 (f)  $\text{cm}^{-1}$ ; cuando la temperatura de reacción alcanza el reflujo aparecen nuevas bandas: 2109 (d), 2008 (m), 1932 (f)  $\text{cm}^{-1}$ , estas bandas corresponden al intermediario de reacción tetracarbonilado (**9**) y finalmente a las 2.5 h ya se observa el patrón de bandas correspondientes al complejo (**10**) en 2026 (mf), 1921 (mf) y 1900 (mf).

El complejo aislado  $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O}_2\text{H}})]$  (**10**) presenta tres bandas en 2027 (mf), 1921 (mf) y 1895 (mf) en espectroscopía de IR en disolución de cloruro de metileno. (**Figura 2.4**) lo que sugiere una alta simetría en el complejo (**10**).



**Figura 2.4** Espectro de IR en la zona de carbonilos metálicos  $\nu(\text{CO})$  del complejo  $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O}_2\text{H}})]$  (**10**) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

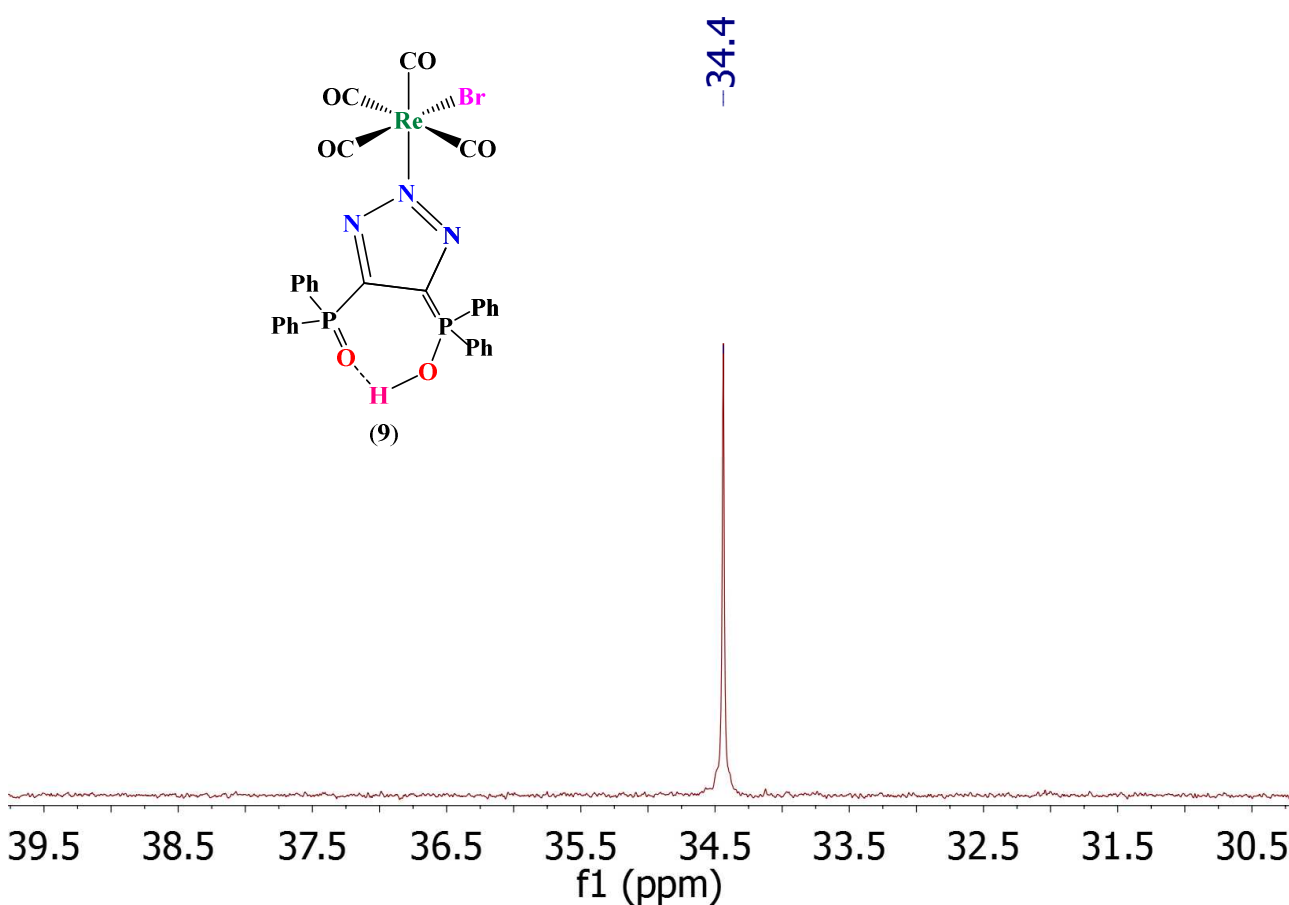
Los complejos se caracterizaron por IR en ATR y las frecuencias a las que aparecen los enlaces se muestran en la **Tabla 2.2**.

<b>Tabla 2.2</b> Datos de IR en disolución de tolueno y en ATR de los complejos $[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O}_2}\text{H})]$ ( <b>9</b> ) y $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O}_2}\text{H})]$ ( <b>10</b> )			
Complejos		$\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$ (Tolueno)	
$[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O}_2}\text{H})]$ ( <b>9</b> )		2109 (d), 2008 (mf), 1987 (f), 1931 (f)	
$[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O}_2}\text{H})]$ ( <b>10</b> )		2026 (mf), 1921 (mf), 1900 (mf)	
Datos espectroscópicos en ATR de los complejos $[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O}_2}\text{H})]$ ( <b>9</b> ) y $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O}_2}\text{H})]$ ( <b>10</b> )			
$[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O}_2}\text{H})]$ ( <b>9</b> )		$[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O}_2}\text{H})]$ ( <b>10</b> )	
Enlaces	$\nu(\text{cm}^{-1})$	Enlaces	IR ( $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ )
CO	2109 (m), 2002 (f), 1983 (mf), 1906 (mf)	CO	2018 (mf), 1881 (mf)
C-N	1436 (m)	C-N	1437 (m)
P-Ph	1090 (m)	P-Ph	1062 (m)
P=O	1256 (m)	P=O	1259 (d)
P-O(H)	1119 (m)	P-O(H)	1118 (m)
C-H	3060 (d)	C-H	3057 (d)
O-H	3405 (d, a)	O-H	3386 (d, a)

Mediante esta técnica se determinaron los tiempos de reacción para la formación del intermediario de reacción  $[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O}_2}\text{H})]$  (**9**) que fue de 1 h a 70 ° C y del complejo dinuclear  $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O}_2}\text{H})]$  (**10**) que fue de 2.5 h a reflujo de tolueno. Con la finalidad de detectar otras especies que se estuvieran formando en la reacción se hizo el seguimiento mediante  $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , encontrando como se describe a continuación que la reacción es selectiva y se confirma la transformación de (**9**) a (**10**).

### 2.1.3. Espectroscopía de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos $[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O}^2\text{H}})]$ (9) y $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O}^2\text{H}})]$ (10)

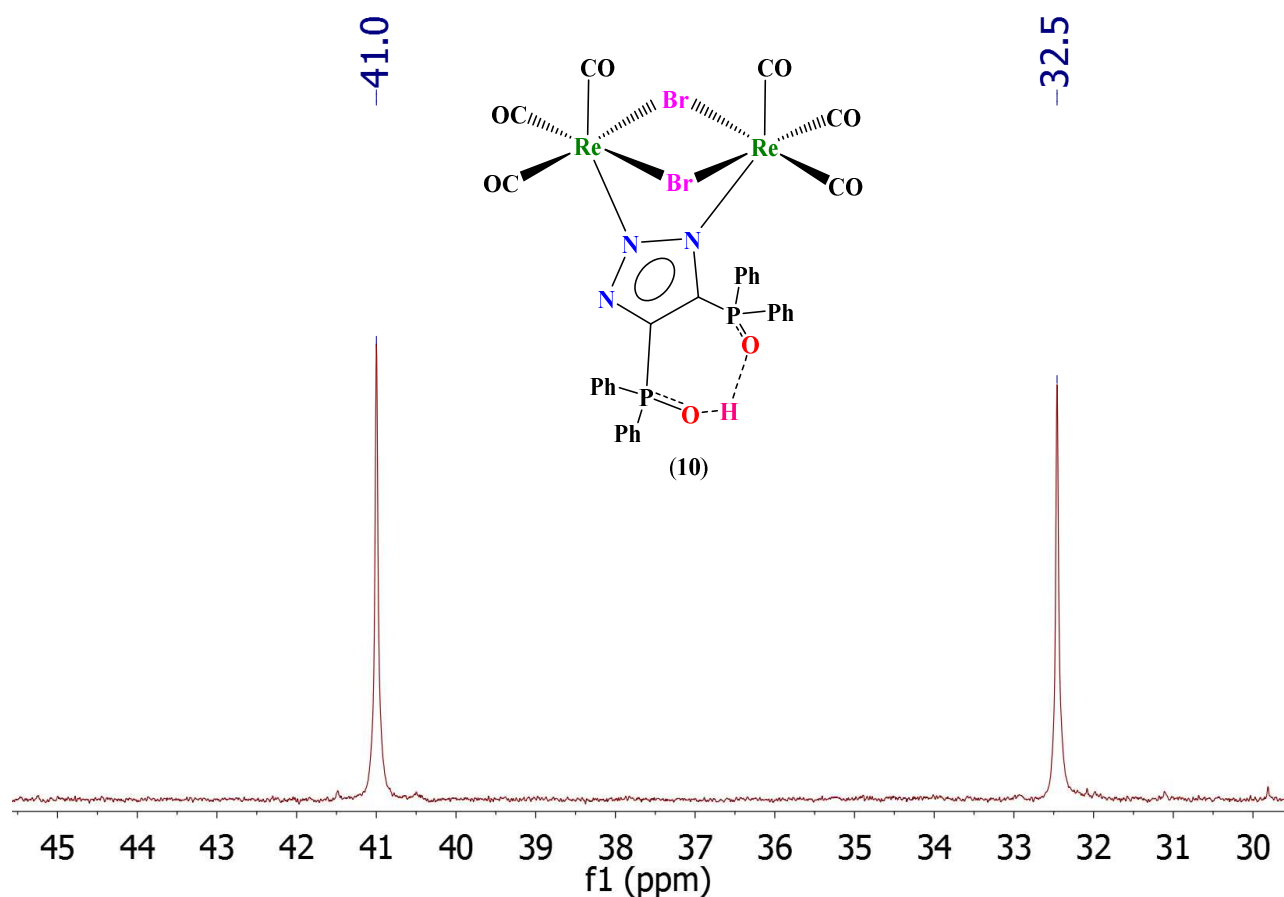
El espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del complejo  $[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O}^2\text{H}})]$  (9) mostrado en la **Figura 2.5** presenta una señal simple en 34.4 ppm en tolueno- $d_8$ , lo que indica que ambos fósforos se encuentran en ambientes electrónicos semejantes.



**Figura 2.5** Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del complejo  $[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O}^2\text{H}})]$  (9) en tolueno- $d_8$ .

El espectro de resonancia de fósforo-31 del complejo dinuclear  $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O}^2\text{H}})]$  (10) como se muestra en la **Figura 2.6** presenta dos señales: una señal a campo bajo en 41.0 ppm y otra señal a campo alto en 32.5 ppm. La existencia de ambas señales indica que el ambiente electrónico de ambos fósforos es distinto. En la sección 2.1.5 de acuerdo con el análisis de difracción de rayos X de

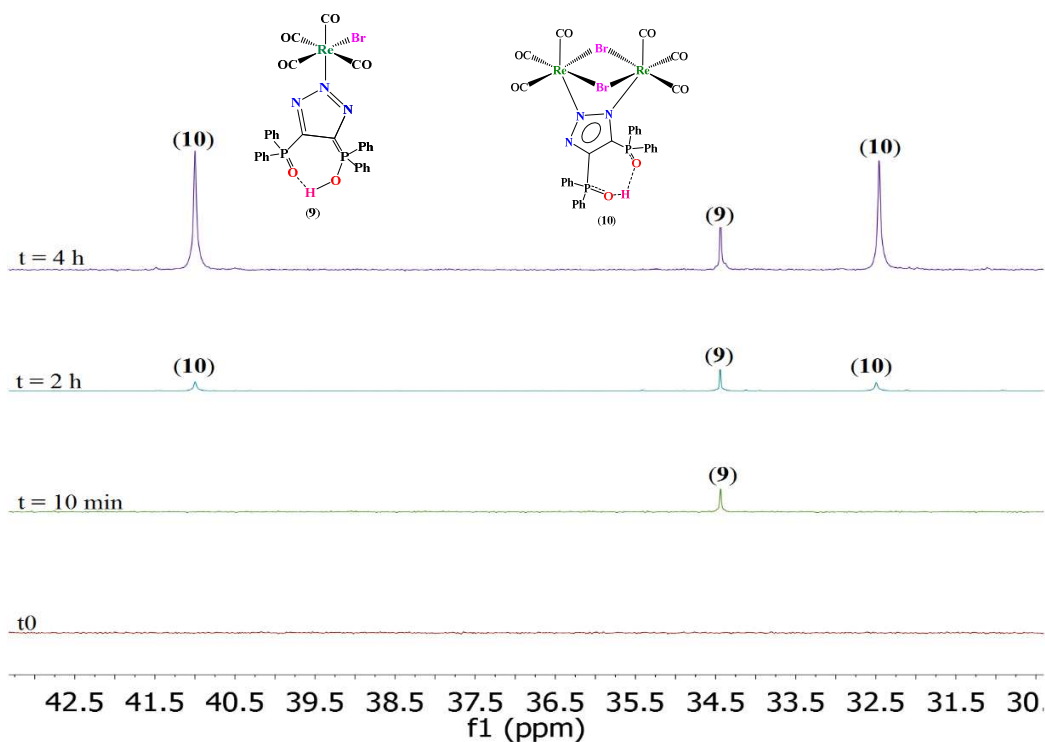
cristal único, las distancias de enlace O-H, (0.72(6) y 1.68(6) Å) de los grupos fosfinoilo indican que la señal a campo bajo, mayor frecuencia, pertenece al grupo fosfinoilo protonado. Lo que confirma que, como se discutirá más adelante, se tiene la misma estructura en estado sólido y en disolución para el complejo  $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O}^2\text{H}})]$  (**10**).



**Figura 2.6.** Espectro de  $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en tolueno- $d_8$  del complejo  $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O}^2\text{H}})]$  (**10**)

### 2.1.4 Seguimientos de reacción para detectar intermediarios de reacción durante la formación del complejo dinuclear $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O}^2\text{H}})]$ (**10**)

El seguimiento de reacción para determinar la formación de  $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O}^2\text{H}})]$  (**10**) se llevó a cabo por resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en tolueno- $\text{d}_8$  en condiciones más suaves de temperatura, confirmando que  $[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O}^2\text{H}})]$  (**9**) es intermediario de reacción para la formación de  $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O}^2\text{H}})]$  (**10**) como se muestra en la **Figura 2.7**.



**Figura 2.7** Seguimiento de reacción a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en tolueno- $\text{d}_8$  para la formación del complejo  $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O}^2\text{H}})]$  (**10**) a partir de  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  (**1**) y  $[\text{L}^{\text{T-O}^2\text{H}}]$  (**3**).

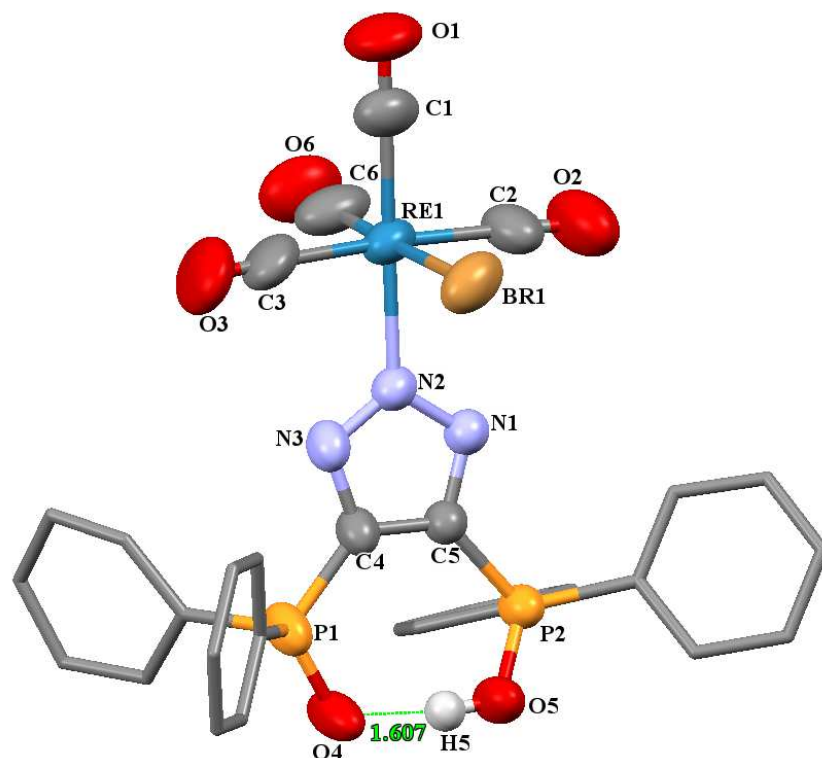
Al tiempo cero no se observa señal de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  aún cuando se encuentra en el tubo de reacción el  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  (**1**) y  $[\text{L}^{\text{T-O}^2\text{H}}]$  (**3**), esto es debido a la baja solubilidad del ligante (**3**), a los 10 minutos de reacción se observa un singulete correspondiente a complejo  $[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O}^2\text{H}})]$  (**9**) en 34.4 ppm, cuando transcurren dos horas de calentamiento disminuye el singulete característico de (**9**) y se observa la aparición de dos señales en los desplazamientos químicos de 41.0 y 32.5 ppm que corresponden al complejo dinuclear  $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O}^2\text{H}})]$  (**10**) en una relación de 0.5:1 con respecto a (**9**). A las 4 h

de reacción se observan las señales correspondientes a  $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O2H}})]$  (**10**) como producto mayoritario.

Con este experimento se confirmó que el complejo (**9**) es intermediario de (**10**) y que la reacción hacia la formación de (**10**) es selectiva.

### 2.1.5. Difracción de rayos X de los complejos $[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O2H}})]$ (**9**) y $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O2H}})]$ (**10**)

Se obtuvieron cristales únicos a partir de los sistemas de recristalización  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$  (1:1) para los complejos  $[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O2H}})]$  (**9**) y  $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O2H}})]$  (**10**). La estructura cristalina de (**9**) se muestra en la **Figura 2.8**.



**Figura 2.8** Estructura molecular del complejo  $[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O2H}})]$  (**9**) con elipsoides al 50% de probabilidad.

El renio se encuentra en un ambiente octaédrico distorsionado, ya que los ángulos de enlace son de  $175.2(2)^\circ$  y  $178.1(7)^\circ$  sobre los ejes ecuatoriales  $\text{C}(3)\text{-Re}(1)\text{-C}(2)$  y  $\text{C}(6)\text{-Re}(1)\text{-Br}(1)$  respectivamente y en el eje axial  $\text{C}(1)\text{-Re}(1)\text{-N}(2)$  el ángulo de enlace es de  $175.02(18)^\circ$  (el plano

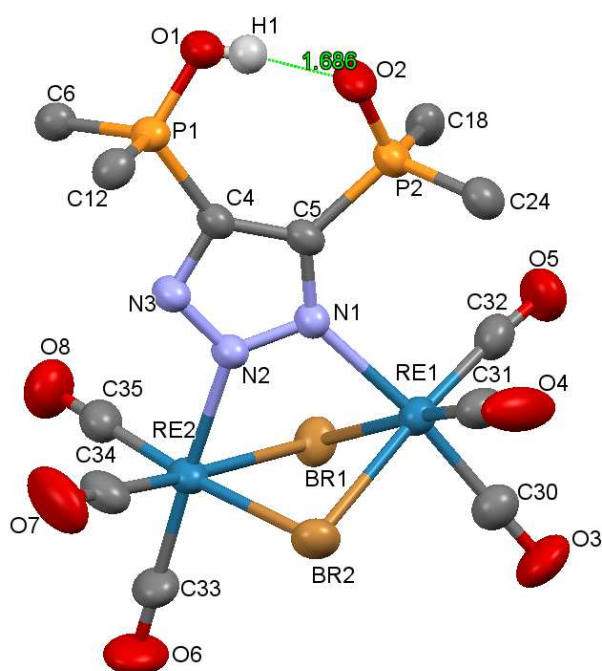
ecuatorial está conformado por tres grupos carbonilo y el átomo de bromo, mientras que el eje axial lo ocupa el bis(fosfinoil)triazol y un grupo carbonilo). Las distancias de enlace alrededor del centro metálico se muestran en la **Tabla 2.3**.

<b>Tabla 2.3</b> Longitudes de enlace para átomos seleccionados del complejo [ReBr(CO) <sub>4</sub> (L <sup>T-O2H</sup> )] ( <b>9</b> )	
Átomos seleccionados	Longitud de enlace (Å)
Re(1)-C(6)	1.893(12)
Re(1)-C(1)	1.950(6)
Re(1)-C(3)	1.993(7)
Re(1)-C(2)	2.011(7)
Re(1)-N(2)	2.173(3)
Re(1)-Br(1)	2.6112(6)

Como se observa en la **Tabla 2.3**, las longitudes de enlace disminuyen siguiendo la tendencia  $\text{Re(1)-C(2)} = \text{Re(1)-C(3)} > \text{Re(1)-C(1)} > \text{Re(1)-C(6)}$ . Lo anterior refleja, en primer lugar, la influencia *trans* que ejerce un grupo carbonilo *trans* a otro (C2 y C3). Por otro lado, la mayor longitud de enlace Re(1)-C(1) respecto al enlace Re(1)-C(6) indica que el bromuro es un mejor donador  $\sigma$  que el bis(fosfinoil)triazol.

En la **Figura 2.9** se muestra la estructura de rayos X del complejo (**10**), los centros metálicos de renio se encuentran en una geometría octaédrica distorsionada como se observa en los ángulos de enlace de la **Tabla 2.4**, además el bis(fosfinoil)triazol actúa como puente y ocupa un sitio de coordinación en cada átomo de renio, y las otras posiciones en el octaedro la ocupan el bromo y tres grupos carbonilo. La disposición espacial de los carbonilos es *fac*, estando dos carbonilos en cada centro metálico en posición *trans* a los dos átomos de bromo y un carbonilo (C33, C30) en posición *trans* a los nitrógenos (N2, N1) del anillo bis(fosfinoil)triazólico.





**Figura 2.9** Estructura molecular del complejo  $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O}_2\text{H}})]$  (**10**) con elipsoides al 50% y solo se muestran los carbonos *ipso* de los fenilos para una mejor claridad de la estructura.

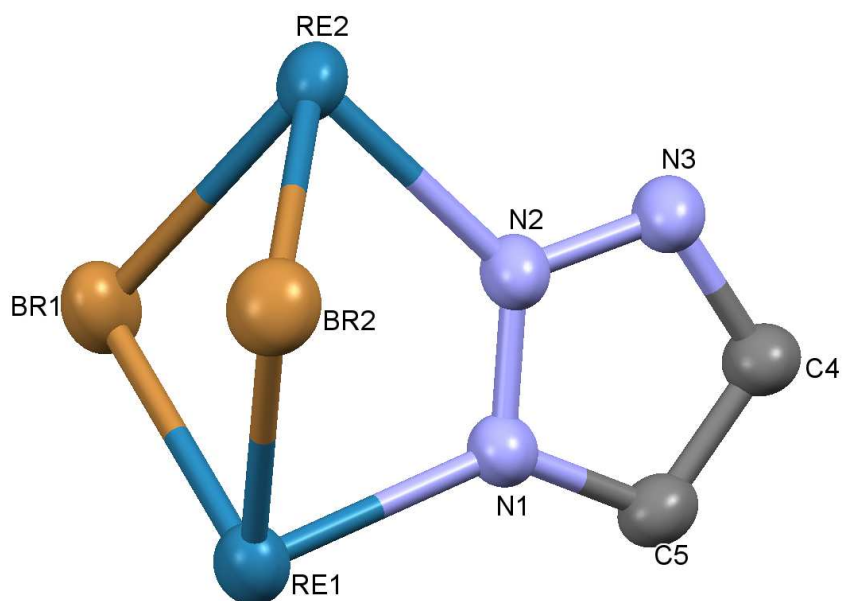
Tabla 2.4. Ángulos de enlace para átomos seleccionados del complejo $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O}_2\text{H}})]$ ( <b>10</b> )			
Átomos enlazados alrededor del centro metálico Re (1)	Ángulos de enlace (°)	Átomos enlazados alrededor del centro metálico Re (2)	Ángulos de enlace (°)
C(31)- Re(1)-Br(1)	172.26(18)	C(33)-Re(2)-N(2)	177.32(19)
C(32)- Re(1)- Br(2)	173.59(17)	C(34)-Re(2)-Br(1)	172.01(17)
C(30)- Re(1)- N(1)	172.79(19)	C(35)-Re(2)-Br(2)	175.07(16)

Si se comparan las distancias de enlace entre cada centro metálico y el nitrógeno correspondiente del bis(fosfinoil)triazol resulta que son diferentes, Re(1)-N(1) 2.242(4) comparada con la distancia de enlace Re(2)-N(2) de 2.179(4); esto podría deberse al efecto estérico que ejerce el grupo fosfinoilo

adyacente al nitrógeno N(1) sobre los grupos carbonilo unidos al centro metálico Re(1). En la **Tabla 2.5** se muestran los valores de los enlaces alrededor de cada centro metálico.

<b>Tabla 2.5</b> Longitudes de enlace para átomos seleccionados del complejo $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O}^2\text{H}})]$ ( <b>10</b> )			
Átomos alrededor del centro metálico Re (1)	Longitudes de enlace (Å)	Átomos alrededor del centro metálico Re (2)	Longitudes de enlace (Å)
Re(1)-C(30)	1.902(6)	Re(2)-C(33)	1.918(6)
Re(1)-C(31)	1.909(6)	Re(2)-C(34)	1.898(6)
Re(1)-C(32)	1.910(6)	Re(2)-C(35)	1.902(6)
Re(1)-Br(1)	2.6444(5)	Re(2)-Br(2)	2.6250(6)
Re(1)- Br(2)	2.6458(6)	Re(2)-Br(1)	2.6294(5)
Re(1)- N(1)	2.242(4)	Re(2)-N(2)	2.179(4)
P(1)-O(1)	1.515(4)	P(2)-O(2)	1.516(4)
P(1)-C(4)	1.788(5)	P(2)-C(5)	1.807(5)
O(1)-H(1)	0.72(6)	O(2)-H(1)	1.686

La distancia de enlace P(1)-O(1) en los dos grupos fosfinoilo es igual, sin embargo, la distancia de enlace del átomo de hidrógeno a los oxígenos de los grupos fosfinoilo no es igual, y esto se ve también reflejado en la RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ya que se observan dos tipos de fósforos en diferentes ambientes electrónicos. Como se muestra en la **Figura 2.10** se forman tres anillos con los centros metálicos y los ligantes puente.

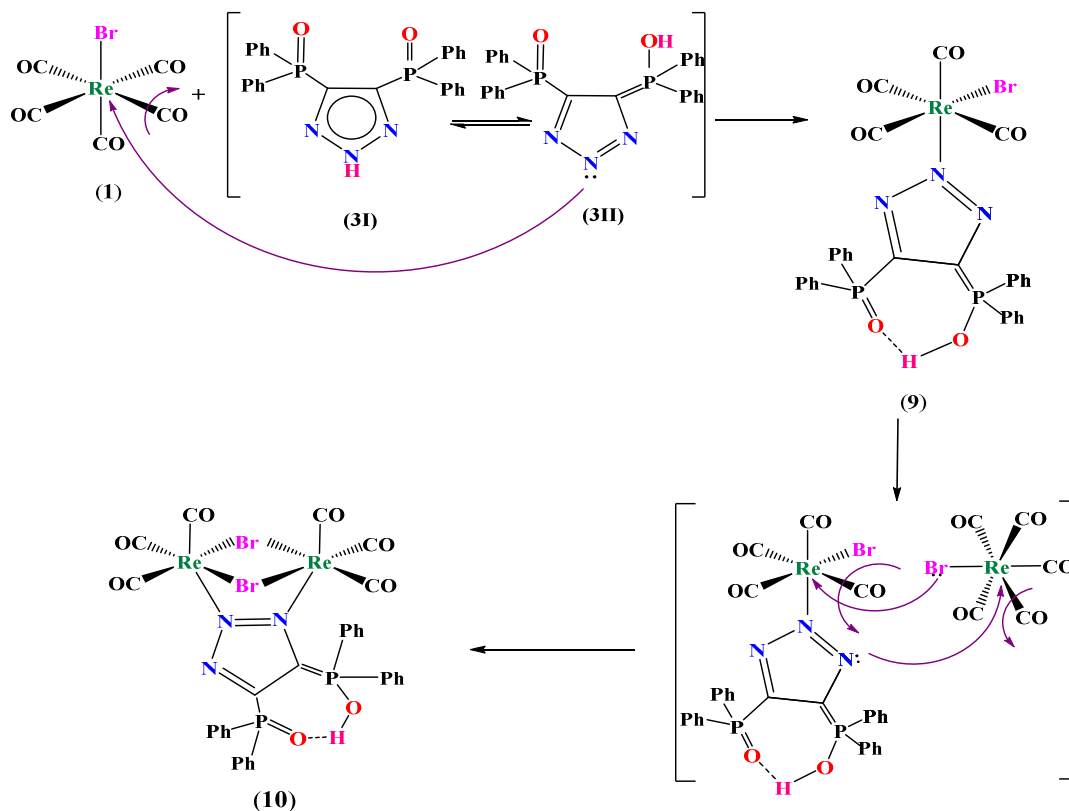


**Figura 2.10** Se muestran los anillos formados por el triazol y los dos átomos de bromo puente del complejo  $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O2H}})]$  (**10**)

### 2.1.6. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de los complejos $[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O2H}})]$ (**9**) y $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O2H}})]$ (**10**)

Para la formación de los complejos  $[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O2H}})]$  (**9**) y  $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O2H}})]$  (**10**) se propone primero un ataque por parte del nitrógeno de un tautómero del bis(fosfinoil)triazol al centro metálico de renio y, tras la extrusión de un grupo carbonilo de la esfera de coordinación, se forma la especie  $[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O2H}})]$  (**9**), este intermediario de reacción se puede aislar y se puede proponer que debido al tamaño del oxígeno no ocurre la formación de los anillos de cinco ( $\kappa^2\text{-N,O}$ ) ni de siete miembros ( $\kappa^2\text{-O,O}$ ), por lo que al coordinarse al átomo de renio lo hace a través del nitrógeno central del sistema triazólico donde, se puede proponer, hay una mayor concentración de densidad electrónica comparado con los otros átomos de nitrógeno (N1 y N3) o sobre los átomos de oxígeno fosfinoílicos. Posteriormente se lleva a cabo la coordinación de un nitrógeno adyacente al nitrógeno central sobre otra molécula de  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  para formar el complejo dinuclear  $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O2H}})]$  (**10**) por

eliminación de dos grupos carbonilo: uno de cada centro metálico de renio y reforzando la dinuclearidad a través de dos puentes formados por dos átomos de bromo (**Esquema 2.2**).



**Esquema 2.2** Mecanismo de reacción propuesto para la formación de los complejos  $[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O2H}})]$  (9) y  $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O2H}})]$  (10)

### 2.1.7. Conclusión

- El bis(fosfinoil)triazol  $[\text{L}^{\text{T-O2H}}]$  (3) posee el poder nucleofílico suficiente para desplazar un grupo carbonilo en el  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  para formar el complejo  $[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O2H}})]$  (9). Esta propiedad la comparten los nitrógenos terminales del sistema triazólico en el complejo  $[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O2H}})]$  (9), es decir, aun estando el compuesto  $[\text{L}^{\text{T-O2H}}]$  (3) coordinado al centro de renio, todavía tiene el poder nucleofílico suficiente para extruir un grupo carbonilo de otra molécula semejante.

- La formación de los complejo  $[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O}2\text{H}})]$  (**9**) y  $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O}2\text{H}})]$  (**10**) presentan formas de coordinación no reportadas en la literatura.

- Es evidente que el efecto quelato por parte del bis(fosfinoil)triazol  $[\text{L}^{\text{T-O}2\text{H}}]$  (**3**) no es lo suficientemente estabilizante y prevalece la monocoordinación a través del N2 al átomo de renio para la formación de  $[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O}2\text{H}})]$  (**9**) mientras que en el compuesto (**9**) el ligante triazol demostró que puede fungir como quelato en presencia de  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  que permite la formación del compuesto puenteado por dos átomos de bromo  $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O}2\text{H}})]$  (**10**).

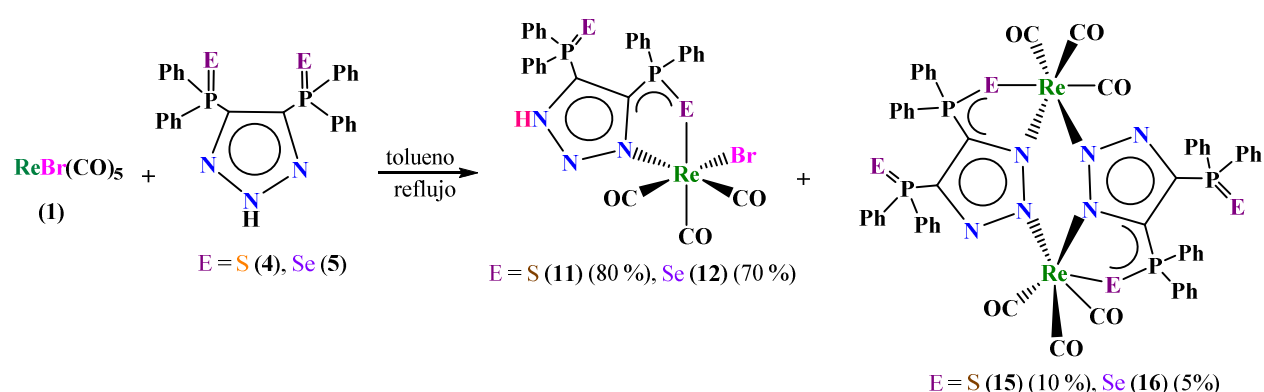
Se propone que el tamaño del átomo de oxígeno no es favorable para que se formen metalaciclos de cinco miembros, por lo que se prefiere la coordinación  $k\text{-N}$  al centro metálico en (**9**) y  $\kappa\text{-N}, \kappa\text{-N}'$  en (**10**).

## 2.2. Reactividad de $[L^{T-E_2H}]$ E = S, Se frente a $ReBr(CO)_5$

En esta sección se discute la obtención de los complejos mononucleares  $[ReBr(CO)_3(L^{T-S_2H})]$  (**11**),  $[ReBr(CO)_3(L^{T-Se_2H})]$  (**12**) sintetizados a partir del precursor carbonílico  $ReBr(CO)_5$  (**1**) y los bis(fosfinoil)triazoles  $[L^{T-E_2H}]$  (E = S (**4**), Se (**5**)). Como subproducto en cada reacción se obtuvo, respectivamente, el complejo  $[Re_2(CO)_6(L^{T-S_2})_2]$  (**15**) y el complejo  $[Re_2(CO)_6(L^{T-Se_2})_2]$  (**16**), ambos dinucleares, y sus caracterizaciones se discutirán en el Capítulo 3.

### 2.2.1. Síntesis y caracterización de los complejos $[ReBr(CO)_3(L^{T-S_2H})]$ (**11**), $[ReBr(CO)_3(L^{T-Se_2H})]$ (**12**), $[Re_2(CO)_6(L^{T-S_2})_2]$ (**15**) y $[Re_2(CO)_6(L^{T-Se_2})_2]$ (**16**) a partir de $ReBr(CO)_5$ y $[L^{T-E_2H}]$ , E = S, Se

Los complejos  $[ReBr(CO)_3(L^{T-S_2H})]$  (**11**),  $[ReBr(CO)_3(L^{T-Se_2H})]$  (**12**) se sintetizaron mediante reacciones térmicas de acuerdo con el **Esquema 2.3**. Las reacciones se llevaron a cabo con una estequiometría 1:1 ( $ReBr(CO)_5/[L^{T-E_2H}]$ ) (E = S (**4**), Se (**5**)) calentando por una hora bajo reflujo de tolueno obteniéndose los complejos  $[ReBr(CO)_3(L^{T-S_2H})]$  (**11**) y  $[ReBr(CO)_3(L^{T-Se_2H})]$  (**12**) en rendimientos moderados (70 – 80 %) y como subproductos los complejos dinucleares  $[Re_2(CO)_6(L^{T-S_2})_2]$  (**15**) y  $[Re_2(CO)_6(L^{T-Se_2})_2]$  (**16**) en 10 y 5 % respectivamente. Ambos productos mayoritarios (**11**) y (**12**) son sólidos blancos parcialmente solubles en cloruro de metileno e insolubles en tolueno.



**Esquema 2.3** Formación de los complejos  $[ReBr(CO)_3(L^{T-S_2H})]$  (**11**),  $[ReBr(CO)_3(L^{T-Se_2H})]$  (**12**),  $[Re_2(CO)_6(L^{T-S_2})_2]$  (**15**) y  $[Re_2(CO)_6(L^{T-Se_2})_2]$  (**16**)

En la **Tabla 2.6** se presentan algunos datos analíticos. La caracterización de los subproductos dinucleares  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}^2})_2]$  (**15**) y  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}^2})_2]$  (**16**) se discutirán en el capítulo 3.

<b>Tabla 2.6.</b> Datos analíticos de los complejos $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}^2}\text{H})]$ ( <b>11</b> ), $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}^2}\text{H})]$ ( <b>12</b> )			
Complejo	Punto de Fusión ( $^{\circ}\text{C}$ )	Color	Masa molecular (g/mol)
$[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}^2}\text{H})]$ ( <b>11</b> )	232 desc.	blanco	852
$[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}^2}\text{H})]$ ( <b>12</b> )	240 desc.	blanco	946

Los tiempos de reacción se determinaron por espectroscopía en el infrarrojo (ver sección 2.2.2). Dada la poca solubilidad de los bis(fosfinoil)triazoles en tolueno, al principio de la reacción se observó turbidez, la que desapareció al llegar a la temperatura de ebullición del tolueno. En este punto se observó que el medio de reacción se tornó translúcido, conforme avanzó la reacción los productos mayoritarios  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}^2}\text{H})]$  (**11**) y  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}^2}\text{H})]$  (**12**) precipitaron, facilitándose así su separación del crudo de reacción. Los tiempos de reacción en cada caso fueron de 1 h y los rendimientos semejantes. Los tiempos finales de reacción se determinaron como aquéllos donde el patrón de IR se mantuvo constante.

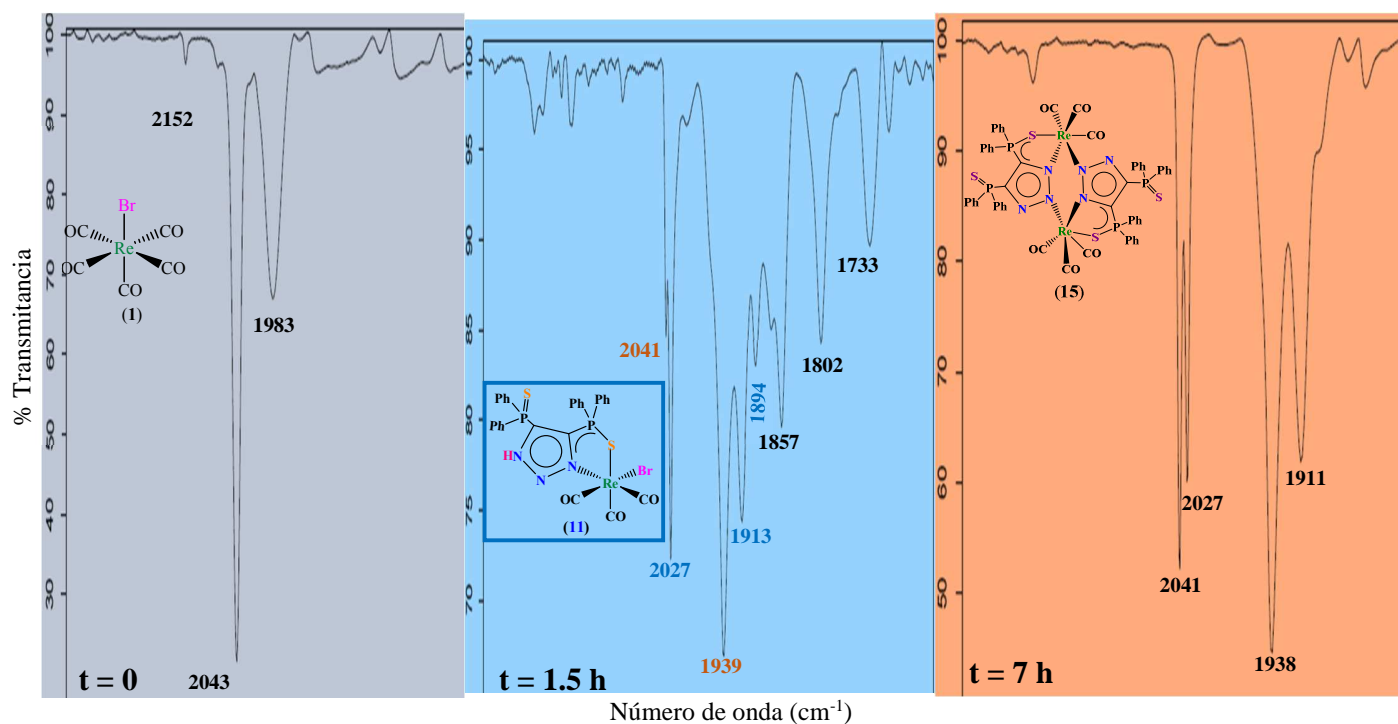
Ambos ligantes  $[\text{L}^{\text{T-S}^2}\text{H}]$  (**4**) y  $[\text{L}^{\text{T-Se}^2}\text{H}]$  (**5**) son bases de Lewis que poseen cinco átomos potenciales de coordinación (dos de los calcógenos y tres de los nitrógenos triazólicos). Como se mencionó en los Antecedentes (Sección 1.2.), los átomos en los ligantes bis(fosfinoil)triazolato que se unen a un centro metálico de transición más comúnmente son los calcógenos o un calcógeno y un nitrógeno (un nitrógeno terminal del sistema triazólico). En el caso presente no se trata de bis(fosfinoil)triazolatos, sino de sus contrapartes neutras: bis(fosfinoil)triazoles. Esto hace que la reactividad de  $[\text{L}^{\text{T-S}^2}\text{H}]$  (**4**) y  $[\text{L}^{\text{T-Se}^2}\text{H}]$  (**5**) se derivará de la deslocalización, en principio, uniforme de carga en el anillo triazólico y los grupos fosfinoilos (tomando en cuenta las electronegatividades respectivas de cada heteroátomo). El resultado muestra claramente que, este no es el caso y que al igual que sus aniones, los bis(fosfinoil)triazoles favorecen la acumulación de densidad electrónica en los calcógenos y un nitrógeno terminal del sistema triazólico (a diferencia del análogo oxigenado neutro de estos bis(fosfinoil)triazoles), donde la densidad electrónica se concentra en el nitrógeno

central del sistema triazólico, ver Sección 2.1.). Si se toma como referencia el complejo  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ , donde el centro metálico está considerado como un ácido blando de acuerdo con la Teoría HSAB de Pearson,<sup>25-29</sup> y considerando que en este caso los tiempos de reacción fueron los mismos para la formación de ambos complejos  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}^2}\text{H})]$  (**11**) y  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}^2}\text{H})]$  (**12**), entonces se puede establecer que los triazoles  $[\text{L}^{\text{T-E}^2}\text{H}]$  (S (**4**), Se (**5**)) actúan ambos como bases blandas con un poder nucleofílico semejante. Hay que tomar en cuenta que la coordinación de los bis(fosfinoil)triazoles se lleva a cabo a través de dos átomos, por lo que el poder nucleofílico de cada bis(fosfinoil)triazol es el resultado de la sinergia entre los átomos que se coordinan al centro metálico. En el caso de  $[\text{L}^{\text{T-S}^2}\text{H}]$  (**4**) y  $[\text{L}^{\text{T-Se}^2}\text{H}]$  (**5**), la única diferencia estriba en el calcógeno (azufre y selenio, respectivamente) cuyas electronegatividades de Pauling son semejantes (2.58 y 2.55, respectivamente)<sup>30</sup> por lo que se sugiere que el poder nucleofílico de los triazoles  $[\text{L}^{\text{T-E}^2}\text{H}]$  (S (**4**), Se (**5**)) frente al  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  sea comparable.



## 2.2.2. Espectroscopía de infrarrojo de los complejos $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}^2\text{H}})]$ (**11**) y $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}^2\text{H}})]$ (**12**)

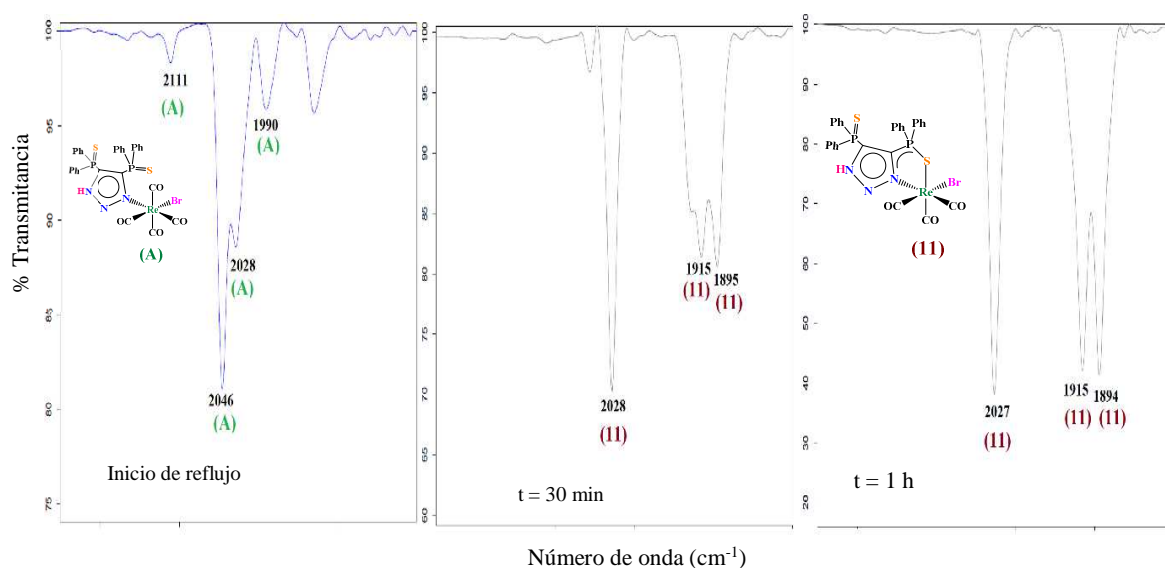
El seguimiento de reacción mostrado en la **Figura 2.11**, se llevó a cabo en disolución de tolueno. Éste corresponde al seguimiento de reacción en el infrarrojo en la zona de carbonilos metálicos  $\nu(\text{CO})$  del complejo  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}^2\text{H}})]$  (**11**) y el subproducto  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}^2})_2]$  (**15**) a partir de  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  (**1**) y el tiofosfionoiltriazol  $[\text{L}^{\text{T-S}^2\text{H}}]$  (**4**).



**Figura 2.11** Seguimiento de reacción en la formación de los complejos  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}^2\text{H}})]$  (**11**) y  $[\text{Re}_2(\text{L}^{\text{T-S}^2})_2(\text{CO})_6]$  (**15**) en tolueno.

La reacción se siguió en disolución de tolueno, se observó al tiempo cero, el patrón característico de la materia prima de renio (**1**). Conforme avanzó la reacción aparecieron nuevas bandas: unas bandas se asignaron a la especie dinuclear  $[\text{Re}_2(\text{L}^{\text{T-S}^2})_2(\text{CO})_6]$  (**15**), que también se formó cuando la sal de potasio  $\text{K}[\text{L}^{\text{T-S}^2}]$  (**4**) reaccionó con  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  (**1**), y su caracterización se discutirá en el Capítulo 3. Finalmente, a las 7 h de reacción, se observó que ya no hubo cambio en el patrón de bandas y la especie dinuclear  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}^2})_2]$  (**15**)

se encuentra en la disolución como único producto carbonílico soluble. Cabe mencionar que el complejo  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}^2\text{H}})]$  (**11**), es decir, el producto mayoritario de la reacción, no es soluble en tolueno, por lo que al formarse precipitaba en el medio de reacción. Para encontrar el tiempo de reacción para la formación de (**11**) se realizó otro seguimiento en donde se tomó una alícuota cada 10 min, la alícuota correspondiente se evaporó y se disolvió en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Los espectros de este seguimiento de reacción se muestran en la **Figura 2.12**.

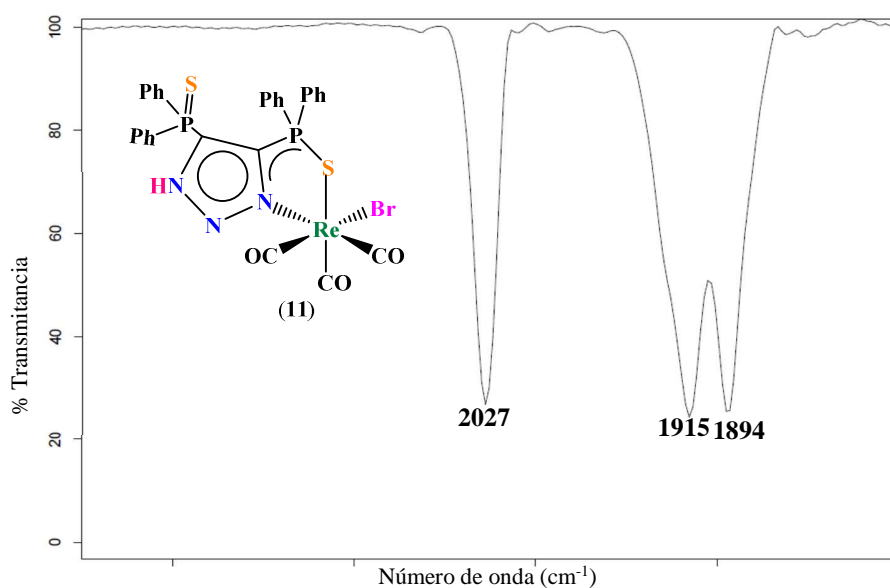


**Figura 2.12** Seguimiento de reacción para la formación del complejo  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}^2\text{H}})]$  (**11**) en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en la zona de carbonilos metálicos ( $\nu$  CO)

Al inicio del reflujo ya no se observan las bandas correspondientes a la materia prima,  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  (**1**), y se observan las bandas en 2111 (d), 2046 (mf), 2028 (f), 1990 (m) por lo que se propone la formación de un intermediario de reacción tetracarbonilado  $[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}^2\text{H}})]$  (**A**) en donde el ligante  $[\text{L}^{\text{T-S}^2\text{H}}]$  (**4**) se encuentra monocoordinado al átomo de renio. El complejo (**A**), en la **Figura 2.12**, presenta coordinación por un átomo terminal del sistema triazólico, sin embargo, podría proponerse la coordinación por el átomo de azufre. Al respecto, haría falta un cálculo teórico para apoyar la coordinación del triazol por el átomo de nitrógeno en (**A**); la presente propuesta toma como base los resultados obtenidos en el estudio de la reactividad de los aniones  $\text{K}[\text{L}^{\text{T-S}^2}]$  frente al  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  (Cap. 3, Sección 3.4). A los 30 min de reacción, aparecen las bandas correspondientes al complejo  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}^2\text{H}})]$  (**11**) (2027 (mf), 1915 (mf) y 1894 (mf)  $\text{cm}^{-1}$ ) y finalmente a

los 60 min se observan las bandas de  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}^2\text{H}})]$  (**11**) como único producto. Al no haber cambio en el patrón de infrarrojo se considera este tiempo como el tiempo final de reacción.

El espectro del producto aislado muestra el patrón de bandas correspondientes al  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}^2\text{H}})]$  (**11**) asignadas a los carbonilos terminales en 2027 (mf), 1915 (mf), 1894 (mf)  $\text{cm}^{-1}$  (**Figura 2.13**).



**Figura 2.13** Espectro de IR del complejo  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}^2\text{H}})]$  (**11**) en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en la zona de carbonilos metálicos.

Los carbonilos metálicos se encuentran en posición *fac* y presentan una simetría local  $\text{C}_{3\text{V}}$  que corresponde a los modos vibracionales  $\text{A}_1 + \text{E}$  lo que resultaría en un espectro con dos bandas en el IR, sin embargo, se observa un desdoblamiento del modo vibracional E ocasionando tres bandas debido a la coordinación asimétrica del ligante.

En la **Tabla 2.7** se muestran los datos de infrarrojo de los complejos  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}^2\text{H}})]$  (**11**) y su análogo selenado  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}^2\text{H}})]$  (**12**) que, como ya se mencionó anteriormente, se formó por la reacción entre  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  (**1**) y  $[\text{L}^{\text{T-Se}^2\text{H}}]$  (**5**) mostrando un comportamiento similar a la formación de (**11**).

Tabla 2.7 Datos de IR de en la zona de carbonilos metálicos $\nu(\text{CO})$ en $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	
Complejos	$\nu(\text{CO})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}^2\text{H}})]$ ( <b>11</b> )	2027 (mf), 1915 (mf), 1894 (mf)
$[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}^2\text{H}})]$ ( <b>12</b> )	2027 (mf), 1927 (mf), 1900 (mf)

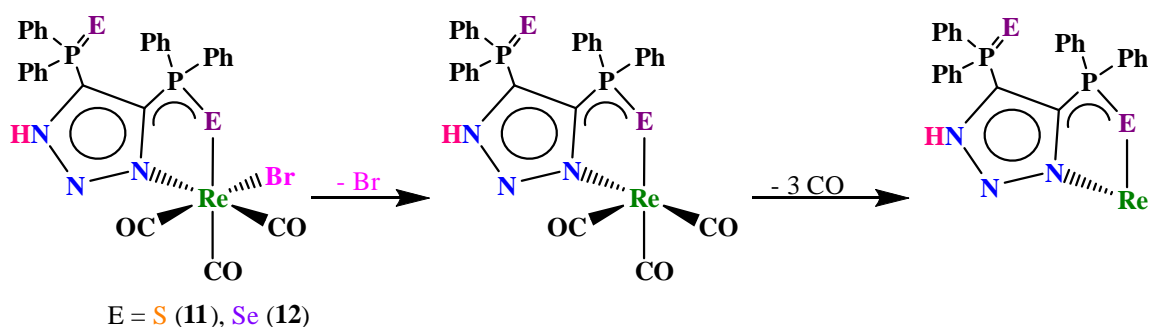
Las bandas de los carbonilos terminales consignadas en la **Tabla 2.7** muestran que la densidad electrónica en los centros metálicos de  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}^2\text{H}})]$  (**11**) y  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}^2\text{H}})]$  (**12**) es diferente; y se observa que el bis(fosfinoil)triazol (**4**) dona mayor densidad electrónica al centro metálico respecto a su análogo selenado (**5**).

### 2.2.3. Espectrometría de masas de los complejos $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}^2\text{H}})]$ (**11**) y $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}^2\text{H}})]$ (**12**)

En lo que respecta a la espectrometría de masas se observaron los iones moleculares  $[\text{M}^+]$  empleando la técnica de bombardeo de átomos rápidos ( $\text{FAB}^+$ ). Se lograron identificar los fragmentos de acuerdo con el patrón isotópico característico del  $^{185}\text{Re}$  (37.4%) y  $^{187}\text{Re}$  (62.6%).<sup>31</sup> En la **Tabla 2.8** se muestran los fragmentos detectados para los complejos mononucleares  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}^2\text{H}})]$  (**11**) y  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}^2\text{H}})]$  (**12**).

Tabla 2.8 Datos de los fragmentos detectados en espectrometría de masas para los complejos $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}^2\text{H}})]$ ( <b>11</b> ) y $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}^2\text{H}})]$ ( <b>12</b> )		
Fragmento	$[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}^2\text{H}})]$ ( <b>11</b> ) (m/z)	$[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}^2\text{H}})]$ ( <b>12</b> ) (m/z)
$[\text{M}]^+$	852	946
$[\text{M-Br}]^+$	772	866
$[\text{M-Br-3(CO)}]^+$	688	782

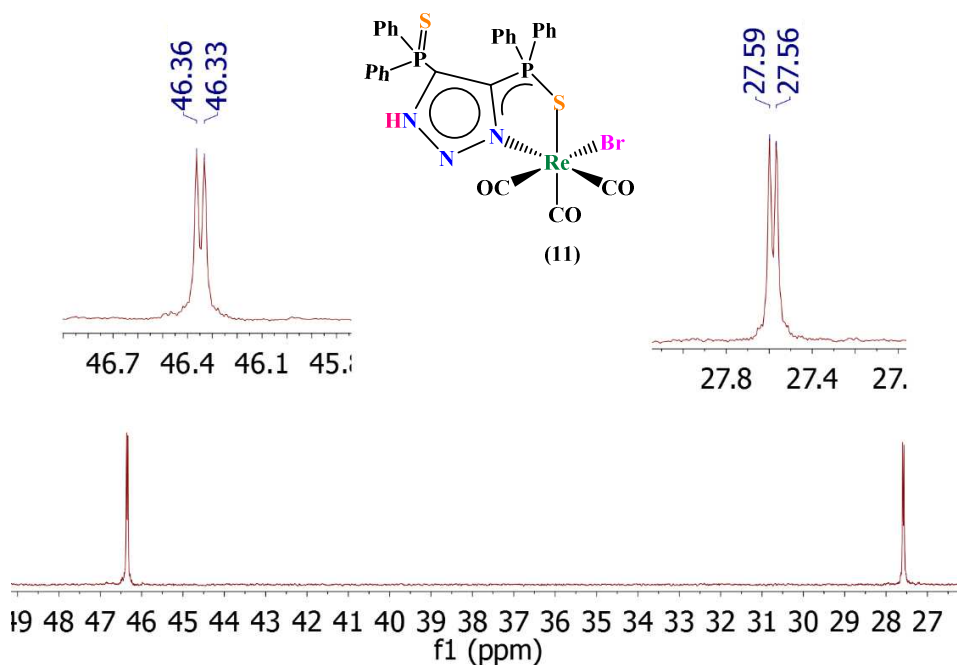
Ambos complejos exhiben un patrón de fragmentación similar, mostrando la pérdida de un bromo en el complejo y la posteriormente la pérdida consecutiva de los grupos carbonilo. En el **Esquema 2.4** se muestra el patrón de fragmentación para los complejos  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}^2\text{H}})]$  (**11**) y  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}^2\text{H}})]$  (**12**).



**Esquema 2.4** Patrón de fragmentación de los complejos  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}^2\text{H}})]$  (**11**) y  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}^2\text{H}})]$  (**12**).

#### 2.2.4. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de los complejos $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}^2\text{H}})]$ (**11**) y $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}^2\text{H}})]$ (**12**).

El espectro de  $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del complejo  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}^2\text{H}})]$  (**11**) mostró dos señales dobles, una señal que corresponde al fósforo del fosfinoilo no coordinado a campo alto y otra señal doble a campo bajo que se asigna al fosfinoilo coordinado con una constante de acoplamiento a tres enlaces P-P de 3.8 Hz (**Figura 2.14**).



**Figura 2.14** Espectro de  $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{DMSO-d}_6$  del complejo  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}^2\text{H}})]$  (**11**)

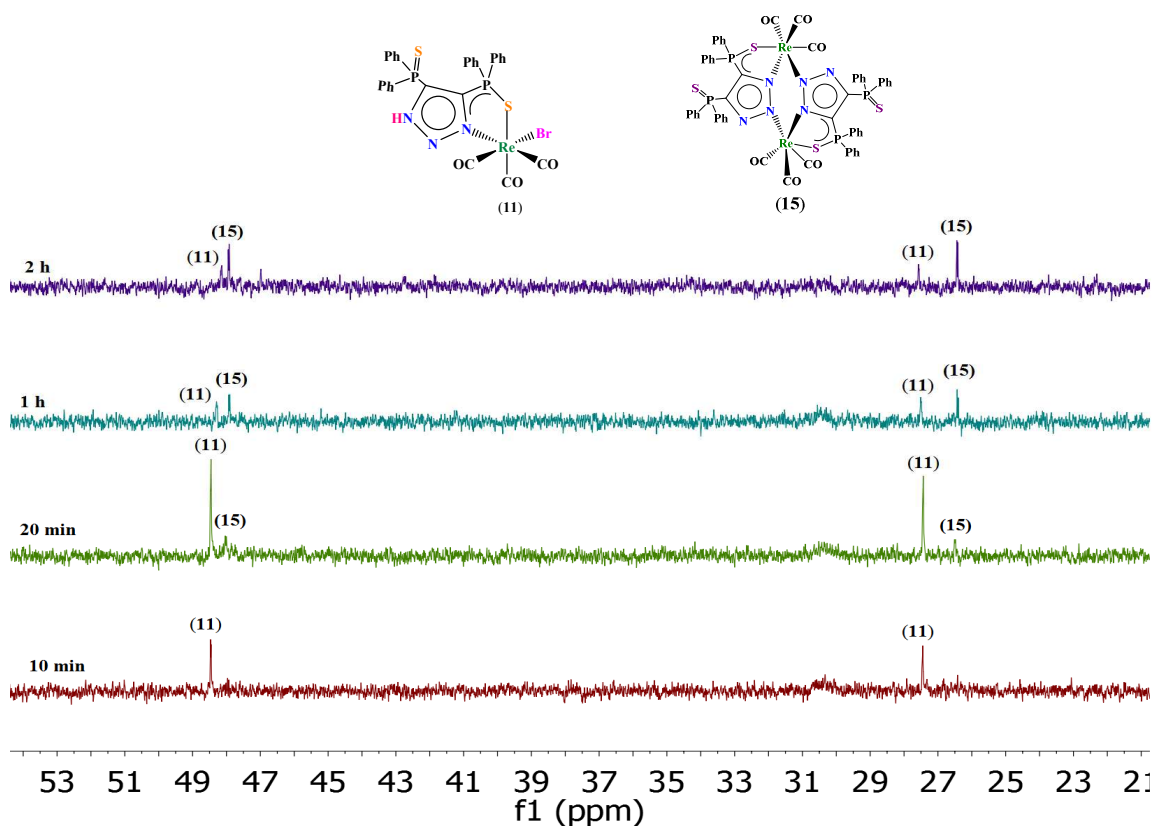
En la **Tabla 2.9** se muestran los desplazamientos químicos de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y las constantes de acoplamiento para los complejos  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}^2\text{H}})]$  (**11**) y  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}^2\text{H}})]$  (**12**).

<b>Tabla 2.9</b> Datos de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para los complejos $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}^2\text{H}})]$ ( <b>11</b> ) y $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}^2\text{H}})]$ ( <b>12</b> ) en DMSO- $d_6$			
Complejo	$\delta(\text{ppm})$	$^3J_{\text{P-P}}$ (Hz)	$^3J_{\text{P-Se}}$ (Hz)
$[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}^2\text{H}})]$ ( <b>11</b> )	46.35 [(P-S(Re))]	3.8	-----
	27.56 [P-S]		
$[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}^2\text{H}})]$ ( <b>12</b> )	26.37 [(P-Se(Re))]	3.9	560[(P-Se(Re))]
	17.83 [P-Se]		744 [P-Se]

Los desplazamientos de los núcleos de fósforo en los grupos fosfinoilo no coordinados, se asignaron por comparación con los bis(fosfinoil)triazoles ( $[\text{L}^{\text{T-S}^2\text{H}}]$  (29.53 ppm) y  $[\text{L}^{\text{T-Se}^2\text{H}}]$  (21.61 ppm) obtenidos experimentalmente). Se observa que en ambos complejos el fosfinoilo coordinado al centro metálico se desprotege mientras que el fosfinoilo no coordinado se protege respecto a los bis(fosfinoil)triazoles. La constante de acoplamiento fósforo-31 y selenio-77 del grupo fosfinoilo  $-\text{PPh}_2(\text{Se})$  no coordinado en el complejo  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}^2\text{H}})]$  (**12**) es de 744 Hz y menor que la constante de acoplamiento en el bis(selenofosfinoil)triazol  $[\text{L}^{\text{T-Se}^2\text{H}}]$  (**5**) (772 Hz). Esto permite sugerir la menor interacción entre el selenio y su correspondiente núcleo de fósforo del grupo fosfinoilo no coordinado en el complejo (**12**). Como se observa en la Tabla 2.9 el valor de la constante de acoplamiento, 560 Hz, entre los núcleos de fósforo-31 y selenio-77 del grupo selenofosfinoilo  $-\text{PPh}_2(\text{Se})$  coordinado al centro metálico en el complejo  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}^2\text{H}})]$  (**12**) evidencia la interacción del núcleo de selenio-77 con el centro de renio a costa de su interacción con su correspondiente núcleo de fósforo-31.

## 2.2.5 Seguimientos de reacción para detectar intermediarios de reacción durante la formación de los complejos $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$ (15) y $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}2})_2]$ (16)

Con el fin de establecer si  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2}\text{H})]$  (11) es un intermediario de reacción en la formación de la especie dinuclear  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$  (15), se llevó a cabo un seguimiento de reacción de  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2}\text{H})]$  (11) en tolueno- $d_8$  a 80 °C. En la **Figura 2.15** se muestra el seguimiento de reacción.



**Figura 2.15** Seguimiento de reacción en tolueno- $d_8$  por RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  a 80 °C para la formación del complejo  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2}\text{H})]$  (11) y  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$  (15).

A los 10 min a 80° C se observaron dos señales en 48.46 y 27.46 ppm correspondientes al complejo de partida  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2}\text{H})]$  (11). A los 20 min de reacción se empiezan a ver las señales correspondientes al complejo  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$  (15). Cuando ha transcurrido una hora de reacción, se observan claramente dos patrones de señales que

corresponden a los complejos  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2}\text{H})]$  (**11**) (48.46, 27.ppm) y  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$  (**15**) (26.43, 47.93 ppm). A las 2 h se observa como producto mayoritario en disolución el complejo dinuclear  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$  (**15**).

Por lo anterior se puede concluir que el complejo  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2}\text{H})]$  (**11**) es un intermediario de reacción para formar  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$  (**15**). Cuando la reacción para la formación de  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2}\text{H})]$  (**11**) a partir de  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  y  $[\text{L}^{\text{T-S}2}\text{H}]$  (**4**) se lleva a cabo durante largos tiempos de reacción, siempre aparece el producto (**11**) como mayoritario, es decir, la conversión de  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2}\text{H})]$  (**11**) a  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$  (**15**) no tiene lugar primordialmente. La formación de  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$  (**15**) como producto minoritario se debe a la insolubilidad de (**11**) en el medio de reacción, es decir, sólo se formará  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$  (**15**) a partir de la cantidad de complejo  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2}\text{H})]$  (**11**) que se encuentre en solución, por lo que el rendimiento de (**15**) en tolueno siempre será bajo en tiempos cortos de reacción (alrededor de una hora de reacción, que es cuando (**11**) comienza a precipitar). También se confirmó que el complejo mononuclear  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}2}\text{H})]$  (**12**) es intermediario de reacción del complejo dinuclear  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}2})_2]$  (**16**).

#### 2.2.6. Difracción de rayos X de los complejos $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2}\text{H})]$ (**11**) y $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}2}\text{H})]$ (**12**)

La obtención de cristales únicos para el análisis de la difracción de rayos X fue posible a partir del sistema de cristalización  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$  (1:1) para los complejos  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2}\text{H})]$  (**11**) y  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}2}\text{H})]$  (**12**). Dado que son moléculas isoestructurales se discutirán en un análisis conjunto.

Ambos complejos son mononucleares. La geometría alrededor del centro metálico de ambos complejos  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2}\text{H})]$  (**11**) y  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}2}\text{H})]$  (**12**) se puede describir como octaédrica distorsionada de acuerdo con la desviación de los tres ejes de  $180^\circ$  en un octaedro regular. Los valores de estos ángulos se enlistan en la **Tabla 2.10** y las estructuras moleculares para ambos complejos se muestran en las **Figura 2.16** y **2.17**.



Tabla 2.10 Ángulos de enlace de los complejos $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}^2\text{H}})]$ (11) y $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}^2\text{H}})]$ (12)			
Complejo	Ángulos de enlace ( $^\circ$ )		
$[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}^2\text{H}})]$ (11)	Br(1)-Re(1)-C(30) 178.3(2)	S(1)-Re(1)-C(32) 175.0(2)	N(1)-Re(1)-C(31) 173.3(3)
$[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}^2\text{H}})]$ (12)	Br(1)-Re(1)-C(3) 178.8(4)	Se(1)-Re(1)-C(1) 175.7(3)	N(1)-Re(1)-C(2) 175.3(5)

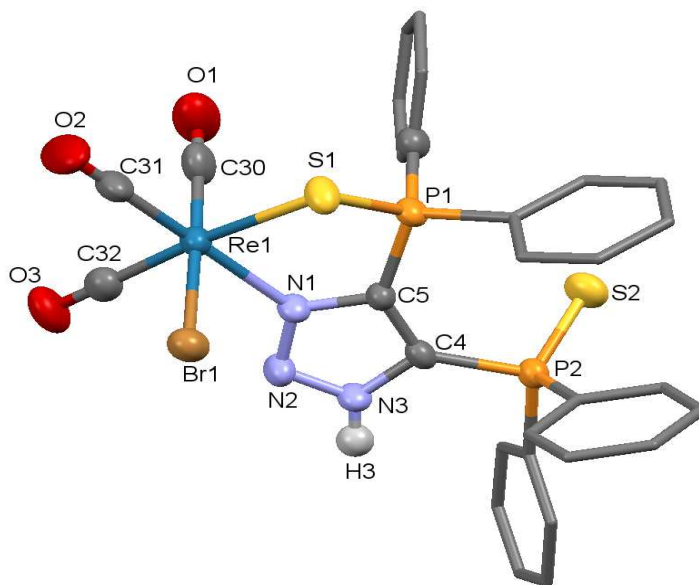


Figura 2.16 Estructuras moleculares de los complejos  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}^2\text{H}})]$  (11) y  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}^2\text{H}})]$  (12)

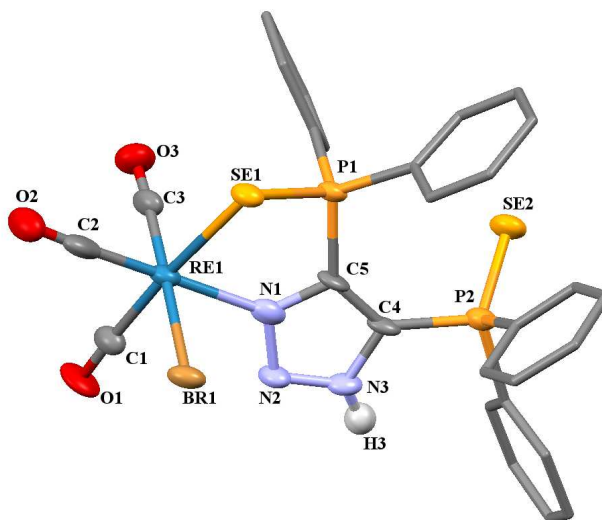


Figura 2.17 Estructuras molecular de los complejos  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}^2\text{H}})]$  (12)

Los grupos carbonilo en ambos complejos se encuentran en una disposición *facial* como se observó en la espectroscopía de IR, los tres carbonilos se encuentran en posición *trans* a diferentes átomos Br, N y S ó Se. Las longitudes de enlace del centro metálico a éstos átomos se muestran en la **Tabla 2.11**. En donde se puede observar que las longitudes de enlace del renio y los átomos de N y S del ligante bis(fosfinoil)triazol [ $L^{T-S^2}H$ ] son interacciones covalentes Re-S (2.518(2)) ( $\Sigma r_{cov} [Re, S] = 2.56 \text{ \AA}$ ) al igual que en el caso de los enlaces Re-N (2.183(5)) ( $\Sigma r_{cov} [Re, N] = 2.22 \text{ \AA}$ ).

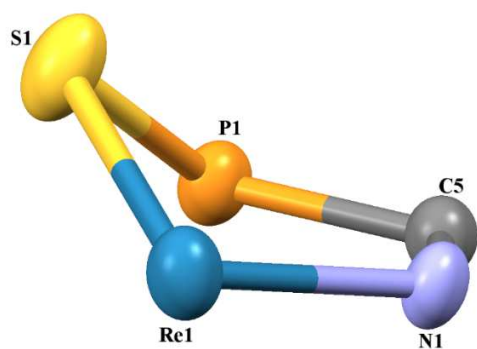
<b>Tabla 2.11</b> Longitudes de enlace para átomos seleccionados para los complejos $[ReBr(CO)_3(L^{T-S^2}H)]$ ( <b>11</b> ) y $[ReBr(CO)_3(L^{T-Se^2}H)]$ ( <b>12</b> )					
Complejo ( <b>11</b> )	Longitud de enlace (Å)	C en <i>trans</i> al heteroátomo	Longitud de enlace (Å)	CO en <i>trans</i> al heteroátomo	Longitud de enlace (Å)
Re(1)-N(1)	2.183(5)	Re(1)-C(31)	1.916(8)	O(1)-C(31)	1.137(8)
Re(1)-S(1)	2.518(2)	Re(1)-C(32)	1.908(8)	O(1)-C(32)	1.140(8)
Re(1)-Br(1)	2.6075(8)	Re(1)-C(30)	1.907(9)	O(1)-C(30)	1.117(9)
Complejo ( <b>12</b> )	Longitud de enlace (Å)	C en <i>trans</i> al heteroátomo	Longitud de enlace (Å)	CO en <i>trans</i> al heteroátomo	Longitud de enlace (Å)
Re(1)-N(1)	2.18(1)	Re(1)-C(2)	1.84(2)	C(2)-O(2)	1.25(2)
Re(1)-Se(1)	2.645(1)	Re(1)-C(1)	1.94(1)	C(1)-O(1)	1.15(1)
Re(1)-Br(1)	2.647(2)	Re(1)-C(3)	1.89(1)	C(3)-O(3)	1.18(1)

<b>Tabla 2.12</b> Longitudes de enlace para átomos seleccionados			
Complejo $[ReBr(CO)_3(L^{T-S^2}H)]$ ( <b>11</b> )	Longitud de enlace (Å)	Complejo $[ReBr(CO)_3(L^{T-Se^2}H)]$ ( <b>12</b> )	Longitud de enlace (Å)
P(1)-S(1)	1.990(2)	P(1)-Se(1)	2.161(3)
P(2)-S(2)	1.926(2)	P(2)-Se(2)	2.101(3)
P(1)-C(5)	1.806(6)	P(1)-C(5)	1.83(1)
P(2)-C(4)	1.824(6)	P(2)-C(4)	1.83(1)
C(4)-C(5)	1.374(8)	C(4)-C(5)	1.36(2)

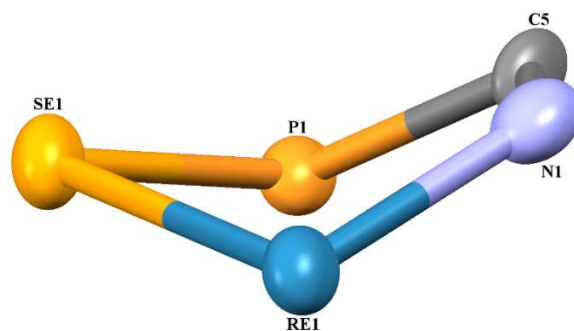
Si se comparan las longitudes de enlace en el complejo selenado (**12**) entre el centro metálico de renio y los átomos de N, Se y Br, se ve que el tipo de calcógeno en el ligante influye en el alargamiento del enlace y la longitud de enlace, en los tres casos, se considera una interacción de tipo covalente ( $\Sigma r_{\text{cov}} [\text{Re},\text{Se}] = 2.71\text{Å}$ ,  $[\text{Re},\text{Br}] = 2.71\text{Å}$ ).<sup>32</sup>

Dada la similitud en los pasos de reacción para la formación de los complejos  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}^2\text{H}})]$  (**11**) y  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}^2\text{H}})]$  (**12**), se discutirán los mecanismos de reacción para ambos procesos en conjunto.

En la **Figura 2.18** se observa que los metalaciclos formados para ambos complejos (**11**) y (**12**) adopta una conformación de sobre distorsionado. Las conformaciones adoptadas en ambos complejos muy probablemente se deben a los efectos estéricos entre los fenilos de los bis(fosfinoil)triazoles.



Anillo del complejo (**11**)



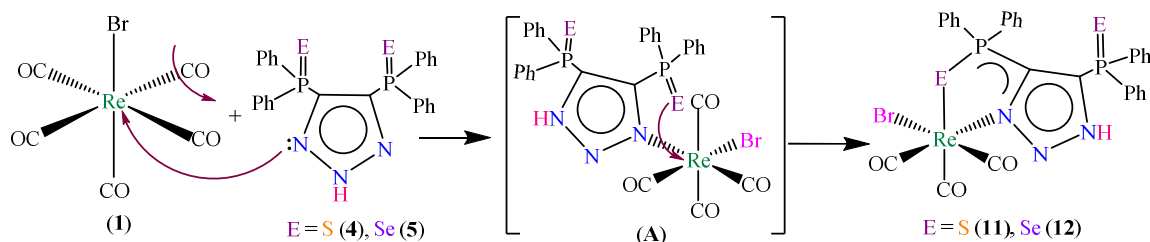
Anillo del complejo (**12**)

**Figura 2.18** Conformación de los anillos formados por los triazoles en los complejos  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}^2\text{H}})]$  (**11**) y  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}^2\text{H}})]$  (**12**)

La distancia de enlace P-S del fosfinoilo coordinado (1.990(2)Å) es mayor que la distancia de enlace con respecto al fosfinoilo libre (1.926(2) Å) en el complejo **(11)**, y lo mismo ocurre en el caso del complejo **(12)** con el calcógeno de selenio coordinado (2.161(3)Å) es mayor a la del fosfinoilo libre (2.101(3)Å), dado que en ambos casos la densidad electrónica del calcógeno se distribuye entre el centro metálico y el átomo de fósforo correspondiente.

### 2.2.7. Mecanismo de reacción propuesto de los complejos $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}^2\text{H}})]$ **(11)** y $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}^2\text{H}})]$ **(12)**

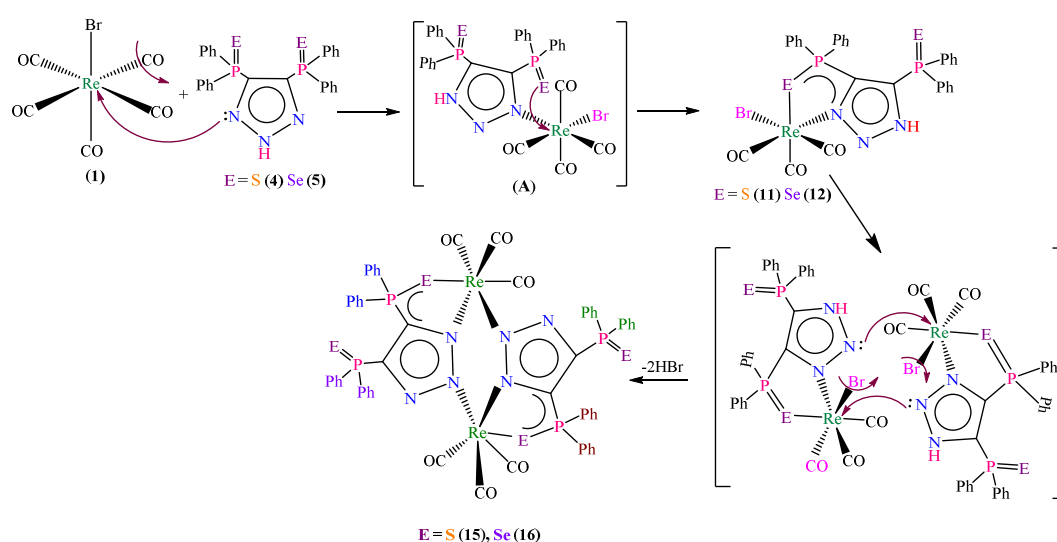
Primero se plantea un ataque nucleofílico por parte del átomo de nitrógeno del ligante triazol al renio y la exclusión de un grupo carbonilo de la esfera de coordinación dando lugar a la especie intermediaria tetracarbonidada **(A)**, identificada por IR para el caso de  $[\text{L}^{\text{T-S}^2\text{H}}]$  **(4)** en diclorometano; el bis(fosfinoil)triazol monocoordinado ataca, por segunda vez, a través de su átomo de calcógeno formando el renaciclo de cinco miembros que da lugar a la formación del producto final  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-E}^2})]$  (E = S **(11)**, Se **(12)**) por eliminación de un segundo grupo carbonilo (**Esquema 2.5**)



**Esquema 2.5** Propuesta de mecanismo para la formación de los complejos **(11)** y **(12)**

Por otro lado, para la formación de los complejos dinucleares  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-E}^2})_2]$  (E = S **(15)** y Se **(16)**) como se muestra en el **Esquema 2.6**, se propone la formación a partir las materias primas  $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$  **(1)** y los correspondientes bis(fosfinoil)triazoles  $[\text{L}^{\text{T-E}^2\text{H}}]$  (E = S **(4)**, Se **(5)**) a través de un ataque por parte de un nitrógeno terminal del sistema triazólico al átomo de renio formándose la especie **(A)**, en este paso, se propone también que el átomo de hidrógeno enlazado al nitrógeno central migra a uno de los átomos de nitrógeno

adyacentes al grupo fosfinoilo, para dejar libre el átomo de nitrógeno central, posteriormente ocurre la pérdida de un grupo carbonilo, seguido del ataque del calcógeno al átomo de renio formando el anillo de cinco miembros, por una segunda eliminación de grupo carbonilo y es cuando se forma el complejo (11). Una molécula de (11) va a reaccionar mediante un ataque nucleofílico del nitrógeno central del anillo triazólico (N2) a otro centro metálico de renio de otra molécula análoga para finalmente llegar a la formación del complejo dinuclear correspondiente (15) o (16) por eliminación de dos equivalentes de HBr.



**Esquema 2.6** Propuesta de mecanismo para la formación de los complejos dinucleares (15) y (16).

La reactividad de los bis(fosfinoil)triazoles (4) y (5) es interesante ya que presentan el suficiente poder nucleofílico para coordinarse al centro metálico y originar la formación de los complejos mononucleares (11) y (12). Como es bien conocido ‘la basicidad, o poder nucleofílico, de una especie es mayor en los nucleófilos desprotonados que en sus correspondientes ácidos conjugados’, de acuerdo con el modelo Ácido-Base de Brønsted-Lowry. Hay que tomar en cuenta, por supuesto, que este modelo ácido-base se refiere a medios acuosos y, en el presente caso, el medio es un disolvente orgánico: tolueno. No obstante, se puede extrapolar este comportamiento a medios no acuosos, y se observa que en el caso presente los bis(fosfinoil)triazoles  $[L^{T-E_2H}]$  (ácidos conjugados de los bis(fosfinoil)triazolatos  $K[L^{T-E_2}]^-$ ), siendo menos nucleófilos que sus correspondientes sales,

presentan un poder nucleofílico adecuado, bajo las condiciones de reacción estudiadas, para fungir como nucleófilos frente al  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ .

### 2.2.8. Conclusiones

La formación de los complejos  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2})]$  (**11**) y  $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}2})]$  (**12**) a partir de los bis(fosfinoil)triazoles  $[\text{L}^{\text{T-S}2}\text{H}]$  (**4**) y  $[\text{L}^{\text{T-Se}2}\text{H}]$  (**5**), respectivamente, con condiciones de reacción iguales y rendimientos comparables, permite concluir que los poderes nucleofílicos de los bis(fosfinoil)triazoles (**4**) y (**5**) son semejantes.

En ambos casos se formaron como productos minoritarios los complejos dinucleares (**15**) y (**16**) a partir de los correspondientes complejos mononucleares (**11**) y (**12**), respectivamente. La poca solubilidad de estos últimos causó la obtención de (**15**) y (**16**) con bajos rendimientos.

La reactividad de (**4**) y (**5**) es esencialmente diferente a la de (**3**),  $[\text{L}^{\text{T-O}2}\text{H}]$ , dado que en el caso presente se observa la formación de los quelatos (**11**) y (**12**), mientras que con (**3**) la reacción frente al  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  conduce a la monocoordinación de (**3**) a través del átomo de nitrógeno central del sistema triazólico para formar (**9**). Lo anterior se puede explicar con base en la estabilidad del tautómero -POH de (**3II**).

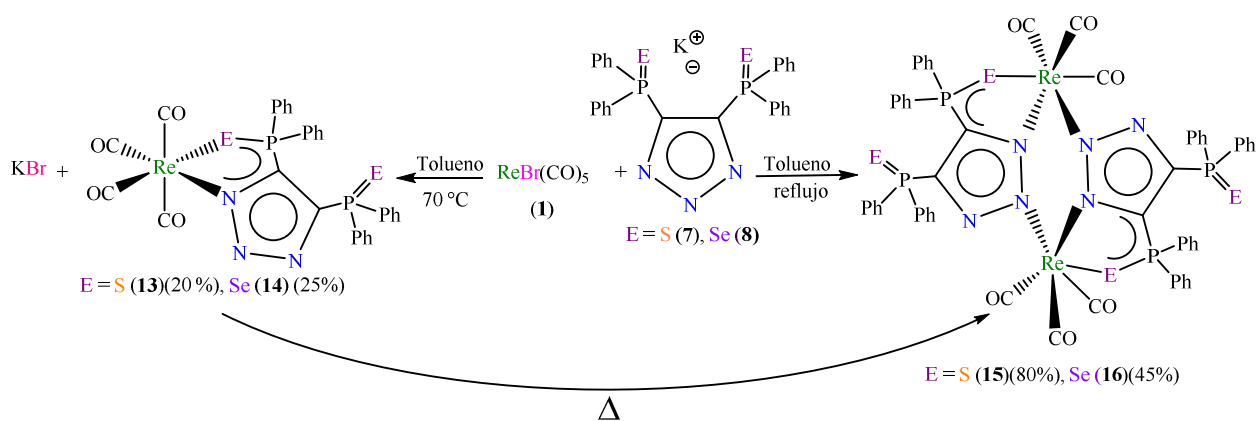
*CAPÍTULO 3*  
*RESULTADOS Y DISCUSIÓN*

*Reactividad de  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  frente  
a  $\text{K}[\text{L}^{\text{T-E}2}]$ ,  $E = \text{S y Se}$*

En este capítulo se discute la obtención de los complejos  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}2})]$  (**13**),  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se}2})]$  (**14**),  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$  (**15**) y  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}2})_2]$  (**16**) los cuales se obtuvieron a partir de  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  (**1**) y los triazolatos de potasio  $\text{K}[\text{L}^{\text{T-E}2}]$  ( $\text{E} = \text{S}$  (**7**),  $\text{Se}$  (**8**)).

### 3.1. Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}2})]$ (**13**), $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se}2})]$ (**14**), $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$ (**15**) y $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}2})_2]$ (**16**) a partir de $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ y $\text{K}[\text{L}^{\text{T-E}2}]$ ( $\text{E} = \text{S}$ , $\text{Se}$ )

Los complejos carbonílicos de renio  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}2})]$  (**13**),  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se}2})]$  (**14**),  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$  (**15**) y  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}2})_2]$  (**16**) se sintetizaron mediante reacciones térmicas de acuerdo con el **Esquema 3.1**. Las reacciones se llevaron a cabo con una estequiometría 1:1 ( $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ )/ $\text{K}[4,5\text{-}(\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2)_2\text{Tz}]$  ( $\text{E} = \text{S}$  (**7**),  $\text{Se}$  (**8**)) obteniéndose los complejos finales (**13**) - (**16**) en rendimientos del 20 – 80 %. Los complejos sintetizados son sólidos blancos, solubles en tolueno y parcialmente solubles en cloruro de metileno. Los complejos selenados  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se}2})]$  (**14**) y  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}2})_2]$  (**16**) descomponen tanto en solución como en estado sólido aun estando bajo atmósfera inerte.



**Esquema 3.1.** Formación de los complejos  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}2})]$  (**13**),  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se}2})]$  (**14**),  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$  (**15**) y  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}2})_2]$  (**16**)



Todos los complejos se purificaron mediante cromatografía en placa preparativa de alúmina, empleando como fase móvil CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano (80:20). (Para ver el método de cristalización, ver capítulo 6). A continuación, se muestra en la **Tabla 3.1** los datos analíticos y los tiempos de reacción de los complejos obtenidos.

<b>Tabla 3.1</b> Datos analíticos y tiempos de reacción de los complejos (13) – (16)				
Complejo	Punto de Fusión (°C)	Color	Masa Molecular (g/mol)	Tiempo de reacción en tolueno
[Re(CO) <sub>4</sub> (L <sup>T-S2</sup> )] (13)	220 desc	blanco	799	2 h a 70 °C
[Re(CO) <sub>4</sub> (L <sup>T-Se2</sup> )] (14)	198 desc	blanco	895	3 h a 70 °C
[Re <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> (L <sup>T-S2</sup> ) <sub>2</sub> ] (15)	268 desc	blanco	1541	4 h a reflujo
[Re <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> (L <sup>T-Se2</sup> ) <sub>2</sub> ] (16)	251 desc	blanco	1729	6 h a reflujo

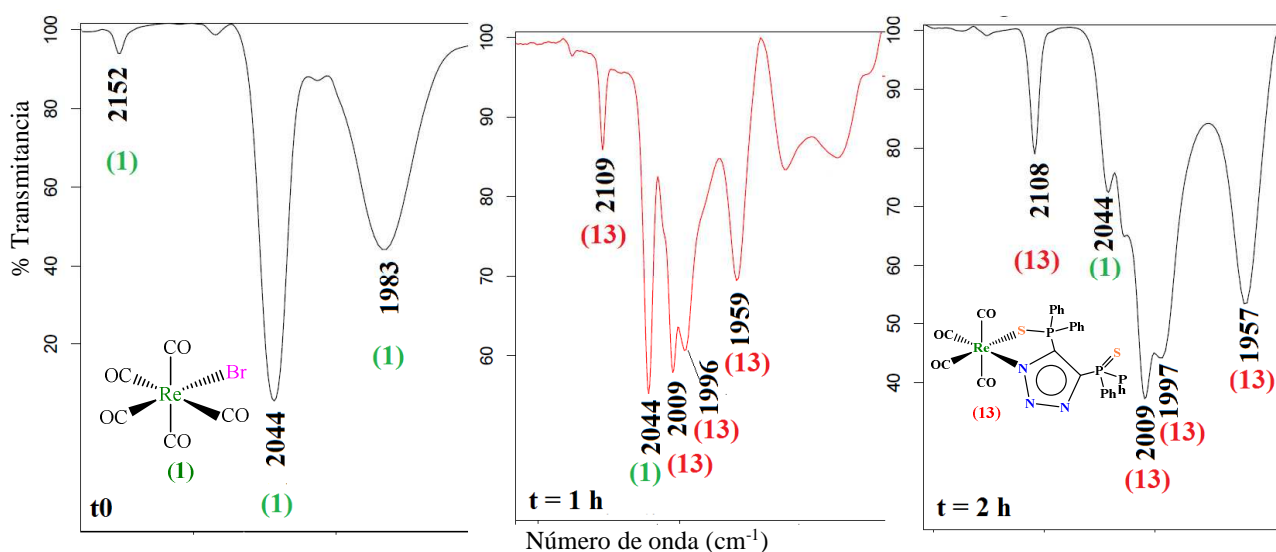
Durante la síntesis de los complejos (13) – (16) se observó turbidez al inicio de la reacción pues los triazolatos no son solubles en tolueno a temperatura ambiente; conforme aumentó la temperatura la reacción se volvió translúcida. Posteriormente se observó la formación de un precipitado, bromuro de potasio, formado en la reacción de metátesis entre la materia prima ReBr(CO)<sub>5</sub> (1) y el triazolato correspondiente K[L<sup>T-E2</sup>] (E = S (7), Se (8)).

Los compuestos dinucleares [Re<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(L<sup>T-S2</sup>)<sub>2</sub>] (15) y [Re<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(L<sup>T-Se2</sup>)<sub>2</sub>] (16) se formaron a partir de los intermediarios [Re(CO)<sub>4</sub>(L<sup>T-S2</sup>)] (13) y [Re(CO)<sub>4</sub>(L<sup>T-Se2</sup>)] (14) los cuales se aislaron,

como se menciona más adelante, tomando en consideración los tiempos determinados para su formación a través de los seguimientos de reacción en el IR y en la RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .

### 3.2. Espectroscopía en el infrarrojo de los complejos $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}2})]$ (**13**), $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se}2})]$ (**14**), $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$ (**15**) y $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}2})_2]$ (**16**)

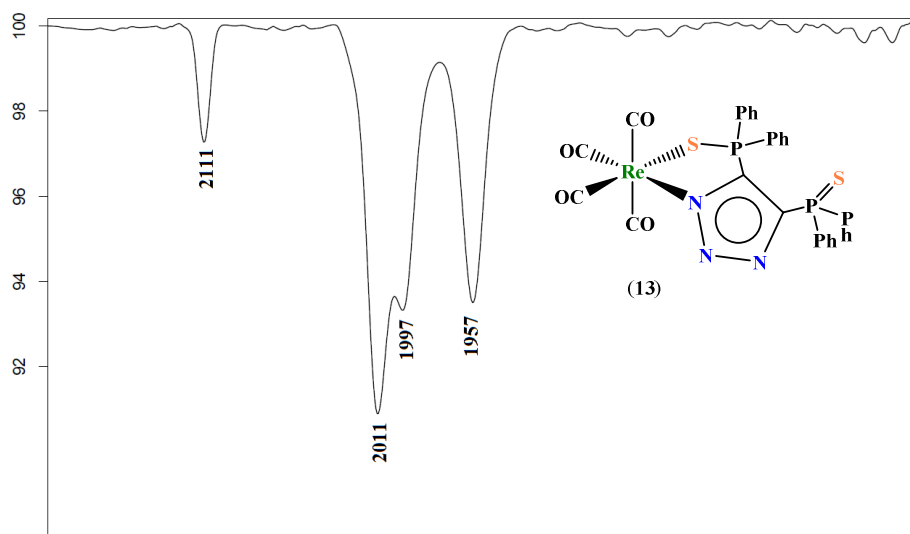
Los tiempos de reacción para la formación de los complejos mononucleares  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}2})]$  (**13**) y  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se}2})]$  (**14**) se determinaron mediante espectroscopía en IR en disolución en la zona de carbonilos metálicos  $\nu(\text{CO})$ . En la **Figura 3.1** se muestra el seguimiento de reacción para la formación del complejo  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}2})]$  (**13**). Al tiempo cero se observan las bandas correspondientes a la materia prima  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  (**1**); cuando transcurre una hora de reacción, se distinguen, las bandas correspondientes a (**1**) y al complejo azufrado (**13**). A las 2 h de reacción, se observa como producto principal el complejo tetracarbonilado (**13**) por lo que en ese momento se decidió detener la reacción.



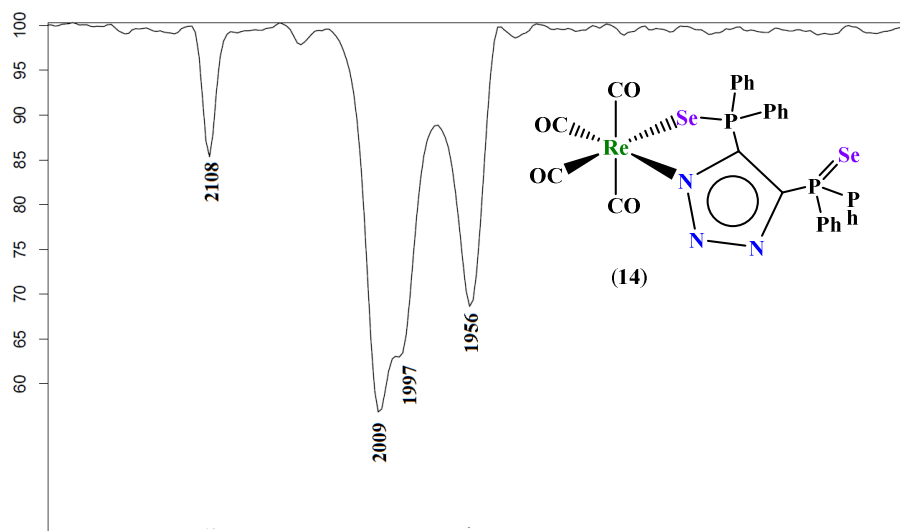
**Figura 3.1.** Seguimiento de reacción en tolueno a 70 °C para la formación de  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}2})]$  (**13**) a partir de  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  (**1**) y  $\text{K}[\text{L}^{\text{T-S}2}]$  (**7**)

El espectro de infrarrojo de los compuestos  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}2})]$  (**13**) y  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se}2})]$  (**14**) aislados presentaron cuatro bandas en el IR debidas a los modos vibracionales  $2 + \text{B}_1 + \text{B}_2$  provenientes de una simetría  $\text{C}_{2v}$  generando bandas  $\nu(\text{CO})$  en 2111 (m), 2011 (mf), 1997 (f) y

1957 (f)  $\text{cm}^{-1}$ , como se muestra en la **Figura 3.2**, para el complejo (**13**) y en 2108 (m), 2009 (mf), 1997 (f) y 1956 (f)  $\text{cm}^{-1}$  en la **Figura 3.3** para el complejo (**14**).



**Figura 3.2** Espectro de IR en la zona de carbonilos metálicos  $\nu(\text{CO})$  del compuesto  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}^2})]$  (**13**) en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

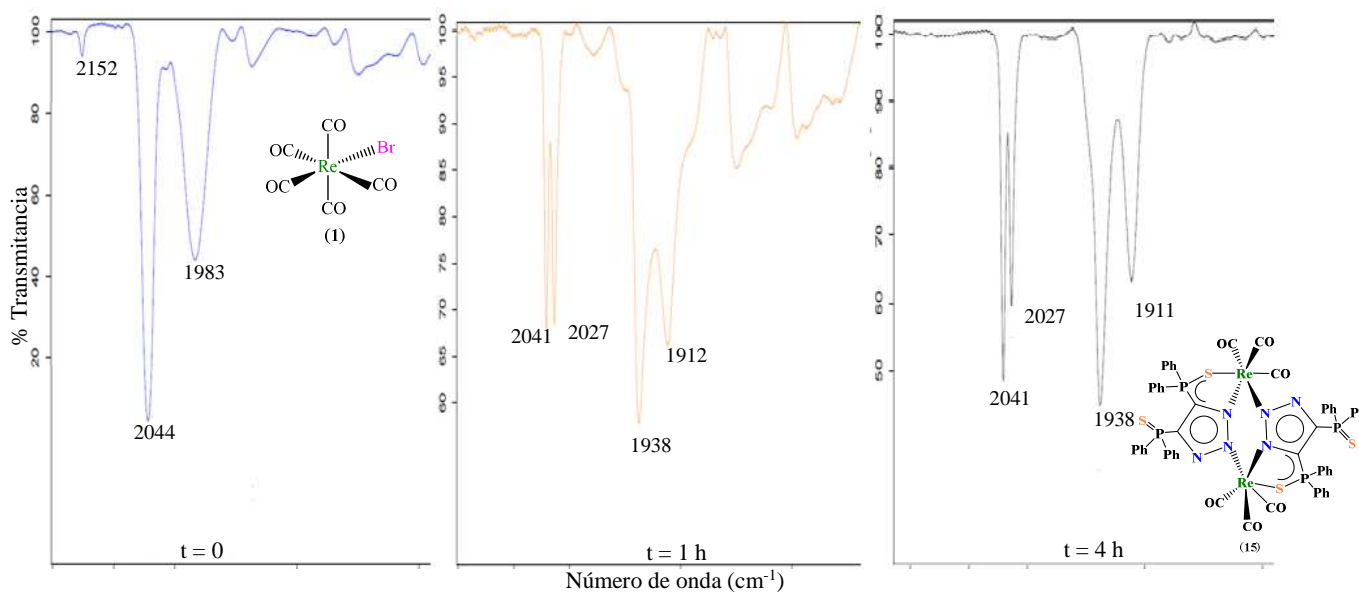


**Figura 3.3** Espectro de IR en la zona de carbonilos metálicos  $\nu(\text{CO})$  del compuesto  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se}^2})]$  (**14**) en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Los datos de infrarrojo de los complejos  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}^2})]$  (**13**) y  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se}^2})]$  (**14**) se muestran en la **Tabla 3.2** y dan evidencia de la analogía estructural en ambos compuestos.

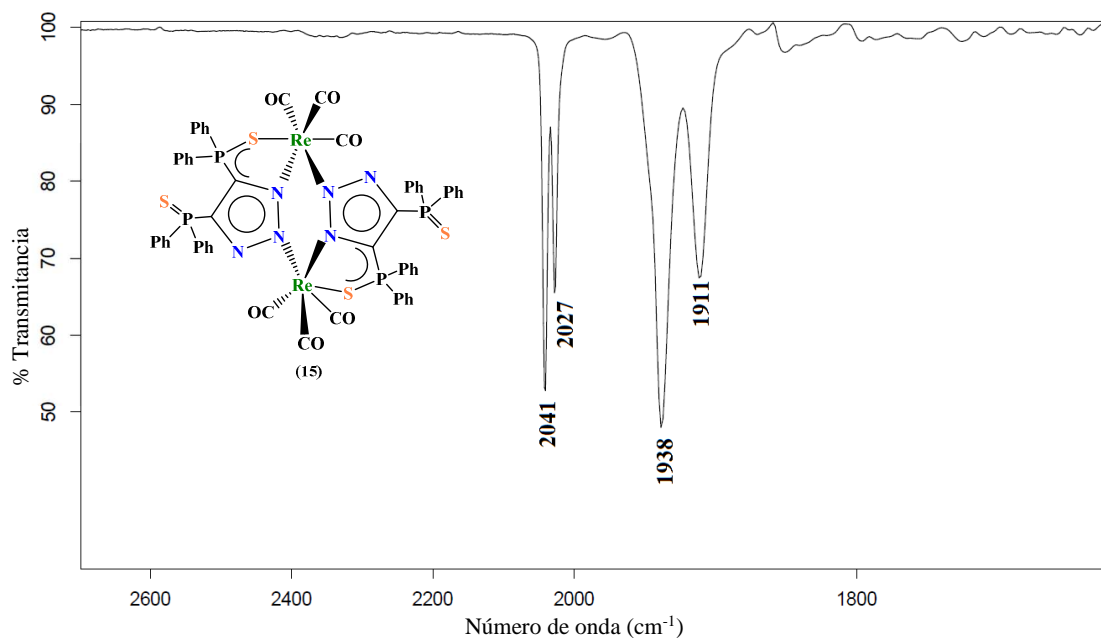
<b>Tabla 3.2.</b> Datos de IR de los complejos $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}2})]$ ( <b>13</b> ) y $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se}2})]$ ( <b>14</b> ) en disolución de $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ y en ATR		
$\nu(\text{cm}^{-1})$	$[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}2})]$ ( <b>13</b> )	$[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se}2})]$ ( <b>14</b> )
CO/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	2111 (m)f, 2011 (mf), 1997 (f), 1957 (f)	2108 (m), 2009 (mf), 1997 (f), 1956 (f)
CO/ATR	2109 (m), 2009 (mf), 1995 (f), 1954 (f)	2105 (f), 2005 (f), 1989 (mf)1947 (mf)
C-N	1435 (m)	1436 (m)
P-Ph	1096 (m)	1101 (m)
P-E	680 (m)	585 (m)
P-E(Re)	532 (m)	554 (m)

Los tiempos de reacción para la formación de los complejos dinucleares (**15**) y (**16**) se determinaron también mediante espectroscopía en el IR en la zona de carbonilos metálicos  $\nu(\text{CO})$ . En la **Figura 3.4** se muestra el seguimiento de reacción para la formación del complejo  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$  (**15**). Al tiempo cero, se observan las bandas correspondientes a la materia prima  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  (**1**); cuando transcurre una hora de reacción, se distinguen, principalmente, las bandas correspondientes al producto final: el complejo azufrado (**15**). A las 4 h de reacción, ya no hay cambio en el patrón de bandas, por lo que se considera como el tiempo final de reacción.



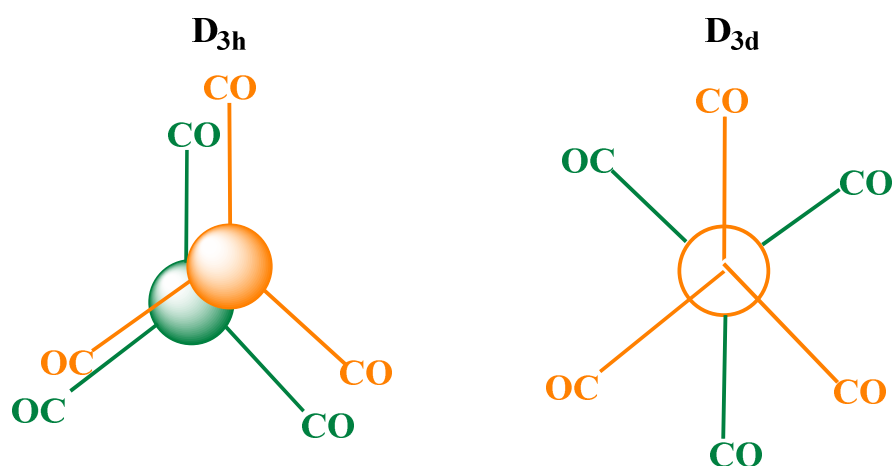
**Figura 3.4.** Seguimiento de reacción para la formación de  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}_2})_2]$  (**15**).

El espectro del complejo  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}_2})_2]$  (**15**) aislado, muestra cuatro bandas correspondientes a carbonilos terminales (2041(mf), 2027(f), 1938(mf, a), 1911(f, a)  $\text{cm}^{-1}$ ) como se muestra en la **Figura 3.5**



**Figura 3.5** Espectro de IR en la zona de carbonilos metálicos del complejo  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}_2})_2]$  (**15**) en disolución de tolueno.

Se sabe que los complejos dinucleares hexacarbonilados conteniendo dos fragmentos  $-M(CO)_3$  presentan, generalmente, dos conformaciones entre los carbonilos de cada centro metálico. Si se toma como referencia el eje M-M, se puede establecer que los carbonilos de un centro metálico, al eclipsar a los carbonilos del otro centro metálico, generan una simetría local  $D_{3h}$ , **Figura 3.6**<sup>10</sup> por otro lado, si la disposición entre los grupos carbonilo de cada centro metálico es escalonada se genera una simetría  $D_{3d}$ . Ambos conforméros dan lugar a dos bandas activas  $\nu(CO)$  en el IR debido a los modos vibracionales  $A''_2+E'$  y  $A_{2u}+E_u$  respectivamente.



**Figura 3.6** Conformación eclipsada y escalonada de complejos dinucleares, no se presentan los ligantes  $[L^{T-E2}]^-$  triazólicos para mayor claridad.

El análisis cristalográfico por rayos X de cristal único del complejo  $[Re_2(CO)_6(L^{T-S2})_2]$  (**15**), como se verá más adelante, revela que los grupos carbonilo de los fragmento  $-Re(CO)_3$  presentan una disposición *pseudo*eclipsada entre los grupos carbonilo de cada centro metálico por lo que se sugiere que el patrón de desdoblamiento de  $[Re_2(CO)_6(L^{T-S2})_2]$  (**15**) a cuatro bandas en solución se debe a la baja simetría causada por los requerimientos estéricos del bis(fosfinoil)triazolato coordinado.

Los datos de infrarrojo de los complejos  $[Re_2(CO)_6(L^{T-S2})_2]$  (**15**) y  $[Re_2(CO)_6(L^{T-Se2})_2]$  (**16**) se muestran en la **Tabla 3.3** y dan evidencia de la analogía estructural en ambos compuestos.

<b>Tabla 3.3.</b> Datos de IR de los complejos $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S2}})_2]$ ( <b>15</b> ) y $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se2}})_2]$ ( <b>16</b> ) en disolución de $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ y en ATR		
$\nu(\text{cm}^{-1})$	$[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S2}})_2]$ ( <b>15</b> )	$[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se2}})_2]$ ( <b>16</b> )
CO/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	2040 (mf), 2026 (mf), 1935 (mf,a), 1901 (mf,a)	2038 (mf), 2025 (mf), 1936 (mf,a), 1898 (mf,a)
CO/ATR	2036 (f), 2022 (mf), 1928 (mf, a), 1893 (mf, a)	2033 (h), 2021 (mf), 1934 (mf), 1917 (mf)
C-N	1436 (m)	1435 (m)
P-Ph	1101 (m)	1097 (m)
P-E	683 (m)	585 (f)
P-E(Re)	535 (f)	555 (f)
C-H	3055 (d)	3052 (d)

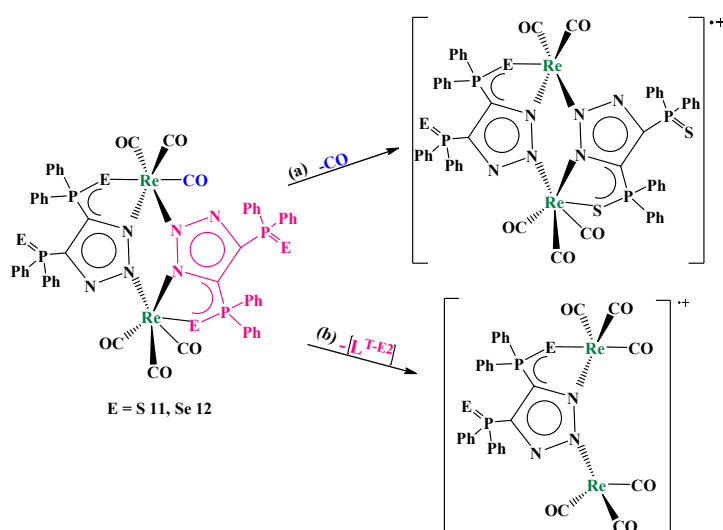
mf = muy fuerte, f = fuerte, a = ancha, m = media, d =débil, h = hombro

### 3.3 Espectrometría de masas de $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S2}})]$ (**13**), $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se2}})]$ (**14**), $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S2}})_2]$ (**15**) y $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se2}})_2]$ (**16**)

En lo que respecta a la espectrometría de masas se observaron los iones moleculares  $[\text{M}^+]$  empleando la técnica de bombardeo de átomos rápidos (FAB<sup>+</sup>). Se lograron identificar los fragmentos de acuerdo con el patrón isotópico característico del <sup>185</sup>Re (37.4%) y <sup>187</sup>Re (62.6%).<sup>31</sup> En la **Tabla 3.4** se muestran los fragmentos detectados para los complejos (**13**) – (**16**).

<b>Tabla 3.4</b> Datos de los fragmentos detectados en espectrometría de masas para los complejos $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}2})]$ ( <b>13</b> ), $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se}2})]$ ( <b>14</b> ), $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$ ( <b>15</b> ) y $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}2})_2]$ ( <b>16</b> ).		
Fragmento	$[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}2})]$ ( <b>13</b> )	$[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se}2})]$ ( <b>14</b> )
$[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-E}2})]^+$	799	895
Fragmento	$[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$ ( <b>15</b> )	$[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}2})_2]$ ( <b>16</b> )
$[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-E}2})_2]^+$	1541	1729
$[\text{Re}_2(\text{CO})_5(\text{L}^{\text{T-E}2})_2]^+$	1513	1701
$[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-E}2})]^+$	1041	1135

Los complejos (**15**) y (**16**) exhiben un patrón de fragmentación similar, mostrando la pérdida de un carbonilo en el complejo y otro fragmento en donde se tiene la pérdida de un triazolato. En el **Esquema 3.2** se muestra el patrón de fragmentación para los complejos  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$  (**15**) y  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}2})_2]$  (**16**). En donde se observan dos tipos de fragmentación, en la ruta (a) se propone la pérdida de un carbonilo y en la ruta (b) se propone la pérdida de un ligante  $[\text{L}^{\text{T-E}2}]^-$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$ ).

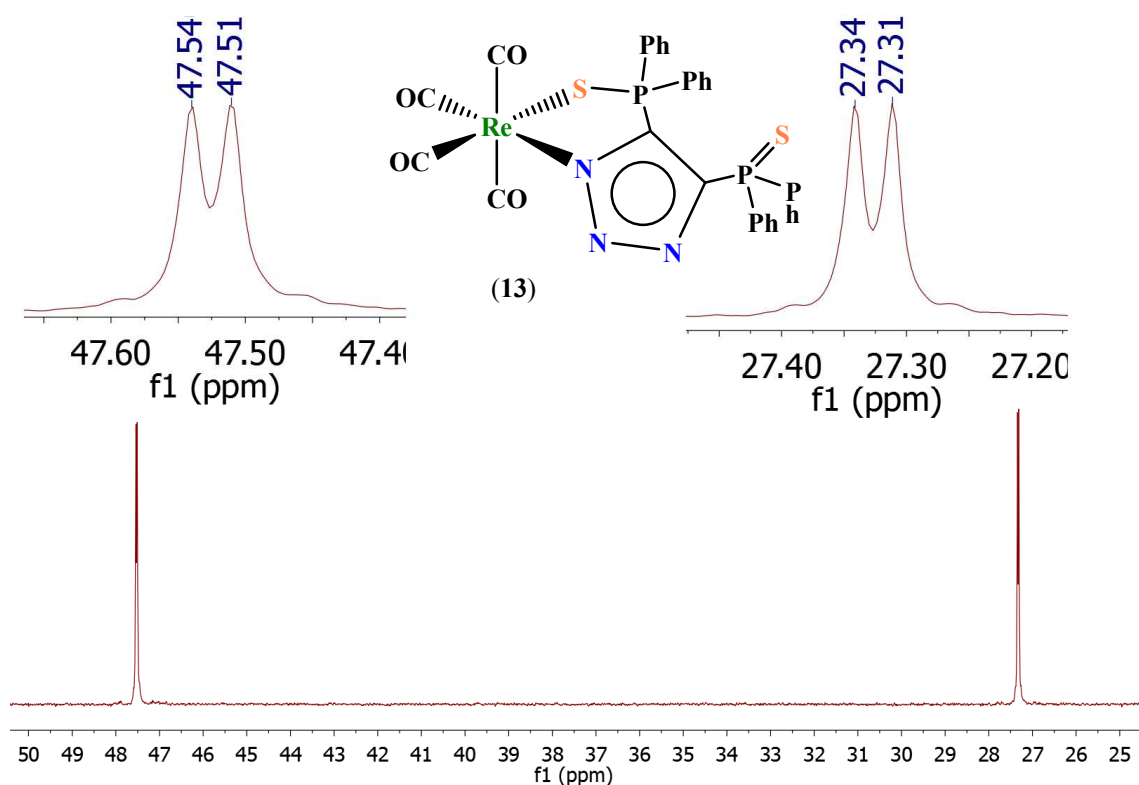


**Esquema 3.2.** Patrón de fragmentación de los complejos  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$  (**15**) y  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}2})_2]$  (**16**)



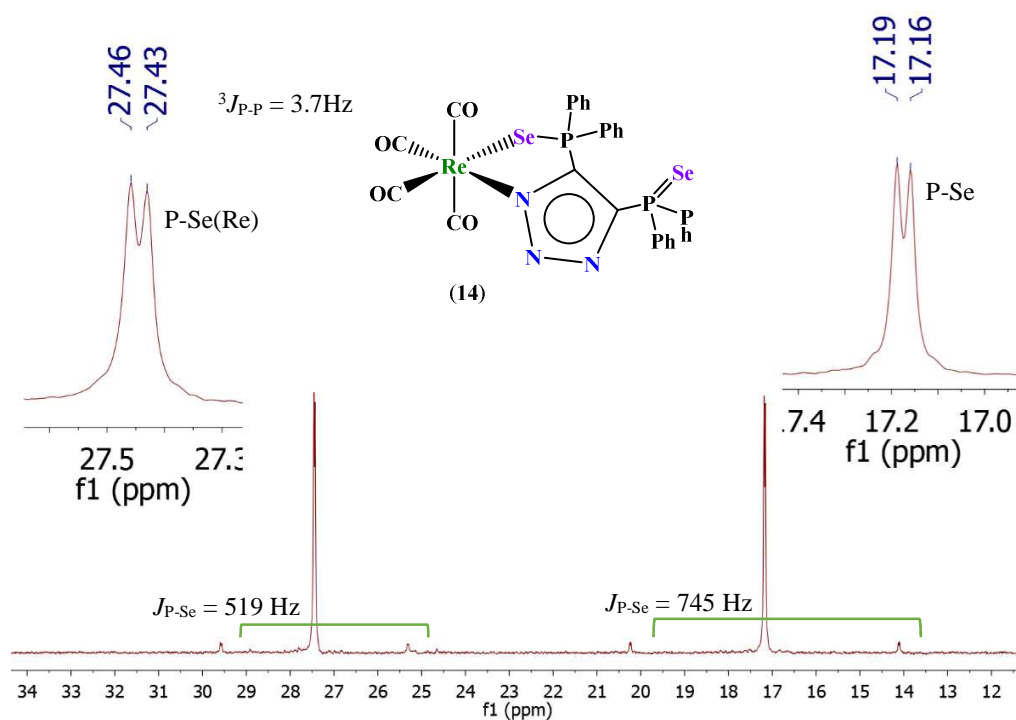
### 3.4. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}^2})]$ (**13**), $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se}^2})]$ (**14**), $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}^2})_2]$ (**15**) y $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}^2})_2]$ (**16**)

El complejo  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}^2})]$  (**13**) presenta dos señales dobles de  $^{31}\text{P}$ , una señal que corresponde al núcleo de fósforo del fosfinoilo no coordinado, a campo alto, en 27.33 ppm y otra señal doble, a campo bajo, que se asigna al núcleo de fósforo del fosfinoilo coordinado P-S(Re) en 47.53 ppm. La constante de acoplamiento P-P a tres enlaces es de 3.7 Hz. (**Figura 3.7**).



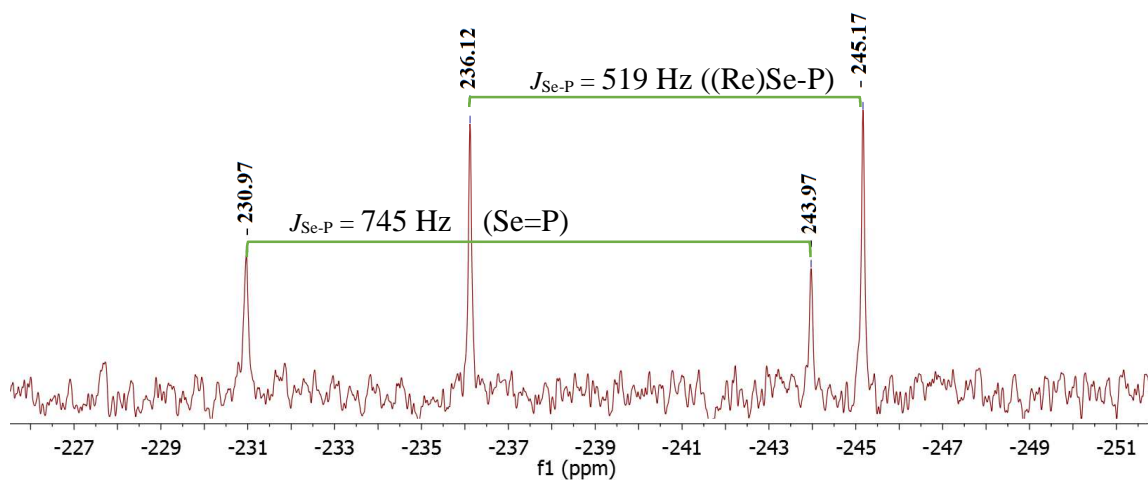
**Figura 3.7** Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  complejo  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}^2})]$  (**13**)

El intermediario de reacción  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}2})]$  (**14**) también presentó dos señales de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en desplazamientos químicos de 27.44 y 17.17 ppm que corresponden al fosfinoilo coordinado al átomo de renio y al fosfinoilo no coordinado, respectivamente. También se observan los satélites de selenio con una constante de acoplamiento 519 Hz para el P-Se(Re) y 745 Hz que corresponde al P=Se (**Figura 3.8**).



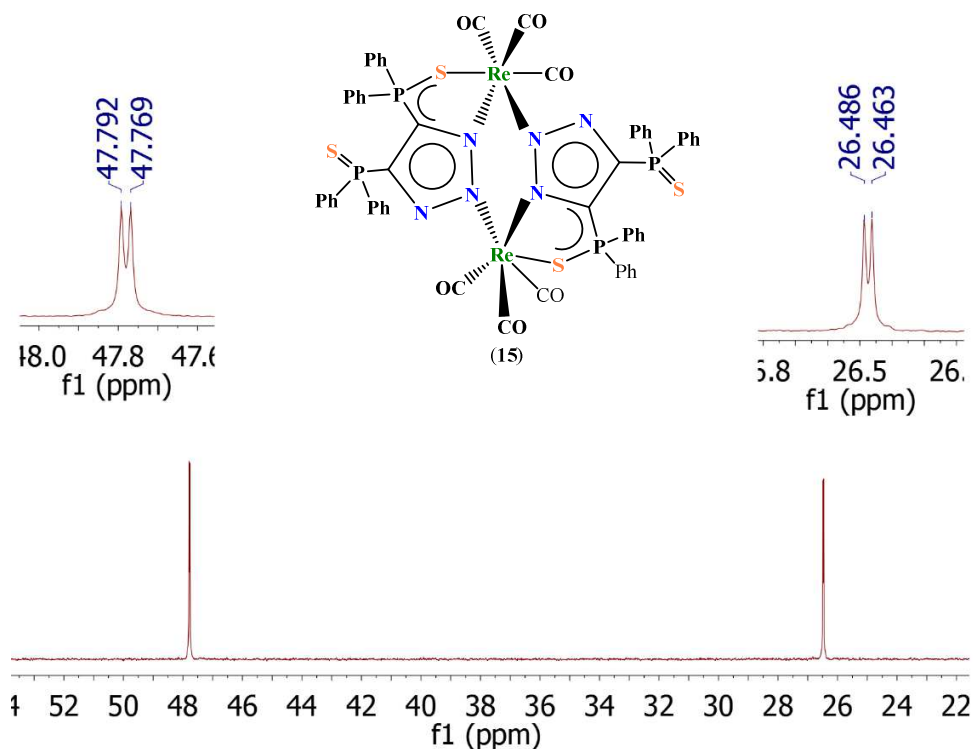
**Figura 3.8** Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  del intermediario de reacción  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}2})]$  (**14**)

A (**14**) también se le caracterizó por RMN- $^{77}\text{Se}$ , como se muestra en la **Figura 3.9** la cual presenta dos señales de selenio en -237.47 ppm con una constante de acoplamiento  $J_{\text{Se-P}} = 745$  Hz para el selenio del fosfinoilo libre y en -240.65 ppm con una constante de acoplamiento  $J_{\text{Se-P}} = 519$  Hz para el fosfinoilo coordinado.



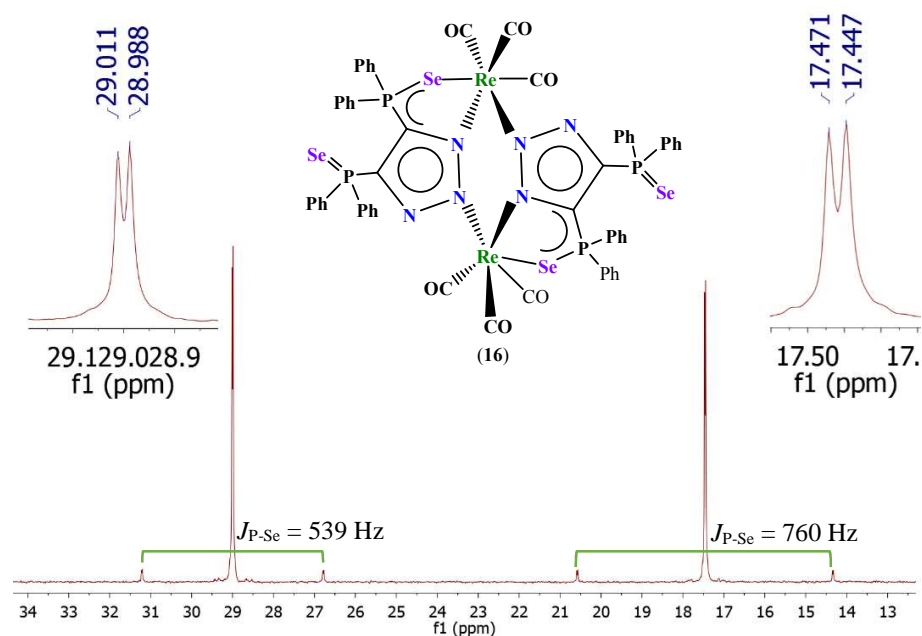
**Figura 3.9** Espectro de RMN- $^{77}\text{Se}$  del intermediario de reacción  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}2})]$  (**14**) en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

En la **Figura 3.10** se muestra el espectro de RMN de fósforo 31 del complejo dinuclear (**15**) en donde se presentan dos señales dobles con un desplazamiento químico de 47.78 ppm para el grupo tiofosfinoilo coordinado al centro metálico y 26.47 ppm para el tiofosfinoilo no coordinado y una constante de acoplamiento de 2.8 Hz.



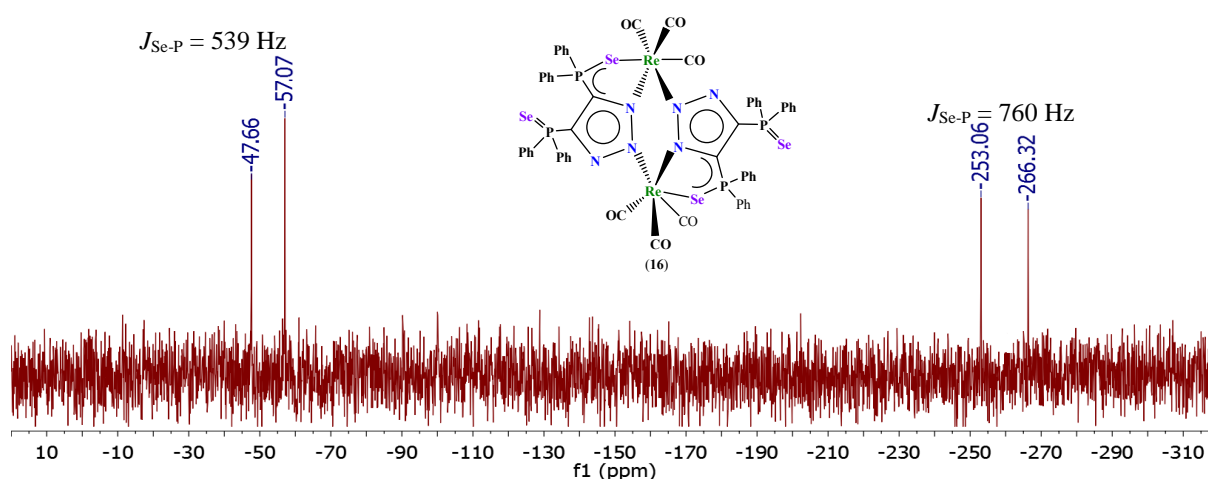
**Figura 3.10** Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del complejo dinuclear  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$  (**15**) en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

El espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  del complejo dinuclear de selenio (**16**) presenta dos señales de fósforo-31 dobles en 28.99 ppm para el fragmento selenofosfinoilo coordinado y en 17.46 ppm para el selenofosfinoilo libre con una constante de acoplamiento  $^3J_{\text{P-P}} = 2.8$  Hz. (**Figura 3.11**)



**Figura 3.11** Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  del complejo dinuclear  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}2})_2]$  (**16**) en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

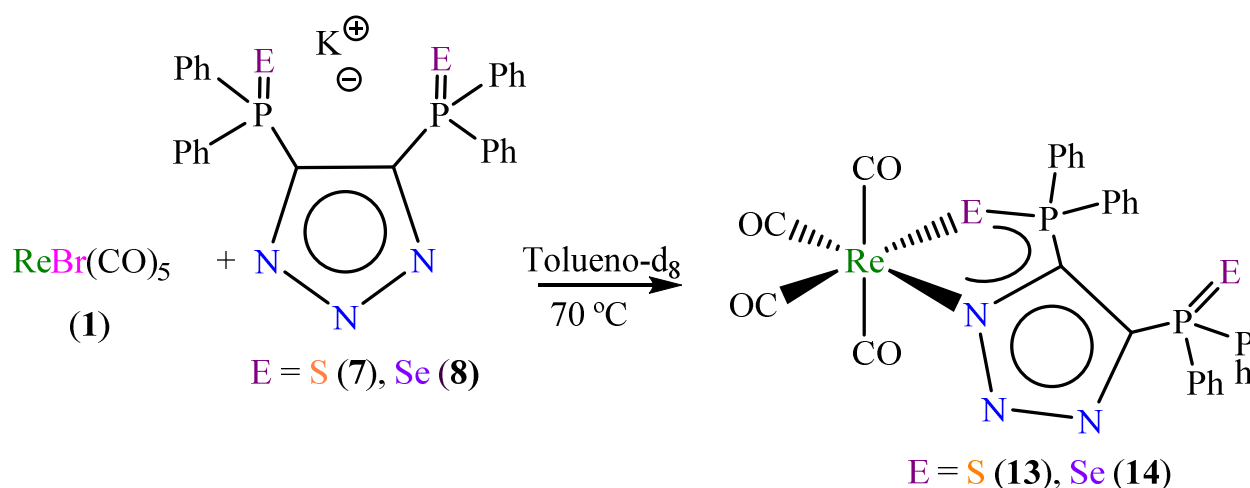
También se obtuvo el espectro de RMN- $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$  en donde se pueden observar dos señales dobles en un desplazamiento químico de -52.36 ppm para el grupo selenofosfinoilo coordinado y en -259.69 ppm para el selenofosfinoilo libre con constantes de acoplamiento a un enlace de distancia Se-P de 539 Hz y de 760 Hz respectivamente (**Figura 3.12**).



**Figura 3.12** Espectro de RMN- $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$  del complejo dinuclear  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}2})_2]$  (**16**) en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

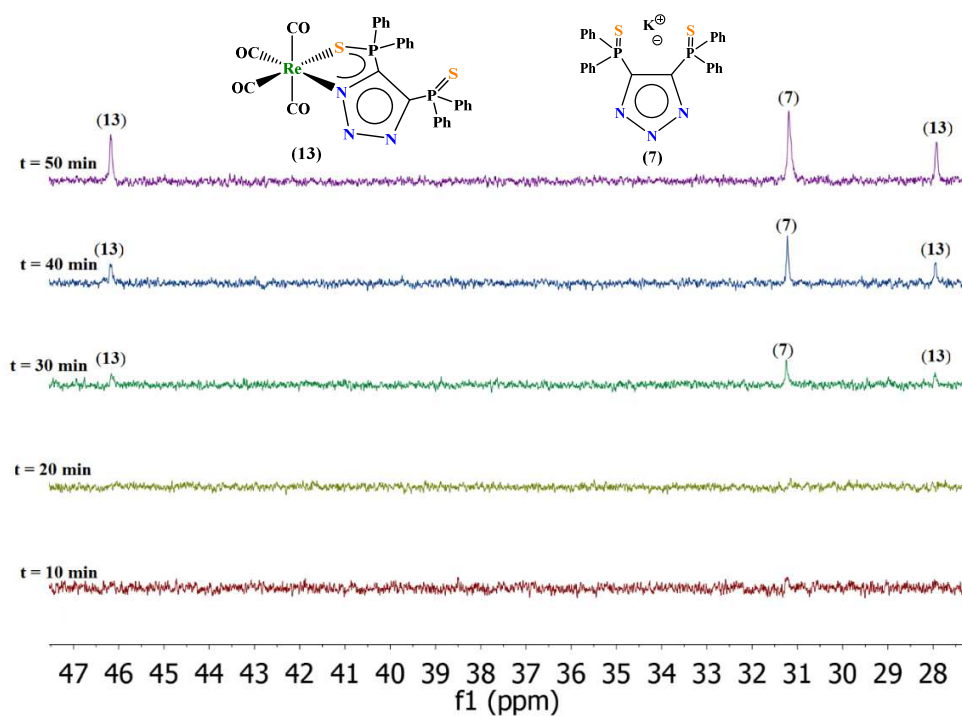
### 3.5. Seguimientos de reacción para detectar intermediarios de reacción para la formación de los complejos $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-E2}})]$ (E = S (13), Se (14)) , $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-E2}})_2]$ (E = S (15), Se (16))

Se llevaron a cabo experimentos a diferentes temperaturas para determinar la temperatura adecuada para establecer el tiempo relativo de formación de (13) y (14), la temperatura adecuada resultó ser de 70 °C, ya que a 80°C no se pudo distinguir qué compuesto se formaba primero. El seguimiento de reacción se realizó en un tubo de RMN en donde se agregó  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  (1) y el bis(fosfinoil)triazolato correspondiente  $\text{K}[\text{L}^{\text{T-E2}}]$  (E = S(7), Se (8)) en tolueno- $d_8$  a 70 °C de acuerdo con el **Esquema 3.3**.

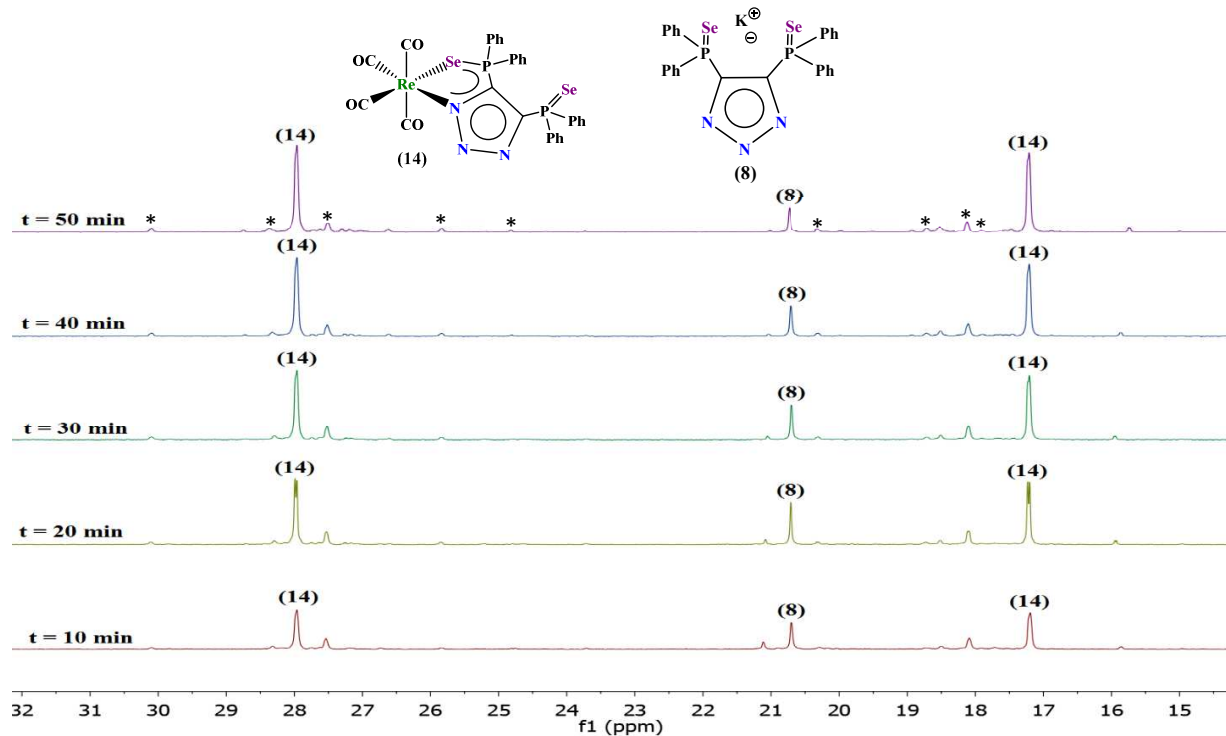


**Esquema 3.3** Formación de los complejos (13) y (14) a partir de (1) y los correspondientes triazolatos (7) y (8).

En las siguientes figuras se observa que el complejo mononuclear  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S2}})]$  (13) comienza a formarse a los 30 minutos, **Figura 3.13**, mientras que, en la **Figura 3.14** se observa que las señales de  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se2}})]$  (14) aparecen desde los 10 minutos de reacción.



**Figura 3.13** Seguimiento de reacción de  $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en tolueno- $\text{d}_8$  a  $70^\circ\text{C}$  para la formación del complejo  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}^2})]$  (13)

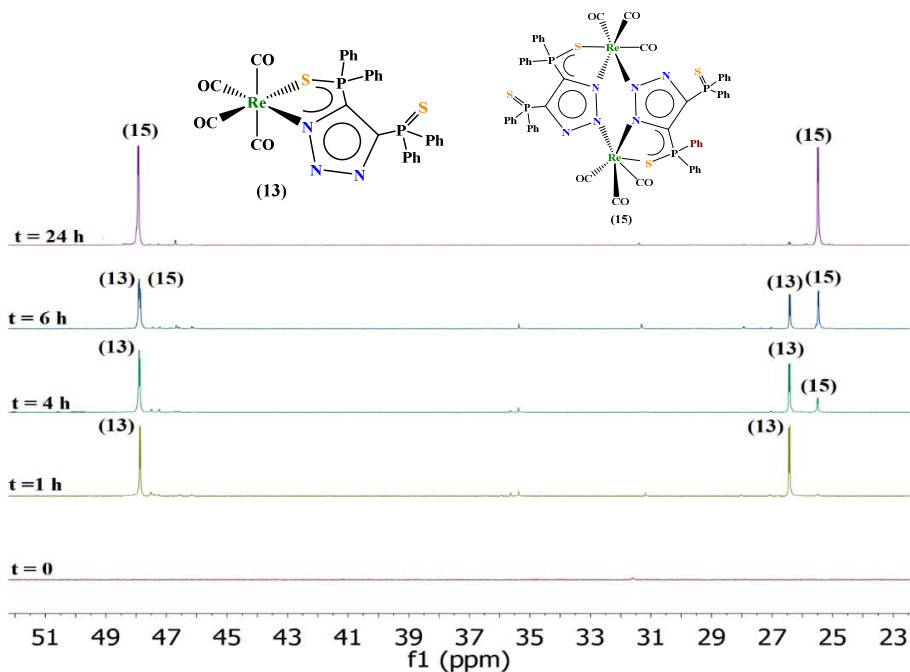


**Figura 3.14** Seguimiento de reacción de  $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en tolueno- $\text{d}_8$  a  $70^\circ\text{C}$  para la formación del complejo  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se}^2})]$  (14) (Las señales marcadas con asterisco son de productos no identificados)

Estos experimentos dejaron de manifiesto que el triazolato selenado (**8**) presenta un mayor poder nucleofílico frente al  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  (**1**) comparado con el triazolato azufrado (**7**) para la formación de los complejos mononucleares (**13**) y (**14**).

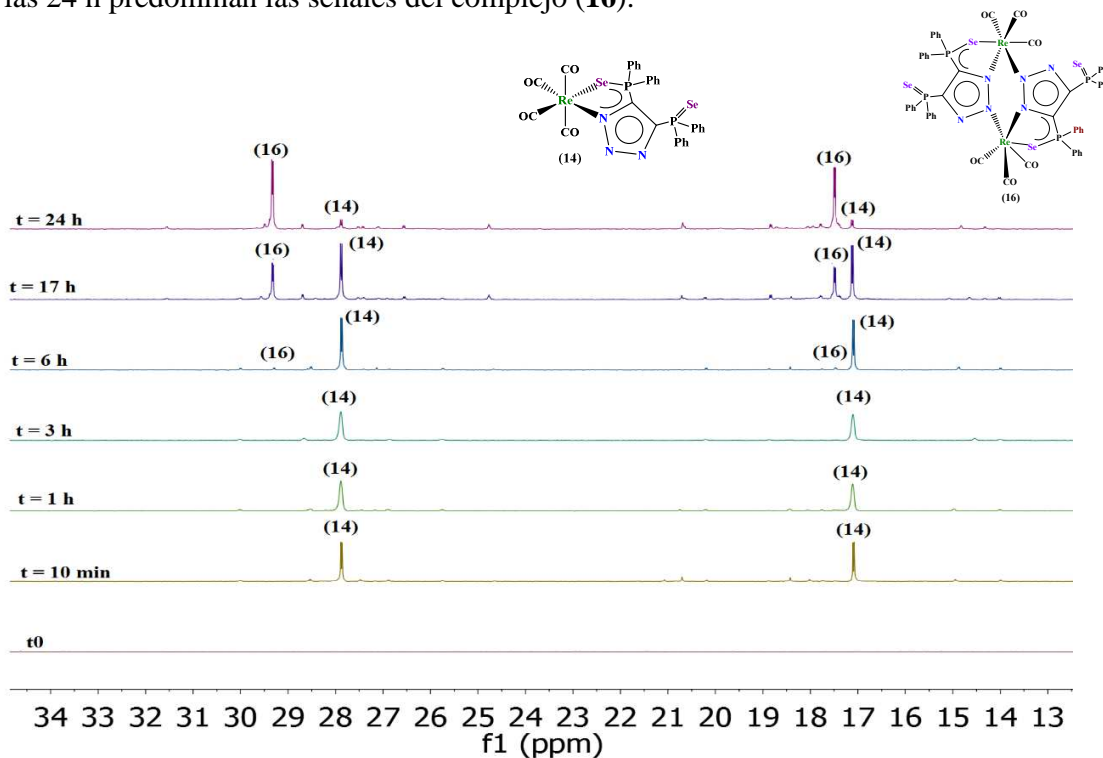
Dada la diferencia en tiempos de reacción y rendimientos para la formación de los complejos (**15**) y (**16**), si se toma como referencia el complejo  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ , donde el centro metálico está considerado como un ácido blando de acuerdo con la Teoría HSAB de Pearson,<sup>25-29</sup> y si, además, se consideran los tiempos de reacción relativos para la formación de  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}_2})_2]$  (**15**) y  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}_2})_2]$  (**16**), entonces se puede establecer la naturaleza electrónica de los bis(fosfinoil)triazolatos:  $\text{K}[\text{L}^{\text{T-S}_2}]$  como base blanda y  $\text{K}[\text{L}^{\text{T-Se}_2}]$  como base dura. Lo anterior no parece congruente, ya que es bien conocido que los selenuros son mejores nucleófilos que los sulfuros, siendo los primeros bases más blandas.<sup>25-29</sup> Dada esta aparente incongruencia, se decidió llevar a cabo un estudio más detallado para la formación de los complejos dinucleares (**15**) y (**16**) por espectroscopía de resonancia magnética nuclear de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  como se describe a continuación.

En un tubo se adicionaron las materias primas  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  (**1**) y  $\text{K}[\text{L}^{\text{T-S}_2}]$  (**7**) en cantidades equimolares y se agregó tolueno- $d_8$ . Se llevó a una temperatura de 80 °C en un baño de aceite. En la **Figura 3.15** se observa que al tiempo inicial no hay señales de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  debido a la baja solubilidad del triazolato  $\text{K}[\text{L}^{\text{T-S}_2}]$  (**7**), cuando transcurrió una hora se detectaron las señales de fósforo-31 correspondientes al complejo  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}_2})]$  (**13**); a las 4 h se observa que aparecen las señales correspondientes al complejo dinuclear  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}_2})_2]$  (**15**) y van desapareciendo las señales correspondientes al complejo mononuclear (**13**). A las 6 h de reacción se tienen ambos complejos en relación 1:1 y finalmente a las 24 h se tiene el complejo (**15**) como producto mayoritario.



**Figura 3.15** Seguimiento de reacción de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en tolueno- $\text{d}_8$  a  $80^\circ\text{C}$  para la formación del complejo  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}_2})_2]$  (15) a partir de  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  (1) y  $\text{K}[\text{L}^{\text{T-S}_2}]$  (7)

Un seguimiento similar se hizo para la formación del complejo selenado  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}_2})_2]$  (16), mostrado en la **Figura 3.16**: al inicio de la reacción no se observa señal debido a la baja solubilidad del triazolato (8), a los 10 minutos de calentamiento ya se distinguen las señales del complejo mononuclear (14) y a las 3 h de calentamiento aparecen las señales del complejo dinuclear (16). A las 24 h predominan las señales del complejo (16).

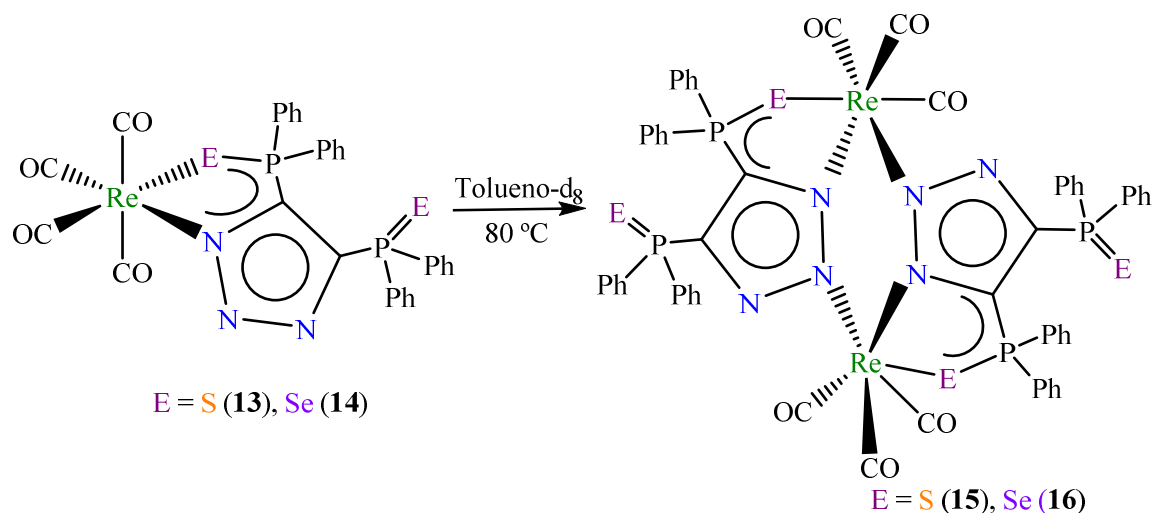


**Figura 3.16** Seguimiento de reacción de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en tolueno- $\text{d}_8$  a  $80^\circ\text{C}$  para la formación del complejo  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}_2})_2]$  (16) a partir de  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  (1) y  $\text{K}[\text{L}^{\text{T-Se}_2}]$  (8)



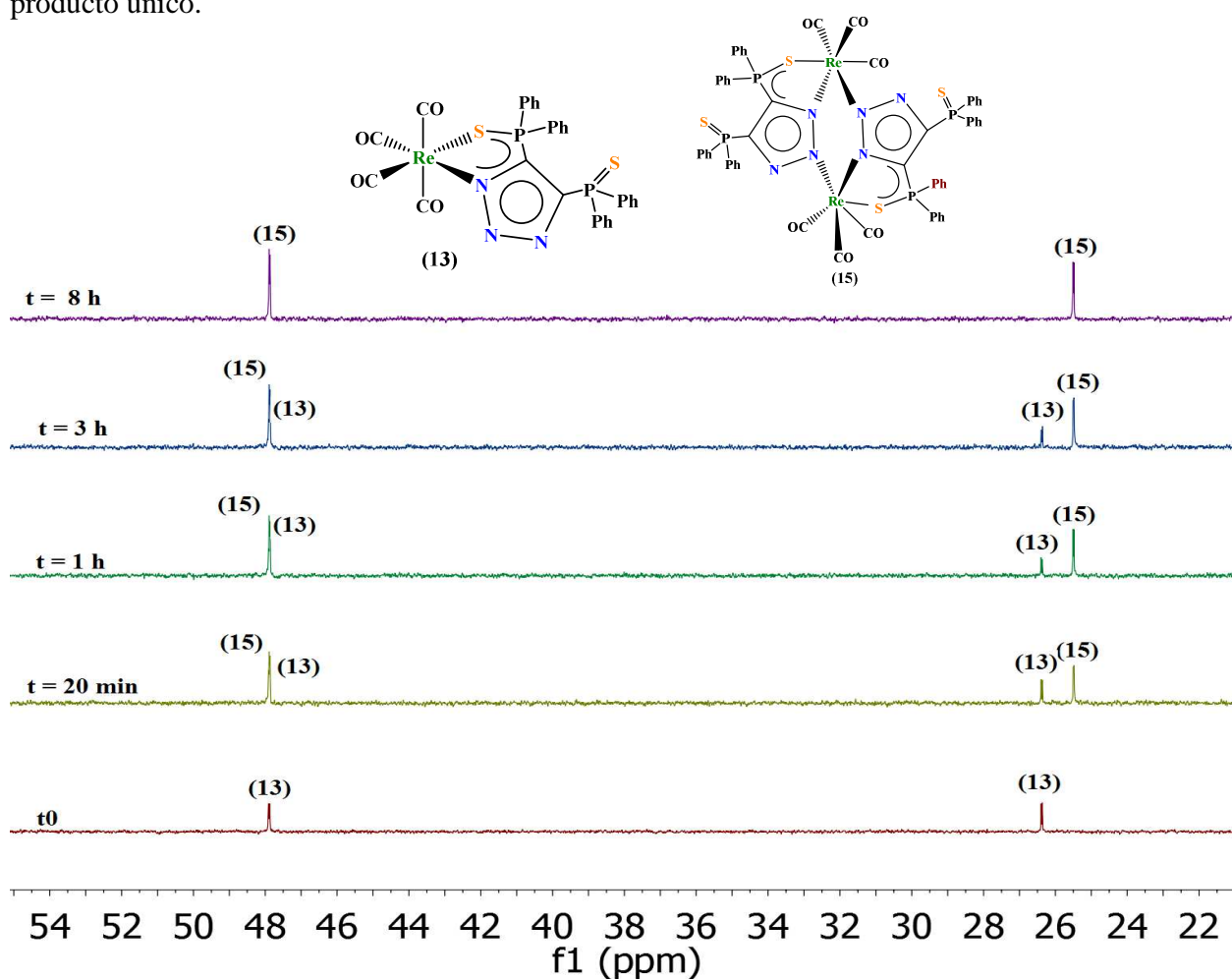
Estos resultados son muy útiles para esclarecer el comportamiento de formación de los complejos **(15)** y **(16)**, pues, existía una aparente incongruencia respecto a los poderes nucleofílicos de los bis(fosfinoil)triazolatos **(7)** y **(8)**. Con la evidencia estudiada se pudo concluir, entonces, que la reacción para la formación de los compuestos dinucleares **(15)** y **(16)** se puede dividir en dos pasos: en el primero, se tiene la formación de los complejos mononucleares **(13)** y **(14)**; donde los tiempos relativos de reacción conducen a establecer el mayor poder nucleofílico del bis(selenofosfinoil)triazolato **(8)** respecto a bis(tiofosfinoil)triazolato **(7)**. El segundo paso de reacción, que comprende la reacción de los complejos mononucleares **(13)** y **(14)** para formar los correspondientes productos finales **(15)** y **(16)**, pone en evidencia la menor reactividad de **(16)** respecto a **(15)** aumentando el tiempo de reacción.

Una vez que en RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se detectó la formación de  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}^2})]$  **(13)** y  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se}^2})]$  **(14)** como intermediarios de reacción para la formación de **(15)** y **(16)**, se hizo un seguimiento de reacción por RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para cada caso en un tubo de RMN en tolueno- $\text{d}_8$  calentando cada complejo mononuclear a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  para corroborar que **(13)** y **(14)** eran los precursores de los complejos dinucleares correspondientes **(15)** y **(16)**. La reacción se muestra en el **Esquema 3.4**.



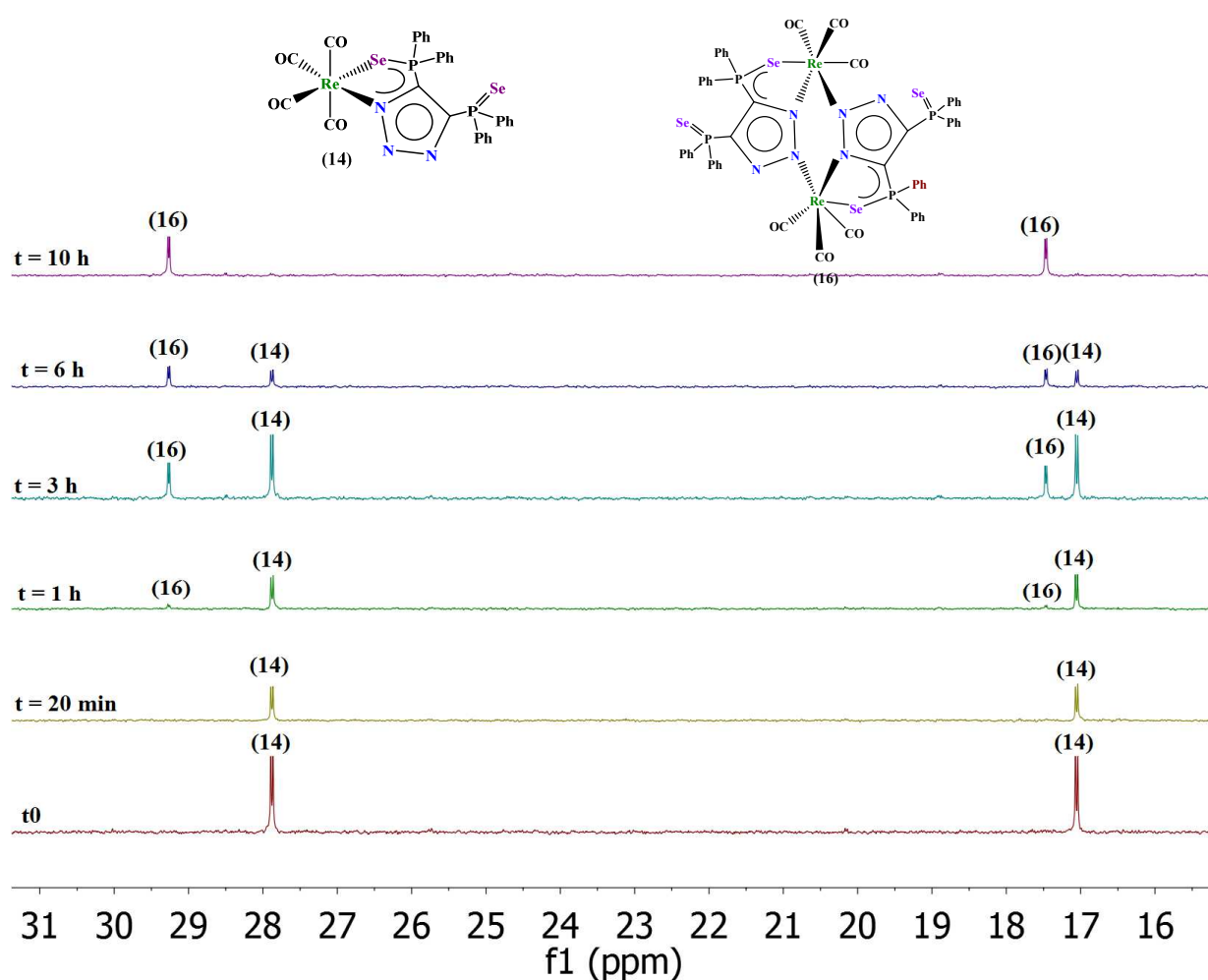
**Esquema 3.4** Reacción en tolueno- $\text{d}_8$  a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  para la formación de los complejos dinucleares  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}^2})_2]$  **(15)** y  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}^2})_2]$  **(16)** a partir de los intermediarios de reacción  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}^2})]$  **(13)** y  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se}^2})]$  **(14)** respectivamente.

En la **Figura 3.17** se muestra el seguimiento de reacción para la formación del complejo dinuclear  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}^2})_2]$  (**15**) a partir de  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}^2})]$  (**13**) en donde se observa que al tiempo cero sólo aparecen las señales en un desplazamiento químico de 47.89 y 26.38 ppm correspondientes al intermediario  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}^2})]$  (**13**). A los 20 min de calentamiento ya se observa la señal correspondiente al complejo (**15**) en relación de aproximadamente 1:1 respecto al complejo mononuclear (**13**). En este caso se toma como referencia la señal asignada al fósforo-31 del fragmento  $-(\text{S})\text{PPh}_2$  no coordinado a campo alto, ya que la señal del fosfinoilo coordinado del complejo (**15**) se traslapa con la señal del fosfinoilo coordinado de (**13**). Conforme transcurre el tiempo de reacción se ve cómo disminuyen las señales correspondientes al intermediario (**13**) y aumentan las del complejo (**15**), finalmente a las 8 h de reacción, se observan las señales del complejo dinuclear (**15**) como producto único.



**Figura 3.17** Seguimiento de reacción para la formación del complejo dinuclear  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}^2})_2]$  (**15**) a partir del intermediario aislado  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}^2})]$  (**13**) en tolueno- $\text{d}_8$  a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$

Un experimento similar se hizo para corroborar la formación del complejo dinuclear  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}_2})_2]$  (**16**) a partir del mononuclear  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se}_2})]$  (**14**) como se muestra en la **Figura 3.18**. Al tiempo cero, se tienen las señales correspondientes al intermediario de reacción tetracarbonilado (**14**) en desplazamientos químicos de 27.87 y 17.09 ppm. A los 20 min se mantienen las señales de (**14**) como especie única y, a la hora de reacción, se observa que aparecen señales de baja intensidad correspondientes al compuesto (**16**). A las 6 h de reacción se observan las señales correspondientes a ambos complejos (**14**) y (**16**) en una relación 1:1 y, finalmente a las 10 h, se muestran las señales del complejo dinuclear (**16**) como producto mayoritario.



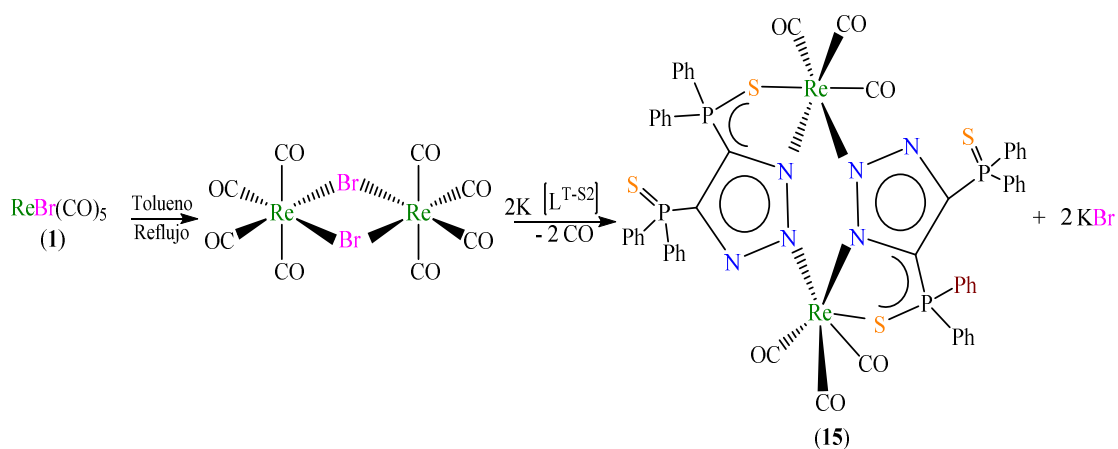
**Figura 3.18** Seguimiento de reacción para la formación del complejo dinuclear  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}_2})_2]$  (**16**) a partir del intermediario aislado  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se}_2})]$  (**14**) en tolueno- $d_8$  a  $80\text{ }^\circ\text{C}$

De acuerdo con los seguimientos realizados, se estableció que el tiempo de reacción para que el intermediario mononuclear (**13**) forme el complejo dinuclear (**15**) es menor comparado con el tiempo de reacción para que el intermediario selenado (**14**) forme el complejo dinuclear (**16**).

La RMN de  $^{31}\text{P}$  resultó una técnica adecuada para confirmar que los complejos mononucleares (**13**) y (**14**) son intermediarios de reacción de (**15**) y (**16**).

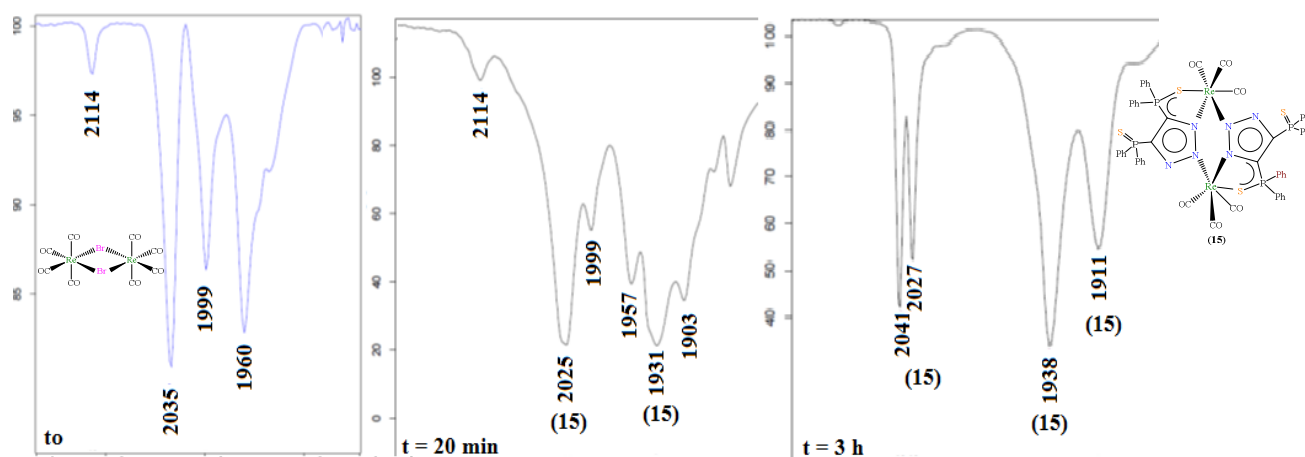
La detección de los intermediarios de reacción por espectroscopía de IR en la región  $\nu(\text{CO})$ , se realizó una vez que se llevaron a cabo estudios de monitoreo de la reacción a  $70^\circ\text{C}$  por Resonancia Magnética Nuclear de fósforo-31 desacoplado de protón. Se encontró que a la hora de reacción existe como producto mayoritario el complejo  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}_2})]$  (**13**). La estructura molecular de  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}_2})]$  (**13**) se confirmó por un análisis de rayos X de monocristal (Sección 3.6.). Un experimento similar se realizó para el análogo selenado, complejo  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se}_2})]$  (**14**), determinando que a la hora de reacción compite la formación del complejo  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}_2})_2]$  (**16**) por lo que se abate la posibilidad de incrementar el rendimiento de (**14**).

Con el fin de tener un conocimiento más profundo sobre los posibles intermediarios de reacción para la formación de los complejos dinucleares (**15**) y (**16**), se llevaron a cabo los siguientes estudios: En primer lugar se consideró importante saber si durante la reacción se formaba la especie  $\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_8$  como precursor de los complejos (**15**) y (**16**), ya que se sabe que este complejo dinuclear octacarbonilado se forma a partir del  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  bajo reflujo de disolventes de alto punto de ebullición.<sup>33</sup> Para ello, se disolvió  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  (**1**) y se llevó a reflujo de tolueno y posteriormente se le adicionó el triazolato  $\text{K}[\text{L}^{\text{T-S}_2}]$  (**7**) como se muestra en el **Esquema 3.5**.



**Esquema 3.5** Formación del complejo dinuclear  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}_2})_2]$  (**15**)

En la **Figura 3.19** se muestra el seguimiento de reacción en el IR una vez que se había formado el dímero  $\text{Re}_2(\text{Br})_2(\text{CO})_8$  (6 h a reflujo de tolueno) presentó bandas en el IR en 2114 (d), 2033 (mf), 1999 (f) y 1960 (f)  $\text{cm}^{-1}$  y en ese momento se le adicionaron dos equivalentes de bis(tiofosfinoil)triazolato (**7**) y se observa que a los 20 minutos de reacción ya se hacen presentes las bandas características del complejo dinuclear (**15**) y finalmente a las 3 h de reacción se muestran únicamente las bandas  $\nu(\text{CO})$  de  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$  (**15**).



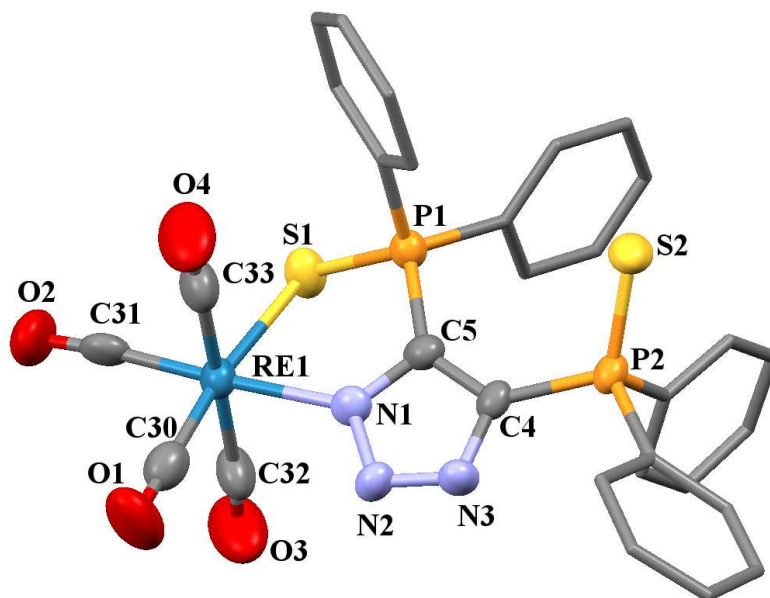
**Figura 3.19** Seguimiento de reacción para la formación de (**15**) a partir de  $\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_8$  y  $\text{K}[\text{L}^{\text{T-S}2}]$  (**7**)

Las reacciones para la formación de  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$  (**15**) y  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}2})_2]$  (**16**) se llevaron a cabo poniendo a reaccionar el correspondiente bis(fosfinoil)triazolato y el precursor metálico  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  (**1**) a temperatura ambiente para luego llevar la mezcla de reacción a temperatura de reflujo de tolueno; con esto se garantizó la ausencia de la especie octacarbonilada  $\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_8$  en el medio de reacción y, por lo tanto, se evitó que fungiera como intermediario de reacción para la formación de  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$  (**15**) y  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}2})_2]$  (**16**).

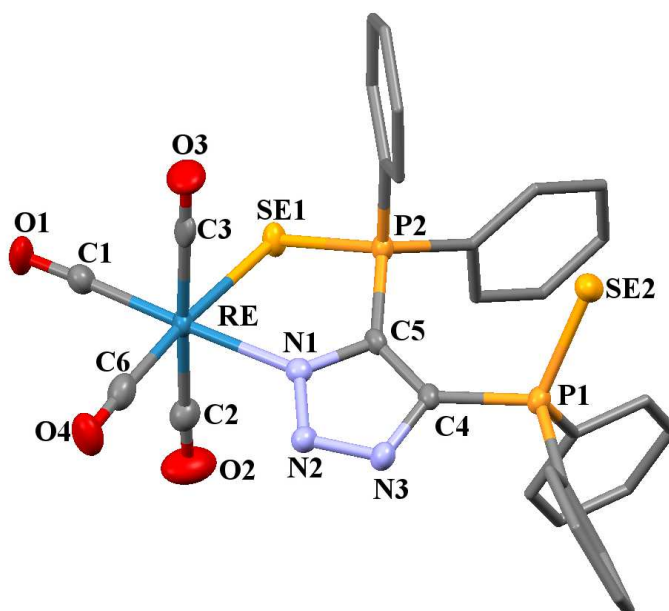
### 3.6. Difracción de Rayos X de $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}2})]$ (**13**), $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se}2})]$ (**14**), $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$ (**15**) y $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}2})_2]$ (**16**)

Fue posible obtener cristales adecuados de los intermediarios de reacción  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}2})]$  (**13**) y  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se}2})]$  (**14**). Los centros metálicos de renio se encuentran en un ambiente octaédrico distorsionado en donde hay cuatro carbonilos y el ligante calcogenado  $[\text{L}^{\text{T-E}2}]^-$ , que se encuentra coordinado a través de un calcógeno y un nitrógeno, forma un metalacilo de cinco miembros con el

renio. En la **Figura 3.20** se muestra la estructura molecular del intermediario de reacción  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}^2})]$  (**13**) y en la **Figura 3.21** se muestra la estructura molecular del intermediario selenado  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se}^2})]$  (**14**).



**Figura 3.20** Estructura molecular del intermediario mononuclear  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}^2})]$  (**13**) incluyendo la numeración con elipsoides al 50 % de probabilidad.



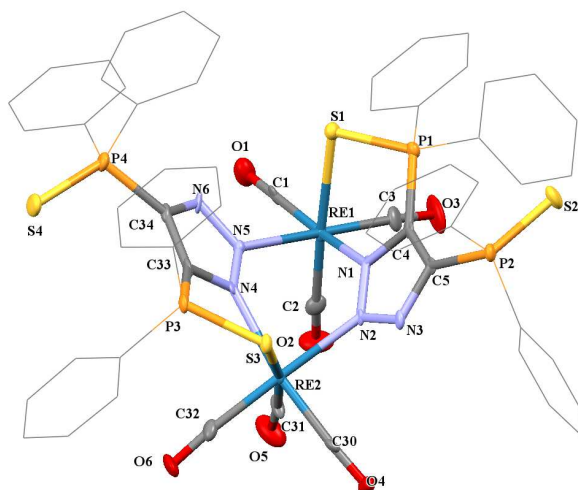
**Figura 3.21** Estructura molecular del intermediario mononuclear  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se}^2})]$  (**14**) incluyendo la numeración con elipsoides al 50 % de probabilidad.

<b>Tabla 3.5</b> Ángulos de enlace seleccionados de los complejos $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S2}})]$ ( <b>13</b> ) y $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se2}})]$ ( <b>14</b> ) ( $^\circ$ )			
$[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S2}})]$ ( <b>13</b> )		$[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se2}})]$ ( <b>14</b> )	
C(32)-Re(1)-C(33)	177.9(8)	C(3)-Re-C(2)	177.3(2)
C(31)-Re(1)-N(1)	176.4(7)	C(1)-Re-N(1)	176.76(19)
C(30)-Re(1)-S(1)	172.6(5)	C(6)-Re-Se(1)	175.43(14)
<b>Tabla 3.6</b> Longitudes de enlace seleccionadas de $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S2}})]$ ( <b>13</b> ) y $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se2}})]$ ( <b>14</b> ) ( $\text{Å}$ )			
$[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S2}})]$ ( <b>13</b> )		$[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se2}})]$ ( <b>14</b> )	
Re(1)-C(31)	1.888(17)	Re-C(1)	1.951(5)
Re(1)-C(30)	1.89(2)	Re-C(6)	1.930(6)
Re(1)-C(32)	1.98(2)	Re-C(2)	2.007(6)
Re(1)-C(33)	2.01(2)	Re-C(3)	1.998(6)
Re(1)-N(1)	2.162(10)	Re-N(1)	2.175(4)
Re(1)-S(1)	2.509(4)	Re-Se(1)	2.6267(5)
S(1)-P(1)	2.004(6)	Se(1)-P(2)	2.1673(13)
S(2)-P(2)	1.937(6)	Se(2)-P(1)	2.1084(14)

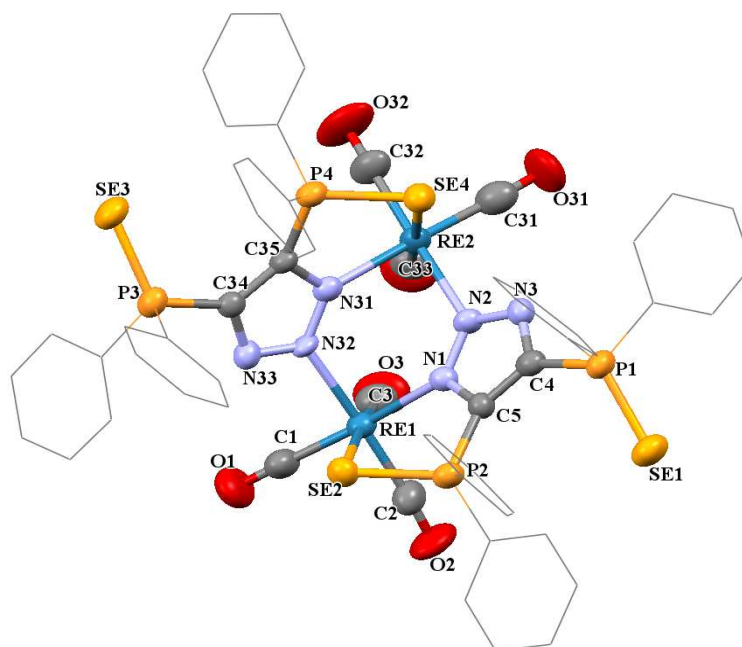
Las estructuras de los complejos dinucleares  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S2}})_2]$  (**15**) y  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se2}})_2]$  (**16**) fueron determinadas por análisis de rayos X de cristal único, ambos complejos son moléculas isoestructurales y cristalizan en un grupo espacial monoclinico P2/n para el complejo (**15**) y en un grupo espacial ortorrómbico P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> para el complejo (**16**). Las estructuras generales de ambos complejos son muy similares por lo que se discutirán en un análisis conjunto. La estructura molecular de (**15**) se muestra en la **Figura 3.22**, y el complejo (**16**) en la **Figura 3.23**; ambos complejos tienen dos ligantes triazolato coordinados a dos fragmentos  $-\text{Re}(\text{CO})_3$  a través de dos átomos de nitrógeno y un átomo de calcógeno de cada unidad de triazolato. Tal modo de coordinación fue propuesto para el triazolato oxigenado  $[\text{L}^{\text{T-O2}}]$  en complejos tipo  $\text{M}_2\text{L}_3\text{OH}$  con  $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$  y  $\text{Cu}$ .<sup>16</sup> Sorprendentemente, el modo de coordinación encontrado para los complejos (**15**) y (**16**) han sido

reportado para complejos metálicos del grupo principal: Na<sup>34</sup>, Sr<sup>35</sup>, Al<sup>36</sup>, todos ellos considerados como ácidos duros de acuerdo a la teoría de ácidos y bases de Pearson.<sup>25-29</sup>

En ambos complejos (**15**) y (**16**) el tipo de coordinación de los respectivos ligantes a los centros de renio, dan lugar a la formación de heterociclos de cinco miembros fusionados con un anillo central de seis miembros Re<sub>2</sub>N<sub>4</sub>.



**Figura 3.22** Estructura molecular del complejo  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$  (**15**) incluyendo la numeración atómica (con elipsoides al 50% de probabilidad).



**Figura 3.23** Estructura molecular del complejo dinuclear  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}2})_2]$  (**16**) incluyendo la numeración atómica (con elipsoides al 50% de probabilidad).



Los centros de renio se encuentran en un ambiente octaédrico distorsionado enlazados a tres grupos carbonilo, dos átomos de nitrógeno y un átomo de calcógeno. La longitud de enlace metal-calcógeno provocó el alargamiento entre los fosfinoilos coordinados P-E (E = S, Se) comparados con la longitud de enlace de los fosfinoilos libres P=E (E = S, Se) en ambos complejos dinucleares  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$  (**15**) y  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}2})_2]$  (**16**).

**Tabla 3.7** Ángulos de enlace del complejo  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$  (**15**) (°)

C(3)-Re(1)-N(5)	178.2(2)
C(1)-Re(1)-N(1)	169.5(3)
C(2)-Re(1)-S(1)	173.5(2)

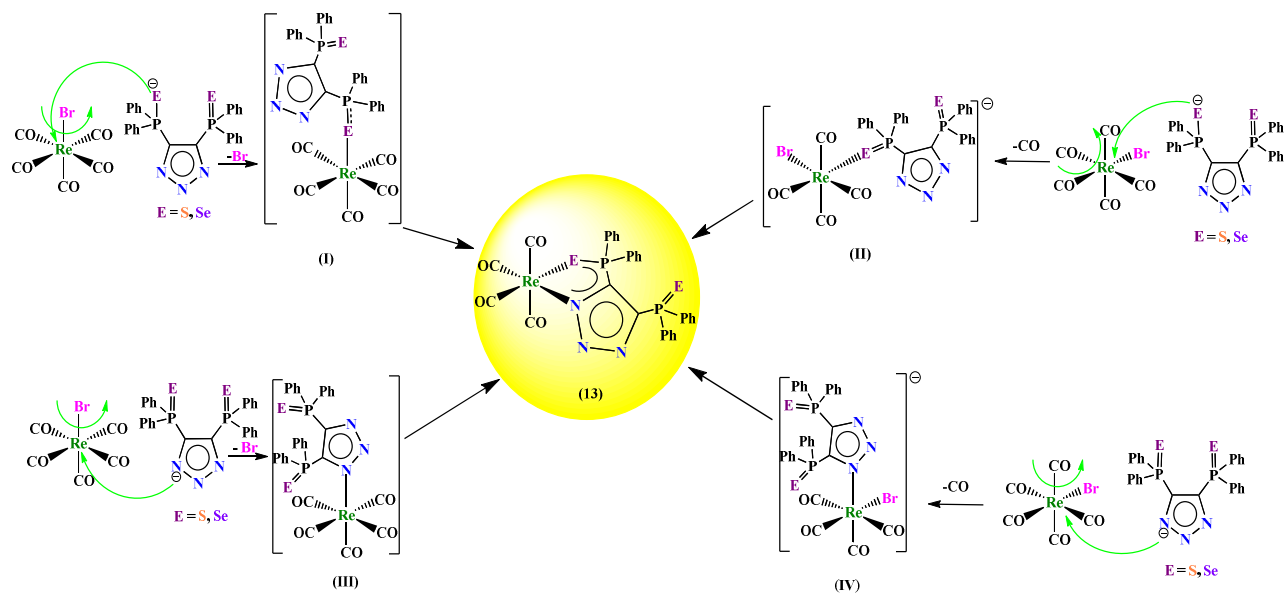
**Tabla 3.8** Longitudes de enlace de átomos seleccionados del complejo

$[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$  (**15**) (Å)

Re(1)-C(1)	1.907(7)
Re(1)-C(2)	1.923(7)
Re(1)-C(3)	1.933(8)
Re(1)-N(5)	2.180(6)
Re(1)-N(1)	2.205(5)
Re(1)-S(1)	2.5272(18)
C(4)-C(5)	1.399(9)
N(3)-C(5)	1.349(8)
N(2)-N(3)	1.333(7)
N(1)-N(2)	1.342(7)
N(1)-C(4)	1.350(8)
P(1)-S(1)	2.003(3)
P(2)-S(2)	1.940(3)

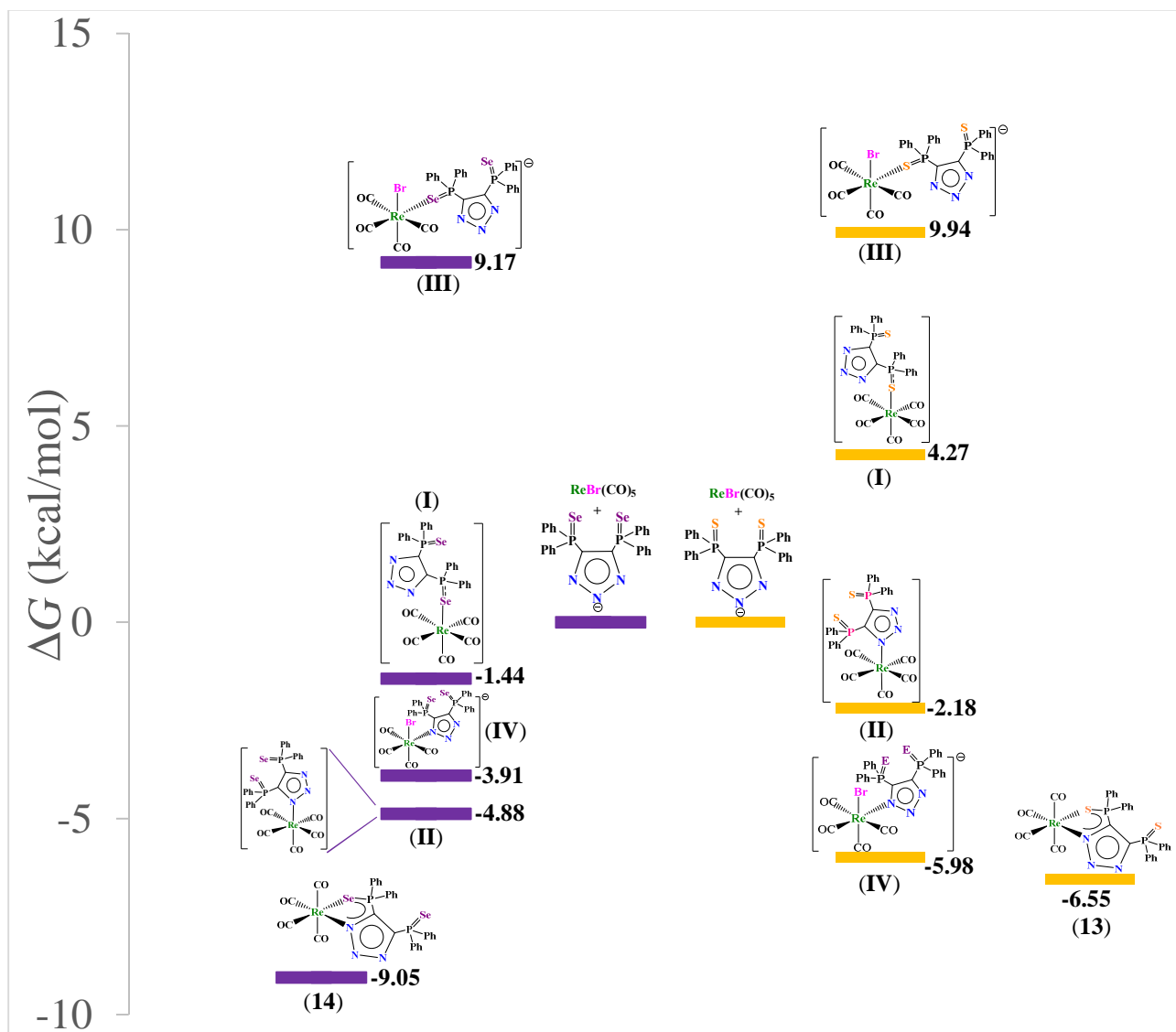
### 3.7. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de los complejos $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}2})]$ (**13**), $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se}2})]$ (**14**), $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$ (**15**) y $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}2})_2]$ (**16**)

Con base en los seguimientos de reacción por RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y los complejos intermedios obtenidos, se llevó a cabo un estudio teórico para poder proponer un posible mecanismo de reacción para la formación de los complejos dinucleares (**15**) y (**16**). Esto tomando en cuenta las energías de formación de los intermediarios de reacción (**13**) y (**14**), para lo cual se llevaron a cabo cálculos de  $\Delta G$  de los posibles precursores que se pudieran formar a lo largo de la reacción. Se calculó el  $\Delta G$  de los siguientes intermediarios de reacción: a partir de  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  (**1**) se considera la disociación, por un lado, de bromuro por ataque del átomo de calcógeno (**I**) al átomo de renio; y, por otro lado, se propone el ataque por parte del átomo de nitrógeno del anillo triazólico (**II**). Además, se propone la extrusión de un grupo carbonilo ya sea por ataque de calcógeno (**III**) o del nitrógeno (**IV**) al centro metálico. En todos los casos se propone como siguiente paso el correspondiente ataque por un átomo de calcógeno o nitrógeno para formar el quelato  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}2})]$  (**13**) como se muestra en el **Esquema 3.6**.



**Esquema 3.6** Posibles intermediarios de reacción para la formación del intermediario mononuclear  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}2})]$  (**13**)

El intermediario de reacción termodinámicamente más favorecido, será el que tenga un valor de  $\Delta G$  más negativo, en la **Figura 3.24** se presenta un diagrama de energía en donde se observan los valores de  $\Delta G$  para los intermediarios de reacción propuestos para la formación del complejo mononuclear azufrado (**13**).



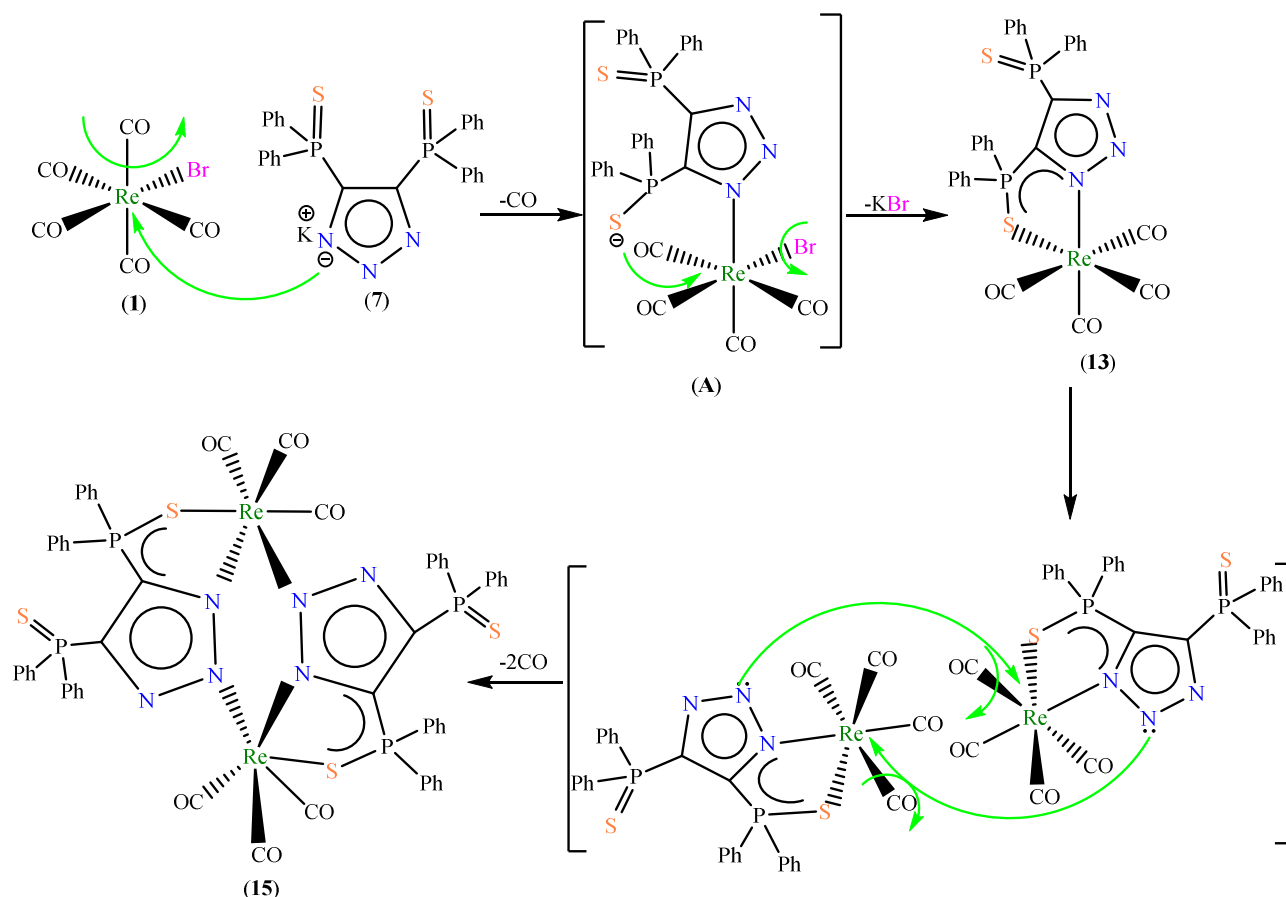
**Figura 3.24** Gráfica de  $\Delta G$  de los posibles intermediarios de reacción para la formación del intermediario  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}^2})]$ (**13**) y  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se}^2})]$ (**14**)

El proceso más exergónico ( $\Delta G$  más negativo), de acuerdo con la **Figura 3.24**, es cuando ocurre el ataque por parte del nitrógeno adyacente a un grupo fosfinoilo y sale de la esfera de coordinación un grupo CO como es en el caso del intermediario (**IV**) del **Esquema 3.6**. Por otro lado,

el ataque al centro metálico por parte del calcógeno, como primer paso, es un proceso energéticamente desfavorable como se muestra en la **Figura 3.24 (III)**.

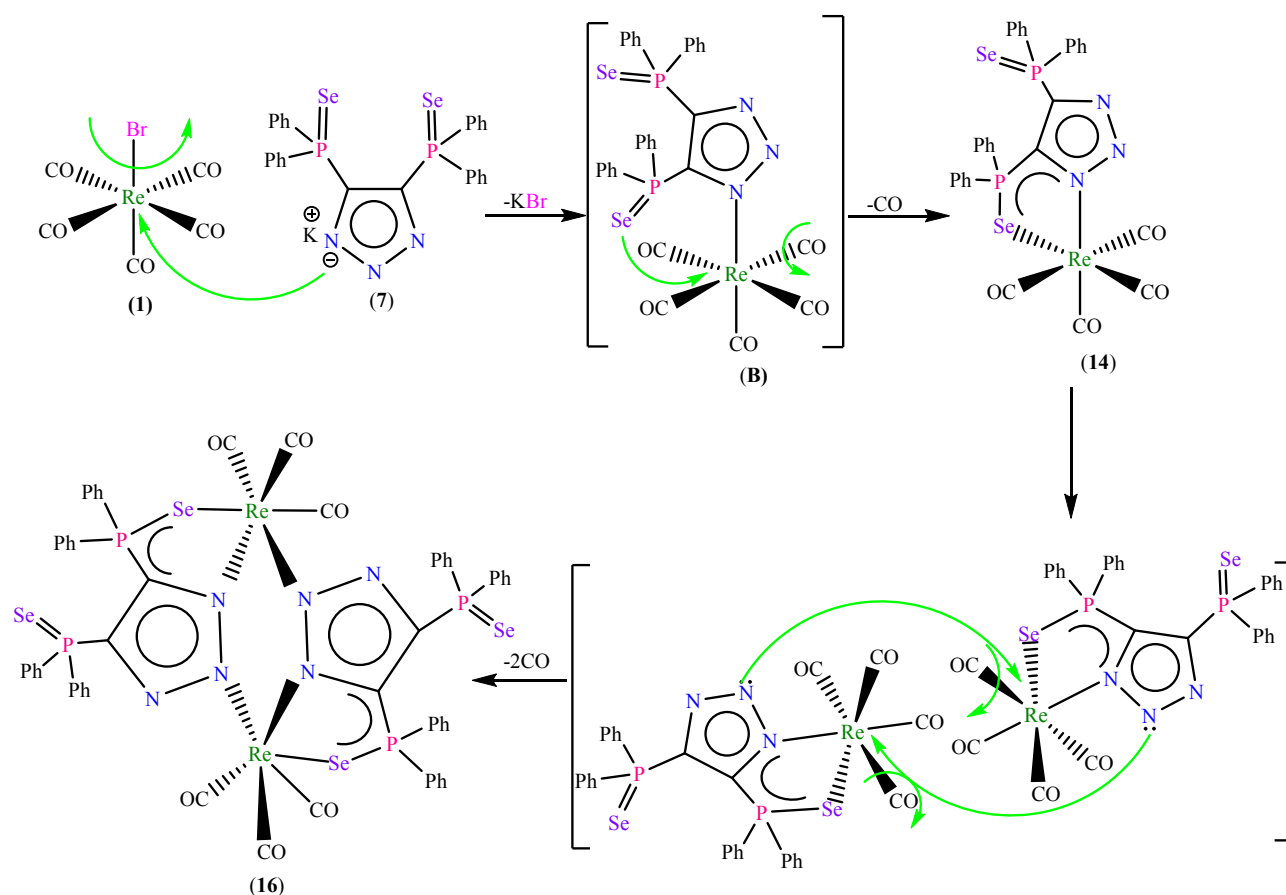
De acuerdo con los valores de  $\Delta G$  mostrados en la **Figura 3.24** se evidencia que el papel del calcógeno es muy importante pues rige la ruta de formación de los complejos mononucleares.

Cuando se tiene la reacción entre el complejo  $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$  (**1**) y el tiofosfinoiltriazolato  $\text{K}[\text{L}^{\text{T-S}_2}]$  (**7**), se propone como primer paso de reacción el ataque por parte del nitrógeno, seguida de la extrusión de un grupo carbonilo formando la especie (**A**) como se muestra en el **Esquema 3.7**. El segundo paso de reacción es el ataque por parte del azufre; provocando la salida del bromuro y dando lugar a la formación del intermediario de reacción (**13**), posteriormente se propone que ocurre un ataque concertado entre dos moléculas de (**13**) para llegar a la formación del complejo dinuclear (**15**).



**Esquema 3.7** Mecanismo de reacción propuesto para la formación del complejo dinuclear  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}_2})_2]$  (**15**)

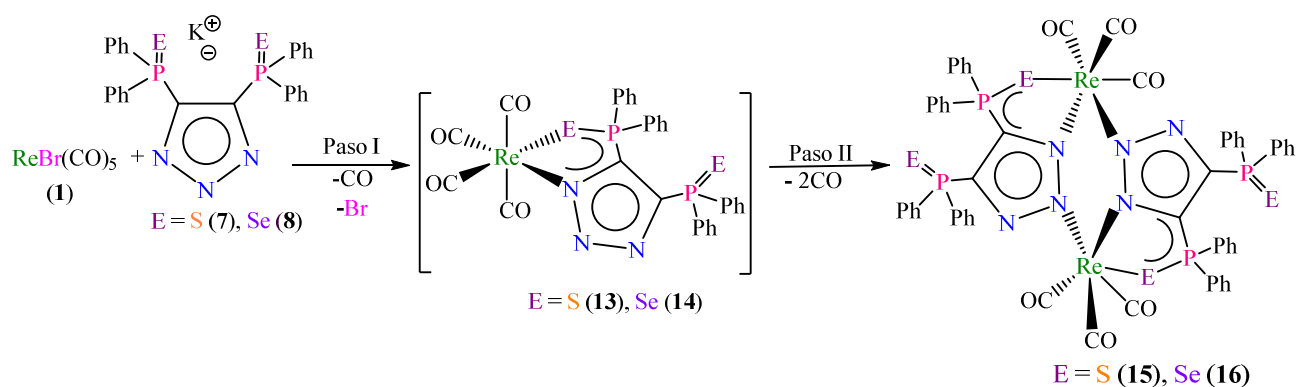
Por otro lado, cuando se empleó el triazolato selenado  $[L^{T-Se_2}]$  (**8**) se propone que la coordinación del nitrógeno ocurre tras la disociación del bromuro formando una especie (**B**) para el selenio como la mostrada en el **Esquema 3.8** y, posteriormente, el átomo de selenio sustituye un grupo carbonilo formando el complejo (**14**); finalmente ocurre un ataque concertado entre dos moléculas de (**14**) para formar el complejo dinuclear (**16**).



**Esquema 3.8** Mecanismo de reacción propuesto para la formación del complejo dinuclear  $[Re_2(CO)_6(L^{T-Se_2})_2]$  (**16**)

La formación del complejo (**14**) es más exergónica que la formación del complejo (**13**),  $-9.05$  kcal/mol y  $-6.55$  kcal/mol respectivamente. Esto coincide con los tiempos de reacción para la formación de los mononucleares (**13**) y (**14**). Además, la diferencia en el  $\Delta G$  es un factor que determina la formación de (**15**) y (**16**) (**Esquema 3.9**) por lo que la formación del complejo dinuclear (**15**) se prefiere sobre el análogo de selenio (**16**). Una mejor comprensión de este comportamiento implica el descriptor atómico  $\mu = \Delta E(\Omega) / \Delta N(\Omega)$ , el cual es análogo al potencial químico molecular.<sup>37</sup> Para calcular  $\Delta E(\Omega)$  y  $\Delta N(\Omega)$  fue necesario considerar las estructuras moleculares antes y después de

la disociación de una segunda molécula de carbonilo de los complejos **(13)** o **(14)**, los valores de  $\mu$  para los átomos de nitrógeno centrales (N2) en los complejos **(13)** y **(14)** respectivamente son 5.998 y 11.711 (hartrees/electron). Ambos valores son positivos como resultado de la energía atómica negativa y la diferencia de población atómica. El valor negativo de  $\Delta N(\Omega)$  indica que en el átomo de nitrógeno central (N2) en cada complejo disminuye la densidad electrónica como consecuencia de una segunda disociación de CO, mientras que los valores de  $\Delta E(\Omega)$  negativos están relacionados con la estabilización del átomo de N2 una vez que se haya producido el proceso de disociación. De esta manera, la disminución en la densidad electrónica del átomo N2 es menor en **(13)** lo que hace que este átomo sea un mejor nucleófilo que el átomo de N2 en **(14)** y como consecuencia esto explica la diferencia observada en la formación de los correspondientes complejos dinucleares **(15)** y **(16)**.



**Esquema 3.9** Síntesis para la formación de los complejos dinucleares **(15)** y **(16)**.

### 3.8. Conclusión

La formación de **(15)** y **(16)** se llevó a cabo en dos pasos: En primer lugar, se formaron los intermediarios mononucleares **(13)** y **(14)** para posteriormente, en un segundo paso de reacción se formaron las correspondientes especies dinucleares **(15)** y **(16)**.

Los tiempos de reacción para la formación de los intermediarios mononucleares fue la pauta para comparar el poder nucleofílico de los triazolatos  $[\text{L}^{\text{T-S}2}]$  **(7)** y  $[\text{L}^{\text{T-Se}2}]$  **(8)** frente a  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ . Lo que deja ver que en esas condiciones de reacción el triazolato selenado  $[\text{L}^{\text{T-Se}2}]$  **(8)** es más

nucleofílico que su análogo azufrado  $[L^{T-S_2}]$  (**7**). Aunque, en realidad, atribuir sólo al calcógeno la nucleofilia del correspondiente bis(fosfinoil)triazolato no es exacto, pues la coordinación se lleva a cabo a través del calcógeno y del nitrógeno 2 del sistema triazólico y la sinergia de ambos es, por lo tanto, la responsable del poder nucleofílico de (**7**) y (**8**).

Las reacciones de metátesis que se llevaron a cabo entre el  $ReBr(CO)_5$  y los triazolatos  $[L^{T-E_2}]$  (E = S (**7**), Se (**8**)) fueron una mejor ruta para la obtención de los complejos dinucleares  $[Re_2(CO)_6(L^{T-E_2})_2]$  (E = S(**15**), Se(**16**)) en comparación al empleo de los ligantes protonados  $[L^{T-E_2}H]$  (E = S (**4**), Se (**5**)).

*CAPÍTULO 4*  
*RESULTADOS Y DISCUSIÓN*

*Reactividad de  $MnBr(CO)_5$   
frente a  $[L^{T-E2}H]$  y  $K[L^{T-E2}]$ ,  
 $E = O, S$  y  $Se$*

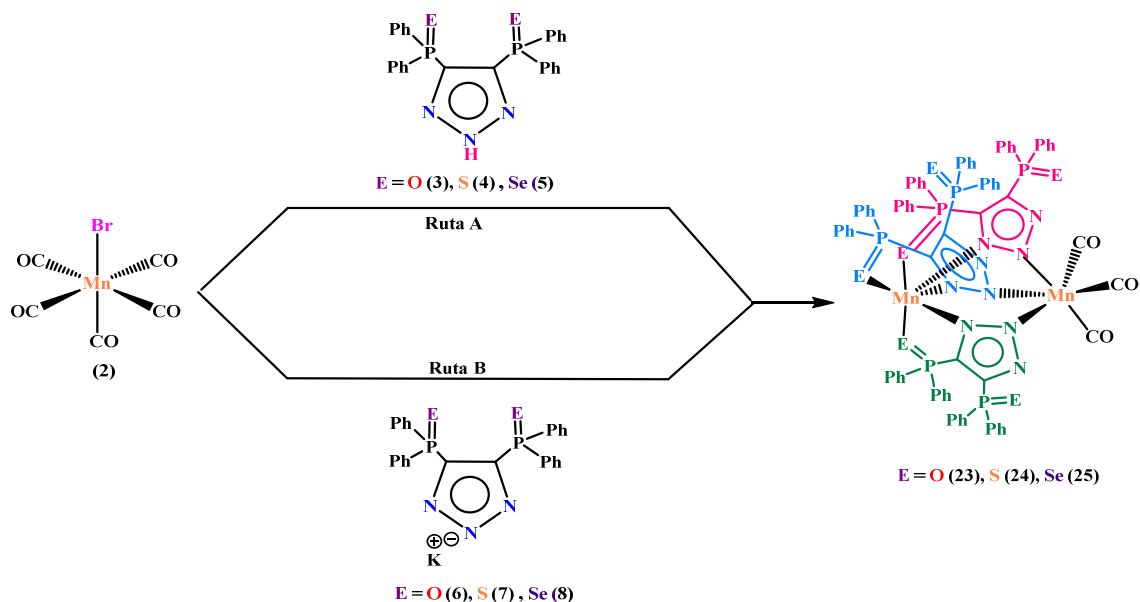


En esta sección se discute la obtención de los complejos de valencia mixta  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O}2})_3]$  (**23**),  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2})_3]$  (**24**) y  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}2})_3]$  (**25**), los cuales se obtuvieron por dos rutas sintéticas: La ruta A consiste en hacer reaccionar  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  (**2**) con los respectivos bis(fosfinoil)triazoles  $[\text{L}^{\text{T-E}2\text{H}}]$   $\text{E} = \text{O}$  (**3**), **S**(**4**) y **Se**(**5**); y la ruta B, a partir de  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  (**2**) y los triazolatos de potasio  $\text{K}[\text{L}^{\text{T-E}2}]$   $\text{E} = \text{O}$  (**6**), **S** (**7**) y **Se** (**8**).

También se proponen como posibles intermediarios de reacción los complejos  $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}2})]$  (**18**),  $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se}2})]$  (**19**),  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O}2})_2]$  (**20**),  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$  (**21**) y  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}2})_2]$  (**22**) para la obtención de los complejos respectivos de valencia mixta (**23**), (**24**) y (**25**).

#### 4.1. Síntesis y caracterización de los complejos $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O}2})_3]$ (**23**), $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2})_3]$ (**24**) y $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}2})_3]$ (**25**)

La reacción en cantidades equimolares entre el compuesto  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  (**2**) y los correspondientes triazoles  $[\text{L}^{\text{T-E}2\text{H}}]$  ( $\text{E} = \text{O}$  (**3**), **S** (**4**), **Se** (**5**)) y triazolatos  $\text{K}[\text{L}^{\text{T-E}2}]$  ( $\text{E} = \text{O}$  (**6**), **S** (**7**), **Se** (**8**)) a  $80^\circ\text{C}$  en tolueno bajo atmósfera de nitrógeno, generó los complejos  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O}2})_3]$  (**23**)  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2})_3]$  (**24**) y  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}2})_3]$  (**25**) como se muestra en el **Esquema 4.1**.



**Esquema 4.1.** Síntesis de los complejos  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O}2})_3]$  (**22**),  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2})_3]$  (**23**) y  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}2})_3]$  (**24**) en tolueno a  $80^\circ\text{C}$ .

La reacción del  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  (**2**) y los fosfinoiltriazales correspondientes  $[\text{L}^{\text{T-E2H}}]$  (E = O (**3**), S (**4**), Se (**5**)) dieron como productos los complejos dinucleares de valencia mixta  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O2}})_3]$  (**23**),  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S2}})_3]$  (**24**) y  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se2}})_3]$  (**25**) en rendimientos bajos, debido a que se forma como subproducto de reacción  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ . Los rendimientos de reacción aumentaron y los tiempos de reacción disminuyeron cuando se emplearon los triazolatos de potasio  $\text{K}[\text{L}^{\text{T-E2}}]$  E = O (**6**), S (**7**), Se (**8**), como se muestra en la **Tabla 4.1**.

<b>Tabla 4.1.</b> Tiempos de reacción y rendimientos de los complejos $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O2}})_3]$ ( <b>23</b> ), $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S2}})_3]$ ( <b>24</b> ) y $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se2}})_3]$ ( <b>25</b> )				
	<b>Ruta A</b>		<b>Ruta B</b>	
	$\text{MnBr}(\text{CO})_5 + [\text{L}^{\text{T-E2H}}]$		$\text{MnBr}(\text{CO})_5 + \text{K}[\text{L}^{\text{T-E2}}]$	
	Tiempo de reacción	Rendimiento (%)	Tiempo de reacción a 80 °C en tolueno	Rendimiento (%)
$[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O2}})_3]$ ( <b>23</b> )	2.5 h	23	40 min	65
$[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S2}})_3]$ ( <b>24</b> )	4 h	25	3 h	63
$[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se2}})_3]$ ( <b>25</b> )	5 h	20	4 h	60

Los complejos dinucleares  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O2}})_3]$  (**23**),  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S2}})_3]$  (**24**) y  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se2}})_3]$  (**25**) precipitan al formarse empleando ambas rutas de reacción A y B. Los complejos aislados son sólidos amarillos, la purificación se detalla en la Sección Experimental (Capítulo 6). Los tres complejos son parcialmente solubles en cloruro de metileno, son estables en estado sólido bajo atmósfera de nitrógeno por una semana y en disolución por un día, excepto el complejo  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se2}})_3]$  (**25**) que se descompone en horas. La elección de la temperatura fue muy importante para las reacciones con las sales de potasio  $\text{K}[\text{L}^{\text{T-E2}}]$  (E = O (**6**), S (**7**) y Se (**8**)), ya que cuando se llevaron a cabo a reflujo de tolueno, se obtuvo  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  incidiendo negativamente en el rendimiento del producto final de reacción. En el caso particular del complejo  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se2}})_3]$  (**25**), se observó además la formación de selenio rojo en

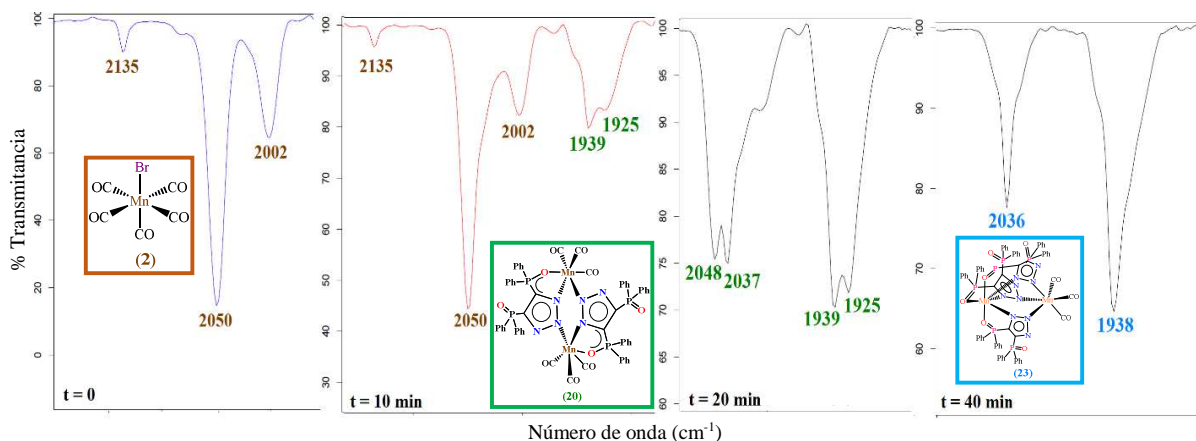
ambas rutas de reacción (A y B). A continuación, se muestra en la **Tabla 4.2** los datos analíticos de los complejos **(23)**, **(24)** y **(25)**.

<b>Tabla 4.2</b> Datos analíticos y tiempos de reacción de los complejos <b>(23) – (25)</b>			
<b>Complejo</b>	<b>Punto de Fusión (°C)</b>	<b>Color</b>	<b>Masa Molecular (g/mol)</b>
$[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O}2})_3]$ <b>(23)</b>	225 desc	Amarillo	1598
$[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2})_3]$ <b>(24)</b>	230 desc.	Amarilo	1694
$[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}2})_3]$ <b>(25)</b>	232 desc	Amarillo	1978

#### 4.2. Espectroscopía en el Infrarrojo de los complejos $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O}2})_3]$ **(23)**, $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2})_3]$ **(24)** y $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}2})_3]$ **(25)**

En esta sección se discutirán los seguimientos de reacción para la formación de los complejos de valencia mixta  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O}2})_3]$  **(23)**,  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2})_3]$  **(24)** y  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}2})_3]$  **(25)** a partir del  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  **(2)** y los bis(fosfinoil)triazolatos de potasio, ya que resultó la ruta de síntesis en donde se obtienen mayores rendimientos de reacción. En la **Figura 4.1.** se muestra el seguimiento de reacción para la formación del complejo  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O}2})_3]$  **(23)** a partir de  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  **(2)** y  $\text{K}[\text{L}^{\text{T-O}2}]$  **(6)**.

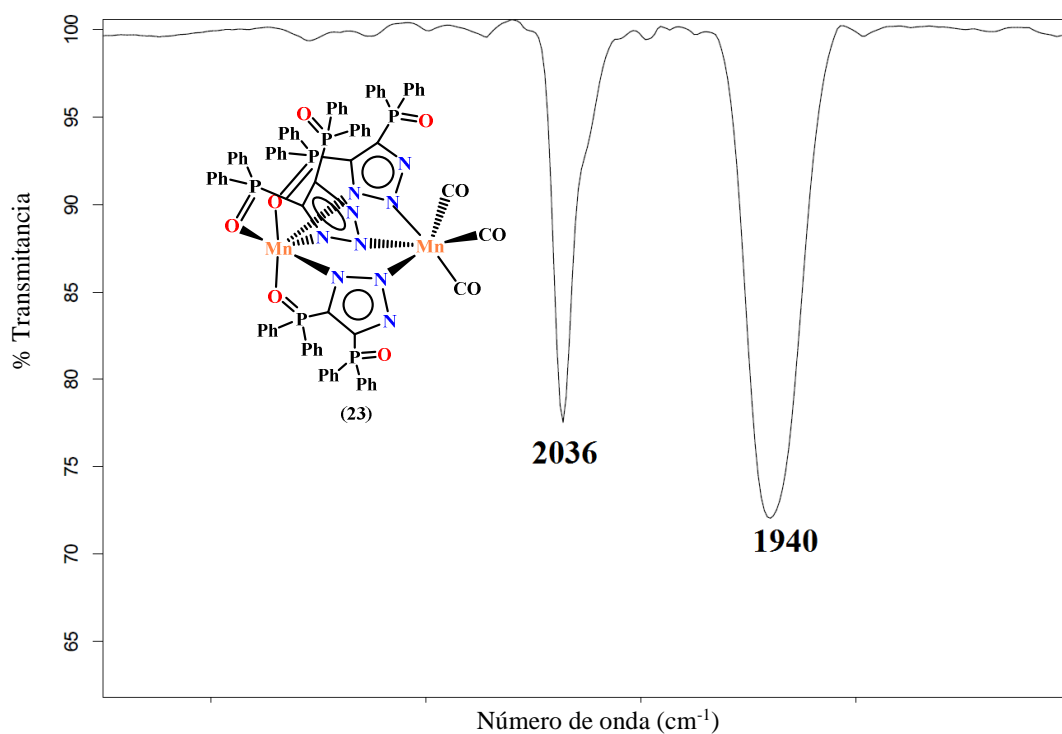
En el seguimiento de reacción para la formación del complejo dinuclear oxigenado de valencia mixta  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O}2})_3]$  **(23)**, fue posible identificar como intermediario de reacción la especie hexacarbonilada  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O}2})_2]$  **(20)** ya que presenta un patrón de bandas similar al obtenido para el complejo dinuclear de renio con el ligante azufrado  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$  **(15)** discutido en el capítulo 3, Sección 3.2.



**Figura 4.1.** Seguimiento de reacción para la formación del complejo dinuclear  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O}_2})_3]$  (**23**) a partir de  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  (**2**) y  $\text{K}[\text{L}^{\text{T-O}_2}]$  (**6**), en tolueno a  $80^\circ\text{C}$ .

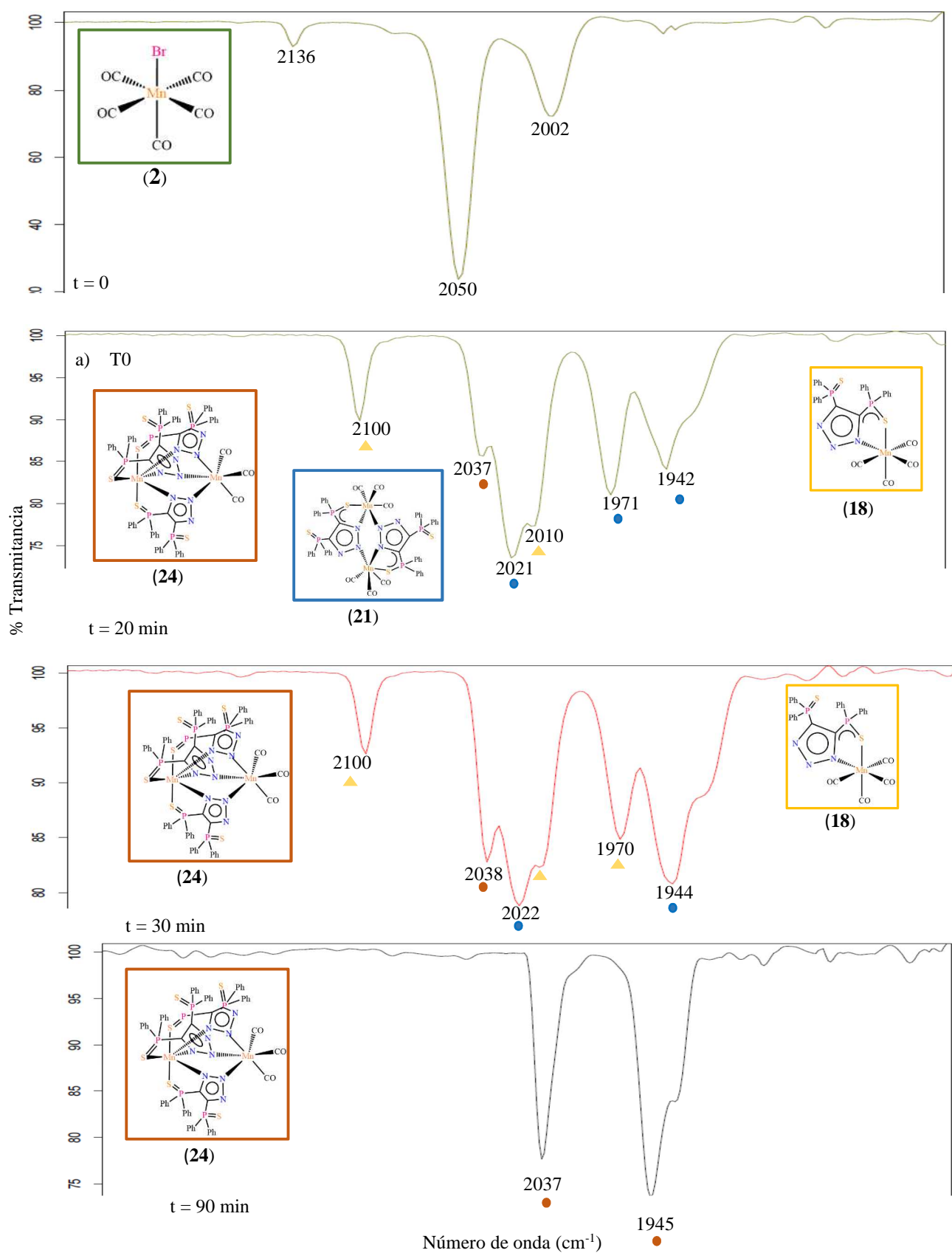
Como se observa en la **Figura 4.1.** al inicio de la reacción las bandas características del producto de partida  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  (**2**) aparecen en  $2135$ ,  $2050$  y  $2002\text{ cm}^{-1}$ . A los 10 minutos de calentamiento a  $80^\circ\text{C}$ , se observa la disminución en la intensidad de estas bandas y también se observa la formación de dos bandas en  $1939$  y  $1925\text{ cm}^{-1}$  que se asignan al intermediario de reacción  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O}_2})_2]$  (**20**). A los 20 minutos de reacción se observa más claramente dicho patrón y a los 40 min, ya se distingue con claridad el patrón de bandas característico del complejo (**23**) en  $2036$  y  $1938\text{ cm}^{-1}$

El espectro de IR del producto aislado  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O}_2})_3]$  (**23**) se muestra en la **Figura 4.2** en donde se observan dos bandas en  $2036$  (mf) y  $1940$  (mf) en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



**Figura 4.2** Espectro de IR del complejo  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O}2})_3]$  (**23**) en disolución del  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en la zona de carbonilos metálicos  $\nu(\text{CO})$ .

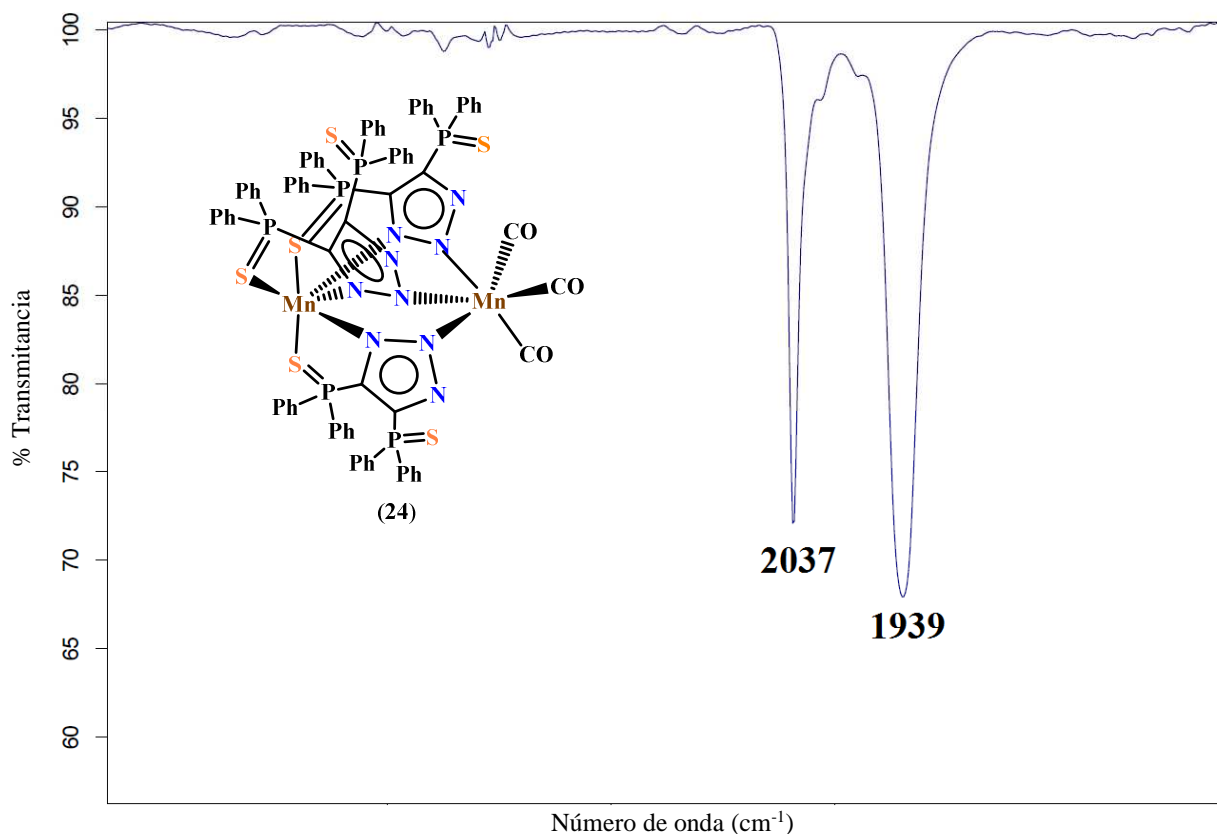
Por otro lado, al monitorear la formación del análogo azufrado  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2})_3]$  (**24**) a partir de  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  (**2**) y el bia(tiofosfinoil)triazolato  $\text{K}[\text{L}^{\text{T-S}2}]$  (**7**) se pudieron identificar otros intermediarios de reacción como se muestra en la **Figura 4.3**. Al inicio de la reacción se observan las bandas correspondientes al  $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$  (**2**). A los 20 minutos de reacción se observan las bandas correspondientes al intermediario mononuclear  $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}2})]$  (**18**), análogo al intermediario de reacción mononuclear  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}2})]$  (**13**), obtenido con renio y discutido anteriormente (Sección 3.2.). Este intermediario de reacción no fue posible aislarlo, sin embargo, se corrobora su existencia por  $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  discutido más adelante (sección 4.4.).



**Figura 4.3** Seguimiento de reacción en tolueno a 80° C por IR en la zona de carbonilos metálicos  $\nu(\text{CO})$  para la formación del complejo  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_5(\text{L}^{\text{T-S}_2})_3]$  (24).

También se observaron bandas asignadas al complejo dinuclear hexacarbonilado  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$  (**21**) en donde los dos centros metálicos de manganeso tienen estado de oxidación de +1 y el triazolato se encuentra coordinado a cada centro metálico formando un anillo de cinco miembros con un modo de coordinación  $\kappa^2\text{-N,S}$  mientras que los dos ligantes  $[\text{L}^{\text{T-S}2}]^-$  forman puentes entre los dos centros de manganeso coordinándose a través del nitrógeno central. A los 30 minutos se observa que predominan las bandas del intermediario  $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}2})]$  (**18**) y el producto final (**24**). A los 90 minutos de reacción sólo aparecen las bandas del complejo de valencia mixta  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2})_3]$  (**24**) en 2037 (mf) y 1945 (mf)  $\text{cm}^{-1}$ .

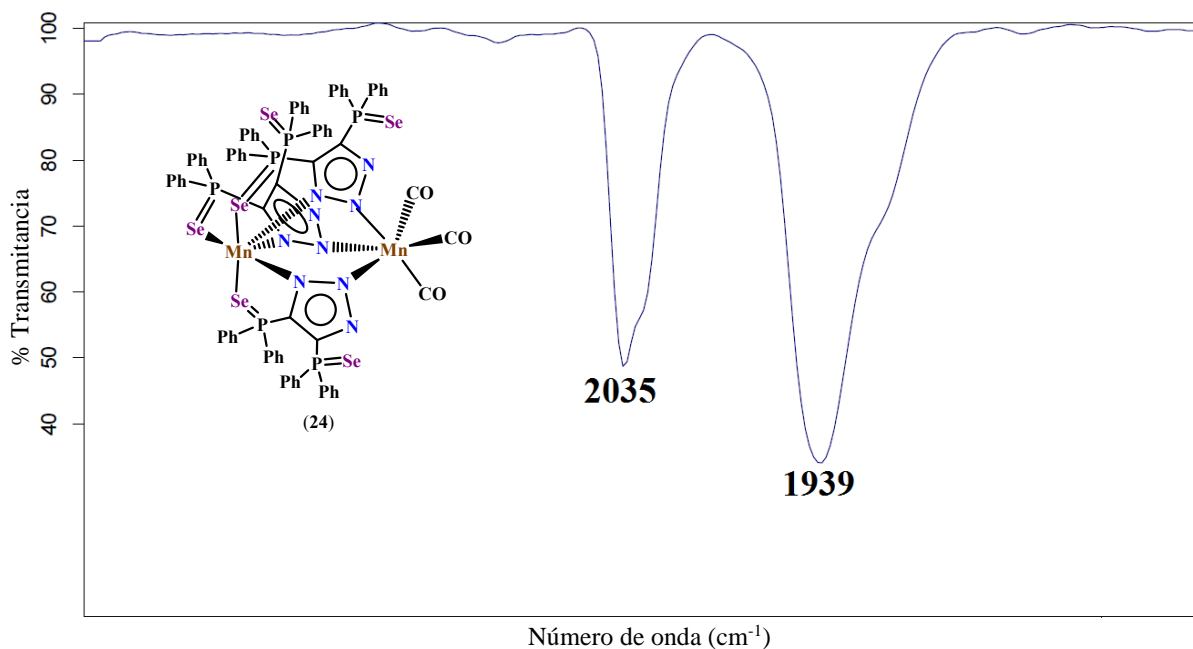
El espectro de IR del complejo  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2})_3]$  (**24**) aislado se muestra en la **Figura 4.4**.



**Figura 4.4** Espectro de IR del complejo  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2})_3]$  (**24**) en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en la zona de carbonilos metálicos  $\nu(\text{CO})$ .

La reactividad de  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  (**2**) y el selenofosfinoiltriazolato  $\text{K}[\text{L}^{\text{T-Se}2}]$  (**8**) dió lugar a la formación de intermediarios de reacción  $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se}2})]$  (**19**) y  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}2})_2]$  (**22**) análogos a los obtenidos con azufre ((**18**) y (**21**)) detectados durante el seguimiento de reacción

para la formación del complejo  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}_2})_3]$  (**25**), la presencia de estos intermediarios se confirmó por RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  que se discutirá en la Sección 4.3. El espectro de IR del producto  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}_2})_3]$  (**25**) aislado se muestra en la **Figura 4.5**.



**Figura 4.5** Espectro de IR del complejo  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}_2})_3]$  (**25**) en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en la zona de carbonilos metálicos  $\nu(\text{CO})$ .

En la **Tabla 4.3** se muestran los números de onda de las bandas de IR de los complejos de valencia mixta Mn(I)/(II) en solución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y, dado que por la intensidad de las bandas de los grupos carbonilo en solución no se observan las bandas del ligante triazólico, también se presentan los valores correspondientes determinados por ATR.

En las frecuencias de vibración  $\nu(\text{CO})$  de los complejos (**23**), (**24**) y (**25**), no se observa una diferencia considerable en los números de onda, es decir, que la influencia de los calcógenos en cada ligante no promueve un cambio detectable por IR en el ambiente electrónico de los centros metálicos. Un aumento en la densidad electrónica alrededor de los centros metálicos provocaría una mayor retrodonación al carbonilo por parte del centro metálico, lo que se vería reflejado en bandas a frecuencias menores.



<b>Tabla 4.3</b> Datos de IR de los complejos $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O}2})_3]$ ( <b>23</b> ), $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2})_3]$ ( <b>24</b> ) y $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}2})_3]$ ( <b>25</b> ) en disolución de $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ y en ATR			
$\nu(\text{cm}^{-1})$	$[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O}2})_3]$ ( <b>23</b> )	$[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2})_3]$ ( <b>24</b> )	$[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}2})_3]$ ( <b>25</b> )
<b>CO/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	2036 (mf), 1940 (mf)	2037 mf 1939 mf	2035 mf 1939 mf
<b>CO/ATR</b>	2031 (mf), 1923 (mf)	2033 (mf), 1927 (mf)	2021 (mf), 1920 (mf)
<b>C-N</b>	1437 (m)	1435 (m)	1434 (m)
<b>P-Ph</b>	1069 (m)	1098 (m)	1097 (m)
<b>P-E</b>	1260 (m)	639 (m)	586 (m)
<b>P-E(Re)</b>	1198 (m)	527 (m)	557 (m)
<b>C-H</b>	3055 (d)	3051 (d)	3051 (d)

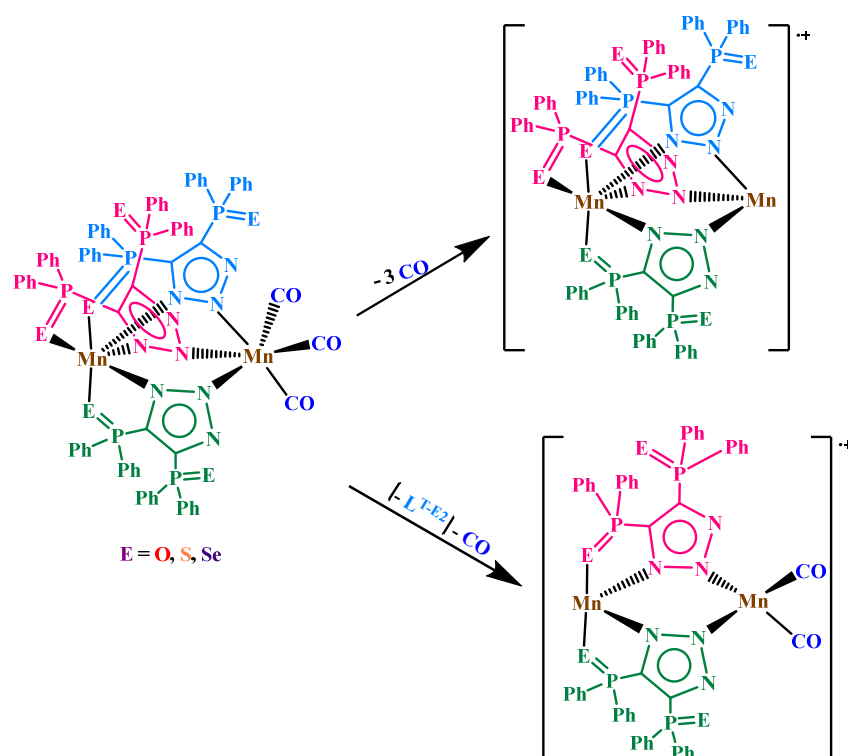
mf = muy fuerte, f = fuerte, m = media, d = débil

### 4.3. Espectrometría de masas de los complejos $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O}2})_3]$ (**23**), $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2})_3]$ (**24**) y $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}2})_3]$ (**25**)

La espectrometría de masas de estos complejos se llevó a cabo mediante la técnica de bombardeo con átomos rápidos FAB+ (por sus siglas en inglés). En el complejo  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O}2})_3]$  (**23**) se observó el fragmento molecular  $[\text{M}-3\text{CO}]^+$  en 1514 m/z, también para los complejos  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2})_3]$  (**24**) y  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}2})_3]$  (**25**) se observan los fragmentos  $[\text{M}-3\text{CO}]^+$  que aparecen en 1610 m/z y 1894 m/z respectivamente. Los tres complejos exhiben un patrón de fragmentación característico, mostrando la pérdida consecutiva de los carbonilos en cada complejo. Los fragmentos propuestos para cada complejo se muestran en la **Tabla 4.4** y en el **Esquema 4.2**.

Tabla 4.4 Fragmentos observados por espectrometría de masas de los complejos $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O}2})_3]$ ( <b>23</b> ), $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2})_3]$ ( <b>24</b> ) y $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}2})_3]$ ( <b>25</b> )					
Complejo	PM	Fragmento	m/z	Fragmento	m/z
(23)	1598	$[\text{M}-3\text{CO}]^{*+}$	1514	$[\text{M}-2(\text{L}^{\text{T-O}2})-\text{CO}]^{*+}$	633
(24)	1694	$[\text{M}-3\text{CO}]^{*+}$	1610	$[\text{M}-2(\text{L}^{\text{T-S}2})-\text{CO}]^{*+}$	665
(25)	1978	$[\text{M}-3\text{CO}]^{*+}$	1894	$[\text{M}-2(\text{L}^{\text{T-Se}2})-\text{CO}]^{*+}$	761

En los tres complejos se observan dos rutas de fragmentación, una en donde ocurre la pérdida consecutiva de los tres carbonilos, lo cual es común y otra en donde solo se observa la pérdida de un carbonilo y un ligante, lo cual sugiere que la fuerza del enlace de los dos carbonilos que quedan en la esfera de coordinación es mayor frente a los ligantes bis(calcofenosfinoil)triazolato.

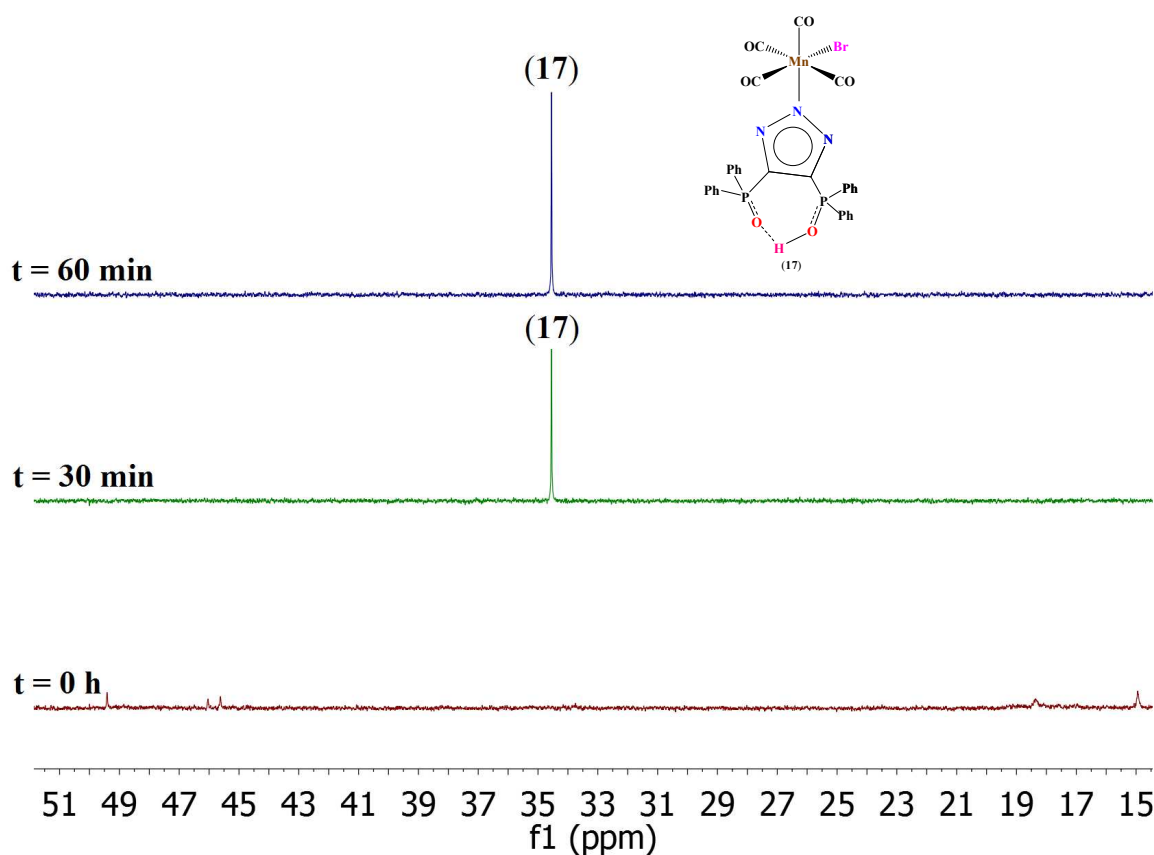


**Esquema 4.2** Patrón de fragmentación de los complejos de valencia mixta  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-E}2})_3]$  (E = O (**23**), S (**24**), Se (**25**))

#### 4.4. Seguimientos de reacción para la detección de los intermediarios de reacción $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O}^2\text{H}})]$ (17), $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{L}^{\text{T-S}^2}]$ (18), $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{L}^{\text{T-Se}^2}]$ (19), $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}^2})_2]$ (21) y $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}^2})_2]$ (22)

La espectroscopía de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  fue de utilidad para corroborar la formación de los intermediarios de reacción propuestos.

En la **Figura 4.6** se muestra el seguimiento de reacción para la formación del intermediario  $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O}^2\text{H}})]$  (17) a 80 °C en tolueno- $\text{d}_8$ , formado a partir del  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  (2) y  $[\text{L}^{\text{T-O}^2\text{H}}]$  (3).



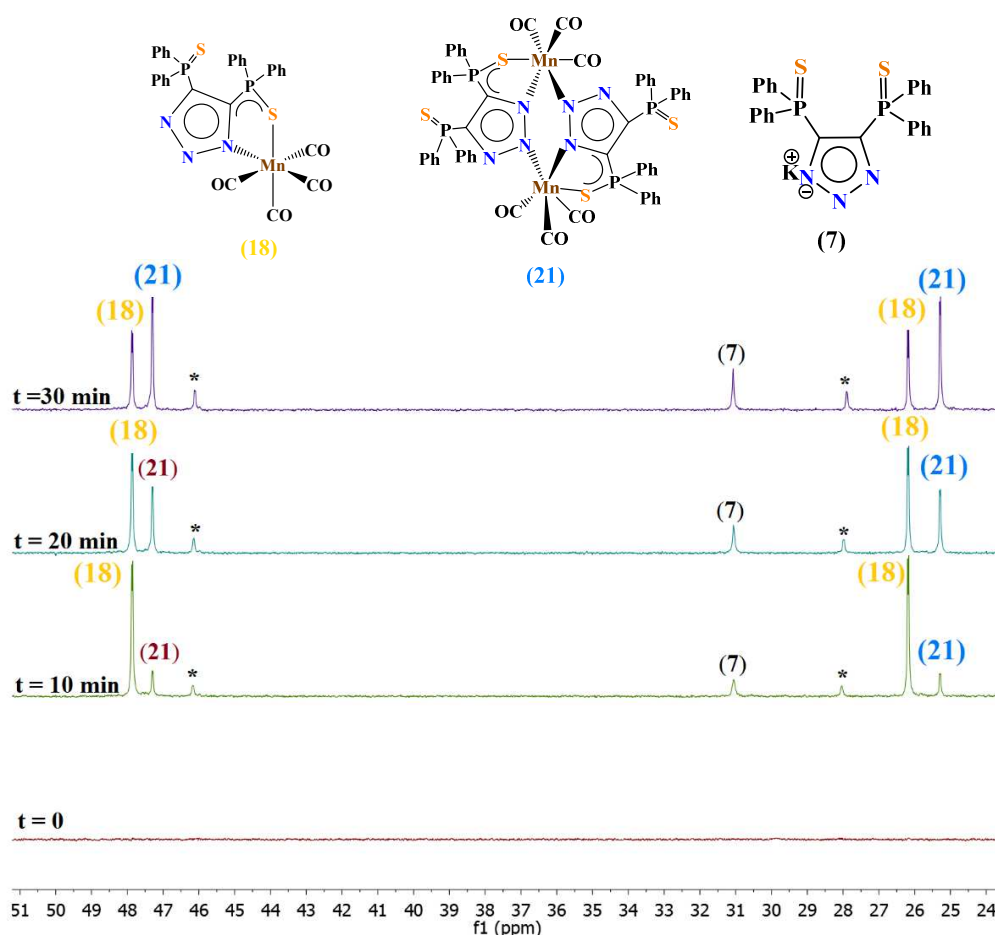
**Figura 4.6** Seguimiento de reacción por RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en tolueno- $\text{d}_8$  a 80 °C en donde se detectaron los intermediarios de reacción  $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O}^2\text{H}})]$  (17)

Al inicio de la reacción se tiene  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  (2) y  $[\text{L}^{\text{T-O}^2\text{H}}]$  (3) en el tubo de RMN se observan señales de fósforo 31, muy pequeñas no asignadas, a los 30 minutos de reacción se muestra la señal de  $^{31}\text{P}$  que corresponde al complejo  $[\text{MnBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O}^2\text{H}})]$  (17) en un desplazamiento

químico de 34.55 ppm, a los 60 minutos se mantiene la señal del intermediario (**17**) y después de este tiempo de reacción ya no se observa señal de fósforo 31, por lo que se confirma que después de este tiempo ocurre la formación del complejo dinuclear de valencia mixta  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O}2})_3]$  (**23**). El intermediario de reacción (**17**) es análogo al aislado con renio  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-O}2\text{H}})]$  (**9**) y que tiene un desplazamiento químico de 34.98 en RMN- $^{31}\text{P}$  en tolueno- $\text{d}_8$ , por lo cual se tomó como referencia para proponer la formación de (**17**).

En lo que respecta a la reactividad con los fosfinoiltriazolatos de potasio  $\text{K}^+[\text{L}^{\text{T-E}2}]^-$  (E = O (**6**), S (**7**), Se (**8**)) se lograron identificar intermediarios de reacción con los triazolatos de azufre (**7**) y selenio (**8**).

En la **Figura 4.7** se muestra el seguimiento de reacción para la formación del intermediario  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$  (**21**) a 80 °C en tolueno- $\text{d}_8$ .



**Figura 4.7** Seguimiento de reacción por RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en tolueno- $\text{d}_8$  a 80 °C en donde se detectaron los intermediarios de reacción  $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{L}^{\text{T-S}2}]$  (**18**) y  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$  (**21**) que son precursores para la formación del complejo  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2})_3]$  (**24**). (\* productos no identificados)

Después de los 30 min de calentamiento a 80 °C en tolueno-d<sub>8</sub>, ya no se detectan señales de fósforo 31, por lo que, como se observó por espectroscopía de IR; en ese tiempo se forma el complejo dinuclear de valencia mixta Mn(I)/(II) paramagnético [Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(L<sup>T-S2</sup>)<sub>3</sub>] (**24**) y ya no es posible adquirir el espectro de resonancia magnética nuclear, se abrió la ventana hasta 500 ppm y no se observó señal alguna, posteriormente al producto formado se le hicieron estudios de RPE para corroborar la existencia del complejo de valencia mixta (**24**).

La asignación de las señales observadas en RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} se realizó tomando como referencia los complejos análogos de renio [Re(CO)<sub>4</sub>(L<sup>T-S2</sup>)] (**13**) y [Re<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(L<sup>T-S2</sup>)<sub>2</sub>] (**15**) discutidos en el Capítulo 3 los cuales ya están caracterizados e identificados y dado que, el complejo mononuclear [Re(CO)<sub>4</sub>(L<sup>T-S2</sup>)] (**13**) presenta una constante de acoplamiento fósforo-fósforo a tres enlaces en el fragmento bis(fosfinoil)triazolato de 3.7 Hz, se propone la existencia de un intermediario mononuclear [Mn(CO)<sub>4</sub>(L<sup>T-S2</sup>)] (**18**) análogo a [Re(CO)<sub>4</sub>(L<sup>T-S2</sup>)] (**13**) (Sección 3.3., Capítulo 3).

El intermediario de reacción dinuclear [Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(L<sup>T-S2</sup>)<sub>2</sub>] (**21**) se propuso por comparación de los desplazamientos de RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} y las constantes de acoplamiento con el complejo dinuclear [Re<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(L<sup>T-S2</sup>)<sub>2</sub>] (**15**). En la **Tabla 4.5** se muestran los datos de las constantes de acoplamiento y desplazamientos químicos para los intermediarios de manganeso (**18**) y (**21**) en comparación con sus análogos de renio (**13**) y (**15**).

<b>Tabla 4.5</b> Datos de RMN- <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} de los complejos [Re(CO) <sub>4</sub> (L <sup>T-S2</sup> )] ( <b>13</b> ), [Mn(CO) <sub>4</sub> (L <sup>T-S2</sup> )] ( <b>18</b> ), [Re <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> (L <sup>T-S2</sup> ) <sub>2</sub> ] ( <b>15</b> ) y [Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> (L <sup>T-S2</sup> ) <sub>2</sub> ] ( <b>21</b> ) en tolueno-d <sub>8</sub>				
Complejo	[Re <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> (L <sup>T-S2</sup> )] ( <b>13</b> )	[Mn(CO) <sub>4</sub> (L <sup>T-S2</sup> )] ( <b>18</b> )	[Re <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> (L <sup>T-S2</sup> ) <sub>2</sub> ] ( <b>15</b> )	[Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> (L <sup>T-S2</sup> ) <sub>2</sub> ] ( <b>21</b> )
δ (ppm)	47.53 (P-SRe) 27.33 (P-S)	47.86 (P-SMn), 26.18 (P-S)	47.78 (P-SRe) 27.47 (P-S)	47.30 (P-SMn), 25.28 (P-S)
<sup>3</sup> J <sub>P-P</sub> (Hz)	d, 3.7 Hz	d, 3.7 Hz	d, 2.9 Hz	d, 2.7

Al comparar los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento de los intermediarios de reacción de manganeso  $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}2})]$  (**18**) con el complejo de renio  $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}2})]$  (**13**) y el complejo dinuclear  $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$  (**15**) de renio con  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$  (**21**) de manganeso, se puede observar que los complejos mononucleares tienen una constante de acoplamiento a tres enlaces P-P de 3.7 Hz, a diferencia de los complejos dinucleares en donde la constante de acoplamiento es alrededor de 2.8 Hz.

Un seguimiento de reacción semejante se llevó a cabo para la formación del complejo selenado de valencia mixta  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}3})_3]$  (**25**) en donde, por RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , se detectaron los intermediarios de reacción  $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se}2})]$  (**19**) y  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}2})_2]$  (**22**). En la **Tabla 4.6** se muestran los desplazamientos de los intermediarios selenados con manganeso (**19**) y (**22**) en comparación con los productos análogos selenados de renio (**14**) y (**16**).

<b>Tabla 4.6</b> Datos de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se}2})]$ ( <b>14</b> ), $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se}2})]$ ( <b>19</b> ), $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}2})_2]$ ( <b>16</b> ) y $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}2})_2]$ ( <b>22</b> ) en tolueno- $d_8$				
Complejo	$[\text{Re}_2(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se}2})]$ ( <b>14</b> )	$[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se}2})]$ ( <b>19</b> )	$[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}2})_2]$ ( <b>16</b> )	$[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}2})_2]$ ( <b>22</b> )
$\delta$ (ppm)	27.88 (P-SeRe) 17.05 (P-Se)	26.99 (P-SeMn), 16.75 (P-Se)	29.27 (P-SeRe) 17.47 (P-Se)	28.01 (P-SeMn), 17.19 (P-Se)
$^3J_{P-P}$ (Hz)	d, 3.7 Hz	d, 3.7 Hz	d, 2.9 Hz	d, 2.4 Hz

En lo que respecta a la formación del complejo de valencia mixta con oxígeno  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O}2})_3]$  (**23**), se intentó seguir la reacción también por RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , sin embargo, no fue posible debido a que, a los 10 minutos de calentamiento, sólo se ven algunas señales de baja intensidad y, al final, ya no se observan señales de fósforo.

Las reacciones de  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  frente a los bis(fosfinoil)triazoles (**3**) – (**5**) y a los bis(fosfinoil)triazolatos (**6**) – (**8**) generaron los mismos productos, respectivamente. Una diferencia entre los bis(fosfinoil)triazoles y sus correspondientes sales de potasio fueron los tiempos de reacción y los rendimientos, pues con los bis(fosfinoil)triazoles, neutros, los tiempos

de reacción para obtener los respectivos productos fueron más largos y los rendimientos menores. En contraste, cuando se utiliza como precursor metálico  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  la reacción con los bis(fosfinoil)triazoles (**3**) – (**5**) se generan los complejos (**9**) – (**12**), todos ellos incorporando al ligante neutro a la esfera de coordinación del correspondiente centro metálico. Por otro lado, la reacción con el bis(fosfinoil)triazolato (**6**) es diferente a las reacciones con los bis(fosfinoil)triazolatos (**7**) y (**8**), ya que con el bis(fosfinoil)triazolato (**6**) se obtiene una serie de productos que no se pudieron caracterizar; mientras que la reactividad de los bis(fosfinoil)triazolatos (**7**) y (**8**) frente tanto al  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  como al  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ , en una primera instancia, resultó semejante: En ambos casos se obtuvieron los complejos dinucleares análogos: con el precursor  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  se obtuvieron (**15**), (**16**) y con el precursor  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  se obtuvieron (**21**), (**22**) (y cada uno de estos complejos dinucleares se obtuvo a través del correspondiente complejo mononuclear). Una diferencia fundamental, es que, en este último caso, la reacción continúa a través de un proceso rédox por coordinación de un bis(fosfinoil)triazolato más al centro de manganeso de (**21**) y (**22**) para generar los complejos de valencia mixta Mn(I)/(II) (**24**) y (**25**), respectivamente.

#### 4.5. Espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica de los complejos $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O}2})_3]$ (**23**), $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2})_3]$ (**24**) y $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}2})_3]$ (**25**)

El paramagnetismo de los complejos sintetizados  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O}2})_3]$  (**23**),  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2})_3]$  (**24**) y  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}2})_3]$  (**25**) se hizo patente al realizar la medición de EPR y de susceptibilidad magnética. En la sección experimental se describe la forma en la que se realizaron las mediciones de susceptibilidad magnética; se tomaron en cuenta las contribuciones diamagnéticas<sup>38</sup> de los ligantes para determinar la susceptibilidad total y así poder calcular el momento magnético efectivo,  $\mu_{\text{ef}}$ . En la **Tabla 4.7** se muestran los momentos magnéticos obtenidos para cada especie. Todos los valores corresponden a un electrón desapareado, por lo que cada complejo posee un centro de manganeso(II) con configuración electrónica  $d^5$  de bajo espín.

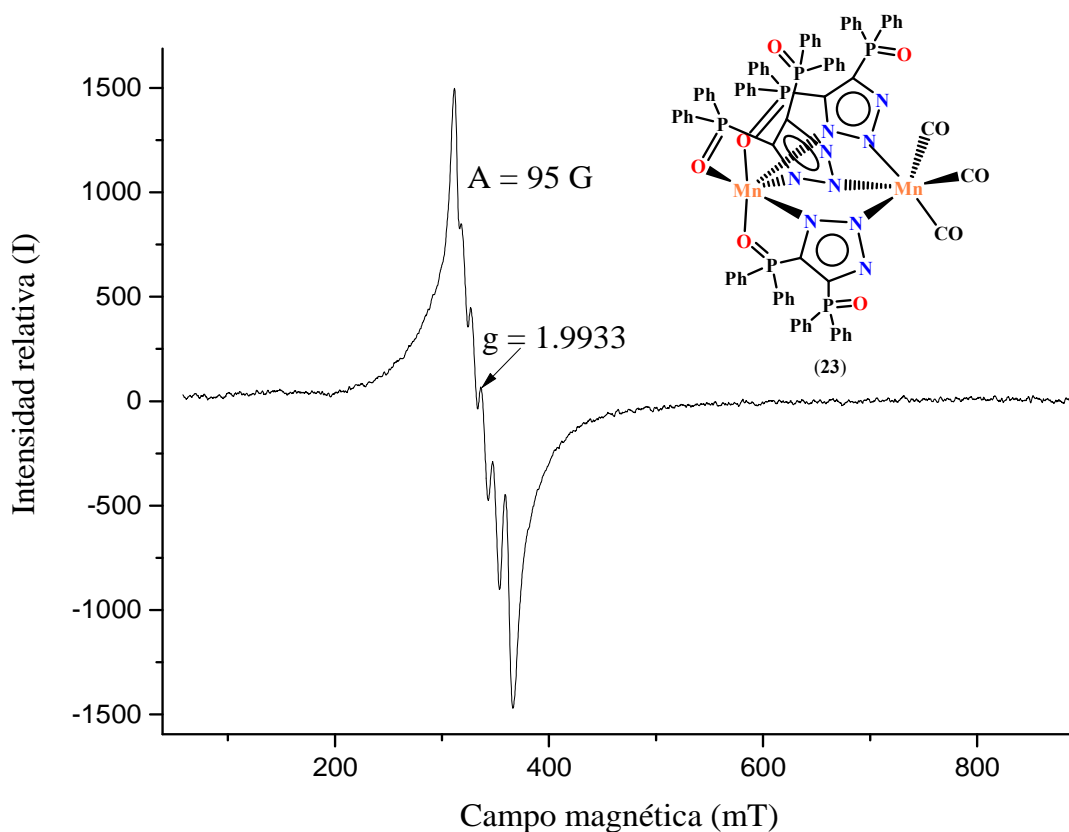
<b>Tabla 4.7</b> Datos del momento magnético ( $\mu_{ef}$ ) de los complejos dinucleares <b>(23)</b> – <b>(25)</b>	
Complejo	Momento magnético $\mu_{ef}$ (M.B.)
$[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O}2})_3]$ <b>(23)</b>	1.68
$[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2})_3]$ <b>(24)</b>	1.89
$[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}2})_3]$ <b>(25)</b>	2.13

Los valores de  $\mu_{ef}$  para los complejos de **(23)**, **(24)** y **(25)** se encuentran dentro del intervalo de valores reportados para complejos de Mn(II) en el estado de bajo espín ( $t_{2g}^5$ ,  $S = 1/2$ ).<sup>39</sup>

Pocos complejos de bajo espín de manganeso divalente han sido reportados, algunos de ellos contienen ligantes como dihidrazona,<sup>39</sup> ciano,<sup>40</sup> fosfinas,<sup>41</sup> y oximas.<sup>42</sup>

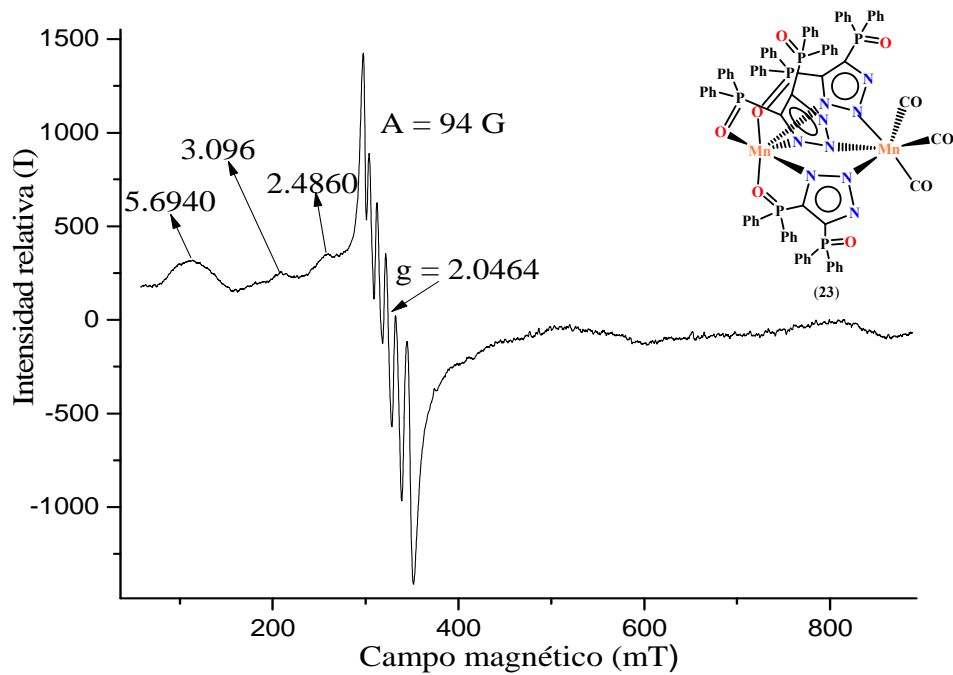
El espectro de RPE del complejo  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O}2})_3]$  **(23)** en estado sólido (**Figura 4.8**) se obtuvo a 298 K en banda X con una frecuencia de 9.439540 GHz. El complejo exhibe una señal isotrópica con desdoblamiento hiperfino en  $g = 1.9933$ . El ancho de la señal es de 545 G; este valor descarta la posibilidad de la presencia de algún intercambio entre los centros de manganeso(II) en estado sólido.<sup>43</sup> El valor de  $A_{\text{Mn}}$  es de 94.56 G y se encuentra dentro del intervalo reportado para los complejos de manganeso(II) de bajo espín sin interacción metal-metal (90-100 G<sup>2</sup>).<sup>40</sup>





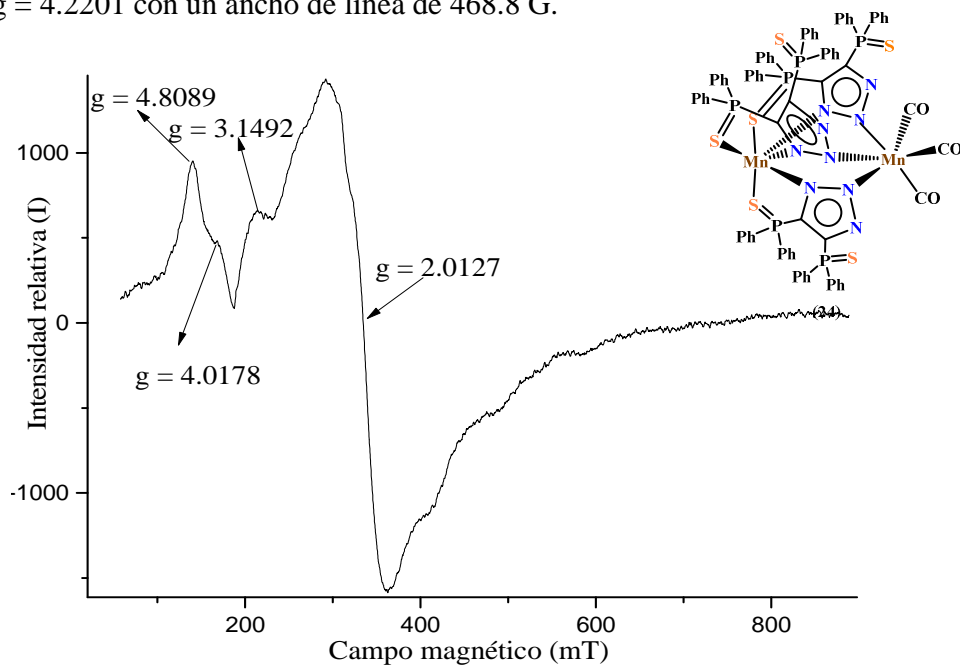
**Figura 4.8** Espectro de EPR en banda-X del complejo  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O}_2})_3]$  (**23**) en estado sólido a  $T = 298 \text{ K}$ , Frecuencia: 9.439540[GHz]. Potencia: 1.02 Mw.

En contraste cuando  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O}_2})_3]$  (**23**) se registra en vidrio, es decir, la muestra preparada en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a  $77 \text{ K}$ , se observan más señales. de EPR del mismo complejo  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O}_2})_3]$  (**23**). (**Figura 4.9**). Una señal intensa en  $g = 2.0464$  a campo medio, que presenta seis líneas debidas al acoplamiento hiperfino del momento magnético del electrón con su núcleo de  $^{55}\text{Mn}$ , con una constante de  $94 \text{ G}$ . Además, se observa otra señal a campo bajo en  $g = 5.6940$  con un ancho de línea de  $432 \text{ G}$ . Se encontró en la literatura que un comportamiento semejante lo presenta un compuesto con manganeso(II) de bajo espín el cual fue informado por Lal y colaboradores.<sup>39</sup>



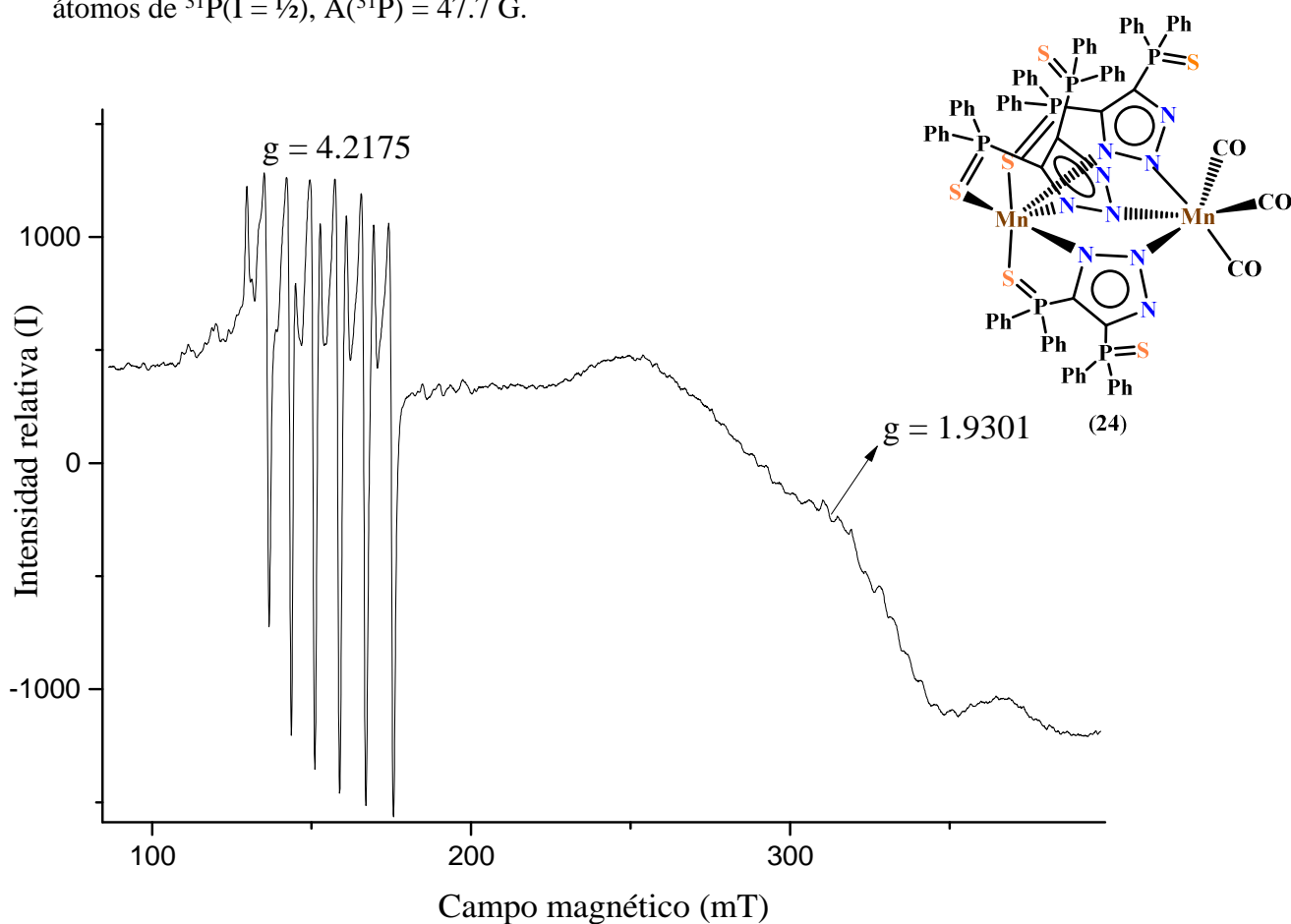
**Figura 4.9** Espectro de EPR del complejo  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O}2})_3]$  (**23**) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a 77 K. Frecuencia: 9.034730 [GHz]. Potencia: 4.00 [mW].

En la **Figura 4.10** se muestra el espectro de EPR del complejo  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2})_3]$  (**24**) en estado sólido, hay una señal intensa en  $g = 2.0127$  con un ancho de línea de 708 G y otra señal débil en  $g = 4.2201$  con un ancho de línea de 468.8 G.



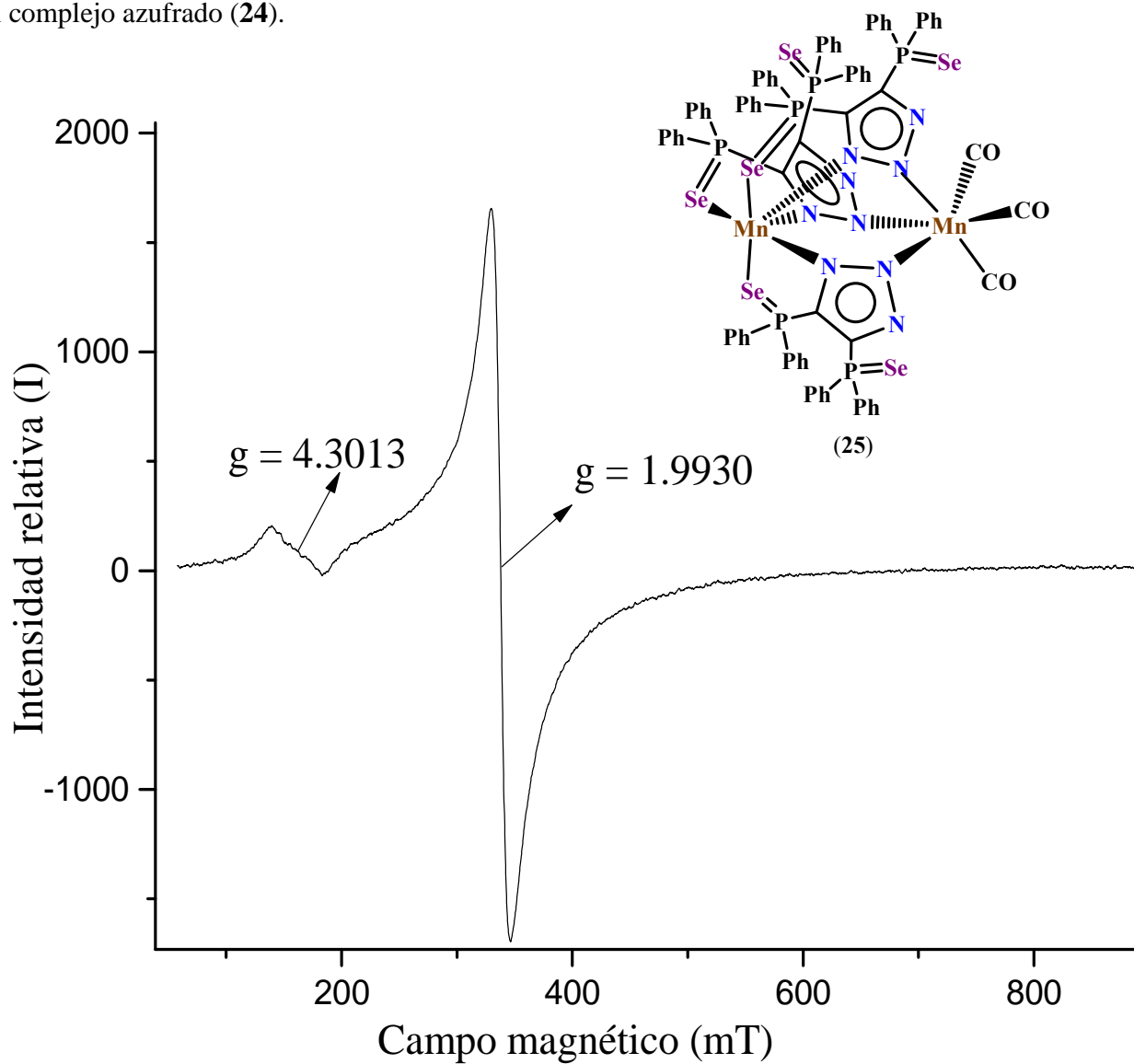
**Figura 4.10** Espectro de EPR del complejo  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2})_3]$  (**24**) en estado sólido a 298 K. Potencia: 1.00 [mW]. Frecuencia: 9.440170 [GHz].

El desdoblamiento hiperfino debido al  $^{55}\text{Mn}$  se hizo presente al realizar el experimento a baja temperatura de 77 K en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**Figura 4.11**) se muestra una señal ancha en  $g = 1.9301$  con un ancho de línea de 966 G y en  $g = 4.2175$  con un ancho de línea de 459.6 G y aquí se observó el desdoblamiento hiperfino con una constante  $A(^{55}\text{Mn}) = 78$  G, también se observa otra constante de acoplamiento superhiperfino que se asigna al acoplamiento con los átomos de  $^{31}\text{P}$  ( $I = 1/2$ ),  $A(^{31}\text{P}) = 47.7$  G.



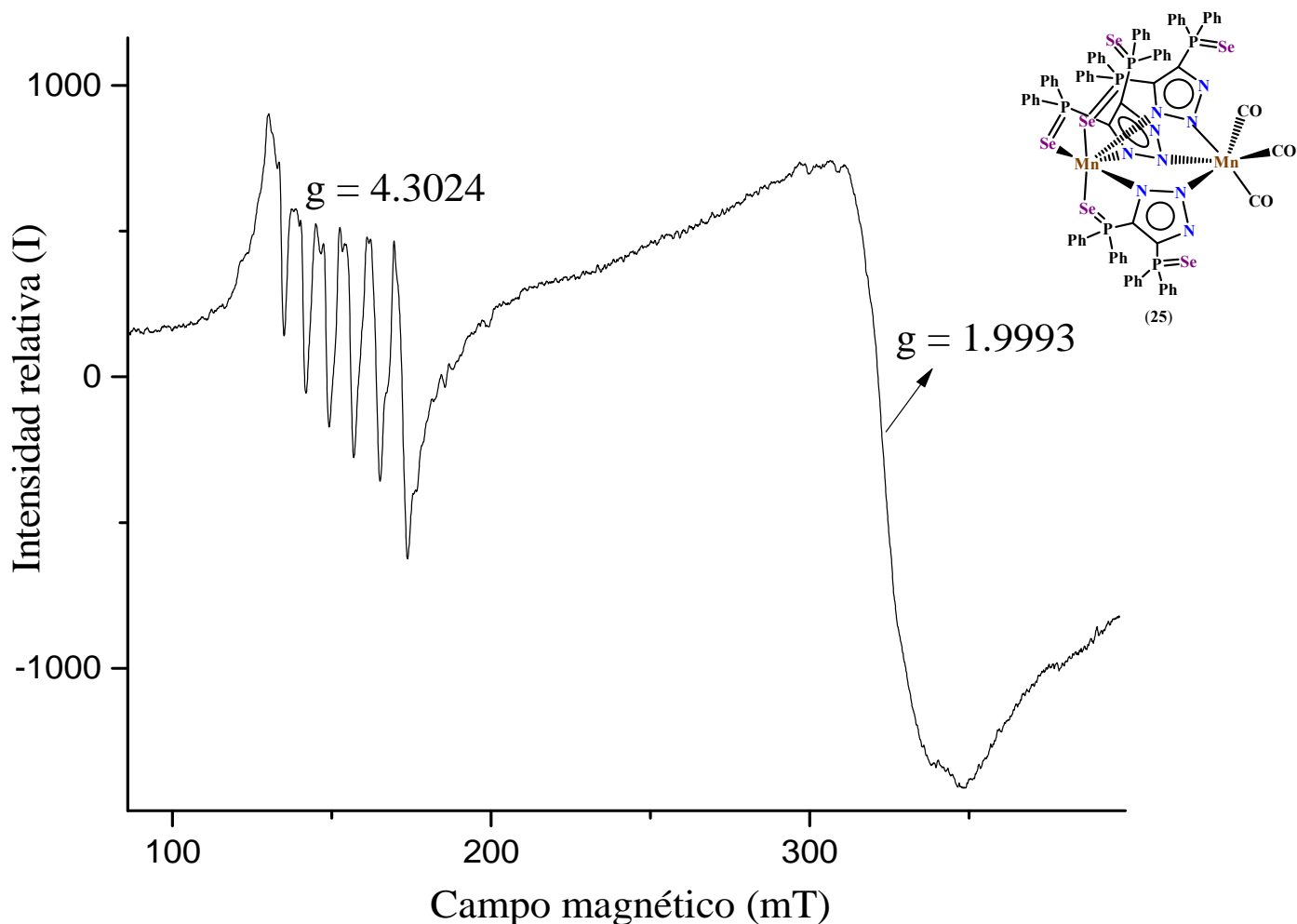
**Figura 4.11** Espectro de EPR del complejo  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}_2})_3]$  (**24**) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a 77 K. Potencia: 3.99 [mW]. Frecuencia: 9.035520 [GHz].

El complejo  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}_2})_3]$  (**25**) presentó una señal ancha con  $g = 1.9930$  y  $g = 4.3013$  como se muestra en la **Figura 4.12**, esta señal es semejante a la señal que presentó el complejo azufrado (**24**).



**Figura 4.12** Espectro de EPR del complejo  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}_2})_3]$  (**25**) en estado sólido a 298 K. Potencia: 1.00 [mW]  
Frecuencia: 9.438560 [GHz].

El espectro del complejo  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}2})_3]$  (**25**) se realizó en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a 77 K y se pudo observar una señal en  $g = 1.9993$  con un ancho de línea de 425 G y en  $g = 4.3024$  con ancho de línea de 437 G y un desdoblamiento hiperfino y  $A(^{55}\text{Mn}) = 78$  G (**Figura 4.13**).



**Figura 4.13** Espectro de EPR del complejo  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}2})_3]$  (**25**) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a 77 K. Potencia: 4.00 [mW]. Frecuencia: 9.034330 GHz.

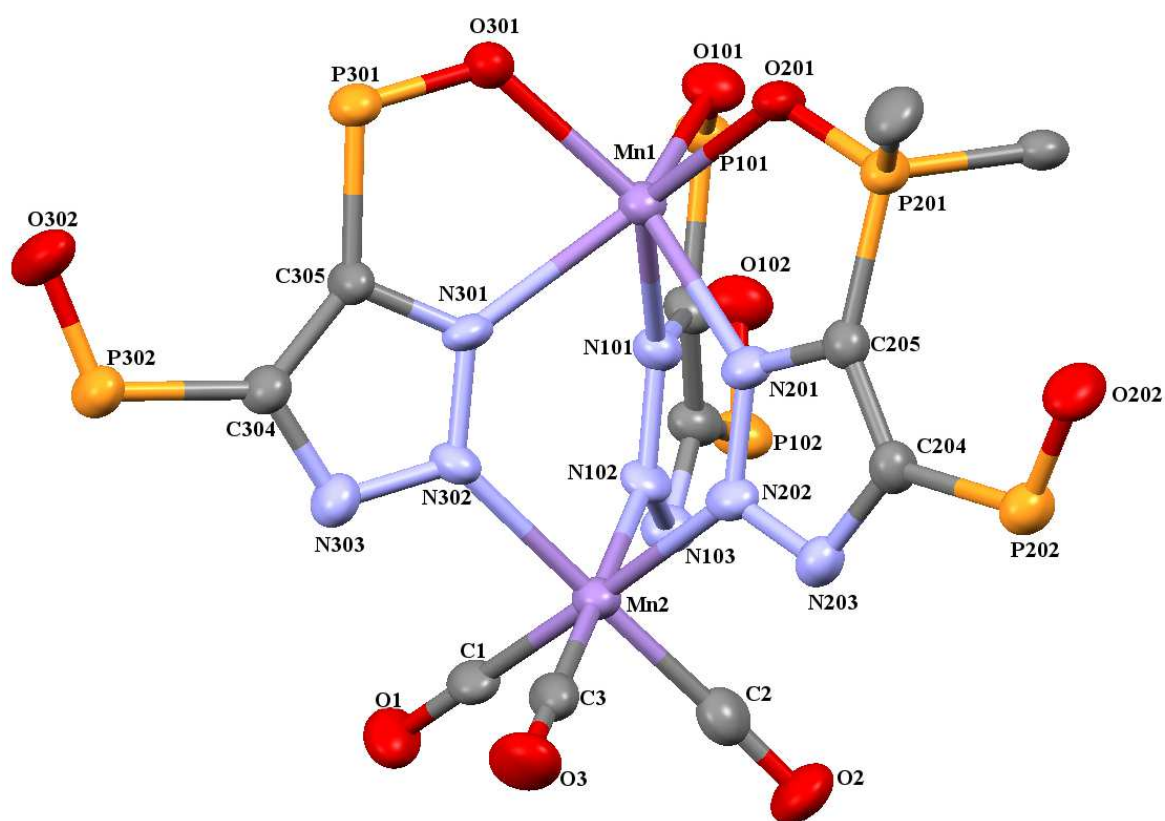
De los espectros de EPR de los complejos Mn(II) con oxígeno (**23**), azufre (**24**) y selenio (**25**), se puede observar una similitud en la forma de los espectros para los complejos (**24**) y (**25**) ya que para estos compuestos ocurre el desdoblamiento hiperfino característico de tener un átomo de Mn(II) alrededor de  $g \approx 4$ , en disolución, sin embargo este compartimiento es distinto para el complejo oxigenado (**23**), ya que el desdoblamiento se observa en  $g \approx 2$ .

#### 4.6. Difracción de Rayos X de los complejos $\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O}2})_2$ (**23**) y $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$ (**24**)

Se obtuvieron cristales de los complejos  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O}2})_2]$  (**23**) y  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$  (**24**) en un sistema  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$  a baja temperatura ( $-5^\circ \text{C}$ ) en atmósfera inerte, la calidad de los cristales obtenidos permitió determinar la estructura molecular del complejo  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O}2})_3]$  (**23**), mientras que sólo se pudo determinar la conectividad entre los átomos del complejo  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2})_3]$  (**24**).

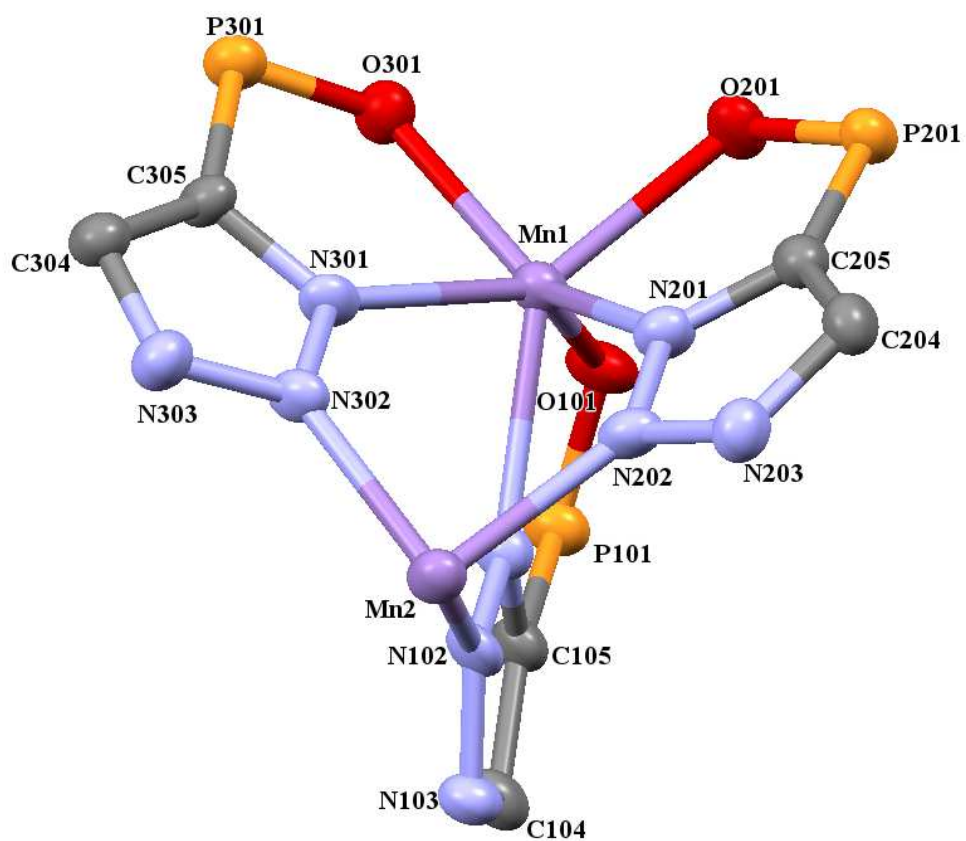
El complejo  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O}2})_3]$  (**23**) presenta tres ángulos de enlace C(2)-Mn(2)-N(302) de  $178.91(16)$ , para C(3)-Mn(2)-N(102) de  $178.86(17)$  y para C(1)-Mn(2)-N(202) de  $178.16(16)$ , todos ellos de alrededor de  $180^\circ$ , lo que indica que el centro metálico de Mn(2) se encuentra en un ambiente octaédrico distorsionado en donde al átomo de manganeso se encuentran coordinados tres grupos carbonilo en disposición *facial* y las otras tres posiciones de coordinación del octaedro se encuentran ocupadas por los nitrógenos centrales de tres ligantes fosfinoiltriaazolato  $[\text{L}^{\text{T-O}2}]^-$  como se muestra en la **Figura 4.14**. El centro metálico Mn(2) se encuentra en un estado de oxidación de +1. El otro átomo de manganeso, Mn(1), se encuentra enlazado a tres átomos de oxígeno del triazolato y las tres posiciones restantes las ocupan los nitrógenos adyacentes a los grupos fosfinoilo coordinados como se describen en la **Tabla 4.8**. La geometría alrededor del centro metálico es octaédrica altamente distorsionada, por lo que no es posible asignar los átomos que se encuentran en posiciones axiales o ecuatoriales.

O(101)-Mn(1)-N(301)	137.53(11)
O(201)-Mn(1)-N(301)	131.43(11)
O(101)-Mn(1)-N(201)	128.24(11)
O(301)-Mn(1)-N(201)	136.62(11)
O(301)-Mn(1)-N(101)	128.78(11)
O(201)-Mn(1)-N(101)	136.57(11)



**Figura 4.14** Estructura molecular del complejo  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O}_2})_3]$  (**23**) con elipsoides al 50% de probabilidad.

La coordinación de cada ligante resultó asimétrica en el centro de Mn(I), es decir, tres ligantes se coordinaron a través de un átomo de oxígeno y un nitrógeno, lo que promovió la formación de tres metalaciclos de cinco miembros como se muestra en la **Figura 4.15** en donde cada ligante forma un metalaciclo al coordinarse al átomo de manganeso Mn(1) con estado de oxidación de +2; además, los tres ligantes  $[\text{L}^{\text{T-O}_2}]^-$  funcionan como puentes entre los dos centros metálicos de manganeso, coordinándose los nitrógenos centrales de cada ligante N(102), N(202) y N(302) al Mn(2).



**Figura 4.15** Perspectiva de los anillo formados en el complejo  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O}_2})_3]$  (**23**)

En lo que respecta a las longitudes de enlace, en la **Tabla 4.9** se muestran los valores para los átomos de manganeso del complejo dinuclear.



<b>Tabla 4.9</b> Longitudes de enlace de átomos seleccionados para el complejo $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O}_2})_3]$ ( <b>23</b> )			
Enlace	Longitud (Å)	Enlace	Longitud (Å)
Mn(2)-C(3)	1.783(5)	Mn(1)-O(101)	2.132(3)
Mn(2)-C(1)	1.797(4)	Mn(1)-O(301)	2.135(3)
Mn(2)-C(2)	1.813(5)	Mn(1)-O(201)	2.167(3)
Mn(2)-N(202)	2.049(3)	Mn(1)-N(301)	2.247(3)
Mn(2)-N(302)	2.051(3)	Mn(1)-N(201)	2.256(3)
Mn(2)-N(102)	2.063(3)	Mn(1)-N(101)	2.268(3)
C(1)-O(1)	1.155(5)	_____	_____
C(2)-O(2)	1.140(5)	_____	_____
C(3)-O(3)	1.158(5)	_____	_____

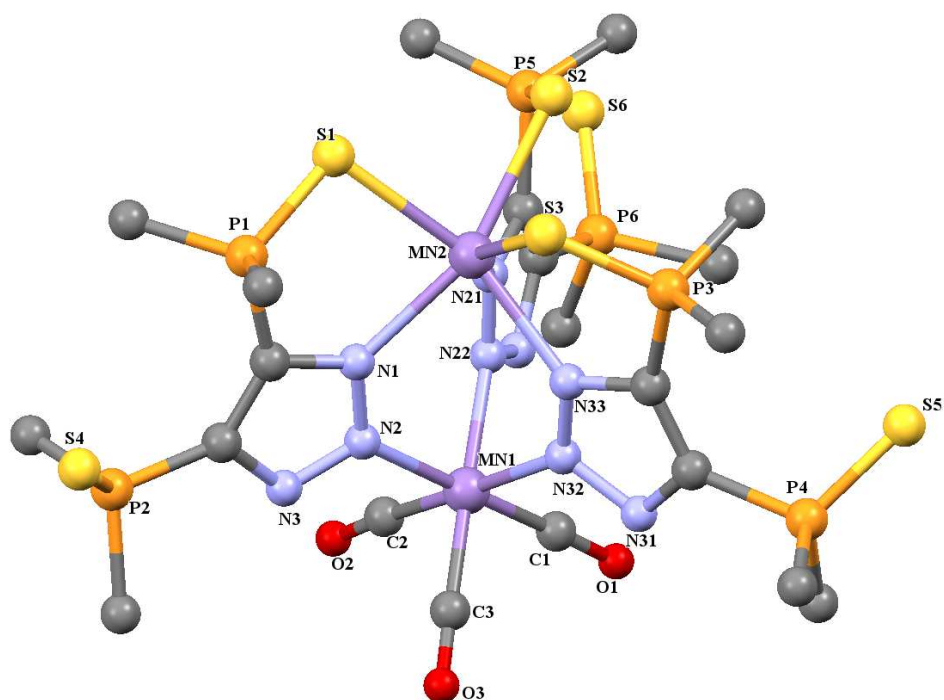
Todas las longitudes de enlace Mn-C de los grupos carbonilo *trans* a los átomos de nitrógeno son iguales, dentro del error experimental, en el átomo de Mn(2); sin embargo esto no ocurre con las distancias de enlace Mn(2)-N que se encuentran en posición *trans* a los carbonilos, ya que la distancia de enlace de Mn(2)-N siguen el siguiente orden: Mn(2)-N(102) (2.063 (3) Å) > Mn(2)-N(302) (2.051 (3) Å) > Mn(2)-N(202) (2.049 (3) Å), por lo que se puede inferir que los tres fragmentos triazolato presentan diferente contribución electrónica al centro metálico, aunque se consideren interacciones covalentes entre los átomos de nitrógeno y el centro metálico ya que la suma de los radios covalentes es  $\Sigma_{\text{cov}}(\text{Mn}, \text{N}) = 2.14 \text{ \AA}$ .

Por otro lado si fijamos nuestra atención en el centro metálico paramagnético Mn(2)  $d^5$ , las longitudes de enlace P-O de los fosfinoilos coordinados son mayores para el caso de P(101)-

O(101) comparado con P(102)-O(102) con los enlaces P=O de los fosfinoilos libre, y P(301)-O(301) coordinado comparado con P(302)-O(302) libre. Si se comparan entre sí las longitudes de enlace P-O de los fosfinoilos coordinados, se puede observar que son iguales. (**Tabla 4.10**)

<b>Tabla 4.10</b> Longitudes de enlace de átomos seleccionados para el complejo $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O}2})_3]$ ( <b>23</b> )			
Enlaces P-O coordinados a Mn(1)	Longitud de enlace (Å)	Enlaces P=O libres	Longitud de enlace (Å)
P(101)-O(101)	1.511(3)	P(102)-O(102)	1.478(3)
P(201)-O(201)	1.491(3)	P(202)-O(202)	1.485(3)
P(301)-O(301)	1.502(3)	P(302)-O(302)	1.470(3)

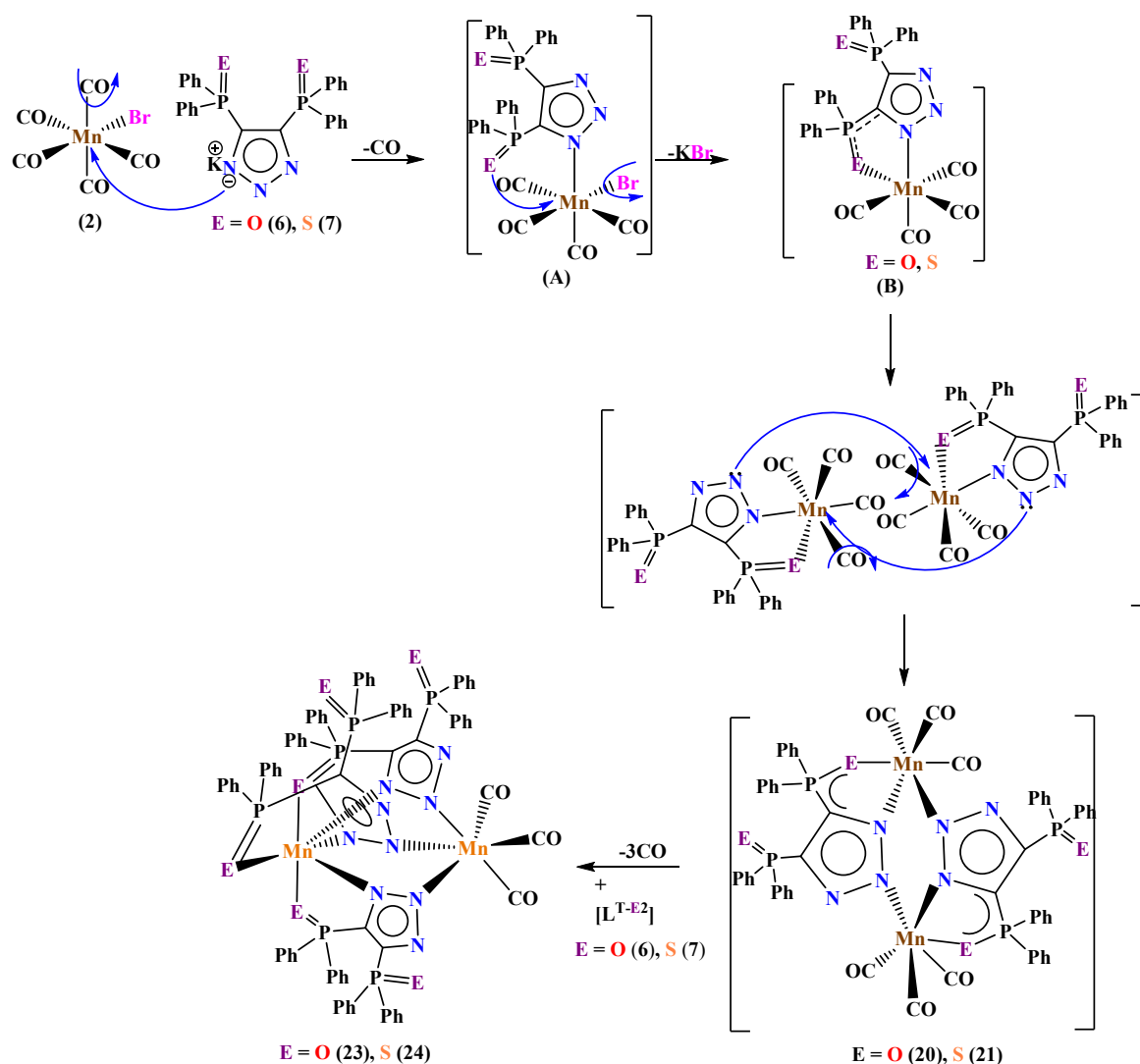
Un complejo análogo se obtuvo con el triazolato azufrado  $[\text{L}^{\text{T-S}2}]^-$  en donde se observa, que ambos átomos de manganeso poseen una geometría octaédrica distorsionada y los tiotriazolatos se coordinan bidentadamente formando anillos de cinco miembros y como puentes formando metalaciclos de cinco miembros con ambos átomos de manganeso. (**Figura 4.16**)



**Figura 4.16** Estructura molecular del complejo  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2})_3]$  (**24**)

#### 4.7. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de los complejos $\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O}2})_2$ (**23**) y $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$ (**24**)

Con base en los resultados obtenidos por espectroscopía de IR, el seguimiento por RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  y los estudios de EPR para la formación de los complejos  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-E}2})_3]$  E = O (**23**), S (**24**), Se (**25**) a partir del  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  (**2**) y los correspondientes bis(fosfinoil)triazolatos  $\text{K}[\text{L}^{\text{T-E}2}]$  (E= O (**6**), S (**7**), Se (**8**)). Se propone que la reacción para la formación de los complejos dinucleares de valencia mixta (**23**) y (**24**) procede de acuerdo al mecanismo mostrado en el **Esquema 4.3**.

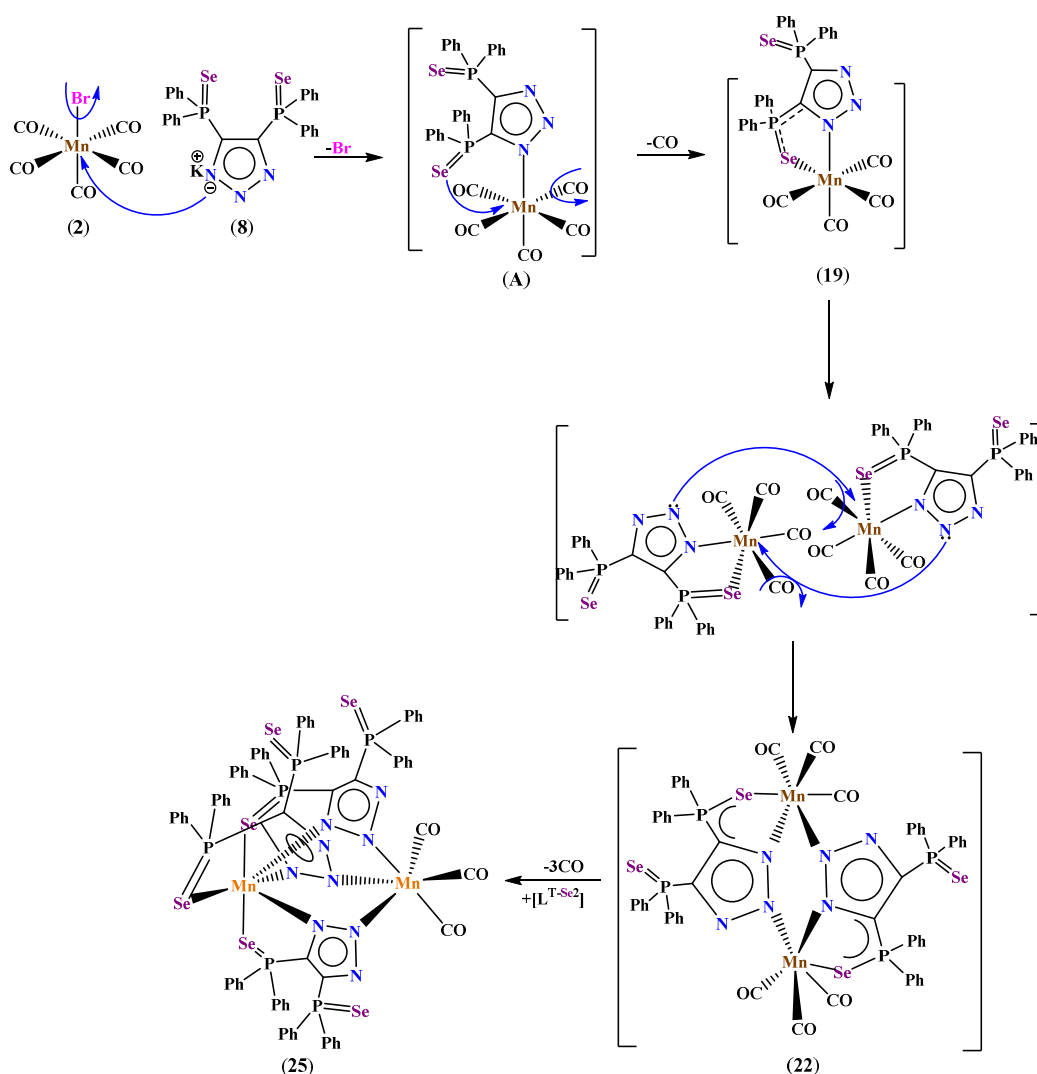


**Esquema 4.3** Propuesta de mecanismo de reacción para la formación de los complejos  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O}2})_3]$  (23) y  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-S}2})_3]$  (24).

En primer lugar, se plantea el ataque nucleofílico por parte de un nitrógeno, adyacente a un grupo fosfinoilo, al centro metálico del complejo carbonílico de manganeso (2), saliendo un carbonilo de una posición axial, ya que es la posición que será más factible de quedar vacante debido al efecto *trans* de otro carbonilo. Posteriormente, se propone la formación de un intermediario de reacción en donde el bis(fosfinoil)triazolato se encuentra monocoordinado (A), seguido de un segundo ataque por parte del calcógeno del ligante. Este ataque se verá favorecido por la estabilidad que proporciona al complejo la coordinación bidentada del triazolato (efecto quelato) dando lugar a la formación de un complejo con un metalacilo de cinco miembros (B); enseguida, se propone la interacción entre dos especies (B) para formar la especie los complejos

dinucleares correspondientes con oxígeno (**20**) y con azufre (**21**). Finalmente, por ataque de otra molécula de triazolato  $[L^{T-E2}]^-$  ( $E = O$  (**6**),  $S$  (**7**)) y la pérdida de tres grupos carbonilo de la esfera de coordinación de un átomo de manganeso, se forma el complejo correspondiente de Mn(I)/Mn(II),  $[Mn_2(CO)_3(L^{T-O2})_3]$  (**23**) y  $[Mn_2(CO)_3(L^{T-S2})_3]$  (**24**). Para la formación del complejo (**24**) se comprobó experimentalmente por RMN- $^{31}P\{^1H\}$  que aun cuando se formaba la especie hexacarbonilada (**21**) había ligante libre  $[L^{T-S2}]^-$  (**7**) que reacciona para formar el complejo de valencia mixta (**24**).

Por otro lado, cuando se emplea el triazolato selenado  $K[L^{T-Se2}]^-$  se propone el mecanismo que se muestra en el **Esquema 4.4**.



**Esquema 4.4** Propuesta de mecanismo de reacción para la formación del complejo  $[Mn_2(CO)_3(L^{T-Se2})_3]$  (**25**)

Se sugiere el ataque al centro de manganeso a través del nitrógeno N1 y sale de la esfera de coordinación el bromo, formando la especie tetracarbonilada (**A**); posteriormente, tras el ataque del selenio al manganeso para formar el metalacido de cinco miembros, sale de la esfera de coordinación un carbonilo y se forma el complejo quelato (**19**). Después ocurre un ataque simultáneo de dos moléculas de (**19**) a través de los nitrógenos centrales (N2) del triazol y la extrusión de un grupo carbonilo de cada centro metálico para formar el complejo dinuclear hexacarbonilado (**22**) y, finalmente, se propone un tercer ataque por parte de otra molécula de ligante  $[L^{T-Se2}]$  (**8**) (cuya presencia se corroboró por RMN- $^{31}P\{^1H\}$ ) que, al coordinarse a un centro de manganeso, ocasiona su oxidación de Mn(I) a Mn(II) y se forma el complejo de valencia mixta (**25**).

Cabe destacar que la reacción del precursor carbonilado,  $MnBr(CO)_5$  (**2**) frente al bis(fosfinoil)triazolato oxigenado (**6**) produjo productos semejantes a los congéneres de azufre (**7**) y selenio (**8**); mientras que, cuando la reacción se llevó a cabo con el precursor carbonilado de  $ReBr(CO)_5$  (**1**) y el bis(fosfinoil)triazolato oxigenado (**6**), se formaron varios productos no identificados (Capítulo 3). Lo anterior podría deberse a la mayor afinidad del bis(fosfinoil)triazolato (**6**) frente a centros duros como el centro Mn. Esto puede ser extrapolado a los tiempos de reacción, pues para el caso de la reactividad con el carbonilo de renio los tiempos de reacción para la formación de los productos finales hexacarbonilados (**15**) y (**16**) fueron de 4 y 6 h respectivamente, mientras que para la formación de los análogos con manganeso, los complejos hexacarbonilados (**21**) y (**22**), respectivamente, los tiempos de reacción fueron de 30 min y 1 h de acuerdo con los seguimientos de reacción por espectroscopía de infrarrojo.

Es de suponerse que el potencial de oxidación de los centros de manganeso en los complejos (**20**), (**21**) y (**22**) es lo suficientemente accesible para llevar a cabo la oxidación de un solo centro metálico, pero no del segundo para generar así los complejos (**23**), (**24**) y (**25**).

#### 4.8. Conclusión

La reacción de los bis(fosfinoil)triazolatos frente al carbonilo de manganeso no se detiene en la formación de los compuestos dinucleares hexacarbonilados, si no que continúa a un proceso de descarbonilación oxidante en sólo uno de los centros metálicos, dando lugar a la formación de los complejos de valencia mixta Mn(I)/Mn(II).

## *CAPÍTULO 5*

### *Conclusiones generales*

El poder nucleofílico de cada ligante bis(calcogenofosfinoil)triazol o su correspondiente sal, está dado por el poder sinérgico que resulta de la distribución de densidad electrónica sobre los grupos fosfinoilo y el sistema triazólico.

En la mayoría de los casos, la coordinación se llevó a cabo a través de un nitrógeno del anillo triazólico y un calcógeno y sólo en un caso la coordinación ocurrió a través del átomo de nitrógeno central del sistema triazólico.

La reactividad del bis(fosfinoil)triazol (**3**) frente al  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  resultó totalmente diferente a sus congéneres (**4**) y (**5**) debido al menor tamaño del átomo de oxígeno en comparación con los átomos de S y Se, lo anterior no favorece la formación del anillo de cinco miembros observado en los complejos mononucleares (**11**) y (**12**).

La mayor concentración de densidad electrónica en el N2 del ligante (**3**) favorece la coordinación a través del nitrógeno central del sistema triazólico

Los bis(calcogenofosfinoil)triazoles (**4**) y (**5**) presentan el suficiente poder nucleofílico para coordinarse a un centro metálico para dar lugar a la formación de los complejos (**11**) y (**12**).

La capacidad nucleofílica de los ligantes bis(fosfinoil)triazoles (**4**) y (**5**) es semejante de acuerdo a la reactividad y rendimientos obtenidos para (**11**) y (**12**).

Para establecer el mecanismo de reacción propuesto para la formación de (**11**) y (**12**) se requiere mayor información espectroscópica.

El aislamiento y completa caracterización tanto de los intermedios de reacción (**13**) y (**14**) así como de los productos termodinámicamente más estables (**15**) y (**16**) permitió una propuesta mecanística robusta.

La mayor afinidad de los ligantes bis(fosfinoil)triazolato (**6**) y (**7**) en la química de manganeso comparada con la observada para el renio sugiere que el centro metálico en el  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  es más es más 'duro' (Modelo HSAB de Pearson).



La reactividad de los bis(fosfinoil)triazolatos frente al carbonilo de manganeso  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  favorece la descarbonilación oxidante en sólo uno de los centros metálicos, dando lugar a la formación de los complejos de valencia mixta MnI/II **(23)**, **(24)** y **(25)**.

Se establece que el potencial de oxidación de los centros de manganeso en los complejos **(20)**, **(21)** y **(22)** favorece la oxidación de un solo centro metálico.

Los seguimientos de reacción permitieron establecer que las reacciones son selectivas para la formación de los productos más estables en todos los casos a través de intermediarios únicos.

Este trabajo contribuye con nuevas formas de coordinación de la familia  $[\text{L}^{\text{T-E2}}\text{H}]$  (E = O, S, Se) y sus triazolatos correspondientes; además de enriquecer la química de estos ligantes con metales de transición, ya que es la primera investigación en donde se informa de la síntesis de complejos renio y complejos carbonílicos con metales de la familia 7.

Por último, se establece que la química sintética es una disciplina muy rica donde la generalización en cuanto a tipos de reacción ha sido alcanzada para algunas reacciones, sin embargo, para otras todavía está por encontrarse y, al menos por ahora, se requiere de una investigación intensiva.

# CAPÍTULO 6

## *Sección Experimental*

Todas las manipulaciones experimentales se hicieron bajo atmósfera de nitrógeno empleando técnicas estándar de Schlenk y línea de vacío. Los disolventes empleados fueron comprados en Aldrich y secados previo a su uso mediante métodos encontrados en la literatura.<sup>44</sup> El  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  y el  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  se compraron en Aldrich y se trabajó con ellos sin mayor purificación. Los 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazoles [ $\text{L}^{\text{T-E}2\text{H}}$ ] (E = O (**3**), S (**4**), Se(**5**)) y sus sales correspondientes [ $\text{L}^{\text{T-E}2\text{H}}$ ] (E = O (**6**), S(**7**), Se(**8**)) se sintetizaron de acuerdo a la literatura.<sup>6, 17, 21</sup>

## 6.1. Equipos

### 6.1.1. Espectroscopía de Infrarrojo

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en disolución y en ATR empleando un espectrofotómetro Bruker ALPHA en la región de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ . Las frecuencias de las bandas se presentan en números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ). El disolvente usado para la determinación de los espectros en disolución se encuentra indicado junto a los valores de las frecuencias.

Los seguimientos de reacción se realizaron en la región de vibración de los grupos carbonilos metálicos [ $\nu(\text{CO})$ ]. Las abreviaturas utilizadas para las intensidades relativas de las bandas son: (mf) = muy fuerte (f) = fuerte, (m) = mediana, (d) = débil, (md) = muy débil.

### 6.1.2. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  (300 MHz),  $^{13}\text{C}$  (75.6 MHz),  $^{31}\text{P}$  (121.6 MHz), y  $^{77}\text{Se}$  (57.2 MHz) se obtuvieron en un equipo Bruker 300 MHz. Los disolventes usados fueron  $\text{C}_7\text{D}_8$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{CD}_3\text{Cl}$ . Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se reportan en ppm referenciados con TMS (interna),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% (externa),  $\text{Se}_2\text{Ph}_2$  (externa).

### 6.1.3. Espectrometría de Masas

La espectrometría de Masas de los complejos obtenidos se realizó en un espectrómetro por la técnica de bombardeo rápido de átomos (Xenón a 3 keV) ( $\text{FAB}^+$ ); empleando un espectrómetro Jeol JMS-SX102A con voltaje de 10 kV, y se usó como matriz alcohol *m*-nitrobencílico. También se empleó la técnica de impacto electrónico con un equipo Bruker microflex.

#### *6.1.4. Difracción de Rayos-X*

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

#### *6.1.5 Puntos de Fusión*

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

#### *6.1.6 Análisis Elemental*

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

#### *6.1.7 Resonancia Paramagnética Electrónica*

Los espectros de RPE se realizaron en tubos de cuarzo a temperatura ambiente y a baja temperatura (77K) con un espectrómetro JEOL JES-TE300 operando a una frecuencia de banda X (cerca de 9.4 GHz) a una modulación de campo de 100 KHz con una cavidad cilíndrica ( modo T<sub>E011</sub>). La medida externa del campo magnético estático se realizó con un Gaussómetro de precisión JEOL ES-FC5. Para las mediciones a baja temperatura se acopló una unidad controladora de temperatura variable ITC503 (Oxford). La adquisición y manipulación de los espectros se hizo mediante el programa computacional ESPIRIT-382, v1.916. El experimento se llevó a cabo en estado sólido y en disolución empleando como disolvente diclorometano, los parámetros empleados son: centro del campo: 322.050 mT, ancho de barrido 2.5 x 100 mT, frecuencia de microondas 9.134 GHz, constante de tiempo: 0.1 [s], modulación: 0.79 x 0.1 mT, tiempo de barrido: 2 min.

### 6.1.8 Susceptibilidad Magnética

Para medir la susceptibilidad magnética se empleó una balanza magnética modelo Magway MSB Mk1, Sherwood Scientific LTD. La balanza trabaja mediante el método de Evans basado, a su vez, en una modificación del método de Gouy para determinar el momento magnético de los compuestos. Debido a que sólo se midieron los compuestos en estado sólido se empleó la siguiente fórmula para calcular la susceptibilidad magnética molar.

$$\chi_M = \frac{C_{bal} * M * l * (R - R_0)}{10^9 * m}$$

Donde  $\chi_M$  = susceptibilidad magnética molar

$C_{bal}$  = constante de la balanza,  $M$  = masa molar de la muestra,  $l$  = longitud de la muestra dentro del tubo,  $R$  = lectura del tubo con muestra,  $R_0$  = lectura del tubo sin muestra,  $m$  = masa de la muestra.

Para calcular el momento magnético se utilizó la siguiente fórmula:  $\mu_{eff} = 2.828 \sqrt{T * \chi_M}$

### 6.1.9 Métodos Computacionales

Las estructuras cristalográficas fueron usadas como punto de partida para una optimización completa de **9** y **10** a M06<sup>45</sup>/SDD<sup>46</sup>, el nivel de teoría usado es Gaussian 09<sup>47</sup>. Otras estructuras son también optimizadas en el mismo nivel de teoría. El efecto del disolvente fue tomado en cuenta usando el método SMD y tolueno como disolvente.<sup>48</sup> Se obtuvieron cálculos de frecuencia para obtener la energía libre de Gibbs. Las propiedades atómicas fueron obtenidas por la integración de la densidad electrónica con el programa AIMALL.<sup>49</sup>

### Síntesis del complejo [ReBr(CO)<sub>4</sub>(L<sup>T-O2</sup>)H] (**9**)

En un matraz Schlenk de 100 mL previamente purgado con nitrógeno se adicionó el fosfinoiltriazol de oxígeno [L<sup>T-O2</sup>H] (**3**) (0.10 mmol, 50 mg) y ReBr(CO)<sub>5</sub> (**1**) (0.10 mmol, 41 mg) en cantidades equimolares. Se utilizó tolueno como disolvente (50 mL). La reacción se calentó por 1 h a 70 °C y posteriormente se filtró debido a que complejo (**9**) fue muy soluble en tolueno. El filtrado se evaporó a presión reducida y se obtuvo un sólido blanco. Éste se lavó con hexano y posteriormente se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La fracción soluble en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se evaporó

a presión reducida. Posteriormente se puso a cristalizar en un sistema CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano a una temperatura de - 5 °C.

<b>Complejo [ReBr(L<sup>T-O2</sup>)H] (9)</b>			
<b>P.F.</b> 218 °C descomponen y no funde	<b>MS</b> (m/e): 847 [M] <sup>+</sup>		
<b>Tiempo de reacción:</b> 1h a 70° C	<b>Fórmula mínima:</b> C <sub>30</sub> H <sub>21</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Re		
<b>Enlaces</b>	<b>IR</b> (ν <sub>max</sub> /cm <sup>-1</sup> , (CO))		
CO (Tolueno)	2109 (m), 2008 (mf), 1987 (f), 1931 (f)		
<b>ATR</b> (ν <sub>max</sub> /cm <sup>-1</sup> )			
CO	2109 (m), 2002 (f), 1983 (mf), 1906 (mf)		
O-H	3405 (d, a)	C-N	1436 (m)
P-O	1256 (m)	P-O(H)	1119 (m)
P-Ph	1090 (m)	C-H	3060 (d)

<b>RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.65 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)</b>			
Enlace	(δ/ppm)	Multiplicidad	<sup>3</sup> J <sub>P-P</sub> (Hz)
<b>P-O(H) y P=O</b>	34.02	<b>S</b>	No hay acoplamiento

RMN- <sup>1</sup> H (300 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , δ/ppm) del complejo [ReBr(CO) <sub>4</sub> (L <sup>T-O2</sup> )H] (9)		
	Ph <sub>1</sub> (Ph-PO(H))	Ph <sub>2</sub> (Ph-PO)
<b>H<sub>o</sub>-Ph</b>	7.88 [8H, dd, <sup>3</sup> J <sub>H-P</sub> = 13.6 Hz, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 7.6 Hz]	
<b>H<sub>m</sub>-Ph</b>	7.48 – 7.42 [8H, m]	
<b>H<sub>p</sub>-Ph</b>	7.59 – 7.54 [4H, m]	
RMN- <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} (75.6 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , δ/ppm)		
	Ph <sub>1</sub> (Ph-PO(H))	Ph <sub>2</sub> (Ph-PO)
<b>C<sub>i</sub>-Ph</b>	127.49 [4C, d, J <sub>C-P</sub> = 115.6 Hz]	
<b>C<sub>i</sub>-Tz</b>	140.73 [2C, dd, J <sub>C-P</sub> = 134.21 Hz, <sup>2</sup> J <sub>C-P</sub> = 22 Hz]	
<b>C<sub>o</sub>-Ph</b>	132.31 [8C, d, <sup>2</sup> J <sub>C-P</sub> = 11.8 Hz]	
<b>C<sub>m</sub>-Ph</b>	129.76 [8C, d, <sup>3</sup> J <sub>C-P</sub> = 14 Hz]	
<b>C<sub>p</sub>-Ph</b>	134.59 [4C, d, <sup>4</sup> J <sub>C-P</sub> = 3.1 Hz]	
<b>CO</b>	191 - 186	
<b>A.E. Calc.</b>	%C, 42.51; % H, 2.50; % N, 4.96	
<b>A.E. Exp.</b>	% C, 43.17; % H, 2.76; % N, 4.47 %	

### Síntesis del complejo $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O}_2})\text{H}]$ (**10**)

En un matraz Schlenk de 100 mL previamente purgado con nitrógeno se adicionó el fosfinoiltriaazol de oxígeno  $[\text{L}^{\text{T-O}_2}\text{H}]$  (**3**) (0.10 mmol, 50 mg) y  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  (**1**) (0.20 mmol, 82 mg) en relación molar (1:2) ligante/halocarbonilo. Se utilizó tolueno como disolvente (50 mL). La reacción se calentó por 2.5 h a reflujo y posteriormente se filtró debido ya que complejo (**10**) fue muy soluble en tolueno. El filtrado se evaporó a presión reducida y se obtuvo un sólido blanco. Éste se lavó con hexano y posteriormente se extrajo con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La fracción soluble en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se evaporó a presión reducida. La purificación fue difícil debido a que cuando se intentaba purificar con placa preparativa, el complejo quedaba retenido en la placa. Por lo que se decidió llevar a cabo sistemas de cristalización por difusión con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexano a una temperatura de  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ .

Complejo $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-O}_2})\text{H}]$ ( <b>10</b> )		
<b>P.F.</b> 221 °C descompone y no funde	<b>MS</b> (m/e): 1171 $[\text{M}]^+$	
<b>Tiempo de reacción:</b> 2.5 h a reflujo	70 % Rendimiento	
<b>Enlaces</b>	<b>IR</b> ( $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ , (CO))	
CO (Tolueno)	2026 (mf), 1921 (mf), 1900 (mf)	
<b>ATR</b> ( $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ )		
CO	2018 (mf), 1881 (mf)	



O-H	3386 (d, a)	C-N	1437 (m)
P=O	1259 (d)	P-O(H)	1118 (m)
P-Ph	1062 (m)	—	—

<b>RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.65 MHz, Tolueno-d<sub>8</sub>)</b>			
Enlace	( $\delta$ /ppm)	Enlace	( $\delta$ /ppm)
<b>P-O(H)</b>	41.0(s)	<b>P-O</b>	32.5 (s)
<b>RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, <math>\delta</math>/ppm)</b>			
	Ph <sub>1</sub> (Ph-PO(H))	Ph <sub>2</sub> (Ph-PO)	
<b>H<sub>o</sub>-Ph</b>	7.85- 7.77 [4H, m]	7.50 (4H, dd, <sup>3</sup> J <sub>H-P</sub> = 14.0, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 7.5 Hz).	
<b>H<sub>m</sub>-Ph</b>	6.99 – 6.92 [4H, m]	6.99 – 6.92 [4H, m]	
<b>H<sub>p</sub>-Ph</b>	6.99- 6.92 [2H, m]	6.99 – 6.92 [2H, m]	
<b>RMN-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, <math>\delta</math>/ppm)</b>			
	Ph <sub>1</sub> (Ph-PO(H))	Ph <sub>2</sub> (Ph-PO)	
<b>C<sub>i</sub>-Ph</b>	128.45 [2C, d, J <sub>C-P</sub> = 95 Hz]	127.06 [2C, d, J <sub>C-P</sub> = 116 Hz]	
<b>C<sub>o</sub>-Ph</b>	134 [8C, d, <sup>2</sup> J <sub>C-P</sub> = 11.9 Hz]	132 [8C, d, <sup>2</sup> J <sub>C-P</sub> = 11.7 Hz]	
<b>C<sub>m</sub>-Ph</b>	129.26 [8C, d, <sup>3</sup> J <sub>C-P</sub> = 13.8 Hz]	129.4[8C, d, <sup>3</sup> J <sub>C-P</sub> = 13.9 Hz]	

<b>C<sub>p</sub>-Ph</b>	134.2 [4C, d, <sup>4</sup> J <sub>C-P</sub> = 3 Hz]	129.3 [4C, d, <sup>4</sup> J <sub>C-P</sub> = 2.4 Hz]
<b>CO</b>	190 - 186	
<b>Fórmula</b>	C <sub>32</sub> H <sub>21</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub> Re <sub>2</sub>	
<b>A.E. Calc.</b>	%C, 32.86; % H, 1.81; % N, 3.59	
<b>A.E. Exp.</b>	%C 32.56, % H 1.93, % N 3.91	

### Síntesis del complejo [ReBr(CO)<sub>3</sub>(L<sup>T-S2</sup>)H] (11)

A un matraz de 100 mL con salida lateral que contenía 50 mL de tolueno seco se adicionó 50 mg (0.10 mmol) de [L<sup>T-S2</sup>H] (4) y ReBr(CO)<sub>5</sub> (1) (0.10 mmol, 41 mg) en cantidades equimolares. La mezcla se puso a reflujo de tolueno por 1 h, después de este tiempo se filtró la reacción y el sólido amarillo que quedó en el matraz de reacción se lavó con hexano y posteriormente se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, la mezcla obtenida en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se llevó a sequedad a presión reducida, obteniéndose un sólido amarillo que posteriormente se recristalizó en una mezcla hexano-diclorometano (1:1).

Complejo [ReBr(CO) <sub>3</sub> (L <sup>T-S2</sup> )H] (11)		
<b>P.F.</b> 232 °C descompone y no funde	<b>MS</b> (m/z): 852 [M] <sup>+</sup> 772 [M-Br] <sup>+</sup> 688 [M-Br-3(CO)] <sup>+</sup>	
<b>Tiempo de reacción:</b> 1 h a reflujo	80 % Rendimiento	

<b>Enlaces</b>	<b>IR (<math>\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}</math>, (CO))</b>		
<b>CO (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)</b>	2027 (mf), 1915 (mf), 1894 (mf)		
<b>ATR (<math>\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}</math>)</b>			
<b>CO</b>	2021 (mf), 1914 (mf), 1892 (mf)		
<b>P-Ph</b>	1104 (m)	<b>C-N</b>	1436 (m)
<b>P-S</b>	683 (m)	<b>P-S(Re)</b>	535 (m)

<b>RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (121.65 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)</b>			
<b>Enlace</b>	<b>(<math>\delta/\text{ppm}</math>)</b>	<b>Enlace</b>	<b>(<math>\delta/\text{ppm}</math>)</b>
<b>P-S(Re)</b>	46.35 (d, $^3J_{\text{P-P}} = 3.8$ Hz)	<b>P-S</b>	27.56 (d, $^3J_{\text{P-P}} = 3.8$ Hz)

<b>RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)</b>				
	<b>Ph<sub>1</sub> (Ph-PSRe)</b>	<b>Ph<sub>2</sub> (Ph-PSRe)</b>	<b>Ph<sub>3</sub> (Ph-PS)</b>	<b>Ph<sub>4</sub> (Ph-PS)</b>
<b>H<sub>o</sub>-Ph</b>	7.78 [2H, dd, $^3J_{\text{H-P}} = 14.5$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz]	7.54-7.33 [2H, m]	7.54-7.33 [2H, m]	7.26 [2H, dd, $^3J_{\text{H-P}} = 13.7$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz]
<b>H<sub>m</sub>-Ph</b>	7.54-7.33 [2H, m]	7.54-7.33 [2H, m]	7.54-7.33 [2H, m]	7.13 [2H, td, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 3.6$ Hz]

<b>H<sub>p</sub>-Ph</b>	7.21 [1H, t, <sup>3</sup> J <sub>H-H</sub> = 7.2 Hz]	7.54-7.33 [1H, m]	7.54-7.33 [1H,m]	7.54-7.33 [m, 2H]
<b>RMN-<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (75.6 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ/ppm )</b>				
	<b>Ph<sub>1</sub></b>	<b>Ph<sub>2</sub></b>	<b>Ph<sub>3</sub></b>	<b>Ph<sub>4</sub></b>
<b>C<sub>i</sub>-Ph</b>	133.91 [1C, d, J <sub>C-P</sub> = 90 Hz]	128.76 [1C, d, J <sub>C-P</sub> = 90.5 Hz]	127.72 [1C, d, J <sub>C-P</sub> = 91 Hz]	127.56 [1C, d, J <sub>C-P</sub> = 91 Hz]
<b>C<sub>o</sub>-Ph</b>	133.90 [2C, <sup>2</sup> J <sub>C-P</sub> = 11.94 Hz]	133.46 [2C, <sup>2</sup> J <sub>C-P</sub> = 11.63 Hz]	132.07 [2C, <sup>2</sup> J <sub>C-P</sub> = 11.03 Hz]	131.504 [2C, <sup>2</sup> J <sub>C-P</sub> = 11.03 Hz]
<b>C<sub>m</sub>-Ph</b>	128.89 [2C, <sup>3</sup> J <sub>C-P</sub> = 13.30]	128.72 [2C, <sup>3</sup> J <sub>C-P</sub> = 12.62]	128.50 [2C, <sup>3</sup> J <sub>C-P</sub> = 12.77]	128.19 [2C, <sup>3</sup> J <sub>C-P</sub> = 13.82]
<b>C<sub>p</sub>-Ph</b>	133.48 [1C, <sup>4</sup> J <sub>C-P</sub> = 3.4 Hz]	133.17 [1C, <sup>4</sup> J <sub>C-P</sub> = 3.0 Hz]	131.87 [1C, <sup>4</sup> J <sub>C-P</sub> = 2.8 Hz]	131.66 [1C, <sup>4</sup> J <sub>C-P</sub> = 2.8 Hz]
<b>C1<sub>i</sub>-Tz</b>	142.64 [1C, dd, J <sub>C-P</sub> = 118.34 Hz, <sup>2</sup> J <sub>C-P</sub> = 20.4 Hz]		<b>C2<sub>i</sub>-Tz</b>	141.12 [1C, dd, J <sub>C-P</sub> = 120.60 Hz, <sup>2</sup> J <sub>C-P</sub> = 27.88 Hz]
<b>CO</b>	198 - 192			
<b>AE</b>	C <sub>29</sub> H <sub>21</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> ReS <sub>2</sub>			
<b>Calc.</b>	% C, 40.94; % H, 2.49; % N, 4.93			
<b>Exp.</b>	%C 41.05, % H 1.89, % N 4.79			

### Síntesis del complejo [ReBr(CO)<sub>3</sub>(L<sup>T-Se<sup>2</sup></sup>)H] (12)

A un matraz de 100 mL con salida lateral que contenía 50 mL de tolueno seco se le adicionaron 60 mg (0.10 mmol) de [L<sup>T-Se<sup>2</sup></sup>H] (**5**) y ReBr(CO)<sub>5</sub> (0.10 mmol, 41 mg) en cantidades equimolares. La mezcla se puso a reflujo de tolueno por 1 h, después de este tiempo se filtró la reacción y el sólido amarillo que quedó en el fondo del matraz se lavó con hexano y posteriormente se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, la mezcla obtenida en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se llevó a sequedad a presión reducida, obteniéndose un sólido amarillo que posteriormente se recristalizó en una mezcla hexano-diclorometano (1:1).

Complejo [ReBr(CO) <sub>3</sub> (L <sup>T-Se<sup>2</sup></sup> )H] (12)			
<b>P.F.</b> 240 °C descompone y no funde	<b>MS</b> (m/z): 946 [M] <sup>+</sup> 866 [M-Br] <sup>+</sup> 782 [M-Br-3(CO)] <sup>+</sup>		
	<b>Tiempo de reacción:</b> 1 h	70 % Rendimiento	
<b>Enlaces</b>	<b>IR</b> (ν <sub>max</sub> /cm <sup>-1</sup> , (CO))		
CO (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	2027 (mf), 1927 (mf), 1900 (mf)		
<b>ATR</b> (ν <sub>max</sub> /cm <sup>-1</sup> )			
<b>CO</b>	2020 (mf), 1913 (mf), 1894 (mf)		
<b>P-Ph</b>	1103 (m)	<b>C-N</b>	1437 (m)
<b>P-Se</b>	580 (m)	<b>P-Se(Re)</b>	553 (m)

RMN- <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} (121.65 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> )				
Enlace	( $\delta$ /ppm)	Enlace	( $\delta$ /ppm)	
<b>P-Se(Re)</b>	26.37 (d, $^3J_{P-P} = 3.9$ Hz, $J_{P-Se} = 560$ Hz)	<b>P-Se</b>	17.83 (d, $^3J_{P-P} = 3.9$ Hz, $J_{P-Se} = 744$ Hz)	
RMN- <sup>77</sup> Se{ <sup>1</sup> H} (57.3 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> )				
<b>P-Se(Re)</b>	-110.01 (d, $J_{Se-P} = 559$ Hz)	<b>P-Se</b>	-242.96 (d, $J_{Se-P} = 744$ )	
RMN- <sup>1</sup> H (300 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> , $\delta$ /ppm)				
	Ph <sub>1</sub>	Ph <sub>2</sub>	Ph <sub>3</sub>	Ph <sub>4</sub>
<b>H<sub>o</sub>-Ph</b>	7.75 [2H, dd, $^3J_{H-P} = 14.8$ , $^3J_{H-H} = 7.6$ Hz]	7.50-7.31 [4H, m]	7.50-7.31 [4H, m]	7.50-7.31 [2H, m]
<b>H<sub>m</sub>-Ph</b>	7.57-7.52 [1H, m]	7.50-7.31 [4H, m]	7.50-7.31 [4H, m]	7.07 [2H, td, $^3J_{H-H} = 7.7$ Hz, $^3J_{H-H} = 3.5$ Hz]
<b>H<sub>p</sub>-Ph</b>	7.57-7.52 [2H, m]	7.50-7.31 [2H, m]	7.50-7.31 [2H, m]	7.21-7.15 [1H, m]
RMN- <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} (75.57 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> , $\delta$ /ppm)				
	Ph <sub>1</sub>	Ph <sub>2</sub>	Ph <sub>3</sub>	Ph <sub>4</sub>
<b>C<sub>i</sub>-Ph</b>	131.25 [1C, d, $J_{C-P} = 81$ Hz]	127.76 [1C, d, $J_{C-P} = 81.16$ Hz]	126.670 [1C, d, $J_{C-P} = 83.65$ Hz]	126.41 [1C, d, $J_{C-P} = 82.37$ Hz]
<b>C<sub>o</sub>-Ph</b>	133.29 [2C, d, $^2J_{C-P} = 11.86$ Hz]	132.05 [2C, d, $^2J_{C-P} = 11.33$ Hz]	129.25- 127.82 [2C, m]	129.25- 127.82 [2C, m]

<b>C<sub>m-Ph</sub></b>	133.74 [2C, d, <sup>3</sup> J <sub>C-P</sub> = 12.31 Hz]	129.25- 127.82 [2C, m]	129.25- 127.82 [2C, m]	129.25- 127.82 [2C, m]
<b>C<sub>p-Ph</sub></b>	133.67 [1C, d, <sup>4</sup> J <sub>C-P</sub> = 3.24 Hz]	131.440 [1C, d, <sup>4</sup> J <sub>C-P</sub> = 2.8 Hz]	129.25- 127.82 [1C, m]	129.25- 127.82 [1C, m]
<b>CO</b>	192 - 183			

<b>AE</b>	<b>C<sub>29</sub>H<sub>21</sub>BrN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>P<sub>2</sub>ReSe<sub>2</sub></b>
<b>Calc.</b>	% C, 36.84; % H, 2.24; % N, 4.44
<b>Exp.</b>	% C, 36.98; % H, 1.55; % N, 4.34

### Síntesis del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}_2})]$ (13)

En un matraz Schlenk previamente purgado que contenía 50 mL de tolueno, se le adicionó el triazolato azufrado  $\text{K}^+[\text{L}^{\text{T-S}_2}]^-$  (7) (0.10 mmol, 54 mg) y  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  (0.10 mmol, 41 mg) (1) en cantidades equimolares. La reacción se calentó por 2 h a 70° C. El compuesto es soluble en tolueno por lo que se filtró la reacción y el filtrado se evaporó. El sólido obtenido se disolvió en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se purificó por cromatografía en placa preparativa de alúmina. El compuesto fue recristalizado de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$  (1:1) a 0° C.

<b>Complejo <math>[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-S}_2})]</math> (13)</b>			
<b>P.F.</b> 220 °C  descompone y no funde	MS (m/z): 799 $[\text{M}]^+$		
<b>Tiempo de reacción:</b>  2 h a 70 °C	20 % Rendimiento		
<b>Enlaces</b>	<b>IR (<math>\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}</math>, (CO))</b>		
CO ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	2111(m), 2011 (mf), 1997 (f), 1957 (f)		
<b>ATR (<math>\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}</math>)</b>			
<b>CO</b>	2109 (m), 2009 (mf), 1995 (f), 1954 (f)		
<b>P-Ph</b>	1096 (m)	<b>C-N</b>	1435 (m)
<b>P-S</b>	680 (m)	<b>P-S(Re)</b>	532 (m)



RMN- <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} (121.65 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )			
Enlace	( $\delta$ /ppm)	Enlace	( $\delta$ /ppm)
<b>P-S(Re)</b>	47.53 (d, <sup>3</sup> J <sub>P-P</sub> = 3.7 Hz)	<b>P-S</b>	27.33 (d, <sup>3</sup> J <sub>P-P</sub> = 3.7 Hz)

RMN- <sup>1</sup> H (300 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , $\delta$ /ppm)		
	Ph <sub>1</sub> (Ph-PS(Re))	Ph <sub>2</sub> (Ph-PS)
<b>H<sub>o</sub>-Ph</b>	7.69 [dd, <sup>3</sup> J <sub>Ho-P</sub> = 15 Hz, <sup>3</sup> J <sub>Ho-Hm</sub> = 7.6 Hz, 4H]	7.51 [dd, <sup>3</sup> J <sub>Ho-P</sub> = 16 Hz, <sup>3</sup> J <sub>Ho-Hm</sub> = 7.5 Hz, 4H]
<b>H<sub>m</sub>-Ph</b>	7.39-7.27 [m, 4H]	7.39-7.27 [m, 4H]
<b>H<sub>p</sub>-Ph</b>	7.56-7.46 [m, 2H]	7.56-7.46 [m, 2H]
RMN- <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} (75.6 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , $\delta$ /ppm)		
	Ph <sub>1</sub> (Ph-PSRe)	Ph <sub>2</sub> (Ph-PS)
<b>C<sub>i</sub>-Ph</b>	133.12 [d, J <sub>Ci-P</sub> = 91 Hz, 2C]	125.44 [d, J <sub>Ci-P</sub> = 92 Hz, 2C]
<b>C<sub>o</sub>-Ph</b>	134.52 [d, <sup>2</sup> J <sub>Co-P</sub> = 12 Hz, 4C]	132.37 [d, <sup>2</sup> J <sub>Co-P</sub> = 11 Hz, 4C]
<b>C<sub>m</sub>-Ph</b>	129.03 [d, <sup>3</sup> J <sub>Cm-P</sub> = 14 Hz, 4C]	128.75 [d, <sup>3</sup> J <sub>Cm-P</sub> = 13 Hz, 4C]
<b>C<sub>p</sub>-Ph</b>	133.01 [d, <sup>4</sup> J <sub>Cp-P</sub> = 2.8 Hz, 2C]	132 [d, <sup>4</sup> J <sub>Cp-P</sub> = 2.8 Hz, 2C]
<b>CO</b>	189-185	

<b>AE</b>	$C_{30}H_{20}N_3O_4P_2ReS_2$
<b>Calc.</b>	% C, 45.11; % H, 2.52; % N, 5.26
<b>Exp.</b>	% C, 45.34; % H, 2.20; % N, 5.11

### Síntesis del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se}2})]$ (14)

La síntesis se llevó a cabo en las mismas condiciones de reacción que las descritas para la obtención de (13), solo que en este caso se empleó el triazolato selenado  $\text{K}^+[\text{L}^{\text{T-Se}2}]^-$  (8) (0.10 mmol, 63 mg) y  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  (1) (0.10 mmol, 41 mg).

Complejo $[\text{ReBr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{T-Se}2})]$ (14)			
<b>P.F.</b> 198 °C descompone y no funde	<b>MS</b> (m/z): 895 $[\text{M}]^+$		
	<b>Tiempo de reacción:</b> 3 h a 70 °C	25 % Rendimiento	
<b>Enlaces</b>		<b>IR</b> ( $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ , (CO))	
CO ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )		2108 (m), 2009 (mf), 1997 (f), 1956 (f)	
<b>ATR</b> ( $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ )			
<b>CO</b>		2105 (f), 2005 (f), 1989 (mf) 1947 (mf)	
<b>P-Ph</b>	1101 (m)	<b>C-N</b>	1436 (m)
<b>P-Se</b>	585 (m)	<b>P-Se(Re)</b>	554 (m)

RMN- <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} (121.65 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )			
Enlace	( $\delta$ /ppm)	Enlace	( $\delta$ /ppm)
<b>P-Se(Re)</b>	27.44 (d, <sup>3</sup> J <sub>P-P</sub> = 3.7 Hz, J <sub>P-Se</sub> = 519 Hz)	<b>P-Se</b>	17.17 (d, <sup>3</sup> J <sub>P-P</sub> = 3.7 Hz, J <sub>P-Se</sub> = 745 Hz)
RMN- <sup>77</sup> Se{ <sup>1</sup> H} (57.3 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> )			
<b>P-Se(Re)</b>	-240.65 (d, J <sub>Se-P</sub> = 519 Hz)	<b>P-Se</b>	-237.47 (d, J <sub>Se-P</sub> = 745)
RMN- <sup>1</sup> H (300 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , $\delta$ /ppm)			
	Ph <sub>1</sub> (Ph-PSe(Re))	Ph <sub>2</sub> (Ph-PSe)	
<b>H<sub>o</sub>-Ph</b>	7.79 [dd, <sup>3</sup> J <sub>H<sub>o</sub>-P</sub> = 15.2 Hz, <sup>3</sup> J <sub>H<sub>o</sub>-H<sub>m</sub></sub> = 7.7 Hz, 4H]	7.53-7.45 [m, 4H]	
<b>H<sub>m</sub>-Ph</b>	7.37-7.36 [m, 4H]	7.30- 7.26 [m, 4H]	
<b>H<sub>p</sub>-Ph</b>	7.53-7.45 [m, 4H]	7.53-7.45 [m, 4H]	
RMN- <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} (75.6 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , $\delta$ /ppm )			
	Ph <sub>1</sub> (Ph-PSRe)	Ph <sub>2</sub> (Ph-PS)	
<b>C<sub>i</sub>-Ph</b>	131.67 [d, J <sub>C<sub>i</sub>-P</sub> = 82 Hz, 2C]	124.25 [d, J <sub>C<sub>i</sub>-P</sub> = 84 Hz, 2C]	
<b>C<sub>o</sub>-Ph</b>	134.84 [d, <sup>2</sup> J <sub>C<sub>o</sub>-P</sub> = 12 Hz, 4C]	132.84 [d, <sup>2</sup> J <sub>C<sub>o</sub>-P</sub> = 11 Hz, 4C]	
<b>C<sub>m</sub>-Ph</b>	128.87 [d, <sup>3</sup> J <sub>C<sub>m</sub>-P</sub> = 14 Hz, 4C]	128.75 [d, <sup>3</sup> J <sub>C<sub>m</sub>-P</sub> = 13 Hz, 4C]	
<b>C<sub>p</sub>-Ph</b>	134.36 [d, <sup>4</sup> J <sub>C<sub>p</sub>-P</sub> = 3.4 Hz, 2C]	132.08 [d, <sup>4</sup> J <sub>C<sub>p</sub>-P</sub> = 3.1 Hz, 2C]	
<b>CO</b>	190 - 184		

<b>AE</b>	$C_{30}H_{20}N_3O_4P_2ReSe_2$
<b>Calc.</b>	% C, 40.37; % H, 2.26; % N, 4.71
<b>Exp.</b>	% C, 41.05; % H, 1.98; % N, 4.79

### Síntesis general de los complejos $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-E2}})_2]$ (E = S (15) y Se (16))

A una suspensión del ligante correspondiente  $\text{K}^+[\text{L}^{\text{T-E2}}]^-$  E= S (7) (54 mg), Se (8) (63 mg) (0.10 mmol) en 50 mL de tolueno se le adicionó  $\text{ReBr}(\text{CO})_5$  (1) (0.10 mmol, 41 mg) en cantidades equimolares a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se puso a reflujo. El tiempo de reacción se determinó por espectroscopía en el infrarrojo. Se tomaron alícuotas cada 15 minutos y se observó la zona de carbonilos metálicos terminales  $\nu(\text{CO})$  1750 -2120  $\text{cm}^{-1}$ . Cuando ya no hubo cambios en esta zona se concluyó que la reacción había terminado. En ambas reacciones se observó que cuando la temperatura de la reacción aumenta la mezcla de reacción se vuelve más soluble y después se empezó a observar un poco de precipitado blanco; transcurrido el tiempo de reacción, 4 h empleando la sal azufrada (7) y 6 h para el triazolato selenado (8), la correspondiente mezcla de reacción se filtró y la fracción soluble en tolueno se evaporó a presión reducida y posteriormente se purificó mediante placa preparativa de alúmina, empleando un sistema de elución 80:20 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$ ).

Complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S2}})_2]$ (15)		
<b>P.F.</b> 268 °C descompone y no funde	<b>MS</b> (m/z): 1541 $[\text{M}]^+$ , 1513 $[\text{M-CO}]^+$ , 1041 $[\text{M-L}^{\text{T-S2}}]$	
<b>Tiempo de reacción:</b>  4 h a reflujo	80 % Rendimiento	
<b>Enlaces</b>	<b>IR</b> ( $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ , (CO))	
CO (Tolueno)	2041 (mf), 2027 (f), 1938 (mf, a), 1911 (mf, a)	

ATR ( $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ )			
<b>CO</b>	2036 (f), 2022 (mf), 1928 (mf, a), 1893 (mf, a)		
<b>P-Ph</b>	1101 (m)	<b>C-N</b>	1436 (m)
<b>P-S</b>	683 (m)	<b>P-S(Re)</b>	535 (f)
<b>C-H</b>	3055 (d)		

RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.65 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )			
Enlace	( $\delta/\text{ppm}$ )	Enlace	( $\delta/\text{ppm}$ )
<b>P-S(Re)</b>	47.78 (d, $^3J_{\text{P-P}} = 2.8$ Hz)	<b>P-S</b>	26.47 (d, $^3J_{\text{P-P}} = 2.8$ Hz)

RMN- $^1\text{H}$ (300 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , $\delta/\text{ppm}$ )				
	Ph <sub>1</sub> (Ph-PSRe)	Ph <sub>2</sub> (Ph-PSRe)	Ph <sub>3</sub> (Ph-PS)	Ph <sub>4</sub> (Ph-PS)
<b>H<sub>o</sub>-Ph</b>	8.36 [4H, dd, $^3J_{\text{H}_o\text{-P}} = 15.6$ Hz, $^3J_{\text{H}_o\text{-H}_m} = 7.5$ Hz]	7.76-7.70 [4H, m]	7.55 [4H, dd, $^3J_{\text{H}_o\text{-P}} = 14.2$ Hz, $^3J_{\text{H}_o\text{-H}_m} = 7.5$ Hz, ]	7.33 – 7.23 [4H, m]
<b>H<sub>m</sub>-Ph</b>	7.76-7.70 [4H, m]	7.48-7.36 [4H, m]	7.06-6.93 [4H, m]	6.81 [4H, td, $^3J_{\text{H}_m\text{-H}_o} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{H}_m\text{-P}} = 3.8$ Hz]
<b>H<sub>p</sub>-Ph</b>	7.86-7.81 [2H, m]	7.48-7.36 [2H, m]	7.06-6.93 [2H, m]	7.06-6.93 [2H, m]

RMN- <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} (75.6 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , δ/ppm)				
	Ph <sub>1</sub> (Ph-PSRe)	Ph <sub>2</sub> (Ph-PSRe)	Ph <sub>3</sub> (Ph-PS)	Ph <sub>4</sub> (Ph-PS)
<b>C<sub>i</sub>-Ph</b>	134 [2C, d, $J_{C_i-P} = 91\text{Hz}$ ]	130.3 [2C, d, $J_{C_i-P} = 90\text{Hz}$ ]	129.4 [2C, d, $J_{C_i-P} = 89\text{Hz}$ ]	124 [2C, d, $J_{C_i-P} = 94\text{Hz}$ ]
<b>C<sub>o</sub>-Ph</b>	135.8 [4C, d, $^2J_{C_o-P} = 12\text{ Hz}$ ]	132.6 [4C, d, $^2J_{C_o-P} = 11\text{ Hz}$ ]	132.1 [4C, $^2J_{C_o-P} = 11\text{ Hz}$ ]	134 [4C, d, $^2J_{C_o-P} = 12\text{ Hz}$ ]
<b>C<sub>m</sub>-Ph</b>	129.7-128.8 [4C, m]	128.5-128 [4C, m]	129.7-128.8 [4C, m]	128.5-128 [4C, m]
<b>C<sub>p</sub>-Ph</b>	135 [2C, d, $^4J_{C_p-P} = 3.3\text{ Hz}$ ]	128.5-128 [2C, m]	129.7-128.8 [2C, m]	134.1 [2C, d, $^4J_{C_p-P} = 3\text{ Hz}$ ]
<b>CO</b>	194-190			
<b>Fórmula Molecular</b>		<b>C<sub>58</sub>H<sub>40</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>P<sub>4</sub>Re<sub>2</sub>S<sub>4</sub></b>		
AE calc.	% C, 45.19; % H, 2.62; % N, 5.45			
AE exp.	% C, 45.09; % H, 2.80; % N, 5.31			



<b>Complejo <math>[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}_2})_2]</math> (16)</b>			
<b>P.F.</b> 251 °C descompone y no funde	<b>MS</b> (m/z): 1729 $[\text{M}]^+$ , 1701 $[\text{M-CO}]^+$ , 1135 $[\text{M-L}^{\text{T-Se}_2}]$ .		
	<b>Tiempo de reacción:</b>  6 h a reflujo	45 % Rendimiento	
<b>Enlaces</b>	<b>IR (<math>\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}</math>, (CO))</b>		
CO (Tolueno)	2039 (mf), 2025 (mf), 1937 (mf, a), 1909 (mf, a)		
<b>ATR (<math>\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}</math>)</b>			
<b>CO</b>	2033 (h), 2021 (mf), 1934 (mf), 1917 (mf)		
<b>P-Ph</b>	1097 (m)	<b>C-N</b>	1435 (m)
<b>P-Se</b>	585 (f)	<b>P-Se(Re)</b>	555 (f)
<b>C-H</b>	3052 (d)	————	————

<b>RMN-<math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math> (121.65 MHz, <math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>)</b>			
Enlace	$(\delta/\text{ppm})$	Enlace	$(\delta/\text{ppm})$
<b>P-Se(Re)</b>	29.00 (d, $^3J_{\text{P-P}} = 2.8$ Hz, $J_{\text{P-Se}} = 539$ Hz)	<b>P-Se</b>	17.46 (d, $^3J_{\text{P-P}} = 2.8$ Hz, $J_{\text{P-Se}} = 760$ Hz)

RMN- <sup>77</sup> Se{ <sup>1</sup> H} (57.3 MHz, DMSO-d <sub>6</sub> )				
<b>P-Se(Re)</b>	-52.36 (d, $J_{\text{Se-P}} = 539$ Hz)	<b>P-Se</b>	-259.69 (d, $J_{\text{Se-P}} = 760$ Hz)	
RMN- <sup>1</sup> H (300 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , δ/ppm)				
	Ph <sub>1</sub> (Ph-PSeRe)	Ph <sub>2</sub> (Ph-PSeRe)	Ph <sub>3</sub> (Ph-PSe)	Ph <sub>4</sub> (Ph-PSe)
<b>H<sub>o</sub>-Ph</b>	8.30 [4H, dd, $^3J_{\text{H-P}} = 15.9$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz]	7.71-7.57 [4H, m]	7.71-7.57 [4H, m]	7.43-7.35 [4H, m]
<b>H<sub>m</sub>-Ph</b>	7.71-7.57 [4H, m]	7.16-7.09 [4H, m]	7.16 – 7.09 [4H, m]	6.83 [4H, td, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{H-P}} = 3.7$ Hz].
<b>H<sub>p</sub>-Ph</b>	7.82 - 7.76 [2H, m]	7.43-7.35 [2H, m]	7.43-7.35 [2H, m]	7.22 [2H, t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ ]
RMN- <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} (75.6 MHz, CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , δ/ppm)				
	Ph <sub>1</sub> (Ph-PSeRe)	Ph <sub>2</sub> (Ph-PSeRe)	Ph <sub>3</sub> (Ph-PSe)	Ph <sub>4</sub> (Ph-PSe)
<b>C<sub>i</sub>-Ph</b>	133 [2C, d, $J_{\text{C-i-P}} = 83$ Hz]	[2C, d, $J_{\text{C-i-P}} = 81$ Hz]	128 [2C, d, $J_{\text{C-i-P}} = 80$ Hz]	123 [2C, d, $J_{\text{C-i-P}} = 86$ Hz]
<b>C<sub>o</sub>-Ph</b>	136 [4C, d, $^2J_{\text{C-o-P}} = 13$ Hz]	133-132.8 [4C, m]	133-132.8 [4C, m]	128.4-128 [4C, m]
<b>C<sub>m</sub>-Ph</b>	133-133.8 [4C, m]	134.6 [4C, d, $^3J_{\text{C-m-P}} = 12$ Hz]	129.3-128.8 [4C, m]	128.4-128 [4C, m]
<b>C<sub>p</sub>-Ph</b>	135 [2C, d, $^4J_{\text{C-p-P}} = 2.3$ Hz]	132.2 [2C, d, $^4J_{\text{C-p-P}} = 2.1$ Hz ]	132 [2C, d, $^4J_{\text{C-p-P}} = 2.9$ Hz]	134.1 [2C, d, $^4J_{\text{C-p-P}} = 2.5$ Hz]

<b>CO</b>	194 – 190
<b>Fórmula Molecular</b>	$C_{58}H_{40}N_6O_6P_4Re_2S_4$
<b>AE calc.</b>	% C, 40.25; % H, 2.31; % N, 4.85
<b>AE exp.</b>	% C, 40.20; % H, 2.29; % N, 4.89

### Detección del complejo $[MnBr(CO)_4(L^{T-O_2H})]$ (17)

En un tubo de RMN se adicionó 0.04 mmol (18.7 mg) de  $[L^{T-O_2H}]$  (3) en relación equimolar se adicionó  $MnBr(CO)_5$  (1) (0.04 mmol, 11 mg) y posteriormente se agregaron 0.6 mL de tolueno- $d_8$ . Al inicio de la reacción se le sacó un espectro de  $RMN^{-31}P\{^1H\}$  a temperatura ambiente, posteriormente el tubo se puso a calentar en un baño de aceite que estaba 70 °C, se calentó por un minuto y se le sacó otro espectro, posteriormente se estuvo calentando por periodos de 10 minutos y se obtenía el espectro correspondiente a cada intervalo de calentamiento. Cuando al hacer el experimento de  $RMN^{-31}P\{^1H\}$  se perdió la señal de fósforo-31, en ese momento se detuvo el calentamiento.

### Detección de los intermediarios de reacción de $[Mn(CO)_4(L^{T-E_2})]$ (E = S (18), Se (19)) y $[Mn_2(CO)_6(L^{T-E_2})_2]$ (E = O (20), S (21), Se (22))

En un tubo de RMN se adicionó 0.04 mmol del correspondiente triazol  $K[L^{T-E_2}]$  (E = O (6) (20.3 mg), S (7) (21.6 mg) y Se (8) (25.3 mg) y en relación equimolar se adicionó  $ReBr(CO)_5$  (1) (0.04 mmol, 16.2 mg) a cada tubo, posteriormente se agregaron 0.6 mL de tolueno- $d_8$  a cada tubo. Al inicio de la reacción se obtuvo el espectro de  $RMN^{-31}P\{^1H\}$  a temperatura ambiente, de cada muestra y posteriormente cada tubo se le calentó en un baño de aceite a 70 °C, y se siguió el mismo procedimiento empleado para la detección de  $[MnBr(CO)_4(L^{T-O_2H})]$  (17).

### Síntesis de los complejos $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-E2}})_3]$ (E = O (23), S (24), Se (25))

A una suspensión de 0.09 mmol de la sal correspondiente  $\text{K}^+[\text{L}^{\text{T-E2}}]$  (E= O (6) (46 mg), S (7) (49mg), Se (8) (57 mg) se le adicionó  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  (2) en cantidades equimolares. La mezcla de reacción se calentó a 80° C. Posteriormente se evaporó a presión reducida, se llevó a sequedad y el crudo de reacción se lavó con hexano, y posteriormente con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , la fracción soluble en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se evaporó a presión reducida. Los tres complejos son sólidos amarillos, solubles en disolventes clorados.

Complejo $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-O2}})_3]$ (23)			
<b>P.F.</b> 225 °C descompone y no funde	<b>MS (m/e):</b> 1598 $[\text{M}]^+$ , 1514 $[\text{M}-3\text{CO}]^+$ 633 $[\text{M}-2(\text{L}^{\text{T-O2}})-\text{CO}]^+$		
	<b>Tiempo de reacción:</b> 40 minutos a 80 °C	65 % Rendimiento	
<b>Enlaces</b>	<b>IR (<math>\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}</math>, (CO))</b>		
CO (Tolueno)	2036 (mf), 1938 (mf)		
<b>ATR (<math>\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}</math>)</b>			
<b>CO</b>	2031 (mf), 1923 (mf)		
<b>P-Ph</b>	1069(m)	<b>C-N</b>	1437 (m)

<b>P-O</b>	1260(m)	<b>P-O(Re)</b>	1198 (m)
<b>C-H</b>	3055 (d)	—	—
$\mu_{\text{eff}}$ (MB)	<b>RPE</b>		
1.68	Sólido 298 K	$g = 1.9933$	
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 77 K	$g = 2.0464, g = 5.6940$	
<b>Fórmula Molecular</b>		C <sub>81</sub> H <sub>60</sub> N <sub>9</sub> O <sub>9</sub> P <sub>6</sub> Mn <sub>2</sub>	
<b>AE calc.</b>	% C, 60.84; % H, 3.78; % N, 7.88		
<b>AE exp.</b>	% C, 60.64; % H, 3.38; % N, 7.35		

<b>Complejo [Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>(L<sup>T-S<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] (24)</sup></b>		
<b>P.F.</b> 230 °C descompone y no funde	<b>MS (m/e):</b> 1694 [M] <sup>+</sup> , 1610 [M-3CO] <sup>+</sup> 665 [M-2(L <sup>T-S<sub>2</sub>)- CO)]<sup>+</sup></sup>	
<b>Tiempo de reacción:</b>  3 h a 80 °C	63 % Rendimiento	

<b>Enlaces</b>	<b>IR (<math>\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}</math>, (CO))</b>		
CO (Tolueno)	2037 (mf), 1945 (mf)		
<b>ATR (<math>\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}</math>)</b>			
<b>CO</b>	2033 (mf), 1927 (mf)		
<b>P-Ph</b>	1098 (m)	<b>C-N</b>	1435 (m)
<b>P-S</b>	639 (m)	<b>P-S(Re)</b>	527 (m)
<b><math>\mu_{\text{eff}}</math> (MB)</b>	<b>RPE</b>		
1.89	Sólido 298 K	$g = 2.0127, g = 4.8089$	
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 77 K	$g = 1.9301, g = 4.2175$	
<b>Fórmula Molecular</b>		C <sub>81</sub> H <sub>60</sub> Mn <sub>2</sub> N <sub>9</sub> O <sub>3</sub> P <sub>6</sub> S <sub>6</sub>	
<b>AE calc.</b>	% C, 57.38; % H, 3.57; % N, 7.44		
<b>AE exp.</b>	% C, 57.84; % H, 3.02; % N, 7.80		

Complejo $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\text{L}^{\text{T-Se}_2})_3]$ (25)			
<b>P.F.</b> 232 °C descompone y no funde	<b>MS (m/e):</b> 1978 $[\text{M}]^+$ , 1894 $[\text{M}-3\text{CO}]^+$ 761 $[\text{M}-2(\text{L}^{\text{T-S}_2}-\text{CO})]^+$		
	<b>Tiempo de reacción:</b> 4 h a 80 °C	60 % Rendimiento	
<b>Enlaces</b>	<b>IR (<math>\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}</math>, (CO))</b>		
CO (Tolueno)	2035 (mf), 1939 (mf, a)		
<b>ATR (<math>\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}</math>)</b>			
<b>CO</b>	2023 (mf), 1940 (h), 1921 (mf)		
<b>P-Ph</b>	1097 (m)	<b>C-N</b>	1434 (m)
<b>P-Se</b>	587 (m)	<b>P-Se(Re)</b>	555 (m)
<b>C-H</b>	3051 (d)	—	—
<b><math>\mu_{\text{eff}}</math> (MB)</b>	<b>RPE</b>		
1.67	Sólido 298 K	$g = 1.9930, g = 4.3013$	
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 77 K	$g = 1.9993, g = 4.3024$	

<b>Fórmula Molecular</b>	$C_{81}H_{60}Mn_2N_9O_3P_6Se_6$
<b>AE</b>	El análisis elemental de este compuesto tiene un margen de error muy alto por lo que se tiene que obtener directamente de cristales.



# DATOS CRISTALOGRAFICOS

Complejo	[ReBr(CO) <sub>4</sub> (L <sup>T-O2</sup> H)] (9)	
Fórmula Empírica	C <sub>30</sub> H <sub>21</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Re	
Peso Molecular	847.55	
Temperatura	298(2)K	
Longitud de Onda	0.71073 Å	
Sistema Cristalino	Monoclínico	
Grupo Espacial	C2/c	
Dimensiones de la Celda Unitaria	a = 20.100(3) Å b = 11.3249(16) Å c = 29.356(4) Å	α = 90° β = 104.042(3)° γ = 90°
Volumen	6482.6(15) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Densidad (calculada)	1.737 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de Absorción	5.125 mm <sup>-1</sup>	
F(0,0,0)	3280	
Tamaño de cristal/Color/Forma	0.321 x 0.122 x 0.038 mm <sup>3</sup>	
Intervalo de Θ para la colección de datos	2.080 a 25.282°	
Intervalo de los índices	-24<=h<=20, -13<=k<=13, -35<=l<=35	
Reflexiones Colectadas	27585	

Reflexiones Independientes	5885 [R(int) = 0.0849]	
Total a $\Theta = 25.242^\circ$	99.9 %	
Corrección de Absorción	Analíticas	
Máx. y mín. de transmisión	0.7389 y 0.1920	
Método de refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en $F^2$	
Datos/Limitación/Parámetros	5885/ 232 / 456	
Bondad en el ajuste de $F^2$	0.895	
Índices finales de R[I>2s(I)]	R1 = 0.0318, wR2 = 0.0615	
Índices de R (todos los datos)	R1 = 0.0542, wR2 = 0.0675	
Coefficiente de Extinción	n/a	
Diferencia más grande entre cresta y valle	0.781 y -0.716 e.Å <sup>-3</sup>	

Complejo	[ReBr(CO) <sub>3</sub> (L <sup>T-S2</sup> H)] (11)	
Fórmula Empírica	C <sub>29</sub> H <sub>21</sub> BrN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> ReS <sub>2</sub>	
Peso Molecular	851.66	
Temperatura	298(2)K	
Longitud de Onda	0.71073 Å	
Sistema Cristalino	Triclínico	
Grupo Espacial	P-1	
Dimensiones de la Celda Unitaria	a = 8.1617(5) Å b = 12.8784(7) Å c = 16.5846(10) Å	α = 112.173(1)° β = 94.407(1)° γ = 99.848(1)°
Volumen	1571.29(16) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Densidad (calculada)	1.800 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de Absorción	5.408 mm <sup>-1</sup>	
F(0,0,0)	824	
Tamaño de cristal/Color/Forma	0.331 x 0.267 x 0.092 mm	
Intervalo de Θ para la colección de datos	1.73 a 25.03°	
Intervalo de los índices	-9<=h<=9, -15<=k<=15, -19<=l<=19	
Reflexiones Colectadas	13380	
Reflexiones Independientes	5551 [R(int) = 0.0524]	

Total a $\Theta = 25.242^\circ$	99.8 %	
Corrección de Absorción	Semi-empíricas por equivalentes	
Máx. y mín. de transmisión	0.7452 y 0.4903	
Método de refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en $F^2$	
Datos/Limitación/Parámetros	5551/ 1 / 373	
Bondad en el ajuste de $F^2$	0.998	
Índices finales de $R[I > 2s(I)]$	$R1 = 0.0401$ , $wR2 = 0.0836$	
Índices de R (todos los datos)	$R1 = 0.0586$ , $wR2 = 0.0926$	
Coefficiente de Extinción	n/a	
Diferencia más grande entre cresta y valle	1.521 y -1.301 e.Å <sup>-3</sup>	

Complejo	[ReBr(CO) <sub>3</sub> (L <sup>T-Se2</sup> H)] (12)	
Fórmula Empírica	C <sub>63</sub> H <sub>52</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> P <sub>4</sub> Re <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	
Peso Molecular	2315.54	
Temperatura	173(2)K	
Longitud de Onda	0.71073 Å	
Sistema Cristalino	Triclínico	
Grupo Espacial	P-1	
Dimensiones de la Celda Unitaria	a = 9.733(3) Å b = 15.097(5) Å c = 15.679(5) Å	α = 61.999(4)° β = 84.134(5)° γ = 73.816(5)°
Volumen	1952.4(12) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Densidad (calculada)	1.969 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de Absorción	6.460 mm <sup>-1</sup>	
F(0,0,0)	1106	
Tamaño de cristal/Color/Forma	0.138 x 0.126 x 0.052 mm	
Intervalo de Θ para la colección de datos	1.59 a 25.35°	
Intervalo de los índices	-11<=h<=11, -18<=k<=18, -18<=l<=18	
Reflexiones Colectadas	15340	
Reflexiones Independientes	7085 [R(int) = 0.0644]	

Total a $\Theta = 25.242^\circ$	99.0 %	
Corrección de Absorción	Semi-empíricas por equivalentes	
Máx. y mín. de transmisión	0.7368 y 0.3971	
Método de refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en $F^2$	
Datos/Limitación/Parámetros	7085/ 65 / 470	
Bondad en el ajuste de $F^2$	0.961	
Índices finales de $R[I > 2s(I)]$	$R1 = 0.0589, wR2 = 0.1274$	
Índices de R (todos los datos)	$R1 = 0.1026, wR2 = 0.1448$	
Coefficiente de Extinción	n/a	
Diferencia más grande entre cresta y valle	2.632 y -1.939 e.Å <sup>-3</sup>	

Complejo	[Re(CO) <sub>4</sub> (L <sup>T-Se2</sup> )] (13)	
Fórmula Empírica	C <sub>30</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> ReS <sub>2</sub>	
Peso Molecular	798.75	
Temperatura	298(2)K	
Longitud de Onda	0.71073 Å	
Sistema Cristalino	Ortorrómbico	
Grupo Espacial	P n a 2 <sub>1</sub>	
Dimensiones de la Celda Unitaria	a = 14.569(3) Å b = 12.235(3) Å c = 17.043(2) Å	α = 90° β = 90° γ = 90°
Volumen	3037.9(10) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.746 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de Absorción	4.283 mm <sup>-1</sup>	
F(0,0,0)	1560	
Tamaño de cristal/Color/Forma	0.414 x 0.221 x 0.204 mm	
Intervalo de Θ para la colección de datos	2.049 a 27.546°	
Intervalo de los índices	-18<=h<=18, -15<=k<=15, -22<=l<=21	
Reflexiones Colectadas	19155	
Reflexiones Independientes	6879[R(int) = 0.0768]	

Total a $\Theta = 25.242^\circ$	100.0 %	
Corrección de Absorción	Semi-empírica por equivalentes	
Máx. y mín. de transmisión	0.4766 y 0.1119	
Método de refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en $F^2$	
Datos/Limitación/Parámetros	6879/ 1 / 379	
Bondad en el ajuste de $F^2$	1.000	
Índices finales de $R[I > 2s(I)]$	$R1 = 0.0535, wR2 = 0.1053$	
Índices de R (todos los datos)	$R1 = 0.1024, wR2 = 0.1270$	
Coefficiente de Extinción	n/a	
Diferencia más grande entre cresta y valle	2.104 y -1.757 e.Å <sup>-3</sup>	



Complejo	[Re(CO) <sub>4</sub> (L <sup>T-Se2</sup> )] (14)	
Fórmula Empírica	C <sub>30</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> ReSe <sub>2</sub>	
Peso Molecular	892.55	
Temperatura	150(2)K	
Longitud de Onda	0.71073 Å	
Sistema Cristalino	Ortorrómbico	
Grupo Espacial	P b c a	
Dimensiones de la Celda Unitaria	a = 12.4856(2) Å b = 20.8880(4) Å c = 23.6496(4) Å	α = 90° β = 90° γ = 90°
Volumen	6167.80(19) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Densidad (calculada)	1.922 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de Absorción	6.445 mm <sup>-1</sup>	
F(0,0,0)	3408	
Tamaño de cristal/Color/Forma	0.467 x 0.156 x 0.062 mm	
Intervalo de Θ para la colección de datos	1.950 a 25.401°	
Intervalo de los índices	-14<=h<=15, -25<=k<=19, -28<=l<=28	
Reflexiones Colectadas	44075	
Reflexiones Independientes	5666 [R(int) = 0.1668]	
Total a Θ = 25.242°	99.9 %	

Corrección de Absorción	Analítica	
Máx. y mín. de transmisión	0.7341 y 0.2852	
Método de refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F <sup>2</sup>	
Datos/Limitación/Parámetros	5666/ 0 / 379	
Bondad en el ajuste de F <sup>2</sup>	0.957	
Índices finales de R[I>2s(I)]	R1 = 0.0331, wR2 = 0.0697	
Índices de R (todos los datos)	R1 = 0.0464, wR2 = 0.0748	
Coefficiente de Extinción	n/a	
Diferencia más grande entre cresta y valle	1.219 y -1.030 e.Å <sup>-3</sup>	

Complejo	$[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-S}2})_2]$ ( <b>15</b> )	
Fórmula Empírica	$\text{C}_{62.33}\text{H}_{48.67}\text{Cl}_{18.67}\text{N}_6\text{O}_6\text{P}_4\text{Re}_2\text{S}_4$	
Peso Molecular	1909.49	
Temperatura	100(2)K	
Longitud de Onda	0.71073 Å	
Sistema Cristalino	Monoclínico	
Grupo Espacial	P2/n	
Dimensiones de la Celda Unitaria	a = 21.890(3) Å b = 12.4354(18) Å c = 39.318(6) Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 91.911(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	10697(3) Å <sup>3</sup>	
Z	6	
Densidad (calculada)	1.778 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de Absorción	3.977 mm <sup>-1</sup>	
F(0,0,0)	5604	
Tamaño de cristal/Color/Forma	0.48 x 0.46 x 0.14 mm	
Intervalo de $\Theta$ para la colección de datos	1.72 a 25.00°	
Intervalo de los índices	$-26 \leq h \leq 23, -14 \leq k \leq 14, -39 \leq l \leq 46$	
Reflexiones Colectadas	50891	
Reflexiones Independientes	18708[R(int) = 0.0567]	

Total a $\Theta = 25.242^\circ$	99.3 %	
Corrección de Absorción	Ninguna	
Máx. y mín. de transmisión	0.6059 y 0.2512	
Método de refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en $F^2$	
Datos/Limitación/Parámetros	18708/238 / 1349	
Bondad en el ajuste de $F^2$	1.101	
Índices finales de $R[I > 2s(I)]$	$R1 = 0.0503$ , $wR2 = 0.1068$	
Índices de $R$ (todos los datos)	$R1 = 0.0601$ , $wR2 = 0.1110$	
Coefficiente de Extinción	n/a	
Diferencia más grande entre cresta y valle	2.626 y -1.097 e.Å <sup>-3</sup>	

Complejo	$[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}2})_2]$ (16)	
Fórmula Empírica	$\text{C}_{65}\text{H}_{48}\text{Cl}_{18.67}\text{N}_6\text{O}_6\text{P}_4\text{Re}_2\text{Se}_4$	
Peso Molecular	1821.21	
Temperatura	298(2)K	
Longitud de Onda	0.71073 Å	
Sistema Cristalino	Ortorrómbico	
Grupo Espacial	$\text{P } 2_1 2_1 2_1$	
Dimensiones de la Celda Unitaria	a = 12.7979(7) Å b = 22.1121(12) Å c = 25.9108(14) Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	7332.5(7) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.650 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de Absorción	5.421 mm <sup>-1</sup>	
F(0,0,0)	3496	
Tamaño de cristal/Color/Forma	0.226 x 0.197 x 0.178 mm	
Intervalo de $\Theta$ para la colección de datos	1.775 a 25.349°	
Intervalo de los índices	$-15 \leq h \leq 15, -26 \leq k \leq 26, -31 \leq l \leq 31$	
Reflexiones Colectadas	42789	
Reflexiones Independientes	13424[R(int) = 0.0446]	

Total a $\Theta = 25.242^\circ$	99.9 %	
Corrección de Absorción	Semi-empírica por equivalentes	
Máx. y mín. de transmisión	0.7452 y 0.6539	
Método de refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en $F^2$	
Datos/Limitación/Parámetros	13424/118 / 808	
Bondad en el ajuste de $F^2$	1.016	
Índices finales de $R[I > 2s(I)]$	$R1 = 0.0339, wR2 = 0.0704$	
Índices de R (todos los datos)	$R1 = 0.0463, wR2 = 0.0752$	
Coefficiente de Extinción	n/a	
Diferencia más grande entre cresta y valle	0.806 y -0.441 e.Å <sup>-3</sup>	

Complejo	$[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{L}^{\text{T-Se}2})_2]$ (16)	
Fórmula Empírica	$\text{C}_{65}\text{H}_{48}\text{Cl}_{18.67}\text{N}_6\text{O}_6\text{P}_4\text{Re}_2\text{Se}_4$	
Peso Molecular	1821.21	
Temperatura	298(2)K	
Longitud de Onda	0.71073 Å	
Sistema Cristalino	Ortorrómbico	
Grupo Espacial	$\text{P } 2_1 2_1 2_1$	
Dimensiones de la Celda Unitaria	$a = 12.7979(7) \text{ Å}$ $b = 22.1121(12) \text{ Å}$ $c = 25.9108(14) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$7332.5(7) \text{ Å}^3$	
Z	4	
Densidad (calculada)	$1.650 \text{ Mg/m}^3$	
Coefficiente de Absorción	$5.421 \text{ mm}^{-1}$	
F(0,0,0)	3496	
Tamaño de cristal/Color/Forma	0.226 x 0.197 x 0.178 mm	
Intervalo de $\Theta$ para la colección de datos	1.775 a 25.349°	
Intervalo de los índices	$-15 \leq h \leq 15, -26 \leq k \leq 26, -31 \leq l \leq 31$	
Reflexiones Colectadas	42789	
Reflexiones Independientes	13424[R(int) = 0.0446]	

Total a $\Theta = 25.242^\circ$	99.9 %	
Corrección de Absorción	Semi-empírica por equivalentes	
Máx. y mín. de transmisión	0.7452 y 0.6539	
Método de refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en $F^2$	
Datos/Limitación/Parámetros	13424/118 / 808	
Bondad en el ajuste de $F^2$	1.016	
Índices finales de $R[I > 2s(I)]$	$R1 = 0.0339, wR2 = 0.0704$	
Índices de $R$ (todos los datos)	$R1 = 0.0463, wR2 = 0.0752$	
Coefficiente de Extinción	n/a	
Diferencia más grande entre cresta y valle	0.806 y -0.441 e.Å <sup>-3</sup>	



Complejo	[Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> (L <sup>T-O2</sup> ) <sub>3</sub> ] ( <b>23</b> )	
Fórmula Empírica	C <sub>87</sub> H <sub>72</sub> Cl <sub>12</sub> Mn <sub>2</sub> N <sub>9</sub> O <sub>9</sub> P <sub>6</sub>	
Peso Molecular	2108.64	
Temperatura	123(2)K	
Longitud de Onda	0.71073 Å	
Sistema Cristalino	Triclínico	
Grupo Espacial	P -1	
Dimensiones de la Celda Unitaria	a = 15.641(2) Å b = 16.296(2) Å c = 21.793(14) Å	α = 83.562(2)° β = 71.119(2)° γ = 68.517(2)°
Volumen	4890.4(11) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Densidad (calculada)	1.432 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de Absorción	0.742 mm <sup>-1</sup>	
F(0,0,0)	2146	
Tamaño de cristal/Color/Forma	0.328 x 0.232 x 0.068 mm	
Intervalo de Θ para la colección de datos	1.64 a 25.35°	
Intervalo de los índices	-18<=h<=18, -19<=k<=19, -26<=l<=26	
Reflexiones Colectadas	39595	
Reflexiones Independientes	17861[R(int) = 0.0719]	

Total a $\Theta = 25.242^\circ$	99.7 %	
Corrección de Absorción	Semi-empírica por equivalentes	
Máx. y mín. de transmisión	0.9540 y 0.8031	
Método de refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en $F^2$	
Datos/Limitación/Parámetros	17861/447 / 1165	
Bondad en el ajuste de $F^2$	0.864	
Índices finales de $R[I > 2s(I)]$	$R1 = 0.0622, wR2 = 0.1348$	
Índices de $R$ (todos los datos)	$R1 = 0.1136, wR2 = 0.1498$	
Coefficiente de Extinción	n/a	
Diferencia más grande entre cresta y valle	0.667 y -0.510 e.Å <sup>-3</sup>	

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) Wilkinson, G.; Stone, F. G. A.; Abel, E. W., eds., *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press: Oxford **1982**, vol. 4 pp. 162-242 y **1995**, vol. 6 pp. 168-177.
- (2) Kuninobu, Y.; Kikuchi, K.; Takai, K. *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 740.
- (3) Wender, I.; Pino, P.; *Organic Synthesis via Metal Carbonyls*, Wiley: New York, **1968**, **1977**, 2 volúmenes.
- (4) Falbe, J. *Carbon Monoxide in Organic Synthesis*: Springer-Verlag: Berlin, **1980**.
- (5) Abram, U.; Alberto, R. *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *17*, 1486.
- (6) Noor, A.; Huff, G. S.; Kumar, S. V.; Lewis, J. E. M.; Paterson, B. M.; Schieber, C.; Donnelly, P. S.; Brooks, H. J. L.; Gordon, K. C.; Moratti, S. C.; Crowley, J. D. *Organometallics*. **2014**, *33*, 7031.
- (7) Mackay, B. A.; Fryzuk, M. D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 385.
- (8) Takahashi, K.; Yamashita, M.; Ichihara, T.; Nakano, K. y Nozaki, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4488.
- (9) Rheingold, A. L.; Liable-Sands, L. M.; Trofimenko, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3321.
- (10) Pruchnick, F. P. *Organometallic Chemistry of the Transition Elements*, 2°.; Plenum Press: Nueva York, E. U. A., **1990**.

- (11) Abel, E. W.; Stone, F. G. A.; *Q. Rev. Chem. Soc.*, **1970**, 24, 508, 520, 529, 533, 539, 547.
- (12) Fischer, E. O.; Öfele, K.; *Angew. Chem.*, **1961**, 581.
- (13) Nesmeyanov, A. N.; Anisimov, K. N.; Kolobova, N. E; *Russ Chem. Bull.*, **1964**, 2120.
- (14) Vallarino, L. M.; *J. Chem. Soc.* ,**1957**, 2287.
- (15) Angelici, R. J.; *Inorg. Chem.*, **1964**, 3,1099.
- (16) Mukai, H.; Sohrin, Y. *Inorg. Chim. Acta.* **2009**, 362, 4526.
- (17) Harmann, H.; Bermann, C.; Czempik, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, 287, 261.
- (18) Alcántara-García, J.; Vojtech, J.; Barroso, J.; Hidalgo-Bonilla, S.; Cea-Olivares, R.; Toscano, R. A.; Moya-Cabrera, M. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 5874-5883.
- (19) Correa-Ascencio, M.; Galván-Miranda, K. E.; Rascón-Cruz, F.; Jiménez-Sandoval, O.; Jiménez-Sandoval, S. J.; Cea-Olivares, R.; Jancik, V.; Toscano, R. A.; García-Montalvo, V. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 4109-4116.
- (20) Rheingold, A. L.; Liable-Sands, L. M.; Trofimenko, S. *Inorg. Chim. Acta.* **2002**, 330, 38.
- (21) Balanta-Díaz, J. Moya-Cabrera, M.; Jancik, V.; Pineda-Cedeño, L. W.; Toscano, A. R.; Cea-Olivares, R. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 2518.

(22) Bernabé-Pablo, E.; Campirán-Martínez, A.; Jancik V.; Martínez-Otero, D.; Moya-Cabrera, M. *Polyhedron*. **2016**, *110*, 305-313.

(23) Pastor-Medrano, J.; Jancik, V.; Bernabé-Pablo, E. Martínez-Otero, D.; Reyes-Lezama, M.; Morales-Juárez, T. J. *Inorg. Chim. Acta*. **2014**, *412*, 52-59

(24) Trofimenko, S.; Rheingold, A. L.; Incarvito, C. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3506-3509.

(25) Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.

(26) Person, R. G. *Science*. **1966**, *151*, 172. (c) Pearson, R.G.; Songstad, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1827.

(27) Pearson, R. G. *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 581.

(28) Pearson, R. G. *J. Chem. Educ.* **1968**, *643*, 45.

(29) Pearson, R. G. *Chemical Hardness*, Wiley- VCH, Weinheim, **1997**.

(30) Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. 4<sup>th</sup> ed. HarperCollins College Publishers. New York, **1993**.

(31) Greenwod, N. N; Earnsshaw, A. *Chemistry of the elements*; Pergamon Press: England, **1984**.

- (32) Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Revés, M.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Alvarez, S. *Dalton Trans.* **2008**, 21, 2832.
- (33) Amoroso, A. J.; Coogan, M. P.; Dunne, J. E.; Fernández-Moreira, V.; Hess, J. B.; Hayes, A.J.; Lloyd, D.; Millet, C.O.; Pope, S.J.A.; Williams, C.F. *Chem. Commun.* **2007**, 3066.
- (34) Balanta-Díaz, J. A.; Moya-Cabrera, M.; Jancik, V.; Pineda-Cedeno, L. W.; Toscano, R. A.; Cea-Olivares, R. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 2518.
- (35) Balanta-Díaz, J. A.; Moya-Cabrera, M.; Jancik, V.; Toscano, R. A.; Morales-Juárez, T.J.; Cea-Olivares, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2011**, 637, 1346.
- (36) Alcántara-García, J.; Jancik, V.; Barroso, J.; Hidalgo-Bonilla, S.; Cea-Olivares, R.; Toscano, R. A.; Moya-Cabrera, M. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 5874.
- (37) Geerlings, P.; De Proft, F.; Langenaeker, W. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1793.
- (38) Chamizo-Guerrero, J. A. *Tesis de Licenciatura*, Facultad de Química, UNAM. **1976**.
- (39) Lal, R.A.; Basumatary, D.; De, A. K.; Kumar, A. *Trans. Met. Chem.* **2007**, 32, 481
- (40) Connelly, N. G.; Hassard, K. A.; Dumue, B. J.; Orpen, A. G.; Raven, S. J.; Carriedo, G. A.; Riera, V. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1623.
- (41) Basu, P.; Chakraborty, A. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4980
- (42) Lindvedt, R. L.; Lyneh, W. E.; Zehetmair, J. K. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3009.

- (43) Basumatary, D.; Lal, R.A.; Kumar, A. *J. Mol. Struct.* **2015**, *1092*, 122.
- (44) Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*. 3a ed. Pergamon Press; Oxford Inlaterra. **1998**, 145.
- (45) Zhao, Y.; Truhlar, D.G.; *Theor. Chem. Acc.* 2008, **120**, 215.
- (46) Dunning, T.H.; Jr. Hay, P.J. in: H.F. Schaefer III (Ed.), *Modern Theoretical Chemistry*, vol. 3, Plenum Press, New York, **1977**, pp. 1.
- (47) Frisch, M.J. et al., Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc, Wallingford CT, **2009**.
- (48) Marenich, A.V.; Cramer, C.J.; Truhlar, D.G. *J. Phys. Chem. B.* **2009**, *113*, 6378.
- (49) T.A. Keith, AIMAll (Version 14.11.23), TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, **2015**. aim.tkgristmill.om.