



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**COMPUESTOS CARBONILICOS DE MANGANESO DERIVADOS DE
DIFOSFINAS MONOCALCOGENADAS**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUIMICO**

PRESENTA:

EDGAR YARIM FLORES JUÁREZ





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: M. en C. Jorge Luis López Zepeda

VOCAL: Dr. Noé Zúñiga Villarreal

SECRETARIO: Dra. Verónica García Montalvo

1er. SUPLENTE: Dra. Lucero González Sebastián

2° SUPLENTE: Dr. José Miguel Galván Hidalgo

La presente tesis fue desarrollada en el laboratorio 3 del edificio C del Instituto de Química de la UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Noé Zúñiga Villarreal

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. en C. David Martínez Velázquez

SUSTENTANTE:

Edgar Yarim Flores Juárez

Los resultados obtenidos en el presente trabajo se presentaron en los siguientes congresos en la modalidad de cartel:

- Flores-Juárez, Edgar Yarim; Martínez-Velázquez, David; Zúñiga-Villarreal, Noé. *New manganese carbonilic complexes containing a BPMO ligand*. Simposio Interno del Instituto de Química. **2019**. Ciudad de México.
- Flores-Juárez, Edgar Yarim; Martínez-Velázquez, David; Zúñiga-Villarreal, Noé. *Complejos carbonílicos de manganeso derivados de difosfinas monocalcogenadas*. 9° Encuentro de Química Inorgánica (EQI). **2019**. Ixtaczoquitlán, Veracruz.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por permitirme formarme tanto como Químico dentro del aula, como de manera personal.

Al Instituto de Química de la UNAM en el cual realicé el trabajo aquí presentado, así como de ampliar mi conocimiento teórico-práctico que me han permitido concluir mis estudios de licenciatura.

A DGAPA-UNAM por la beca y recursos otorgados a través de los proyectos PAPIIT IN205218 e IN214220.

Al personal técnico del Instituto de Química de la UNAM: Q. María de la Paz Orta Pérez (Análisis Elemental), M. en C. Elizabeth Huerta Salazar y a la Dra. Beatriz Quiroz García (Resonancia Magnética Nuclear), I. Q. Luis Velasco Ibarra (Espectrometría de Masas), M. en C. Simón Hernández Ortega (Difracción de rayos X), M. en C. Lucía del Carmen Márquez Alonso y a la M. en C. Lucero Mayra Ríos Ruiz (MALDI-tof).

A los integrantes del jurado, M. en C. Jorge Luis López Zepeda, Dra. Verónica García Montalvo, Dra. Lucero González Sebastián, Dr. José Miguel Galván Hidalgo, por los comentarios y sugerencias realizados durante la revisión de este trabajo.

Al Dr. Noé Zúñiga Villarreal por permitirme ser parte de su grupo de investigación y recibirme desde el primer día con la mejor de las actitudes. Gracias por enseñarme a disfrutar de esta bella profesión y por todos los consejos de vida que todos los días me hacían sentir como en casa.

Al M. en C. David Martínez Velázquez por todas las enseñanzas, comentarios y observaciones activas que me han permitido mejorar día a día mi formación y desempeño dentro y fuera del laboratorio. Gracias por la amistad y todos los ratos que en ocasiones eran verdaderos respiros que me alentaban a seguir dando lo mejor y sobre todo por enseñarme a perseverar para siempre seguir avanzando con una sonrisa y con la confianza que necesitaba.

A mis compañeros del laboratorio 3-C, tanto activos como anteriores a mí con quienes he tenido la suerte de coincidir: Josué Solís Huitrón (por recibirme con siempre buena actitud desde la estancia corta, contagiarme a todos siempre de la mejor actitud y regalarnos siempre una razón para sonreír), Liliana Capulín Flores y Othoniel Reyes (por todos los consejos y recomendaciones a la hora de abordar

con los complejos de Manganeso, así como de su cariño sincero), Q. Cecilia Gabriela Morales Salas (por todas las charlas, consejos y aportes que me ayudaban a agarrar un respiro), María Obdulia Sánchez Guadarrama, Marisol Reyes Lezama, Karla Salas Martín, Ingrid Espinoza, Alfonso Cruz, a todos Muchas Gracias.

DEDICATORIAS

Para mi madre: Laura, por todo el apoyo, amor, regaños, lecciones, consejos y dedicación que me han traído hasta donde estoy hoy día y me han contagiado para siempre buscar lo que adoro hacer sin importar la situación. Gracias por ser la persona tan entregada que eres. No me cabe duda de que, si hay alguien que me inspira a seguir esforzándome día a día, esa eres tú. Te amo mamá.

Para mis hermanos: Israel y Darling, quienes me han compartido enseñanzas, tropiezos y baches con tal de llevarme poco a poco, y desde pequeño, por el mejor camino.

Para Barbara Lerate, mi compañera de camino, mi apoyo sin igual, mi mejor amiga, mi amor incondicional y la persona que me ha enseñado a perseverar sin importar la situación. Bien dicen que las cosas siempre pasan cuando menos lo esperas, y tú eres el ejemplo perfecto de ello. Te amo flaquita. Que este sea el primer peldaño de muchos, en este camino de logros y sueños cumplidos.

Para Libertad Vera, mi primera memoria en el ámbito de la química y quien me ha inspirado para elegir, sin dudarlo un momento, esta hermosa carrera. Existen personas que marcan vidas y trascienden a través de los años. Gracias por ser la profesional apasionada que es.

Para mis amigos de vida y quienes han estado ahí cuando menos lo esperaba y más los necesitaba: David, Emir, Elsie, Pablo, Álvaro, Sra. Evangelina, Edwin, Sra. Mirna, Pamela, Denise, César, Mikan, Fabi, Aline y los que faltan. “Gracias a los amigos que no nos dejaron solos, el verano terminó, que dure para siempre”.

ÍNDICE

Abreviaturas y Símbolos	iv
Relación de Compuestos	vi
1. Introducción	1
<i>Referencias</i>	<i>3</i>
2. Antecedentes	4
2.1 Generalidades de química organometálica	4
2.1.1 Definición	4
2.1.2 Química organometálica transicional	4
2.1.3 Ligantes comunes	5
2.1.3.1 Carbonilos metálicos	5
2.1.3.1.1 Modos de enlace y propiedades del enlace M-CO	6
2.1.3.1.2 Espectroscopía vibracional de complejos carbonílicos	8
2.1.3.1.3 Métodos de síntesis de carbonilos de grupo 7	10
2.1.3.2 Ligantes fosforados	11
2.1.3.2.1 Fosfinas	11
2.1.3.2.2 Modos de coordinación	11
2.1.3.2.3 Propiedades electrónicas y estéricas	12
2.1.3.2.4 Difosfinas y ángulo de mordida	14
2.2 Ácidos imidodifosfínicos	16
2.2.1 Síntesis y propiedades	16
2.2.2 Reactividad con metales de transición	19
2.2.3 Complejos ditioimidodifosfinatos con metales de grupo 7	19
2.3 Monóxidos de bis-fosfina (BPMOs)	26
2.3.1 Generalidades, síntesis y aplicaciones	26
2.3.2 Complejos con metales de grupo 7	32
<i>Referencias</i>	<i>36</i>
3. Planteamiento del problema e hipótesis	40
3.1 Planteamiento del problema	40
3.2 Hipótesis	40
<i>Referencias</i>	<i>40</i>

4. Objetivos	41
4.1 Objetivo general	41
4.2 Objetivos particulares	41
5. Resultados y Discusión	42
5.1 Síntesis del complejo <i>fac</i> -Mn(CO) ₃ {Ph ₂ P(S)N(S)PPh _{2-κ²-S,S} }- {Ph ₂ PCH ₂ PPh _{2-κ-P} } (2)	42
5.2 Caracterización del complejo <i>fac</i> -Mn(CO) ₃ {Ph ₂ P(S)N(S)PPh _{2-κ²- S,S} }-{Ph ₂ PCH ₂ PPh _{2-κ-P} } (2)	52
5.2.1 Espectroscopía de infrarrojo	52
5.2.2 Espectroscopía de Masas	55
5.2.3 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ¹ H ...	56
5.2.4 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ³¹ P{ ¹ H}	57
5.2.5 Análisis estructural	58
5.3 Síntesis del complejo <i>fac</i> -Mn(CO) ₃ {Ph ₂ P(S)N(S)PPh _{2-κ²-S,S} }- {Ph ₂ PCH ₂ P(O)Ph _{2-κ-P} } (4)	61
5.4 Caracterización del complejo <i>fac</i> -Mn(CO) ₃ {Ph ₂ P(S)N(S)PPh _{2-κ²- S,S} }{Ph ₂ PCH ₂ P(O)Ph _{2-κ-P} } (4)	64
5.4.1 Espectroscopía de infrarrojo	64
5.4.2 Espectroscopía de Masas	67
5.4.3 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ¹ H ...	68
5.4.4 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ³¹ P{ ¹ H}	69
5.4.5 Análisis estructural	70
5.5 Síntesis del complejo Mn(CO) ₃ {Ph ₂ P(S)N(S)PPh _{2-κ²- S,S} }{Ph ₂ PCH ₂ P(S)Ph _{2-κ-P} } (5)	73
5.6 Caracterización del complejo Mn(CO) ₃ {Ph ₂ P(S)N(S)PPh _{2-κ²- S,S} }{Ph ₂ PCH ₂ P(S)Ph _{2-κ-P} } (5)	73
5.6.1 Espectroscopía de infrarrojo	73
<i>Referencias</i>	76
6. Conclusiones	78
<i>Referencias</i>	79

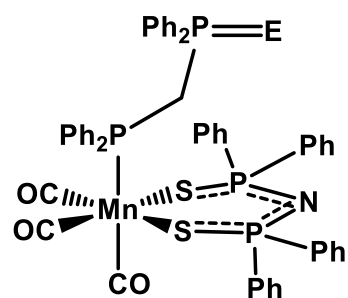
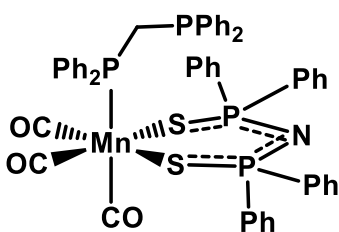
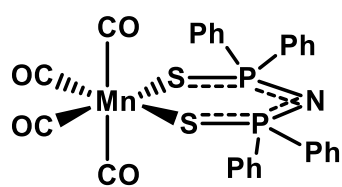
7. Sección Experimental	80
7.1 Consideraciones generales	80
7.1.1 Instrumentación	80
(a) Espectroscopía de Infrarrojo	
(b) Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear	
(c) Espectrometría de Masas	
(d) Difracción de Rayos X	
(e) Análisis Elemental	
(f) Punto de Fusión	
7.2 Síntesis del complejo (2) [Mn(CO)₃{Ph₂PCH₂PPh₂-κ⁻- P}{Ph₂(S)PNP(S)Ph₂-κ²-S,S}]	82
7.3 Síntesis del complejo espiro (3) [Mn(CO)₂{Ph₂P(S)N(S)PPh₂-κ²- S,S'}{Ph₂PCH₂PPh₂-κ²-P,P}]	82
7.4 Síntesis del complejo (4) [fac-[Mn(CO)₃{Ph₂PCH₂P(O)Ph₂-κ⁻- P}{Ph₂(S)PNP(S)Ph₂-κ²-S,S}]	83
7.5 Síntesis del complejo (5) [fac-Mn(CO)₃{Ph₂PCH₂P(S)Ph₂-κ⁻- P}{Ph₂(S)PNP(S)Ph₂-κ²-S,S}]	84
 <i>Referencias</i>	84
 <i>Datos cristalográficos</i>	85

Abreviaturas y Símbolos

°	Grado
Å	Ångstrom
MO	Molecular Orbital (Orbital Molecular)
BPMO	<i>Bis</i> -Phosphine monoxide (Monóxido de <i>bis</i> -fosfina)
dppm	1,2- <i>bis</i> (difenilfosfino)metano
dppmE	Monocalcógeno de 1,2- <i>bis</i> (difenilfosfino)metano, E=O, S, Se
dppe	1,2- <i>bis</i> (difenilfosfino)etano
dppp	1,2- <i>bis</i> (difenilfosfino)propano
dppb	1,2- <i>bis</i> (difenilfosfino)butano
BINAP	2,2'- <i>bis</i> (difenilfosfino)-1,1'-binaftilo
DIOP	2,3-O-isopropilideno-2,3-dihidroxi-1,4- <i>bis</i> (difenilfosfino)butano
DPEphos	<i>Bis</i> -[(2-difenilfosfino)fenil]éter
Xantphos	4,5- <i>Bis</i> -(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno
Θ	Ángulo de cono
B _n	Ángulo de mordida natural
DPPA	Difenilfosfinamina
PNP	Anión tetrafenilditioimidodifosfinato [Ph ₂ P(S)NP(S)Ph ₂] ⁻
°C	Grado Celsius
Ph	Sustituyente fenilo
Me	Sustituyente metilo
Ar	Sustituyente arilo
R	Sustituyente alquilo
E	Átomo de calcógeno (O, S, Se)
X	Sustituyente haluro (Cl, Br)
Min	Minutos
H	Hora
IR	Espectroscopia de Infrarrojo
ATR	Attenuated Total Reflection (Reflexión total atenuada)
v	Frecuencia de vibración en infrarrojo (cm ⁻¹)
<i>fac</i>	Isomería facial
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
³¹ P	Núcleo fósforo-31
¹ H	Núcleo hidrógeno-1
¹³ C	Núcleo carbono-13
{ ¹ H}	Experimento desacoplado del núcleo hidrógeno-1

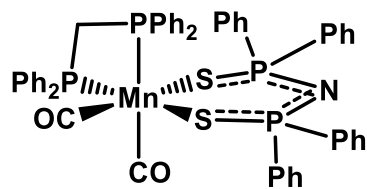
δDesplazamiento químico
ppm.....Partes por millón
Hz.....Hertz
EM.....Espectrometría de masas
m/z.....Relación masa/carga
FAB.....Fast-Atom Bombardment (Bombardeo con Átomos Rápidos)
MALDI-tof.....Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization (Desorción/Ionización Láser Asistida por Matriz). tof hace referencia al detector empleado para la técnica.
[M]⁺.....Ion molecular
Tol.....Tolueno
p.f.Punto de fusión

Relación de compuestos



E = O (4)

E = S (5)



(5)

1. INTRODUCCIÓN

Desde el descubrimiento del $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ en 1890¹, los complejos carbonílicos constituyen una de las familias más representativas e importantes dentro de la Química Organometálica debido al uso que tienen como precursores para la síntesis de una variedad enorme de complejos en bajos estados de oxidación vía reacciones en la que uno o más de los carbonilos son sustituidos por ligantes tales como fosfinas, fosfitos, aminas, entre muchos otros, así como de la amplia gama de aplicaciones en áreas como catálisis², medicina y biología³.

Es bien conocido que el monóxido de carbono, al coordinarse a un centro metálico, estabiliza bajos estados de oxidación en el metal; esto es consecuencia de sus propiedades tanto de donación σ como de aceptación π , las cuales en conjunto producen un efecto sinérgico que se conoce como retrodonación^{1,4}, haciendo que los complejos carbonílicos sean estables frente a condiciones de oxidación y descomposición térmica.

Por otro lado, dentro de la química de coordinación se encuentran diversos ejemplos de ligantes bidentados que, al interactuar frente a un centro metálico a través de sus átomos donadores, forman anillos (conocidos como metalaciclos); la gran mayoría de dichos ligantes poseen un esqueleto principal conformado por cadenas hidrocarbonadas insaturadas, que generan una deslocalización al coordinarse al centro metálico⁵, restringiendo así la flexibilidad del metalacilo y, por tanto, la variedad de modos de coordinación que pudiese adoptar el ligante.

En las últimas décadas se han desarrollado ligantes que poseen heteroátomos (principalmente de nitrógeno y fósforo) en los cuales el esqueleto principal se encuentra libre de átomos de carbono⁶ y dentro de los cuales, los ácidos tetrafenildicalcogenoimidodifosfónicos y sus sales alcalinas representan algunos de los ejemplos más destacados.

En los años 60, Schmidpeter y colaboradores⁷ reportaron la síntesis de algunos de estos ácidos así como de sus respectivas sales de litio, potasio y amonio, además de los primeros complejos con cobre, zinc, níquel y cadmio⁸. A partir de este momento, y hasta la actualidad, el estudio de este tipo de complejos ha ido en aumento dado la riqueza química y estructural que dichos compuestos ofrecen a los complejos de los que forma parte gracias a la diversidad de modos

de coordinación que éstos pueden adoptar (proveniente de la flexibilidad del esqueleto inorgánico del ligante cuando se coordina a un centro metálico) que va desde la formación de metalaciclos, puentes y hasta complejos polinucleares.

En años recientes nuestro grupo de investigación ha estudiado la coordinación de los ácidos tetrafenildicalcogenoimidodifosfínicos $\text{HN}[\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2]_2$, $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ y sus aniones frente a $\text{ReBr}(\text{CO})_5$, observándose que el cambio en el calcógeno del ligante modifica su forma de coordinación al centro metálico, lo cual resalta la versatilidad de modos de coordinación de dichos ligantes⁹⁻¹¹.

Además, se ha explorado la reactividad que presenta el $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ frente a la sal $\text{KN}[\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2]_2$ y tres difosfinas bidentadas con distinta cadena espaciadora¹²: $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$, $n = 1, 2$ y 3 , observando que, bajo ciertas condiciones de reacción, se favorece la formación de complejos tricarbonilados de renio en los que el ligante inorgánico forma un anillo de seis miembros y el ligante difosforado únicamente se coordina por uno de los átomos de fósforo, siendo que el fósforo que queda libre conserva las propiedades de una fosfina terciaria, pudiendo ser oxidado de manera selectiva con agentes como H_2O_2 , S_8 y Se , formando compuestos difosforados monocalcogenados. En el caso particular del fragmento fosfinoilo, $-\text{P}=\text{O}(\text{Ph})_2$, el compuesto formado se denomina monóxido de bis-fosfina o BPMO (por sus siglas en inglés)^{13,14}. Dichos compuestos resultan de interés debido a que, al actuar como ligantes frente a un centro metálico, presentan un comportamiento hemilábil al poseer en su estructura tanto una base blanda (P) como una base dura (O).

Los BPMOs poseen numerosas aplicaciones que van desde su participación en catálisis homogénea, hasta áreas de la química de materiales y desarrollo de compuestos anticancerígenos, sin embargo, la síntesis de éstos sigue siendo hoy por hoy un reto debido a que los métodos convencionales ofrecen baja selectividad y rendimientos¹⁴.

En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de los complejos tricarbonilados de manganeso $\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{PPh}_2-\kappa^2-\text{S}, \text{S}'](\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2-\kappa-\text{P})$ (**2**) y $\text{Mn}(\text{CO})_3[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{PPh}_2-\kappa^2-\text{S}, \text{S}'](\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^1-\text{P})$, $\text{E} = \text{O}$ (**3**), S (**4**), a partir de la reacción de sustitución de un ligante carbonilo en el complejo $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ por 1,2-*bis*(difenilfosfino)metano (dppm), así como de la reacción de calcogenación selectiva en el átomo de fósforo libre del complejo (**2**), respectivamente.

Referencias

- [1] Elschenbroich, C. *Organometallics*. 3^a Ed. Wiley-VCH. E.U.A., **2006**. pp. 11-14, 356-357, 364-365.
- [2] Crabtree, R. *The Organometallic Chemistry of the transition Metals*. 4^a Ed. Wiley-Interscience. E.U.A. **2005**. pp. 16, 87-92.
- [3] Hartinger, C. G., Dyson, P.J. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38,391.
- [4] Powell, P. *Principles of Organometallic Chemistry*. 2^a Ed. Springer. Netherlands. **1988**. pp. 152-158.
- [5] Woollins, J. D., Ly, T.Q. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 176, 451.
- [6] Bhattacharyya, P., Woollins, J. D., *Polyhedron*. **1995**, 14, 3367.
- [7] Schmidpeter, A., Groeger, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, 345, 106.
- [8] Schmidpeter, A., Böhm, R., Groeger, H. *Z. Angew. Chem. Internat. Edit.* **1964**, 3, 704.
- [9] Zúñiga-Villarreal, N., Germán-Acacio, J.M., Lemus-Santana, A.A., Reyes-Lezama, M., Toscano, R.A. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2827.
- [10] Márquez-Pallarez, L., Pluma-Pluma, J., Reyes-Lezama, M., Güizado-Rodríguez, M., Höpfl, H., Zúñiga-Villarreal, N., *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 1698.
- [11] Rodríguez-Palacios, R., Reyes-Lezama, M., Márquez-Pallares, L., Lemus-Santana, A.A., Sánchez-Guadarrama, O., Höpfl, H., Zúñiga-Villarreal, N. *Polyhedron*. **2010**, 29, 3103.
- [12] Sánchez-Guadarrama, M. O., Martínez-Velázquez, D., Zúñiga-Villarreal, N., *Inorg. Chim. Acta.* **2019**, 487, 247.
- [13] Bader, A., Lindner, E. *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 108, 27.
- [14] Grushin, V.V. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1629.

2. ANTECEDENTES

2.1 Generalidades de química organometálica

2.1.1 Definición

Un compuesto organometálico se define como aquél que contiene uno o más enlaces entre un centro metálico y un átomo de carbono, esto conlleva una polarización del enlace: $M^{\delta+} - C^{\delta-}$. Sin embargo, en muchos aspectos la química de los elementos B, Si, P, As, Se y Te se asemeja a la de sus homólogos metálicos. Por tanto, el término “complejo organometálico” incluye compuestos de semimetales y no metales.¹

2.1.2 Química organometálica transicional

La química de los elementos de transición es muy rica debido a factores como¹:

- Formación de enlaces M-C con los orbitales de valencia $(n-1)d$, ns y np del metal (que junto a la naturaleza de los ligantes permite modular la fuerza de dichos enlaces).
- Posibilidad de formar múltiples enlaces M-M que conduce a la formación de complejos de diversa nuclearidad (*clusters*). Este tipo de complejos pueden ser tanto de metales en bajo estado de oxidación (teniendo ligantes auxiliares donadores de un par electrónico como los carbonilos y las fosfinas) como en alto estado de oxidación (con ligantes auxiliares donadores de un par electrónico, con carga negativa, como hidruro o haluros).
- Variabilidad en los números de coordinación en diversos complejos lo cual, junto con la modulación de la fuerza de enlace M-C dependiendo de las propiedades de los ligantes auxiliares, repercute en su utilidad en áreas como la catálisis.

La regla de los 18 electrones fue propuesta en 1927 por Sidgwick y establece que para que complejos con metales de transición sean estables requieren que la suma de los electrones d del metal junto con los electrones que aportan los ligantes que se unen al metal sea igual a 18, llenándose así los orbitales de valencia del metal y adquiriendo una configuración de “gas noble”.⁶ La excepción más común a esta regla se encuentra en aquellos complejos que se estabilizan con 14 e^- (complejos con metales de transición temprana) o 16 e^- (complejos de transición tardía con configuración d^8).

En las secciones posteriores se hablará de la clasificación de ligantes en química organometálica, así como de las propiedades y características principales del monóxido de carbono y las fosfinas como ligantes.

2.1.3 Ligantes comunes

De acuerdo con las interacciones que pueden presentar los ligantes con el metal es posible clasificarlos como:

- Donadores- σ : como hidruros, alquilos, arilos y aminas que no presentan interacciones π .
- Donadores- σ /donadores- π : en este grupo se encuentran los halógenos que, al poseer electrones no compartidos, pueden donar densidad electrónica a los orbitales d desocupados del metal.
- Donadores- σ /aceptores- π : aquellos ligantes que pueden donar densidad electrónica vía un orbital σ y a su vez recibir densidad vía orbitales π de antienlace y que, por tanto, presentan un efecto de retrodonación.² Ligantes como CO, carbenos y fosfinas.
- Donadores- σ,π /aceptores- π : aquellos ligantes que se enlazan al metal por orbitales σ y π y, a su vez, reciben densidad electrónica en sus orbitales π^* y δ^* . Ligantes como olefinas, alilos, ciclopentadienilos, y enilos en general, y arenos.

En este trabajo se describirán los estudios de reactividad de complejos carbonílicos por lo cual, en el siguiente apartado, se abordan las generalidades del monóxido de carbono como ligante.

2.1.3.1 Carbonilos metálicos

El monóxido de carbono (CO) es un gas incoloro, inodoro y tóxico. Se produce junto con H_2 en la reacción entre metano y carbono elemental con agua a altas temperaturas y presiones.

La molécula de monóxido de carbono presenta un triple enlace entre el átomo de carbono y el átomo de oxígeno y un pequeño momento dipolar, donde la parte negativa se centra en el átomo de carbono. Dado lo anterior, posee la habilidad de desplazar O_2 en el proceso de captación de oxígeno necesario para llevar a cabo su transporte por la hemoglobina en la sangre al formar un complejo mucho más estable que puede causar desde la pérdida de la conciencia hasta la muerte.¹⁸

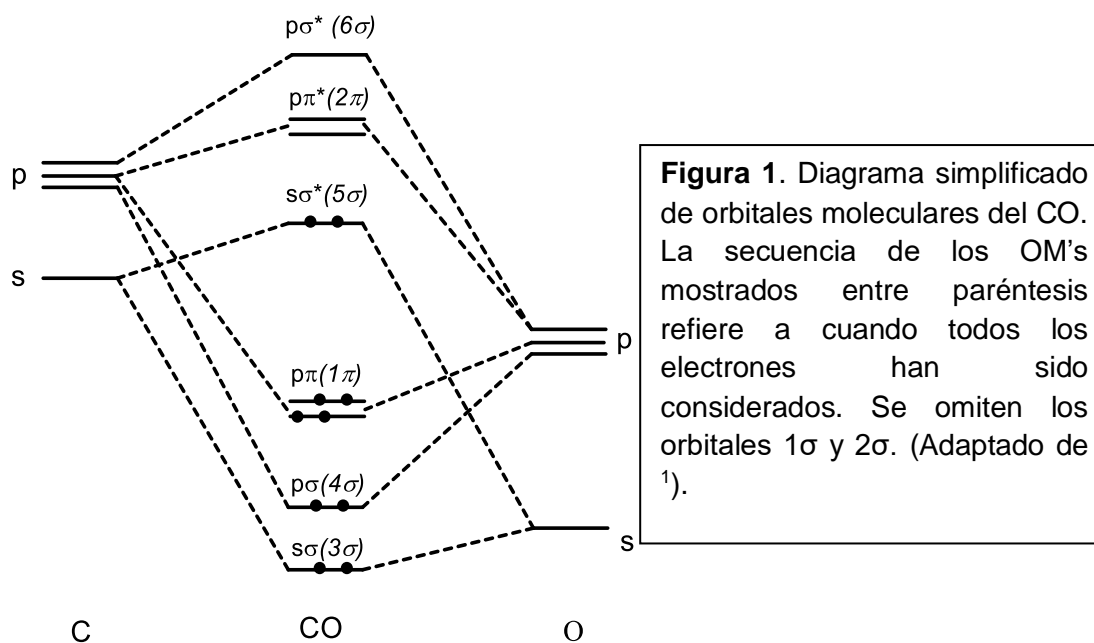
El CO es capaz de coordinarse a diversos metales de transición como un ligante neutro que, en la mayoría de los casos, forma un enlace con el par

electrónico del átomo de carbono, formando los conocidos “carbonilos metálicos o complejos carbonílicos”¹⁶ y constituyen una de las familias de complejos organometálicos más extensas y estudiadas.

Los carbonilos metálicos son utilizados comúnmente como compuestos de partida en la síntesis de complejos con estados de oxidación bajos. Los ligantes CO pueden ser sustituidos por un gran número de ligantes como fosfinas, fosfitos, olefinas y arenos, entre otros, mientras que los carbonilos que permanecen en la esfera de coordinación proveen de estabilidad a la molécula, previniendo que sufra reacciones de oxidación o descomposición térmica.²

Los ligantes CO poseen la habilidad de estabilizar bajos estados de oxidación positivos, negativos e incluso estados de oxidación cero,⁵ gracias al efecto de retrodonación. En los últimos años se ha incrementado el papel que este tipo de complejos poseen en diferentes áreas como síntesis orgánica, catálisis³, medicina y biología¹⁴.

2.1.3.1.1 Modos de enlace y propiedades del enlace M-CO



En la Figura 1 se presenta el diagrama de orbitales moleculares para la molécula de CO; resalta que los orbitales frontera que pueden tomar parte en un enlace con el metal son de carácter de antienlace y son respectivamente: el orbital 5σ (HOMO), que posee un par electrónico que permite la donación electrónica

hacia un orbital d apropiado del metal, y los orbitales 2π (LUMO), que funcionan como aceptores de la densidad electrónica π proveniente de los orbitales d apropiados del metal. Dado que estos últimos orbitales presentan una mayor localización en el carbono que en el oxígeno se dice entonces que el carbono actúa como el principal sitio de aceptación π .⁴

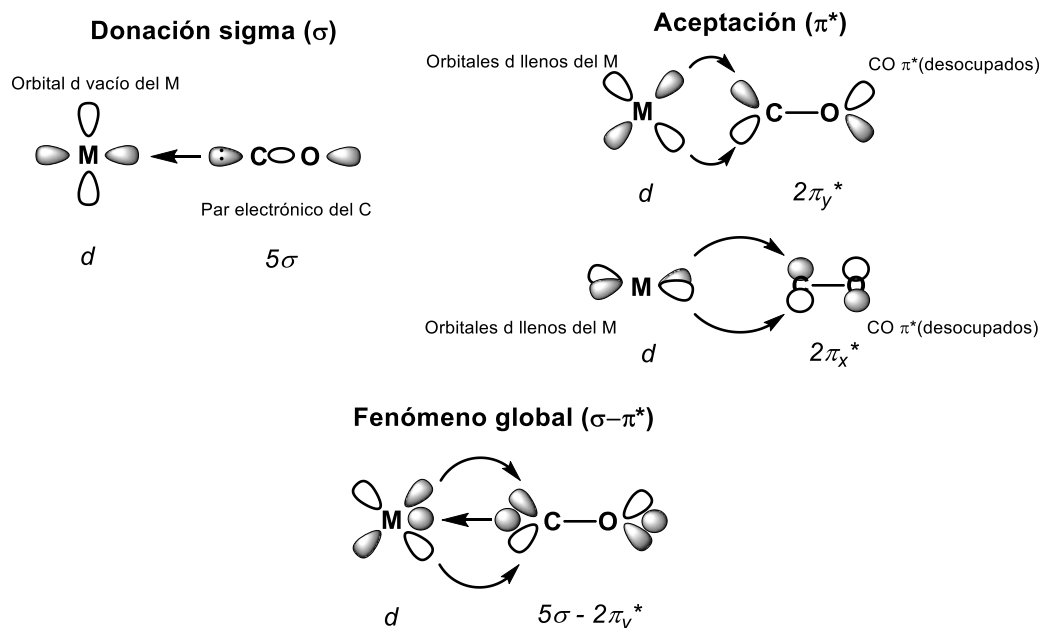


Figura 2. Representación de las interacciones σ y π entre el CO y un centro metálico.

Ahora bien, analizando las interacciones posibles entre orbitales que presenta el CO con un centro metálico (Figura 2), se observa, en primer plano, la interacción sigma entre un orbital d vacío del metal con el par electrónico del átomo de carbono y por otro lado la interacción π mediante los orbitales d_π llenos del metal con los orbitales π^* del CO que pueden aceptar dicha densidad electrónica fortaleciendo el enlace M-C. El fenómeno sinérgico global se conoce como *retrodonación*.

En general, el ligante CO es considerado como un ligante donador de dos electrones y puede actuar como un ligante terminal o como un puente entre dos (μ_2 -CO) o tres (μ_3 -CO) centros metálicos (Figura 3).²

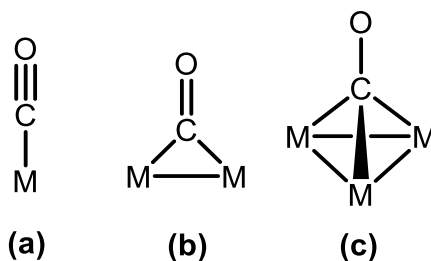


Figura 3. Modos de enlace comunes del ligante CO con metales de transición. (a) lineal; (b) puente; (c) puente triple.

Los dos últimos modos de coordinación se exhiben principalmente en complejos que contienen enlaces M-M en cúmulos metálicos.

No obstante, existen otros modos de enlace menos comunes para este tipo de ligante (Figura 4):

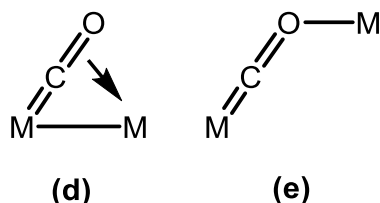


Figura 4. Otros modos de enlace del ligante CO con metales de transición. (d) tipo "olefina"; (e) tipo "end-on" (de extremo a extremo).

2.1.3.1.2 Espectroscopía vibracional de complejos carbonílicos

La espectroscopía vibracional, particularmente el infrarrojo, constituye uno de los métodos de identificación de carbonilos metálicos más importantes en cuanto a su estructura como a la fuerza de los enlaces M-CO, de acuerdo con las propiedades electrónicas de retrodonación de los carbonilos y de los ligantes auxiliares presentes en el complejo.⁵

La frecuencia de vibración de estiramiento-acortamiento del CO libre, $\nu(\text{CO})$, aparece en 2143 cm^{-1} , mientras que las frecuencias de vibración C-O para carbonilos terminales coordinados oscilan en el intervalo $2140\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$. Por otro lado, los carbonilos puente o triple puente aparecen en frecuencias de vibración entre $1850\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$ y $1700\text{-}1550 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente.

Lo anterior concuerda con la disminución del orden del enlace C-O resultante del fenómeno de retrodonación, que incrementa en tanto exista densidad electrónica sobre el centro metálico y que, por ende, disminuye la frecuencia donde aparece la banda del C-O.

Otros efectos que repercuten directamente en el fenómeno de retrodonación y tienen impacto en las vibraciones C-O de carbonilos metálicos se muestran a continuación:

➤ Carga en el complejo:

A una mayor carga positiva en el complejo se observa una menor retrodonación hacia el C-O y aumenta la energía necesaria para hacer vibrar el enlace y la banda aparece a frecuencias mayores. Por el contrario, al incrementar la carga negativa en el complejo se observa una mayor retrodonación hacia el C-O lo cual disminuye la energía de vibración del enlace y por tanto la banda se observa a frecuencias menores.

Estas observaciones se explican ya que al incrementar la carga positiva o negativa del complejo se favorece la contracción o expansión de los orbitales *d* del metal (respectivamente) disminuyendo o aumentando el traslape efectivo con los orbitales de antienlace del CO.¹

➤ Simetría de la molécula:

Se tiene una relación directa entre el número de señales de los CO con la simetría alrededor del centro metálico. El número de bandas activas de IR deriva de la teoría de grupos.

➤ Propiedades donadoras- σ yceptoras- π de otros ligantes:

Se sabe que aquellos ligantes que forman fuertes enlaces σ (como hidruros y alquilos), así como aquellos que son buenos aceptores π (como el NO, CO, CN⁻ y PR₃) presentan una tendencia a debilitar los enlaces M-L en posición *trans* a ellos; la secuencia de ligantes sigue la serie siguiente: CO, CN⁻, NO, C₂H₄ > PR₃, H⁻ > CH₃⁻, S=C(NH₂)₂ > Ph⁻ > NO₂, SCN⁻, I⁻ > Br⁻ > Cl⁻ > Py, NH₃, OH⁻, H₂O^{1,4}.

A esta propiedad termodinámica, se le conoce como *influencia trans* y ha sido ampliamente estudiada para complejos de Pt²⁺ de geometría plana cuadrada en donde se demuestra que aquel ligante con una mejor influencia *trans* provoca un decremento en la frecuencia de estiramiento del enlace M-L_{*trans*} a él en un espectro de IR así como de un aumento de en la distancia de enlace M-L_{*trans*}.

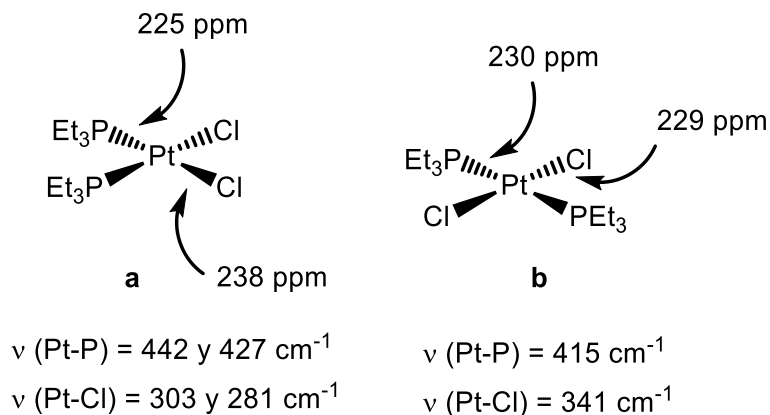
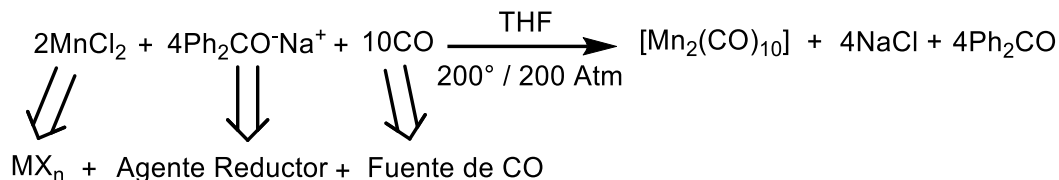


Figura 5. Características espectroscópicas y estructurales del complejo $[\text{Pt}(\text{Cl})_2(\text{PEt}_3)_2]$.

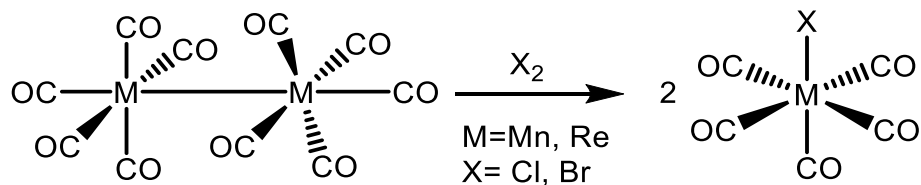
2.1.3.1.3 Métodos de síntesis de carbonilos de grupo 7

Los complejos carbonílicos de fórmula $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$, donde $\text{M} = \text{Mn}$ o Re , usualmente se obtienen a partir de una reacción entre halogenuros metálicos, monóxido de carbono y un agente reductor como sodio, magnesio o trietilaluminio, o el mismo CO, en un disolvente orgánico polar como THF o éter etílico (reacción conocida como carbonilación reductiva) (Esquema 1)⁷. Hoy día este tipo de precursores están disponibles comercialmente.



Esquema 1. Reacción de carbonilación reductiva para la obtención de $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$.

Este tipo de complejos dinucleares decacarbonilados pueden reaccionar, a su vez, con halógenos para obtener los correspondientes halopentacarbonilos del grupo 7 de fórmula $[\text{XM}(\text{CO})_5]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).



Esquema 2. Reacción de obtención de los halopentacarbonilos $[\text{XM}(\text{CO})_5]$ de manganeso y renio ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

A partir de este tipo de complejos es posible sustituir uno o más carbonilos dando lugar a una familia extensa de compuestos donde el centro metálico posee un bajo estado de oxidación.^{9,10,11,12,13.}

2.1.3.2 Ligantes fosforados

Los ligantes donadores por fósforo (también denominados ligantes fosforados) engloban a fosfinas (PR_3), fosfinitos ($\text{PR}_2(\text{OR})$), fosfonitos ($\text{PR}(\text{OR})_2$), fosfitos ($\text{P}(\text{OR})_3$) y halofosfinas (PF_3). En el siguiente apartado nos centraremos en describir los aspectos principales en la química de las fosfinas y difosfinas.

2.1.3.2.1 Fosfinas

Las fosfinas son una familia de compuestos con fórmula general PR_3 (R= alquilo, arilo, haluro) en donde el átomo de fósforo posee un estado de oxidación de 3+ y cuya principal característica es el par electrónico libre centrado en el átomo de fósforo pudiendo comportarse tanto como bases de Brønsted-Lowry (aceptores de protones) o como bases de Lewis (donadores de pares electrónicos). Es por ello que fosfinas y fosfitos son algunos de los ligantes auxiliares más importantes empleados en áreas como catálisis¹⁶ y en la química organometálica en general.

Las fosfinas se pueden clasificar como primarias, secundarias o terciarias dependiendo del número de hidrógenos enlazados al átomo de fósforo; de modo que las fosfinas primarias poseen dos átomos de hidrógeno, las secundarias uno y las terciarias no poseen ninguno.

2.1.3.2.2 Modos de coordinación

Al igual que el CO, las fosfinas pueden fungir como ligantes donadores- σ / aceptores- π . En un principio, la aceptación π de las fosfinas coordinadas se proponía que se llevaba a cabo a través de los orbitales $3d$ del fósforo, argumentando que existía una carga positiva sobre este átomo (considerando a los grupos R sobre la fosfina más electronegativos que el fósforo, como en el caso del PF_3) que contraía los orbitales $3d$ y disminuía por tanto su energía. Sin embargo, se sabe que la capacidad donadora/aceptora de las fosfinas coordinadas está determinada por la naturaleza del grupo R, siendo que, entre las fosfinas con sustituyentes alquilo, la $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ presenta una menor capacidad de aceptación- π dado que el metilo funge como un grupo electrodonador hacia el átomo de fósforo.

En 1985 Orpen y Connelly¹⁵ realizaron un estudio teórico en el cual propusieron que dicha aceptación π se da a través de una combinación de los orbitales $3d$ con los orbitales σ^* involucrados en el enlace P-R (Figura 6), de modo que la combinación de ellos posee dos lóbulos aceptores, similares a los de los orbitales $3d$, pero de carácter de antienlace.

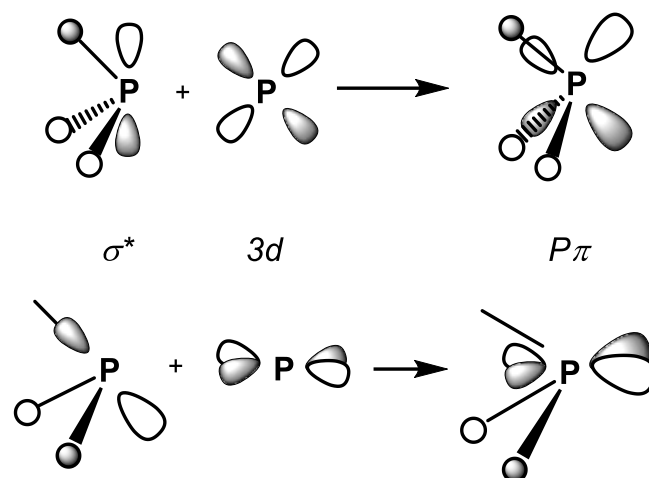


Figura 6. Orbitales π -aceptores de las fosfinas.¹⁵

De este modo se explica que, al remover densidad electrónica del metal, se disminuya la donación en los orbitales aceptores. Si estos orbitales aceptores poseen un carácter P-R σ^* , la baja donación causa que el enlace P-R se fortalezca y por ende su distancia disminuya.

Cuando el grupo R de la fosfina es un grupo O-R' (R' = alquilo, arilo) los ligantes se denominan "fosfitos" y éstos, a diferencia de las fosfinas, presentan una mayor capacidad de aceptación π sobre la donación σ de modo que en general en la familia de las fosfinas y fosfitos la mayor capacidad donadora σ sigue la tendencia: $PF_3 < P(OMe)_3 < PPh_3 < PMe_3$.

2.1.3.2.3 Propiedades electrónicas y estéricas

La reactividad de las fosfinas como ligantes no solamente está asociada a sus propiedades donadoras/aceptoras (factores electrónicos), sino que también los factores estéricos juegan un papel determinante.

En 1970 Tolman¹⁷ estudió la correlación que presentaban la frecuencia de estiramiento $\nu(CO)$ de la banda A_1 de diversos complejos $Ni(CO)_3PR_3$ variando los grupos R de diversas fosfinas (Tabla 1) concluyendo que las fosfinas mayormente donadoras incrementan la densidad electrónica del centro metálico lo cual repercute en la elongación del enlace C-O por retrodonación lo cual a su vez disminuye el valor $\nu(CO)$ de la banda en consideración.

Tabla 1. Frecuencias $\nu(\text{CO})$ para el modo de vibración A_1 para los complejos $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PR}_3$.		
R	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	
CMe_3	2056	Mejor donador σ Peor aceptor π
Me	2064	
Ph	2069	
OMe	2079	
OPh	2085	
F	2110	
		Peor donador σ Mejor aceptor π

Por lo tanto, no sólo el factor electrónico juega un papel importante en la química de las fosfinas, sino también el factor estérico que el grupo R ocupa repercute en la misma, ya que a medida que una fosfina ocupe mayor espacio al enlazarse a un centro metálico (rodeado de otros grupos voluminosos) es más fácil que dicha fosfina pueda disociarse del complejo y viceversa.

Tolman definió un parámetro llamado *Ángulo de cono* como el ángulo θ formado en el vértice de un cono imaginario que sólo toca los sustituyentes R de la fosfina definidos por sus radios de van der Waals (Figura 7).

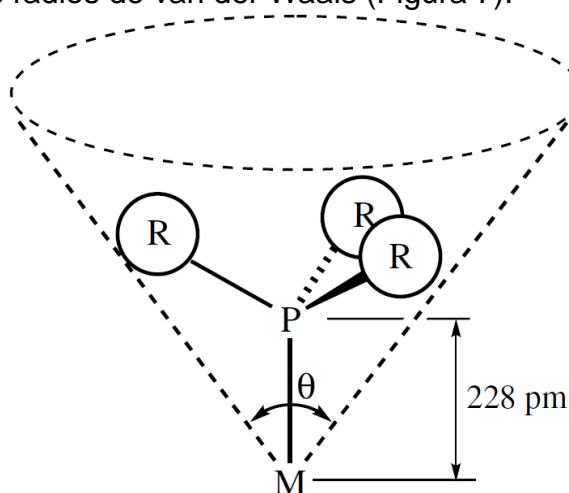


Figura 7. Definición de ángulo de cono (θ) para fosfinas y fosfitos con $M = \text{Ni}$ como referencia.

Tabla 2. Valores de ángulo de cono para diferentes fosfinas PR ₃ . ¹⁷			
R	Θ (°)	R	Θ (°)
H	87	OPh	130
F	101	Ph	145
OMe	107	ⁱ Pr	160
Me	118	^t Bu	182

Tolman hizo reaccionar Ni(CO)₄ con distintas fosfinas obteniendo una serie de derivados de fórmula Ni(CO)_{n-1}L_n, n = 1, 2, 3 y 4; L = PR₃, observando que el grado de sustitución en el complejo de níquel, con un exceso de L, es proporcional al ángulo de cono θ de la fosfina empleada.

2.1.3.2.4 Difosfinas y ángulo de mordida

Para explicar la reactividad que presentan las difosfinas en relación con sus propiedades estéricas el ángulo de cono predicho por Tolman presentaba bastantes contradicciones respecto a los valores de fosfinas terciarias. La mayor diferencia entre estos ligantes bidentados con las fosfinas terciarias se presenta en el esqueleto del ligante, el cual denota la separación de dos átomos de fósforo por una cadena espaciadora, siendo la familia de difosfinas de fórmula Ph₂PCH_nPPh₂ conocidas como bis(difenilfosfino)metano (dppm), n = 1; bis(difenilfosfino)etano (dppe), n = 2 y bis(difenilfosfino)propano (dppp), n = 3, el ejemplo más común de las mismas.

Por tanto, para estudiar la reactividad de las difosfinas resulta importante considerar la distancia de la cadena espaciadora entre los átomos de fósforo, así como su flexibilidad. Casey y Whiteker¹⁹ introdujeron entonces un concepto conocido como *ángulo de mordida natural* (β_n) que consiste en el ángulo formado por los átomos P-M-P de una fosfina bidentada (Figura 8) determinado a partir de cálculos de mecánica molecular.

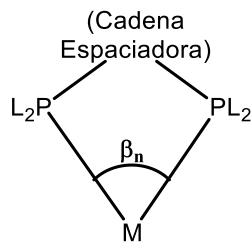


Figura 8. Ángulo de mordida para difosfinas bidentadas.

En estudios posteriores observaron que para la reacción de hidroformilación de 1-hexeno se observaba una mayor conversión del producto hacia el producto lineal cuando se utilizaba BISBI (Figura 9) como ligante en complejos de rodio en lugar de dppe²⁰ (siendo que el β_n para BISBI es 113-120° mientras que el de la dppe es de 85°).

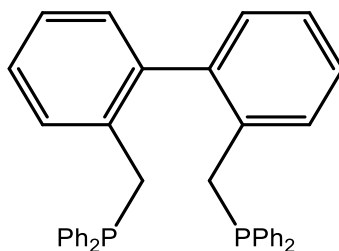


Figura 9. Estructura de BISBI.

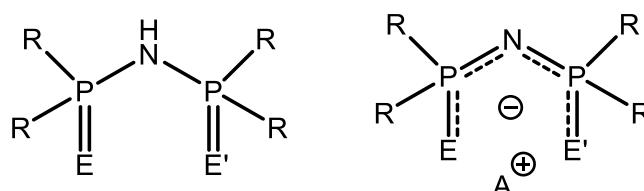
En años posteriores van Leeuwen y colaboradores^{21,22,23} se dieron a la tarea de sintetizar toda una gama de ligantes difosfínicos que, en procesos de hidroformilación de 1-alquenos con complejos de rodio, presentaron una correlación: a mayores valores de β_n , mayor la relación de producto lineal sobre el ramificado.

Tabla 3. Valores seleccionados de β_n para distintas difosfinas. * valor promedio; ** esqueleto presenta dos conformaciones.					
Ligante	Ángulo P-M-P (vía Rayos-X)	β_n (°)	Ligante	Ángulo P-M-P (vía Rayos-X)	β_n (°)
dppm	71.7	-	BINAP	92.4	-
dppe-benceno	83.0	-	DIOP	97.6	102.2*
dppe	85.0	78.1*	DPEphos	102.5	102.2
dppp	91.1	86.2	BISBI	122.2	122.6** 112.6*
dppb	97.7	98.6	Xantphos	107.1	111.7*

2.2 Ácidos imidodifosfínicos

2.2.1 Síntesis y propiedades

Los ácidos imidodifosfínicos (Figura 9) son compuestos de fórmula general $R_2(E)PNHP(E')R'_2$ en donde los grupos R y R' son alquilo o arilo, mientras que los calcógenos son O, S ó Se²⁴. Así mismo, los grupos R, R' y E, E' pueden ser iguales entre sí (compuestos simétricos) o no (asimétricos).



R = alquilo, arilo
E = O, S, Se
E' = O, S, Se
A = Li, Na, K

Figura 9. Estructura de los ácidos imidodifosfínicos (izquierda) y su forma desprotonada (derecha).

Este tipo de compuestos se conocen desde los años 60 y poseen enlaces P-N conocidos por ser químicamente muy estables²⁴. Además, a diferencia de la mayoría de los compuestos capaces de unirse a centros metálicos y cuyos esqueletos principales poseen átomos de carbono, los ácidos imidodifosfínicos están conformados por heteroátomos en su esqueleto principal (no presentan átomos de carbono) y presentan una amplia variedad de modos de coordinación (Figura 10) atribuidos a la deslocalización electrónica en el anillo inorgánico, siendo la formación de un metalacido de seis miembros la forma más usual de coordinación, sin embargo, los ligantes unidos a un centro metálico puede llegar a favorecer la coordinación de uno de los calcógenos o, inclusive, la formación de puentes entre distintos centros metálicos.

Así mismo, es importante recalcar el carácter ácido del átomo de hidrógeno en los ácidos imidodifosfínicos. Este hidrógeno, en presencia de una base fuerte, puede ser abstraído para generar el anión imidodifosfinato correspondiente.

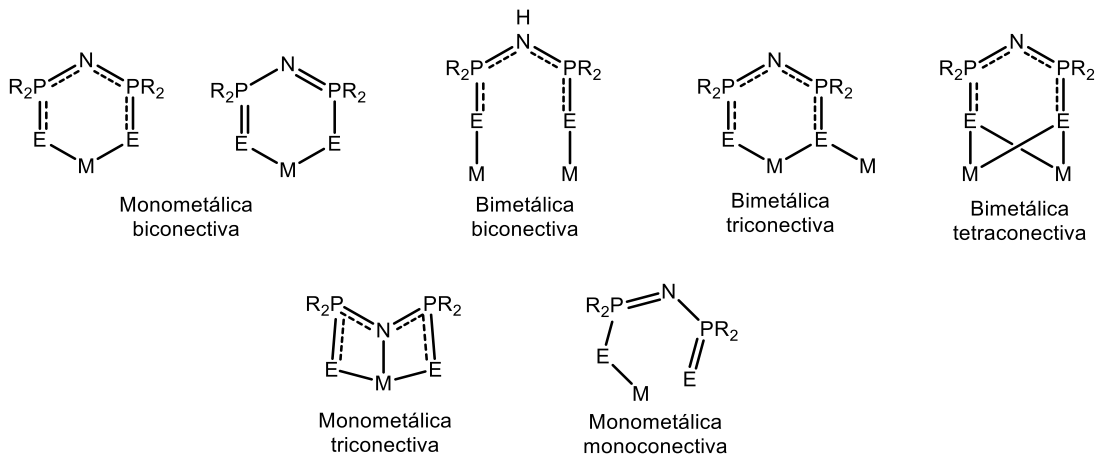
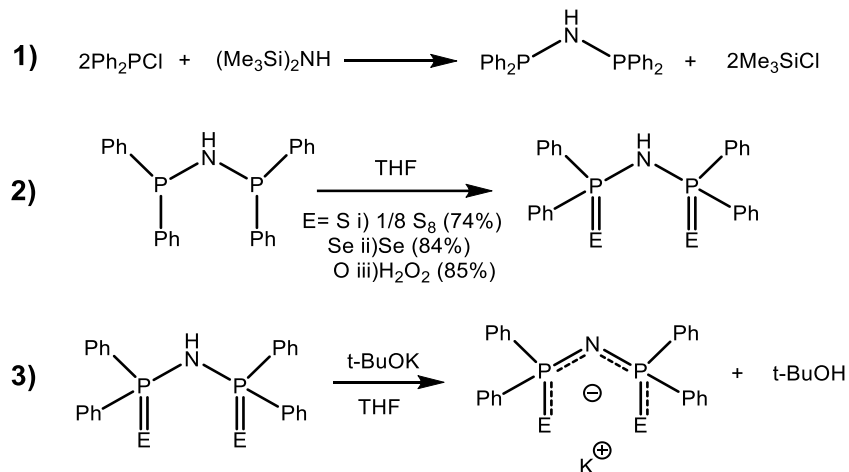


Figura 10. Modos de coordinación seleccionados de los ligantes imidodifosfinato. M = metal de transición; E = O, S, Se; R= alquilo, arilo.

La primera síntesis de los ácidos imidodifosfínicos fue informada por el grupo de investigación de Schmidpeter y colaboradores³¹. La síntesis consiste en tres pasos (Esquema 3): En el primero, se obtiene la bis(difenilfosfino)amina, dppa, por reacción entre clordifenilfosfina y hexametildisilazano (reportada originalmente en 1967 por Nöth)²⁴; en la segunda etapa, se realiza la calcogenación de los átomos de fósforo de la dppa utilizando H₂O₂, S₈ o Se_{gris} para obtener el ácido Ph₂P(E)NH(E')PPh₂, E=E': O, S, Se, correspondiente. El último paso de la síntesis consiste en la desprotonación del ácido con terbutóxido de potasio, obteniendo la correspondiente sal de potasio.



Esquema 3. Ruta sintética general para la obtención de aniones imidodifosfinatos simétricos K[Ph₂P(E)N(E)PPh₂].

Resulta importante destacar que la estructura de los aniones imidodifosfinato varía de acuerdo con el contraión que lo acompañe; para el caso

de los metales alcalinos, se ha informado la formación de polímeros en estado sólido (Figura 11)²⁸.

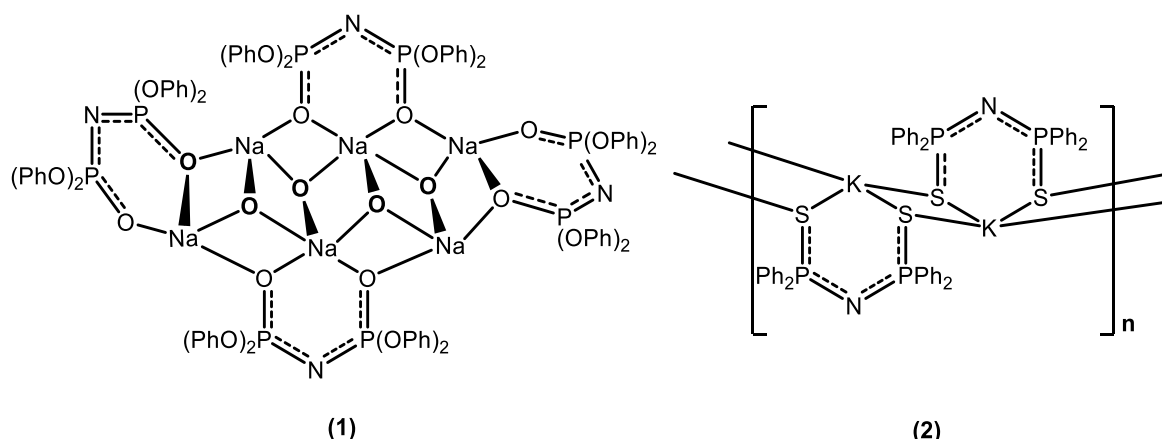


Figura 11. Estructura molecular de las sales $\text{Na}[\text{N}(\text{P}(\text{O})((\text{O})\text{Ph})_2)]$ **(1)** y $\text{K}[\text{N}\{\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2]$ **(2)**. Sólo se muestran los átomos de oxígeno de los dos ligandos $\text{N}(\text{P}(\text{O})((\text{O})\text{Ph})_2)$ centrales para mayor claridad.

Para la sal de sodio se ha reportado una estructura hexamérica tridimensional en la que los átomos de oxígeno del anión forman puentes entre los átomos de sodio. Mientras tanto, la sal de potasio forma una estructura polimérica bidimensional de escalera conformada por cuatro interacciones K_2S_2 y seis anillos $\text{KS}_2\text{P}_2\text{N}$ con una conformación de bote distorsionado. Esta estructura se forma por la coordinación trimetálica tetraconectiva que exhibe el ligante dithioimidodifosfinato.

A través de los años 90 y los primeros años del 2000, el número de complejos inorgánicos y organometálicos que contienen ligandos imidodifosfinato ha ido en aumento; estos compuestos han presentado diversas aplicaciones como reactivos de desplazamiento en RMN de ácidos carboxílicos²⁵, fenoles²⁶ y carboxilatos²⁷, así como en sistemas catalíticos²⁸, diseño de materiales, dispositivos fotónicos y sensores²⁹ además de usos biológicos y fúngicos³⁰.

2.2.2 Reactividad con metales de transición

Los ácidos imidodifosfínicos tienden a formar complejos quelato con algunos elementos como Ti, V³⁴, Al³⁸, Co, Pd, Cu, Zn, Hg³³, Ag³⁵ y Au³⁷, sin embargo, en la mayoría de los casos tienden a desprotonarse una vez que se coordinan al centro metálico.

Existe una enorme gama de complejos de metales de transición conteniendo ligantes imidodifosfinato con los modos de coordinación presentados en la figura 10.

Otra peculiaridad que presentan los aniones imidodifosfinato como ligantes es su ángulo de mordida, EME (E = calcógeno, M = metal), que oscila entre 94° y 97°³⁹, siendo mayores que los respectivos a los análogos 1,1-ditiofosfina (PS₂R; R= alquilo, arilo) de alrededor de 83°⁴⁰. Esta propiedad proviene de la flexibilidad que los anillos de seis miembros (tanto simétricos como asimétricos) poseen²⁸.

2.2.3 Complejos ditionimidodifosfinato con metales de grupo 7

En la década de los 70, Siiman⁴¹ reportó la síntesis de un complejo tetraédrico de Mn(II), [Mn{N(SPPH₂)₂}₂], a partir de la reacción entre la sal Na[N{SPPH₂}₂] y acetato de manganeso(II) en disolución acuosa. Más tarde, en 1995, se reportó la síntesis del primer complejo carbonílico de Mn(I) con un ligante imidodifosfínico⁴² [Mn(CO)₄{Ph₂(S)PNP(S)Ph₂}-κ²-S,S}], a partir de la reacción de MnBr(CO)₅ y la sal de potasio K[N(SPPH₂)₂] en THF, con un rendimiento de 74%. El complejo tetracarbonilado presenta una geometría octaédrica alrededor del centro metálico y el anión [N(SPPH₂)₂]⁻ forma un metalaciclo de seis miembros con el centro metálico.

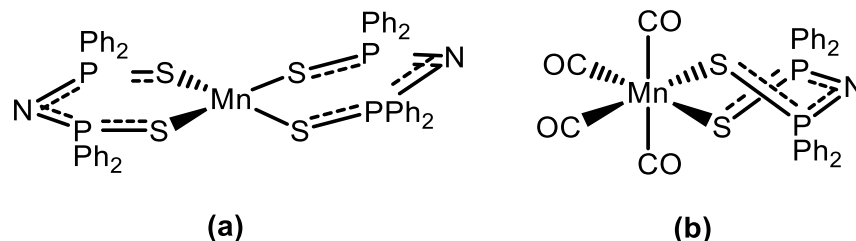


Figura 12. Estructuras moleculares de los complejos de [Mn{N(SPPH₂)₂}₂] (a) y [Mn(CO)₄{Ph₂(S)PNP(S)Ph₂}-κ²-S,S}] (b).

El complejo carbonilado también presenta la peculiaridad de que las distancias de ambos enlaces P-S y ambos enlaces P-N del anillo formado son

equivalentes entre sí y poseen valores intermedios entre los valores de enlace sencillo (P-S: 2.069 Å; P-N: 1.678 Å) y dobles (P=S: 1.956 Å; P=N: 1.568 Å) presentes en el éster metílico Me-S-PPh₂=N-Ph₂P=S, lo que sugiere la deslocalización electrónica a través del metalacido. Así mismo, resalta que el anillo MnS₂P₂N presenta dos conformaciones, una de silla y una de bote torcido, ambas dilucidadas a través de la difracción de rayos X de cristal único y ambas distancias de enlace Mn-S son equivalentes, lo que concuerda con la flexibilidad esperada para el ligante imidodifosfinato. Más tarde se reportó la misma reacción, pero ahora con la sal K[N(SePPh₂)₂] a reflujo de THF obteniendo el complejo [Mn(CO)₄(Ph₂(Se)PNP(Se)Ph₂-κ²-Se,Se¹)].⁴³

En el año de 1998, se reportó la síntesis del primer complejo carbonílico de Re(I) [Re(CO)₃(N{P(S)Ph₂}₂)(CH₃CN)] (Figura 13) a partir de la reacción entre las sales (Et₄N)₂[Re(CO)₃Br₃] y Na[N{PPh₂S}₂] en acetonitrilo, con rendimiento de 75%⁴⁴. El complejo presenta una geometría octaédrica alrededor del centro metálico y el análisis por difracción de rayos X denotó la coordinación simétrica de los átomos de azufre del ligante PNP así como de la disposición facial de los ligantes carbonilo. El metalacido en este caso presentó una conformación de bote torcido.

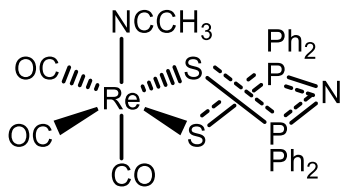
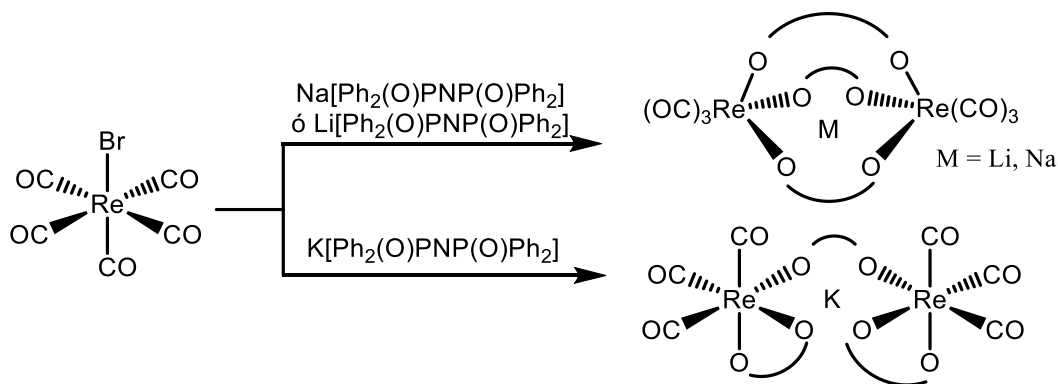


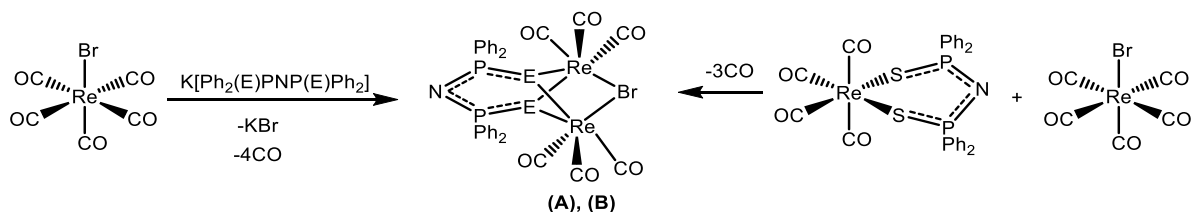
Figura 13. Estructura molecular del complejo [Re(CO)₃(N{P(S)Ph₂}₂)(CH₃CN)].

Así mismo, se ha explorado la reacción entre ReBr(CO)₅ con las sales alcalinas de [N(OPPh₂)₂] a reflujo de tolueno, dando lugar a complejos dinucleares tipo criptato para las sales de Na, Li y K (con rendimientos de 95%, 84% y 92% respectivamente) en los cuales existen tres puentes O-Re-O con los átomos de oxígeno del ligante; mientras que para la sal de potasio, se observa una estructura tipo criptato donde únicamente existe un puente entre los metales por un ligante imidodifosfinato; además en todas ellas existen interacciones entre los átomos de oxígeno de los ligantes imidodifosfinato con los átomos de metales alcalinos que se alojan dentro de los criptatos (Esquema 4)⁴⁵.



Esquema 4. Reacción de formación de criptatos de [Re] a partir de $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ y $\text{M}[\text{N}\{\text{Ph}_2\text{OP}\}_2]$. $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$; $\text{O}-\text{O} = [\text{Ph}_2(\text{O})\text{PNP}(\text{O})\text{Ph}_2]$.

En un intento por obtener los complejos dinucleares análogos con la sal de potasio $\text{K}[\text{N}\{\text{Ph}_2\text{OP}\}_2]$, se realizó la reacción de las sales $\text{K}[\text{N}\{\text{Ph}_2\text{OP}\}_2]$, $\text{E} = \text{S}, \text{Se}$, con $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ en una relación molar 1:2 (respectivamente) a reflujo de tolueno observando al final de las mismas la formación de los complejos dinucleares **A** (85%) y **B** (84%) (Esquema 5), los que también se sintetizaron a partir de la reacción equimolar entre $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ y $\text{Re}(\text{CO})_4[\text{Ph}_2(\text{E})\text{PNP}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}']$, a reflujo de tolueno, con buenos rendimientos $\text{E} = \text{S}$ (80%), Se (91%).

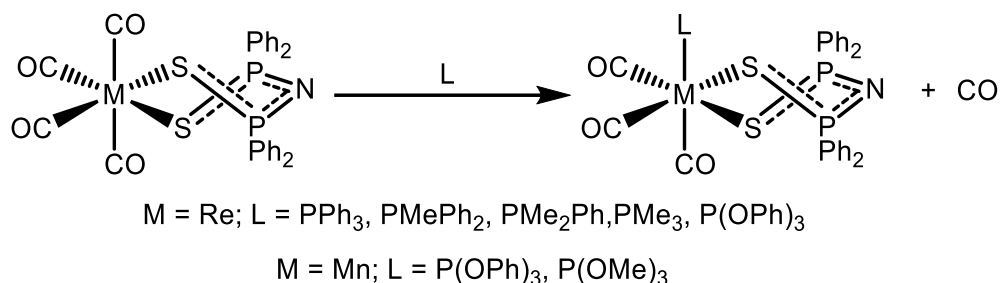


Esquema 5. Rutas sintéticas para la formación de los complejos $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu-\text{Br})\{\mu-\text{Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{NP}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{E},\text{E}'\}]$; $\text{E} = \text{S}$ (**A**), Se (**B**).

El análisis estructural de ambos complejos **A** y **B** mostraron al ligante imidodifosfinato coordinado de manera bimetalica tetraconectiva y, peculiarmente, con una conformación plana.

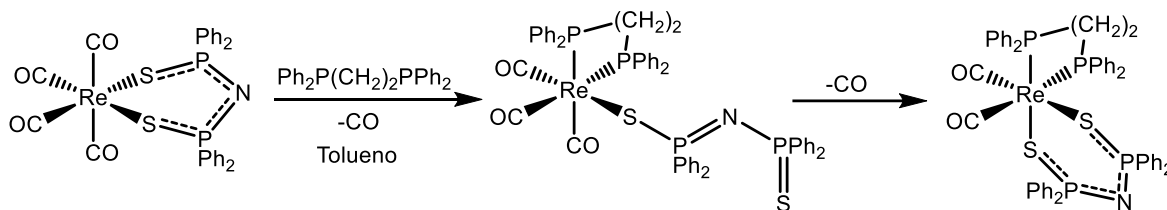
En años recientes se ha reportado la reactividad del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\}]$ con fosfinas terciarias⁴⁶ y fosfitos⁴⁷ produciendo complejos tricarbonilados, producto de la monosustitución de uno de los CO en posición axial, los que presentan una disposición facial y se obtienen con rendimientos mayores a 90% en todos los casos. Además, la reacción del complejo $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}'\}]$ frente a $\text{P}(\text{OR})_3$; $\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$ ⁴⁸,

produce también los complejos de monosustitución de CO axial con rendimientos de medianos a bajos (Esquema 6).



Esquema 6. Reacción de los complejos $[M(CO)_4\{Ph_2(S)PNP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S\}]$; M= Mn y Re con diversos ligantes monofosforados.

Por otro lado, el estudio de la reactividad entre el complejo $[ReCO)_4\{Ph_2(S)PNP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S\}]$ en relación equimolar con la difosfina bis(difenilfosfino)etano, dppe, a reflujo de tolueno produjo un complejo tricarbonilado en el que la fosfina se coordina de manera monometálica biconectiva y el ligante imidodifosfinato se coordina de manera monometálica monoconectiva (con rendimiento de 61%). Cuando la reacción se prolonga por alrededor de 97 h se favorece la sustitución de otro ligante carbonilo para formar los complejos tipo espiro (Esquema 7)⁴⁹.

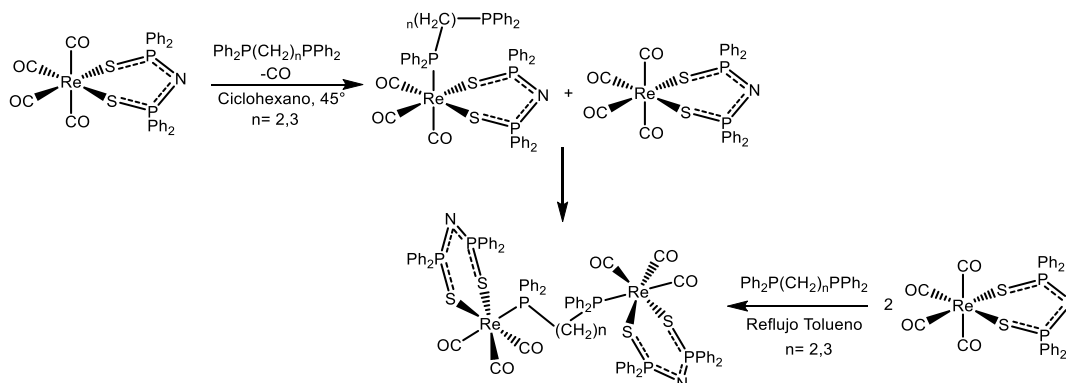


Esquema 7. Reacción del complejo $[Re(CO)_4\{Ph_2(S)PNP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S\}]$ frente a dppe.

Cuando la reacción se repite cambiando las condiciones de reacción a ciclohexano a 45° por 24 h, para las difosfinas bis(difenilfosfino)etano y bis(difenilfosfino)propano, dppe y dppp respectivamente, se observa la formación de los complejos monocoordinados $[Re(CO)_3\{Ph_2P(CH_2)_nPPH_2-\kappa-P\}\{Ph_2(S)PNP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S\}]$; n= 2, 3 con rendimientos de 70%. Cuando la reacción se hace ahora con una relación molar 2:1, complejo tetracarbonilado:difosfina, se observa la formación de los complejos dinucleares donde el ligante fosforado forma un puente entre los centros metálicos de renio (Esquema 8). El seguimiento de esta reacción mostró la formación del complejo

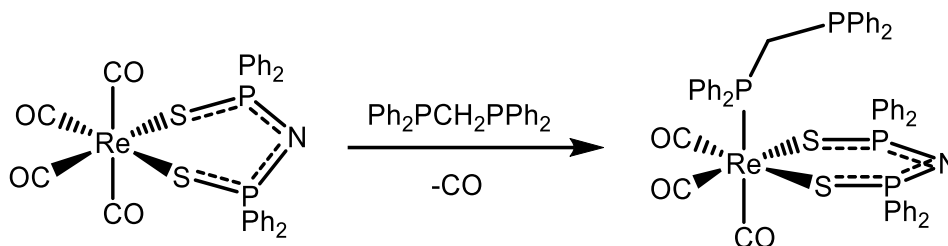
con la difosfina monocoordinada y cuando se aumenta la concentración del complejo tetracarbonilado se observa la aparición de los complejos dinucleares.

Esto último se explica dada la gran nucleofilia que presenta el átomo de fósforo no coordinado en los complejos mononucleares que en presencia del complejo tetracarbonilado realizan una reacción de sustitución de otro carbonilo pudiendo formar los complejos dinucleares.



Esquema 8. Esquema de reacción del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}\}]$ frente a dppe y dppp.

La reacción del complejo tetracarbonilado de renio con bis(difenilfosfino)metano, dpmm, en condiciones equimolares a reflujo de tolueno por 20 min (Esquema 9) conduce a la formación única del complejo difosforado monocoordinado y no se observó la formación de productos dinucleares tipo puente como en los casos anteriores. Esto se atribuye al tamaño de la cadena espaciadora para la dpmm en relación con la de las difosfinas dppe y dppp.



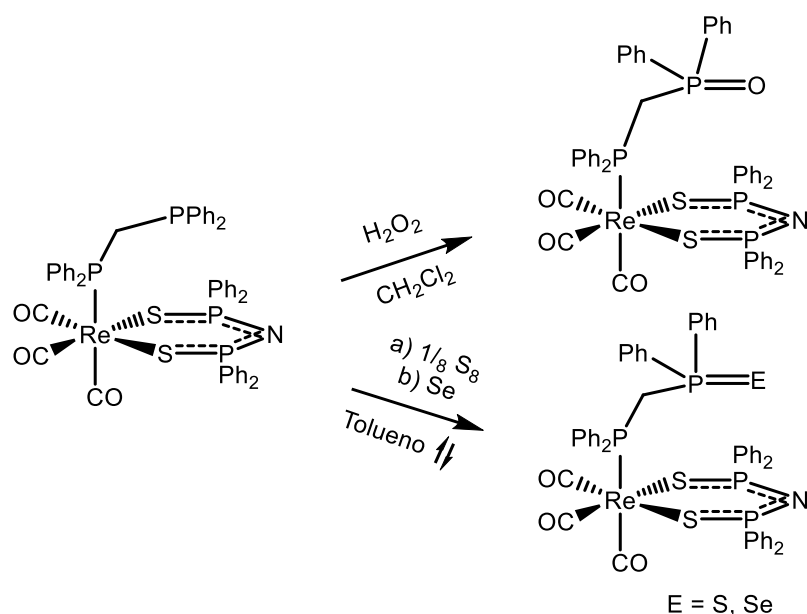
Esquema 9. Reacción del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}\}]$ frente a dpmm.

En este tipo de complejos resulta importante resaltar la monocoordinación de las difosfinas, dejando un grupo fosfino fuera de la esfera de coordinación del metal y que presenta propiedades similares a las de una fosfina terciaria sin

coordinar, en particular su nucleofilia, por lo cual es sujeto a sufrir reacciones de calcogenación^{50,51}.

Sánchez-Guadarrama⁵⁰ reporta la síntesis del complejo mono oxidado de dppm utilizando un exceso de peróxido de hidrógeno como agente oxidante, obteniendo el producto deseado con rendimientos mayores de 90%.

Para el caso de los complejos monocalcogenados con E= S y Se, de dppm, Martínez-Velázquez⁵¹ reporta las reacciones en relaciones equimolares utilizando azufre elemental (S₈) y selenio gris a reflujo de tolueno por 30 min, obteniendo los complejos finales con rendimientos de 80 a 85% (Esquema 10).



Esquema 10. Reacciones de monocalcogenación del fósforo libre en el complejo $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S, S'}\}\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}]$.

El espectro de fósforo de RMN-³¹P{¹H}. del complejo monocoordinado con la dppm presenta tres señales; una en 39.40 ppm correspondiente a los fósforos del ligante imidodifosfínico, otra en 0.57 ppm correspondiente al fósforo coordinado de la difosfina y una señal en -28.23 ppm que corresponde al fósforo libre de la difosfina. Cuando este átomo sufre la reacción de calcogenación por O, S o Se, se observa el desplazamiento de la señal de dicho átomo a 24.02 ppm, para el caso de oxígeno; a 33.30 ppm, para el caso de azufre y a 30.04 ppm para el caso de selenio; mientras que la señal correspondiente al fósforo coordinado se desplaza a -2.30 ppm; -2.50 ppm y -2.30 ppm para el caso de oxígeno, azufre y selenio respectivamente. En la Tabla 4 se muestran los valores de desplazamiento

químico para los átomos de fósforo de la dppm coordinados al metal antes y después de ser calcogenados.

Tabla 4. Desplazamientos de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los átomos de fósforo coordinados de la dppm monocoordinada antes y después de la reacción de calcogenación en los complejos de renio en CDCl_3 .

Compuesto	δ (ppm)
$[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{dppm-}\kappa\text{-P}\}\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\}]$	-28.23
$[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{dppmO-}\kappa\text{-P}\}\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\}]$	24.02
$[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{dppmS-}\kappa\text{-P}\}\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\}]$	33.30
$[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{dppmSe-}\kappa\text{-P}\}\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\}]$	30.04

El análisis estructural, obtenido por difracción de rayos-X de monocristal de los complejos tricarbonilados monocalcogenados, mostró que la geometría alrededor del centro metálico en todos los casos es octaédrica ligeramente distorsionada y se encuentran definidas por los dos ejes ecuatoriales (C-Re-S) y el eje axial (C-Re-P) de cada complejo (presentando valores promedio de 175° cercanos a los 180° asociados a una geometría octaédrica). Así mismo, se presentan los datos espectroscópicos de infrarrojo para la serie de complejos tricarbonilados monocoordinados antes y después de la calcogenación del fósforo libre (Tabla 5) resaltando que las frecuencias de tensión correspondientes a las bandas de los enlaces CO en los cuatro complejos son muy similares sin importar el calcógeno de la dppm monocoordinada. Debido a esto es posible concluir que el calcógeno enlazado a dicho átomo de fósforo no modifica el ambiente electrónico en el centro metálico de los complejos.

Por otro lado, los valores de las vibraciones $\nu(\text{P}=\text{E})$ en cada complejo monocalcogenado es similar a la reportada para difosfinas calcogenadas libres^{52,53} lo que indica, nuevamente, que no existe influencia electrónica del calcógeno correspondiente sobre el centro metálico.

Tabla 5. Datos espectroscópicos de IR en la región ν_{CO} de los complejos de renio con dppm monocoordinada antes y después de la reacción de calcogenación.

Compuesto	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{P}=\text{E})^*$ (cm^{-1})
$[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{dppm-}\kappa\text{-P}\}\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\}]$	2022, 1931,	-

	1900	
$[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{dppmO-}\kappa\text{-P}\}\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}\}]$	2023, 1931, 1900	1199
$[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{dppmS-}\kappa\text{-P}\}\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}\}]$	2024, 1934, 1905	597
$[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{dppmSe-}\kappa\text{-P}\}\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}\}]$	2024, 1934, 1906	522

*Obtenido mediante la técnica de ATR.

2.3 Monóxidos de bis-fosfina (BPMOs)

2.3.1 Generalidades, síntesis y aplicaciones

Los *monóxidos de bisfosfinas*, BPMOs (*bis-phosphine monoxides*) o también llamados “Ligantes O,P quelatantes”^{54,55} son ligantes de fórmula general $\text{R}^1\text{R}^2\text{P-Y-P}(\text{O})\text{R}^3\text{R}^4$ en los que los átomos de fósforo presentes poseen estados de oxidación distintos (III y V) que se encuentran separados por una cadena espaciadora. Estos constituyen un importante grupo de ligantes útiles en diferentes procesos dentro de la catálisis homogénea debido a su función como quelatos hemilábiles, es decir, que generan sitios vacantes de coordinación aun estando coordinados al centro metálico.

La naturaleza de los sustituyentes R^n puede ser alquílica o arílica mientras que la cadena espaciadora Y puede ser tanto alquílica, arílica, alquénica o heteroatómica.

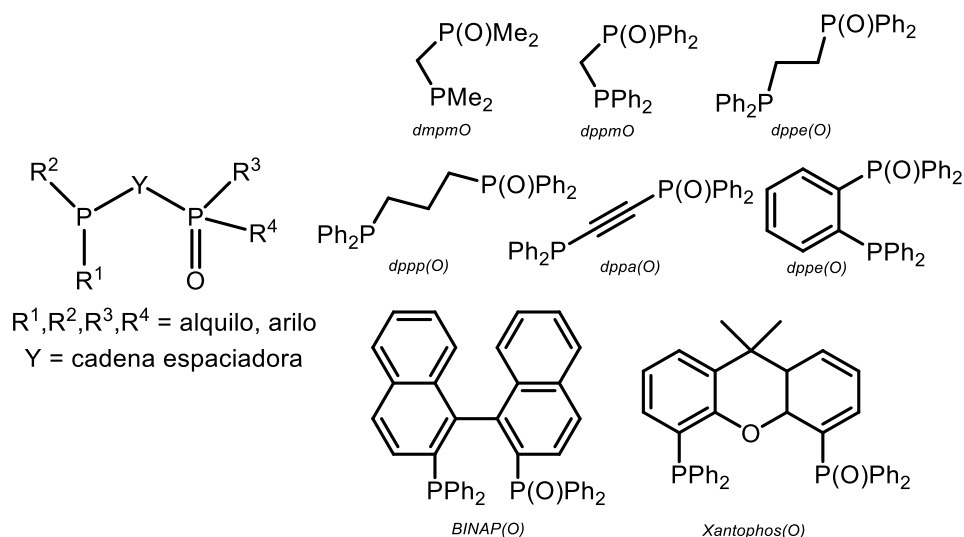


Figura 14. Estructura general de los BPMOs y algunos ejemplos.

La hemilabilidad de un ligante se puede explicar en términos del modelo de Pearson dada la presencia de dos tipos de bases en un solo ligante; por un lado, una base blanda como el átomo de fósforo, que resulta en una mayor afinidad por el centro blando metálico, y una base dura, como el átomo de oxígeno, en el esqueleto del ligante, el cual presenta un enlace más débil con el metal en relación del enlace M-P y, que si visualizamos como un átomo de O de un disolvente coordinante, es posible desplazarlo fuera de la esfera de coordinación generando así un sitio vacante de coordinación.

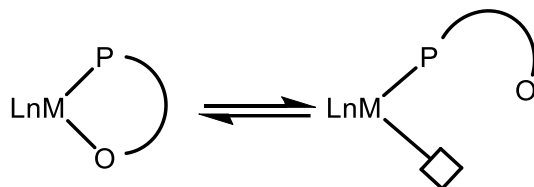


Figura 15. Representación esquemática de la hemilabilidad de ligantes con átomos de P y O. M = metal de transición blando.

La débil quelación de este tipo de ligantes posee bajas barreras energéticas que facilitan ciertos procesos en el centro metálico, como intercambio de ligantes, isomerizaciones, adiciones oxidantes y eliminaciones reductoras, por mencionar algunos, involucrados en diversos procesos de catálisis homogénea en condiciones suaves y con altas selectividades. Se tienen reportes de algunos BPMOs con usos en áreas de la química de materiales y en desarrollo de compuestos anticancerígenos, sin embargo, en la actualidad se encuentran registrados como patentes⁵⁵.

La química de los BPMOs empezó a desarrollarse en los años 60 por Issleib⁵⁶, Aguilar⁵⁷ y Seyferth⁵⁸ describiendo los primeros miembros de la familia de los BPMOs en los cuales las cadenas espaciadoras se componían de uno o dos átomos de carbono.

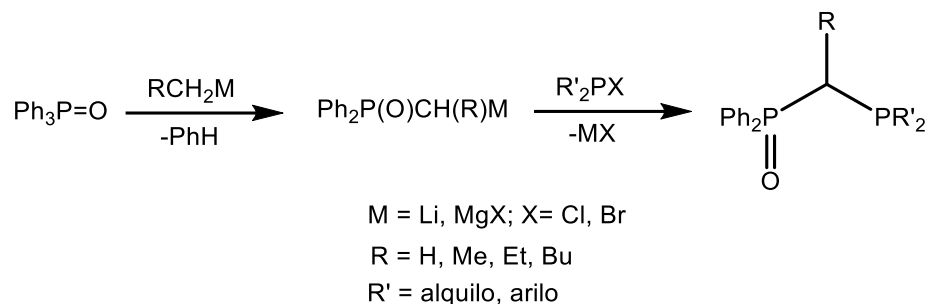
La síntesis de los BPMOs es actualmente un reto, pues en la mayoría de los casos, los rendimientos con que se obtienen son medianos debido a la baja selectividad⁵⁴.

Se conocen dos métodos de síntesis para los BPMOs. La primera involucra la formación del ligante a partir de dos unidades de P. La segunda se basa en la

oxidación selectiva de uno de los dos átomos de P de una difosfina bidentada. Ambos métodos se discuten a continuación⁵⁵.

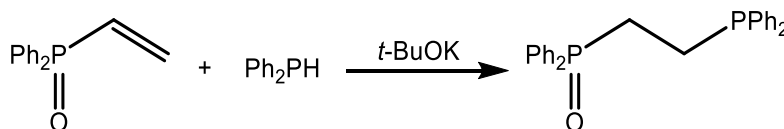
- Acoplamiento de moléculas BPMO a partir de fragmentos fosforados:

En 1963 Seyferth⁵⁸ desarrolló el primer método general para la obtención de BPMOs de fórmula general $\text{Ar}_2\text{PCH(R)P(O)Ar}'_2$ a partir de un óxido de arilfosfina con un reactivo de Grignard y el posterior tratamiento del producto con una halofosfina (con rendimientos de 60-75%):



Esquema 11. Síntesis general de BPMOs por acoplamiento de fragmentos fosforados.

La síntesis del monóxido de 1,2-bis(difenilfosfino)etano [*dppe(O)*] se llevó a cabo a través de la reacción entre el óxido de difenilvinilfosfina con difenilfosfina en presencia de terbutóxido de potasio en cantidad catalítica con un rendimiento del 89%⁵⁹, sin embargo, al tratar de homologar la síntesis para hacer ligantes más complejos, los rendimientos se ven abatidos.



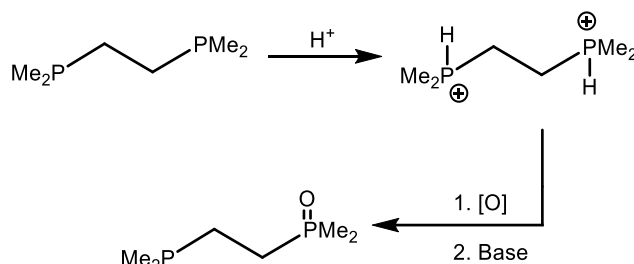
Esquema 12. Síntesis de *dppm(O)*.

- Oxidación selectiva de polifosfinas

Dado que existe un catálogo amplio en el mercado para obtener difosfinas bidentadas, la ruta de síntesis más atractiva para la obtención de sus análogos monoxidados resulta ser la oxidación directa. El problema general, al tratar una difosfina bidentada con oxidantes convencionales (como O_2 , H_2O_2 , $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$) es que, en la gran mayoría de los casos, se obtiene una mezcla de reacción: el remanente de difosfina empleada, el producto monoxidado y el dioxidado; dando el producto monoxidado en muy pobres rendimientos (10-30%).

Una de las excepciones ha sido la oxidación selectiva de la N,N-bis(difenilfosfino)amina ($\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2$) con H_2O_2 , donde el producto de mono oxidación se obtuvo con un rendimiento de 50%.

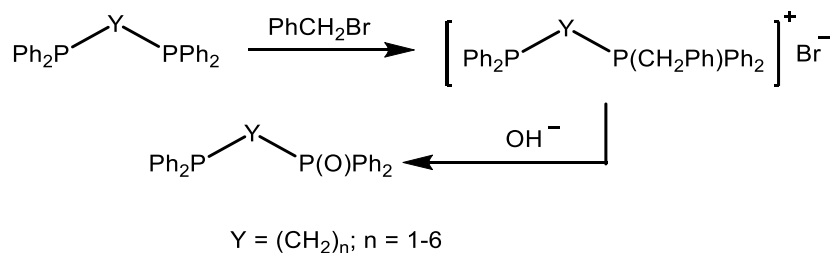
Mäding y Scheller⁶⁰ demostraron que las formas protonadas de fosfinas bidentadas que contenían grupos dialquilfosfino básicos (como la (1,2-bis(dimetilfosfino)metano o *dmpe*) podían ser oxidados selectivamente (Esquema 13).



Esquema 13. Síntesis del *dppm(O)* a partir de *dmpe*

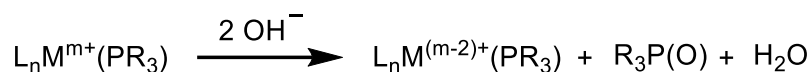
Sin embargo, esta ruta no resulta aplicable a la gran mayoría de diarilfosfinas disponibles en el mercado dado que sus grupos fosforados presentan muy baja basicidad lo que hace imposible la protonación del átomo de fósforo.

Por otro lado, Abatjoglou y Kapicak⁶¹ desarrollaron un método general de dos pasos para la síntesis de BPMOs vía monobencilación de una fosfina bidentada con un haluro bencílico seguida de la hidrólisis alcalina de la sal de fosfonio respectiva. El primer paso del proceso se lleva a cabo en un disolvente de baja polaridad, como tolueno, buscando precipitar la sal de fosfonio y evitar la bencilación del segundo átomo de fósforo. La sal de fosfonio se aísla y se trata con NaOH acuoso para obtener el producto (Esquema 14). Dependiendo de la longitud de la cadena hidrocarbonada se obtienen rendimientos de 52-81%.



Esquema 14. Síntesis de *BPMOs* de Abatjoglou-Kapicak.

El método más general para la mono oxidación de difosfinas es el propuesto por Grushin⁶² en el cual se emplea como catalizador una sal de paladio (usualmente acetato de paladio) y 1,2-dibromoetano como agente oxidante, todo ello ocurre en condiciones bifásicas generando los productos con rendimientos de 50-90%. Este tipo de proceso se basa en la habilidad de algunos ligantes duros como O²⁻, F⁻, OH⁻, AcO⁻ y H₂O (en ciertos casos) para promover la transformación de las fosfinas dentro de la esfera de coordinación de dichos metales de transición tardía (Esquema 15).

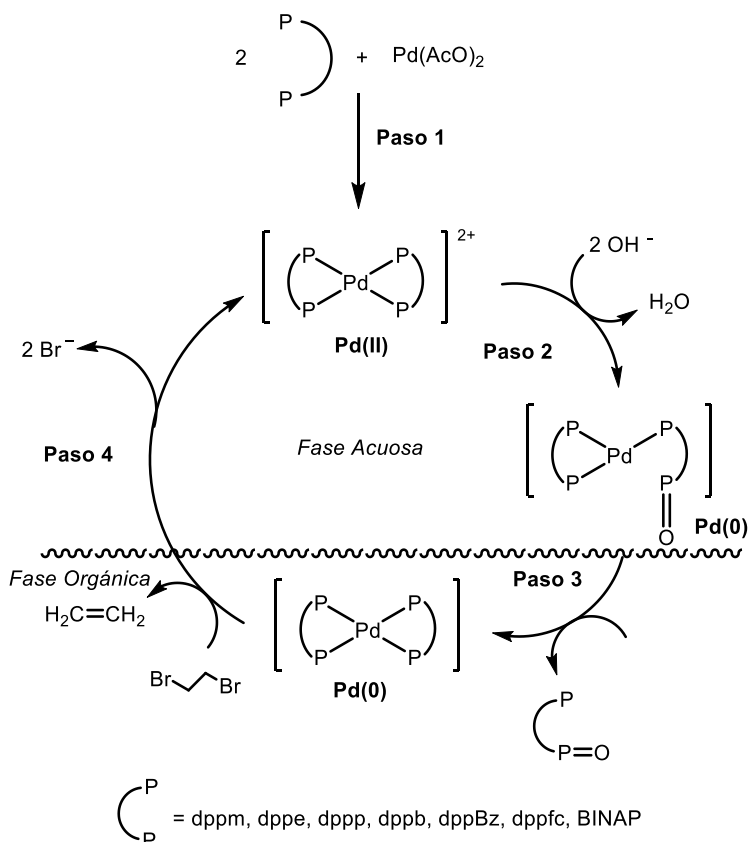


M = Cu, Ni, Pd, Pt
R = alquilo, arilo

Esquema 15. Proceso redox promovido por los ligantes aniónicos duros en complejos con fosfinas.

Para el caso del complejo de Pd(II) la coordinación de un anión X⁻ al centro metálico, seguido por la eliminación reductora P-X resulta en la reducción del centro metálico de Pd(II) a Pd(0) y la oxidación simultánea de la fosfina terciaria hacia el derivado de P(V) como el monóxido de la difosfina o bien el difluorofosforano si se emplea el anión fluoruro.

El ciclo catalítico para la mono oxidación selectiva de fosfinas bidentadas de Grushin se muestra a continuación (Esquema 16). Su explicación se divide en cuatro pasos para mayor claridad.



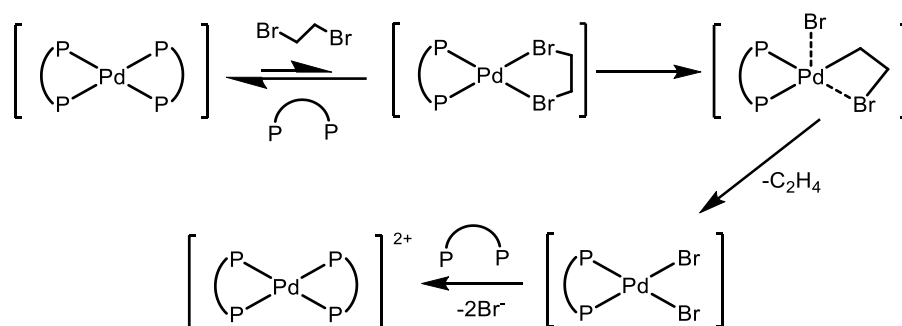
Esquema 16. Ciclo catalítico para la mono oxidación selectiva de difosfinas con un catalizador de paladio.

En el **Paso 1** se forma la especie catalítica $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P-Z-PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-P,P})_2]^{2+}$; Z representa la cadena espaciadora alquílica o aromática; en la fase acuosa, a partir de acetato de Pd(II) y dos equivalentes de la fosfina bidentada. Resalta que la solubilidad del complejo catiónico formado aumenta a medida que el quelato formado por la difosfina y el centro metálico sea más grande. El complejo obtenido es de 16 e⁻.

En el **Paso 2** se lleva a cabo la reducción de los aniones OH⁻ a H₂O mientras que uno de los fósforos del complejo catiónico de P(III) se oxida a P(V) formando así un complejo coordinativamente insaturado de 16 e⁻ $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P-Z-P(O)Ph}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]$ que, dada su baja polaridad, pasa hacia la fase orgánica. El mecanismo de reacción de una fosfina terciaria con complejos de Pd(II) en medio alcalino presumiblemente involucra el ataque nucleofílico del OH⁻ hacia el metal, seguido de la eliminación reductora del enlace P=O.

En el **Paso 3** se lleva a cabo la sustitución del ligante monoxidado por una molécula de difosfina generando el complejo $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P-Z-PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-P,P}')_2]$ de $18 e^-$.

En el **Paso 4** se produce la oxidación del complejo neutro por 1,2-dibromoetano, regenerando el complejo catalíticamente activo $[\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{P-Z-PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-P,P}')_2]^{2+}$ en presencia de difosfina libre, esto es posible dado que se observa la formación de un quelato mixto a partir del complejo neutro con el 1,2-dibromoetano para después llevarse a cabo una adición oxidante de C-Br hacia el centro metálico formando un ciclo de cuatro miembros, lo que facilita la eliminación β del segundo bromo, liberando etileno y formando un complejo dibromado que reacciona con la difosfina para regenerar, así, el complejo catalíticamente activo de partida y liberando dos bromuros.



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

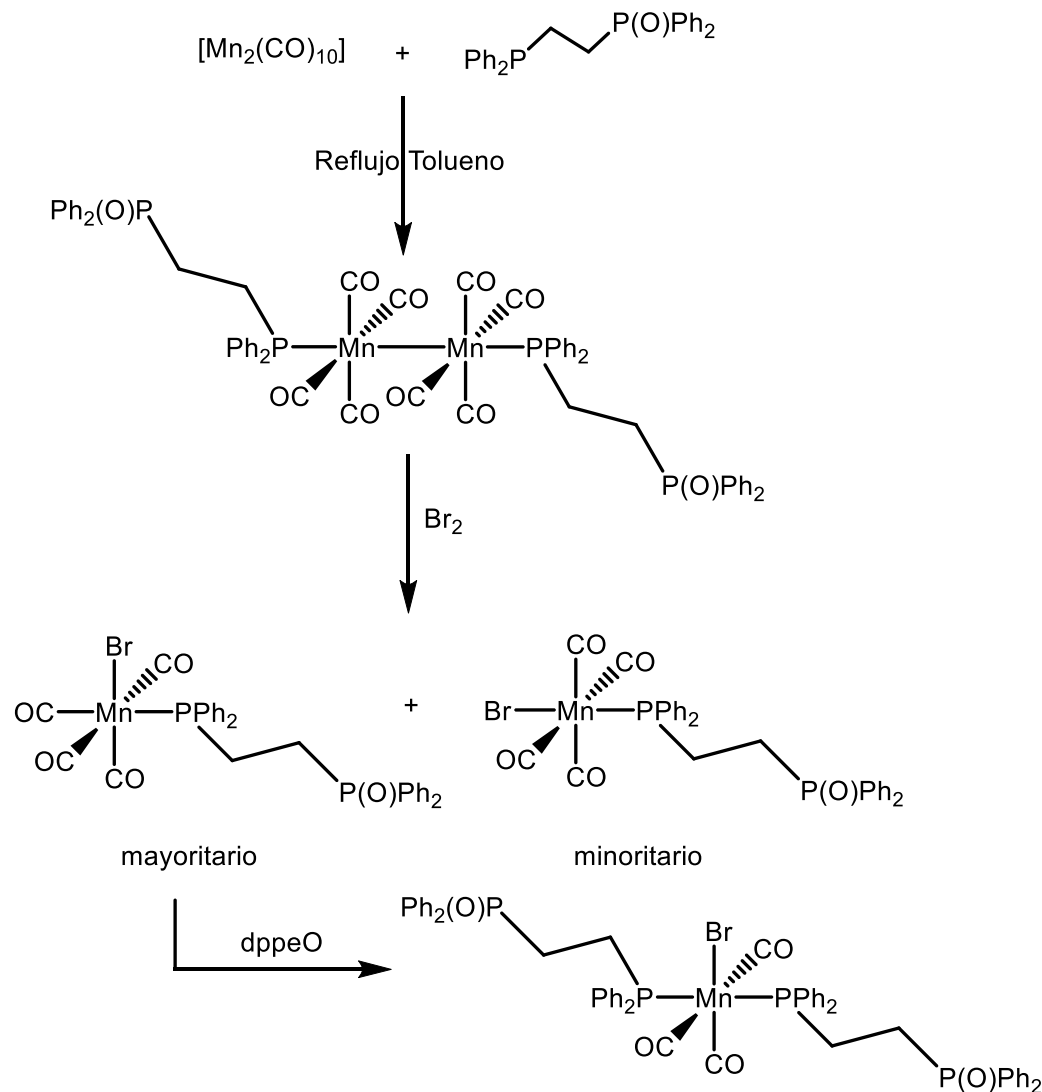
Sin embargo, esta reacción no ha sido probada para llevar a cabo la síntesis de los análogos monocalcogenados con S o Se de los BPMO's.

2.3.2 Complejos con metales de grupo 7

Hoy en día existen reportes de complejos metálicos de transición con difosfinas monocalcogenadas que en su mayoría presentan un centro metálico de transición tardía [Hg(II), Pd(0), Pd(II), Pt(II)] debido a la mayor afinidad que el átomo de fósforo(III) (base blanda), de acuerdo con el modelo de Pearson, presenta con metales en bajo estado de oxidación (ácidos blandos).

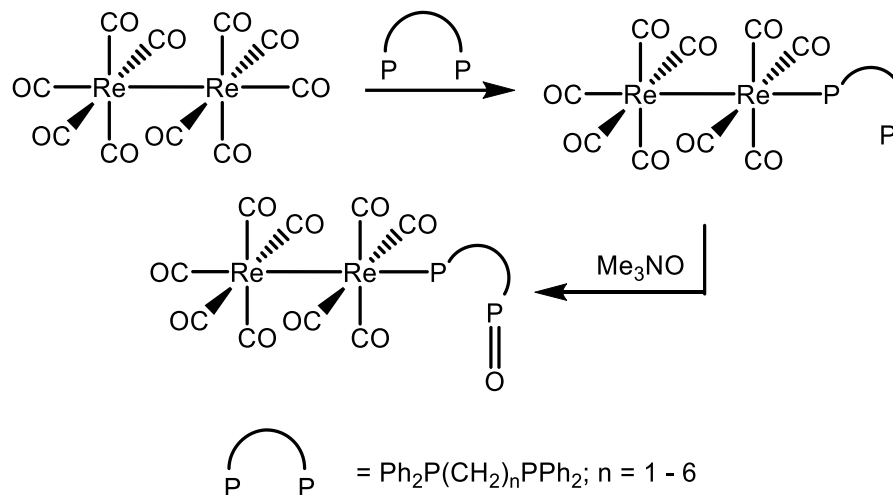
Por otro lado, el átomo de P(V) (base dura) interacciona adecuadamente con centros metálicos en altos estados de oxidación (ácidos duros) como en el caso de distintos lantánidos en estado de oxidación +3.

En el caso de metales de grupo 7, en particular manganeso y renio, existen escasos reportes de complejos con ligantes tipo BPMO. En 1994 Blagborough y colaboradores⁶³ exploraron la reacción entre decacarbonildimanganeso con dppeO (en relaciones 1:2, respectivamente) a reflujo de tolueno, observando la formación del complejo $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{dppeO-}\kappa\text{-P})_2]$ con un 52% de rendimiento. La adición oxidante con Br_2 a este último complejo produce mayoritariamente el isómero *cis* del complejo $[\text{MnBr}(\text{CO})_4(\text{dppeO-}\kappa\text{-P})]$ (52% de rendimiento) que reacciona con un equivalente de dppeO para formar el complejo *mer-trans* $[\text{MnBr}(\text{CO})_3(\text{dppeO-}\kappa\text{-P})_2]$ con 56% de rendimiento (Esquema 18). Este último complejo también se ha obtenido mediante la reacción de $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ con dos equivalentes de dppeO obteniendo rendimientos de 78%.



Esquema 18. Síntesis de los complejos $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{dppeO}-\kappa\text{-P})_2]$, *cis*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_4(\text{dppeO}-\kappa\text{-P})]$ y *mer-trans*- $[\text{MnBr}(\text{CO})_3(\text{dppeO}-\kappa\text{-P})_2]$.

Por otro lado Fan y colaboradores⁶⁴ reportaron la reacción entre decacarbonildirenio con un equivalente de la serie de las difosfinas $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$, $n = 1-6$, produciendo una serie de complejos de fórmula $[\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2-\kappa\text{-P})]$, $n = 1-6$ con rendimientos que van de 5-40%. Cuando estos complejos reaccionan con N-óxido de trimetilamina, se observa la oxidación del fósforo libre en cada una de las difosfinas monocoordinadas con rendimientos de 11-76% (Esquema 19).



Esquema 19. Síntesis de los complejos $[\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2-\kappa\text{-P})]$.

Así mismo, Bond⁵³ reportó la reactividad de los complejos $[\text{MBr}(\text{CO})_5]$; M = Mn, Re, frente a las difosfinas monocalcogenadas dppmS y dppmSe con condiciones de reflujo de cloroformo, en cantidades equimolares, obteniendo los complejos $\text{fac-}[\text{MBr}(\text{CO})_3(\text{dppmE}-\kappa^2\text{-P,E})]$; M = Mn, Re; E = S, Se. Debido a que no fue posible obtener cristales adecuados para dilucidar las estructuras de estos complejos, las espectroscopías de RMN-³¹P{¹H} e IR resultaron determinantes para proponer las dichas estructuras.

La isomería de los complejos se determinó al analizar los espectros de IR de los complejos, los cuales muestran tres bandas en la región de carbonilos metálicos. A su vez se nota en todos los casos un corrimiento de la banda asociada al enlace P=E; E = S (597 cm^{-1}), Se (529 cm^{-1}), hacia menores frecuencias, lo cual indicó la coordinación del calcógeno al centro metálico.

Tabla 6. Datos espectroscópicos de IR en la región $\nu(\text{CO})$ y $\nu(\text{P}=\text{E})$ de los complejos de Bond⁵³.

Compuesto	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{P}=\text{E})$ (cm^{-1})
$\text{fac-}[\text{MnBr}(\text{CO})_3(\text{dppmS}-\kappa^2\text{-P,S})]$	2035, 1955, 1910	575
$\text{fac-}[\text{MnBr}(\text{CO})_3(\text{dppmSe}-\kappa^2\text{-P,Se})]$	2010, 1950, 1910	510
$\text{fac-}[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{dppmS}-\kappa^2\text{-P,S})]$	2030, 1945, 1895	580
$\text{fac-}[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{dppmSe}-\kappa^2\text{-P,Se})]$	2050, 1950, 1905	515

Los espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ denotan dos señales dobles como se indica en la tabla siguiente.

Tabla 7. Desplazamientos de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para los complejos de Bond ⁵³ en CD_2Cl_2 .		
Compuesto	$\delta_{\text{P(III)}}\text{ (ppm)}$	$\delta_{\text{P(V)}}\text{ (ppm)}$
<i>fac</i> - $[\text{MnBr}(\text{CO})_3(\text{dppmS-}\kappa^2\text{-P,S})]$	59.3	33.4
<i>fac</i> - $[\text{MnBr}(\text{CO})_3(\text{dppmSe-}\kappa^2\text{-P,Se})]$	61.6	36.4
<i>fac</i> - $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{dppmS-}\kappa^2\text{-P,S})]$	19.1	30.6
<i>fac</i> - $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{dppmSe-}\kappa^2\text{-P,Se})]$	20.7	39.7
dppmS	-28.8	39.8
dppmSe	-27.7	30.4

En estos complejos resulta interesante notar que al coordinarse el átomo de P(III) al centro metálico, la señal correspondiente se desplaza a mayores frecuencias, mientras que la señal correspondiente al P(V) se desplaza muy poco respecto a la señal del ligante libre.

Como se ha visto en la sección 2.2.3, en nuestro grupo de investigación se han logrado aislar y caracterizar los complejos de fórmula $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}\}]$; E = O, S y Se, empleando H_2O_2 , S_8 y Se_{gris} como agentes calcogenantes, sin embargo, aún no se ha explorado esta reactividad para complejos de manganeso.

Referencias

- [1] Elschenbroich, C. *Organometallics*. 3^a Ed. Wiley-VCH. E.U.A., **2006**. pp. 11-14, 356-357, 364-365.
- [2] Powell, P. *Principles of Organometallic Chemistry*. 2^a Ed. Springer. Netherlands. **1988**. pp. 152-158.
- [3] Crabtree, R. *The Organometallic Chemistry of the transition Metals*. 4^a Ed. Wiley-Interscience. E.U.A. **2005**. pp. 16, 87-92.

-
- [4] Spessard, G., Miessler, G. *Organometallic Chemistry*. 2^a Ed. Oxford University Press. R.U. **2010**. pp. 75-78.
- [5] Pruchnik, F. P. *Organometallic chemistry of the transition elements*. Springer. E.U.A. **1990**. pp. 1-5, 23-35.
- [6] Rasmussen, S.C. ChemTexts. **2015**. 1: 10. <https://doi.org/10.1007/s40828-015-0010-4>
- [7] Lewis, H.C, Storhoff, B. N. *J. Organomet. Chem.*, **1972**, 43, 1, C-16.
- [8] Brimm, E.O., Sesny, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76 (14), 3831.
- [9] Angelici, R. J., Basolo, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 84, 2495.
- [10] Angelici, R. J., Basolo, F. *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 728.
- [11] Angelici, R. J., Basolo, F., Poë, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2215.
- [12] Reimann, R. H., Singleton, E., *J. Chem. Soc.* **1973**, 841.
- [13] Bravo, J., Castro, J., García-Fontán, S., Lamas, E. M., Rodríguez-Seoane, P. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 297.
- [14] Hartinger, C.G., Dyson, P.J. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38,391.
- [15] Orpen, A. G., Connelly, N. G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 1310.
- [16] Hartwig, J.F. *Organotransition metal chemistry. From bonding to Catalysis*. University Science Books, E.U.A., **2010**. pp. 27-28, 35-39.
- [17] Tolman, C.A. *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313.
- [18] Greenwood, N. N., Earnshaw, A. *Chemistry of the elements*. 2^a Ed. Butterworth-Heinemann, R.U., **1997**. pp. 305-307.
- [19] Casey, C. P., Whiteker, G. T., *Isr. J. Chem.*, **1990**, 30, 299.
- [20] Casey, C. P., Whiteker, G. T., Melville, M. G., Petrovich, L. M., Garvey, J. A., Powell, D. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 5535.
- [21] Kranenburg, M., van der Burgt, Y. E. M., Kramer, P. C. J., van Leeuwen, P. W. N. M. *Organometallics*, **1995**, 14, 3081
- [22] van der Veen, L. A., Boele, M. D. K., Bregman, F. R., Kramer, P. C. J., van Leeuwen, P. W. N. M., Goubitz, K., Fraanje, J., Schenk, H., Bo, C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 11616.
- [23] van der Veen, L. A., Keeven, P. H., Schoemaker, G. C., Reek, J. N. H., Kramer, P. C. J., van Leeuwen, P. W. N. M., Lutz, M., Spek, A. L. *Organometallics*, **2000**, 19, 872.
- [24] Woollins, J.D., Ly, T.Q. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 176, 451.

-
- [25] Rodriguez, I., Alvarez, C., Gomez-Lara, J., Toscano, R.A., Platzer, N., Mulheim, C., H. Rudler, H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1502.
- [26] Alvarez, C., Barhaoui, L., Goasdoue, N., Daran, J.C., Platzer, N., Rudler, H., Vaissermann, J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1507.
- [27] Platzer, N., Rudler, H., Alvarez, C., Barkaoui, L., Denise, B., Goasdoue, N., Rager, M.N., Vaissermann, J., Daran, J.C. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1995**, 132, 95.
- [28] Silvestru, C., Drake, J.E. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 223, 117.
- [29] Magennis, S.W., Parsons, S., Corval, A., Woollins, J.D., Pikramenou, Z. *Chem. Commun.* **1999**, 61.
- [30] Ishikawa, H., Kido, T., Umeda, T., Ohshima, H. *Biosci. Biotech. Biochem.* **1992**, 56, 1882.
- [31] Schmidpeter, A., Groeger, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, 345, 106.
- [32] Day, R. O., Holmes, R. R., Schmidpeter, A., Stoll, K., Howe, L. *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2443.
- [33] McQuillan, G. P., Oxtan, L. A. *Inorg. Chim. Acta.* **1978**, 29, 69.
- [34] Husebye, S., Maartmann-Moe, K. *Acta Chem. Scand.* **1983**, A37, 439.
- [35] Wilton-Ely, J. D. E. T., Schier, A., Schmidbaur, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3647.
- [36] Crespo, O., Conception Gimeno, M., Jones, P. G., Laguna, A. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 6128.
- [37] Cupertino, D., Keyte, R.; Slawin, A. M. Z., Woollins, J. D., Williams, D. J. *Polyhedron.* **1996**, 15, 4441.
- [38] Jirjahn, B., Hildebrandt, H., Heller, G. *Z. Naturforsch. B. Chem. Sci.* **1997**, 52, 95.
- [39] Rösler, R., Silvestru, C., Espinosa-Pérez, G., Haiduc, I., Cea-Olivares, R. *Inorg. Chim. Acta.* **1996**, 241(2), 47.
- [40] McCleverty, J.A., Meyer, T.J.E. *Comprehensive coordination chemistry II.* Vol.1., 2^a Ed., U.S.A., **2005**, pp. 323-347.
- [41] Siiman, O., Wrighton, M., Gray, H.B. *J. Coord. Chem.* **1972**, 2, 159.
- [42] Zúñiga-Villarreal, N., Silvestru, C., Lezama, M.R., Hernández-Ortega, S., Toledano, C.A. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 496, 169.
- [43] Zúñiga-Villarreal, N., Germán-Acacio, J.M., Lemus-Santana, A.A., Reyes-Lezama, M., Toscano, R.A. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2827.

-
- [44] Abram, U., Abram, S., Schibli, R., Alberto, R., Dilworth, J.R. *Polyhedron*. **1998**, 17(8), 1303.
- [45] Rodríguez-Palacios, R., Reyes-Lezama, M., Márquez-Pallares, L., Lemus-Santana, A.A., Sánchez-Guadarrama, O., Höpfl, H., Zúñiga-Villarreal, N. *Polyhedron*. **2010**, 29, 3103.
- [46] Sánchez-Guadarrama, O., Reyes-Lezama, M., Höpfl, H., Zúñiga-Villarreal, N. *J. Organomet. Chem.* **2012**, 706-707, 135.
- [47] Capulín-Flores, L. *Estudio comparativo de la reactividad de complejos carbonílicos de Re y Me frente a tetrafenilditioimidodifosfinato de potasio y trifenilfosfito*, Tesis de Maestría, UNAM., **2015**.
- [48] Capulín-Flores, L., Reyes-Camacho, O., Reyes-Lezama, M., Höpfl, H., Zúñiga-Villarreal, N. *J. Organomet. Chem.* **2017**, 842, 59.
- [49] Sánchez-Guadarrama, O., Martínez-Velázquez, D., Zúñiga-Villarreal, N. *Inorg. Chim. Acta.* **2019**, 487, 247.
- [50] Sánchez-Guadarrama, O. *Síntesis de compuestos carbonílicos de renio con ligantes imidodifosfínicos*, Tesis de Doctorado, UNAM., **2014**.
- [51] Martínez-Velázquez, D. *Formación de compuestos carbonílicos de renio con ligantes difosforados monocalcogenados*, Tesis de Maestría, UNAM., **2016**.
- [52] Grim, S.O., Satek, L.C., Tolman, C.O., Jesson, J.P. *Inorg. Chem.* **1975**, 14(3), 656.
- [53] Bond, A.M., Colton, R.; Panagiotidou, P. *Organometallics*. **1988**, 7, 1767.
- [54] Bader, A., Lindner, E. *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 108, 27.
- [55] Grushin, V.V. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1629.
- [56] Issleib, K., Baldauf, L. *Pharm. Zentralhalle*. **1960**, 99, 329.
- [57] Aguilar, A.M., Daigle, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 5354.
- [58] Seyferth, D., Welch, D.E., Heeren, J.K. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 1100.
- [59] Kabachnik, M.I., Medved', T.Y., Pisareva, S.A. et al. *Russ. Chem. Bull.* **1980**, 29, 495.
- [60] Mäding, P., Scheller, D. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 567, 179.
- [61] Abatjoglou, A. G.; Kapicak, L. A. Eur. Pat. Appl. EP 72560, **1983**; U.S. Patent 4429161, **1984**.
- [62] Grushin, V.V. *Organometallics*. **2001**, 20(18), 3950.
- [63] Blagborough, T., Davis, R., Ivison, P. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 467(1), 85.
- [64] Fan, W., Zhang, R., Leong, W.K., Yan, Y.K. *Inorg. Chim. Acta.* **2004**, 357, 2441.

3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA E HIPÓTESIS

3.1 Planteamiento del problema

Dado que se conocen los complejos carbonílicos de renio de fórmula $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_{2-\kappa}\text{-P})(\text{Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{N}(\text{E})\text{PPh}_{2-\kappa^2}\text{-E},\text{E}')]$, $n=1-3$, en los que se ha logrado oxidar selectivamente el átomo de fósforo libre con agentes como H_2O_2 , S_8 y $\text{Se}^{1,2}$, en este proyecto se propone la síntesis del complejo análogo de manganeso $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{PPh}_{2-\kappa^2}\text{-S},\text{S}')(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_{2-\kappa}\text{-P})]$ y la oxidación selectiva del átomo de fósforo libre del complejo resultante.

3.2 Hipótesis

Debido que la reactividad de complejos tetracarbonilados de renio y manganeso ha mostrado ser similar, se buscarán las condiciones de reacción para que el complejo $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{PPh}_{2-\kappa^2}\text{-S},\text{S}')]$ reaccione frente al bis(difenilfosfino)metano coordinándose únicamente a través de uno de los fragmentos fosforados. La monocoordinación de la difosfina permitirá la oxidación selectiva del fragmento fosforado libre en el complejo $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{PPh}_{2-\kappa^2}\text{-S},\text{S}')(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_{2-\kappa}\text{-P})]$ sin afectar al centro metálico debido a la estabilidad que le proporcionan los carbonilos y el ligante tioimidodifosfinato.

Referencias

- [1] Sánchez-Guadarrama, O. *Síntesis de compuestos carbonílicos de renio con ligantes imidodifosfínicos*, Tesis de Doctorado, UNAM., **2014**.
- [2] Martínez-Velázquez, D. *Formación de compuestos carbonílicos de renio con ligantes difosforados monocalcogenados*, Tesis de Maestría, UNAM., **2016**.

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo general

Realizar la síntesis de complejos difosforados monocoordinados monoxidados derivados del bis(difenilfosfino)metano y el complejo tetracarbonilado de manganeso con la sal de potasio del anión imidodifosfinato $[N\{SPPH_2\}_2]^-$.

4.2 Objetivos particulares

Determinar las condiciones de reacción óptimas para realizar la sustitución de un ligante CO por el bis(difenilfosfino)metano en el complejo $[Mn(CO)_4(Ph_2P(S)N(S)PPh_2-\kappa^2-S,S')]$.

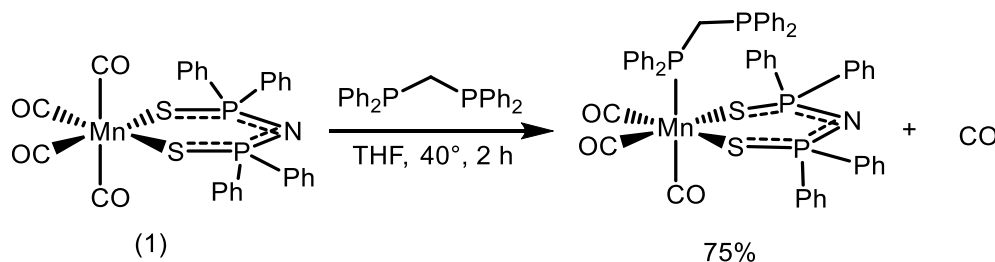
Oxidar selectivamente el átomo de fósforo libre en el complejo *fac*- $Mn(CO)_3\{Ph_2P(S)N(S)PPh_2-\kappa^2-S,S'\}\{Ph_2PCH_2PPh_2-\kappa-P\}$ utilizando como agentes oxidantes H_2O_2 y S_8 .

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se discutirán los resultados obtenidos para la síntesis del complejo *fac*-Mn(CO)₃{Ph₂P(S)N(S)PPh_{2-κ²-S,S'}{Ph₂PCH₂PPh_{2-κ-P}} (**2**) a partir de la reacción entre el precursor tetracarbonilado Mn(CO)₄{Ph₂P(S)N(S)PPh₂} (**1**) y la difosfina dppm, así como de la síntesis de los complejos Mn(CO)₃{Ph₂P(S)N(S)PPh_{2-κ²-S,S'}{Ph₂PCH₂P(E)Ph_{2-κ-P}}, E =O (**4**), S (**5**), a partir del complejo (**2**), todo ello para establecer un estudio comparativo con los complejos análogos de renio. Los nuevos complejos obtenidos (**2**, **4** y **5**) se caracterizaron por las técnicas espectroscópicas convencionales, análisis elemental y difracción de rayos X de monocristal (complejos **2** y **4**). Los métodos experimentales para la formación de los nuevos complejos se detallan en el capítulo 7.}}

5.1 Síntesis del complejo *fac*-Mn(CO)₃{Ph₂P(S)N(S)PPh_{2-κ²-S,S'}- {Ph₂PCH₂PPh_{2-κ-P}} (**2**)}

El complejo tricarbonilado (**2**) se sintetizó mediante la reacción de Mn(CO)₄{Ph₂P(S)N(S)PPh₂} (**1**) con un equivalente de bis(difenilsfosfinometano (dppm) en THF con un rendimiento de 75% como se muestra en el Esquema 20.



Esquema 20. Reacción del complejo (**1**) frente a dppm.

El seguimiento de la reacción se realizó mediante espectroscopía de infrarrojo en la región de carbonilos metálicos terminales, de 2140 a 1850 cm^{-1} , como se muestra en la Figura 16.

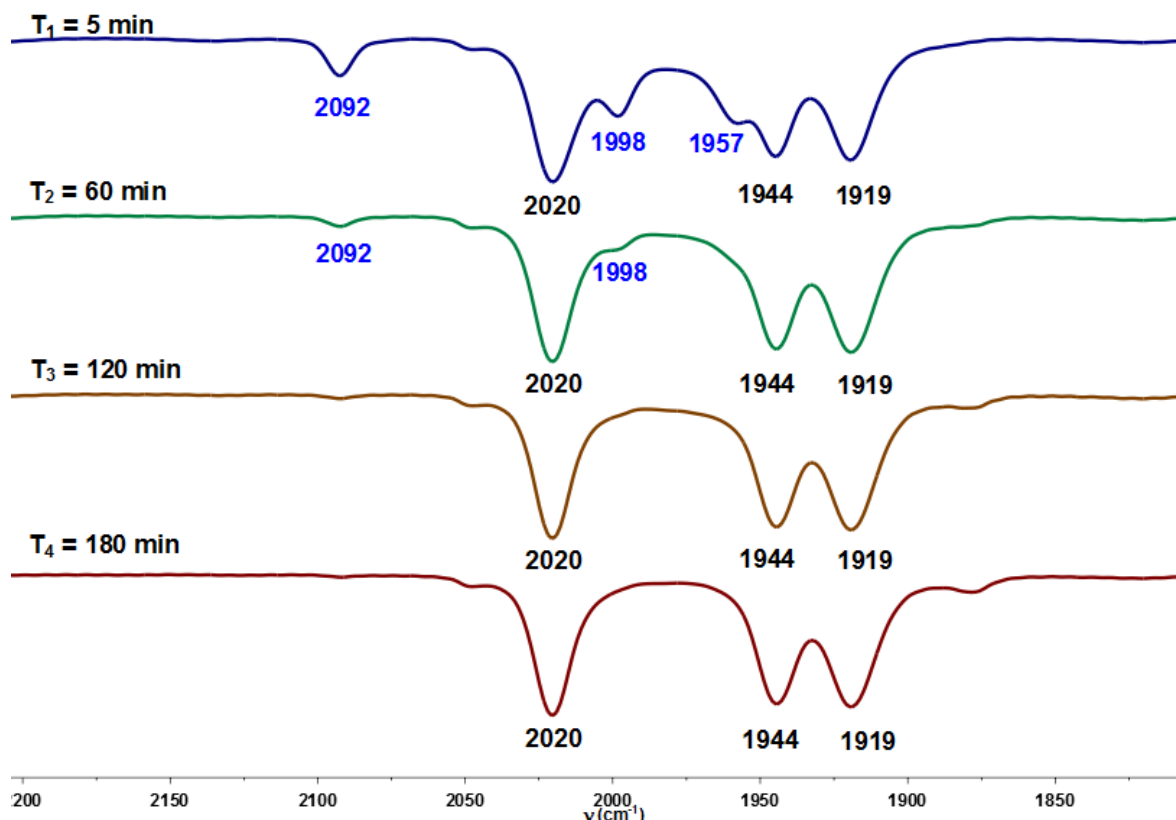


Figura 16. Espectros de IR a distintos tiempos de reacción entre el complejo **(1)** y dppm. Espectros adquiridos en disolución de THF en celda de ZnSe.

Como se puede observar del seguimiento, desde la primera alícuota (T_1), correspondiente a los cinco minutos de reacción, se observan dos conjuntos de bandas; las señaladas con números de color azul en 2092 cm^{-1} , 1998 cm^{-1} y 1957 cm^{-1} que corresponden al complejo tetracarbonilado **(1)** y las señaladas con números de color negro en 2020 cm^{-1} , 1944 cm^{-1} y 1919 cm^{-1} que se asignaron al complejo ***fac*-Mn(CO)₃{Ph₂P(S)N(S)PPh₂- κ^2 -S,S'}-{Ph₂PCH₂PPh₂- κ -P}**, **(2)**. La cuarta banda característica del complejo **(1)**, en 2019 cm^{-1} , se traslapa con la banda que aparece alrededor de 2020 cm^{-1} asignada al complejo **(2)**.

Una vez transcurrida una hora de reacción (T_2) se aprecia un aumento en intensidad en las bandas asignadas al complejo **(2)**, mientras que las bandas correspondientes al complejo **(1)** disminuyen en intensidad; únicamente se

aprecian las bandas en 2092 cm^{-1} y 1998 cm^{-1} del complejo **(1)**, lo que indica que dicho complejo ha reaccionado casi en su totalidad.

A las 2 horas de reacción (T_3) únicamente permanecen las señales asignadas al complejo **(2)** mientras que sólo se observa el remanente de la banda en 2092 cm^{-1} del complejo precursor. Este tiempo se consideró como el término de la reacción, ya que al prolongar el calentamiento (T_4) el perfil de infrarrojo no muestra cambios apreciables en el patrón de bandas.

Resulta interesante observar que durante el transcurso del seguimiento de la reacción por espectroscopía de infrarrojo no se detectó la formación de intermediario alguno.

En las reacciones de sustitución de ligantes en complejos organometálicos, se conocen dos mecanismos comunes mediante los que la reacción puede llevarse a cabo; un mecanismo asociativo (A) y un mecanismo disociativo (D) (Figura 17)¹.

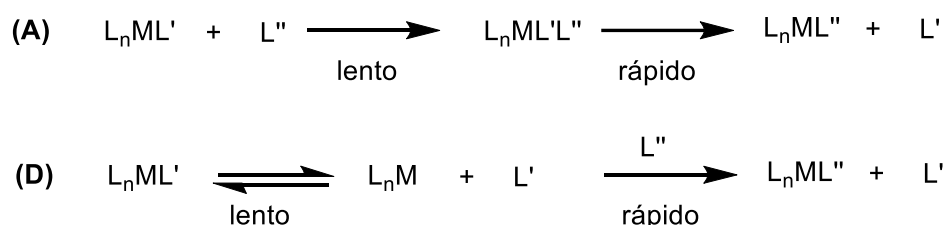


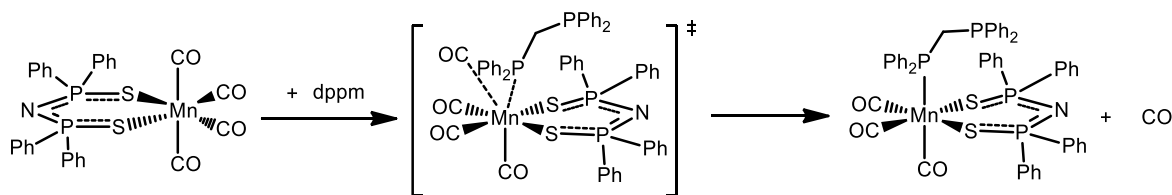
Figura 17. Mecanismos (A) y (D).

El mecanismo (A) se caracteriza por que el paso determinante de la reacción involucra tanto al sustrato como al ligante entrante. Los complejos que suelen sufrir este tipo de mecanismo son los coordinativamente insaturados de 16 e^- . Por otro lado, los mecanismos (D) involucran usualmente especies de 18 e^- , siendo el paso determinante de la reacción la salida de un ligante de la esfera de coordinación para generar un sitio vacante.

Existen otros tipos de sustituciones en las que el mecanismo de la reacción parece no pertenecer ni al tipo (A) ni al tipo (D). Este tipo de mecanismo se denomina de intercambio (I) y puede ser de dos tipos: Un intercambio asociativo (I_a) o uno disociativo (I_d). Similares a una típica reacción S_N2 sobre un átomo de carbono en química orgánica, los mecanismos de intercambio (I) no conllevan la formación de intermediarios de reacción, sino de estados de transición en los que

se forma el enlace entre el metal y el ligante entrante al mismo tiempo que se rompe el enlace metal-grupo saliente. En un mecanismo I_d los órdenes del enlace metal-ligante entrante y metal-grupo saliente son pequeños, siendo el orden de enlace metal-grupo saliente aún menor; mientras que en uno I_a se produce el efecto contrario, sin embargo, discriminar entre uno y otro no resulta sencillo y es necesario un estudio cinético profundo para proponer con precisión alguno de los dos.¹

En el caso presente, la formación de un intermediario de 20 electrones heptacoordinado como resultado de un mecanismo (A), resultaría en una especie altamente inestable y, dado que no se observó intermediario alguno durante el seguimiento de reacción que apoye un mecanismo (D), se propone un mecanismo de intercambio disociativo (I_d) para la formación del complejo **fac-Mn(CO)₃{Ph₂P(S)N(S)PPh₂-κ²-S,S'}-{Ph₂PCH₂PPh₂-κ-P}**, (2), sin embargo, se requieren estudios cinéticos para confirmar el mecanismo de reacción propuesto.



Esquema 21. Mecanismo propuesto para la formación del complejo **fac-Mn(CO)₃{Ph₂P(S)N(S)PPh₂-κ²-S,S'}-{Ph₂PCH₂PPh₂-κ-P}**, (2).

Cabe resaltar que en estudios anteriores, realizados en nuestro grupo de investigación, se ha propuesto un mecanismo I_d en la reacción de sustitución de un carbonilo por una fosfina terciaria en complejos tetracarbonilados de renio de fórmula $\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{PPh}_2\}^2$ y $\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{N}(\text{Se})\text{PPh}_2\}^3$ así como de la sustitución de un carbonilo por trifenilfosfito en los complejos tetracarbonilados de renio y manganeso de fórmula $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OPh})_3)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{PPh}_2\}]$, $\text{M} = \text{Re}, \text{Mn}$.⁴

Una vez terminada la reacción se evaporó el disolvente del matraz de reacción y se agregaron 2 mL de diclorometano y se agregó hexano seco hasta lograr precipitar obteniendo, luego de evaporar, un sólido amarillo soluble en disolventes orgánicos polares como CH_2Cl_2 , CHCl_3 , DMSO y acetona e insoluble en hexano; el compuesto es estable al aire y se puede almacenar por varios días. La cristalización del complejo ***fac*-Mn(CO)₃{Ph₂P(S)N(S)PPh₂-κ²-S,S'}- {Ph₂PCH₂PPh₂-κ-P} (2)** se realizó por par de disolventes con una mezcla de hexano:éter etílico en proporciones 1:1.

La caracterización de este complejo se realizó, en primera instancia, vía espectroscopía de infrarrojo en disolución de CH_2Cl_2 , observándose un patrón de tres bandas en la región de carbonilos metálicos en 2017, 1940 y 1913 cm^{-1} que concuerda con la disposición facial en el sistema tricarbonílico. El análisis de RMN-³¹P{¹H} denota la presencia de tres señales en 39.43, 22.45 y -27.74 ppm que se asignaron de la siguiente manera: la señal en 39.9 ppm se asignó a los fósforos equivalentes del ligante PNP, la señal en 22.45 ppm se asignó al fósforo coordinado del ligante dppm y la señal en -27.74 ppm se asignó al fósforo libre del ligante dppm, todo ello en analogía a los reportes previos para el complejo análogo de renio⁵.

Resulta importante resaltar que, al igual que en la síntesis reportada para el complejo análogo de renio con dppm⁵ en condiciones de reflujo de tolueno por 20 minutos, únicamente se obtiene el complejo de monosustitución del carbonilo *trans* a otro carbonilo lo cual podría indicar que el tamaño de la cadena espaciadora de la difosfina no permite la formación del complejo espiro de fórmula $\text{Mn}(\text{CO})_2\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\}\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-P,P}\}$, sin embargo, se encontró que, al modificar las condiciones de reacción a reflujo de tolueno por tres horas, se obtiene una mezcla de productos de los que se logró separar un sólido de color café insoluble en disolventes clorados y parcialmente soluble en DMSO, cuya caracterización se discute a continuación.

La espectroscopía de infrarrojo en suspensión de CH_2Cl_2 de dicho producto muestra un patrón con únicamente dos bandas en 1996 y 1910 cm^{-1} que se puede asociar con un complejo dicarbonílico. Además, el análisis del producto por la técnica de Maldi-TOF arroja la presencia de un fragmento en 887 m/z que corresponde al fragmento del complejo sin carbonilos $[\text{M}-2\text{CO}]^+$ de fórmula $[\text{Mn}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}\}\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-P,P}\}]^+$. Dado lo anterior se propone la presencia del complejo espiro antes mencionado.

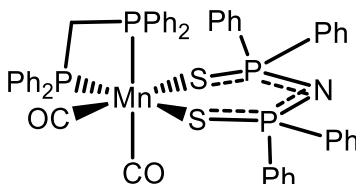


Figura 18. Estructura propuesta del complejo espiro $\text{Mn}(\text{CO})_2\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}\}\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-P,P}\}$ (**3**).

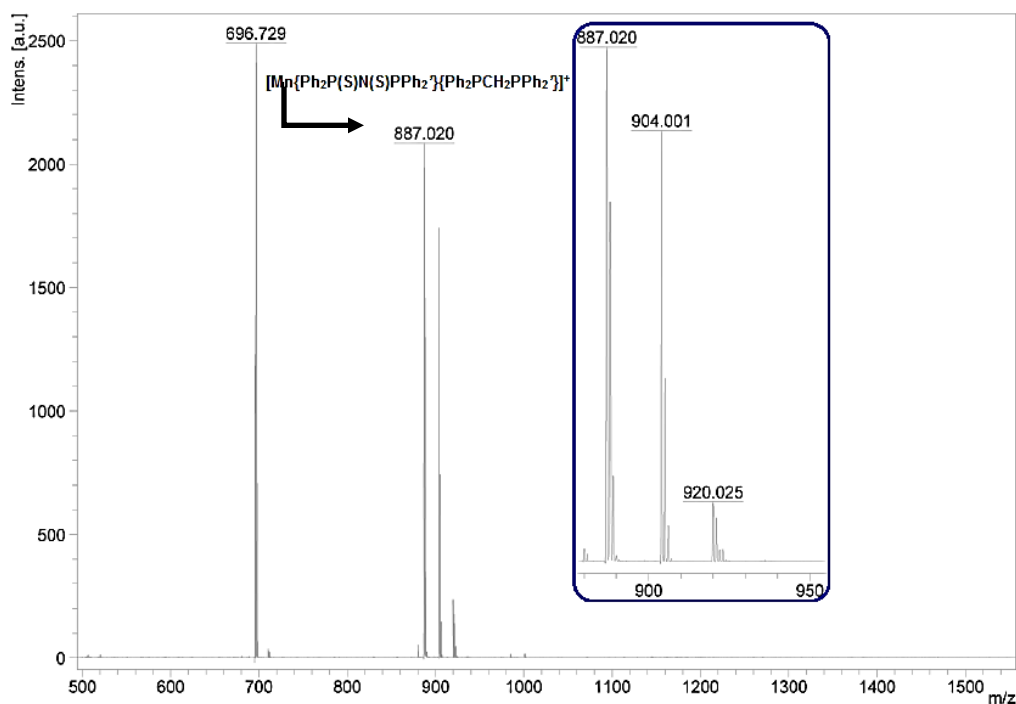


Figura 19. Espectro Maldi-TOF del complejo $\text{Mn}(\text{CO})_2\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}\}\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-P,P}\}$ (**3**).

Así mismo, se resalta el hecho de que al realizar la reacción de calcogenación selectiva del fragmento fosforado libre en el complejo $\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}\}\text{-}\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}$ (**2**) con azufre

elemental a condiciones de calentamiento de THF por una hora (Sección 5.5), se obtiene el complejo espiro como subproducto de la reacción. Al analizar el espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observó la presencia de únicamente dos señales en alrededor de 39 ppm y 35 ppm las cuales corresponden, respectivamente, a los fósforos equivalentes del metalaciclo y a los fósforos equivalentes de la difosfina en el complejo **(3)** (Figura 20).

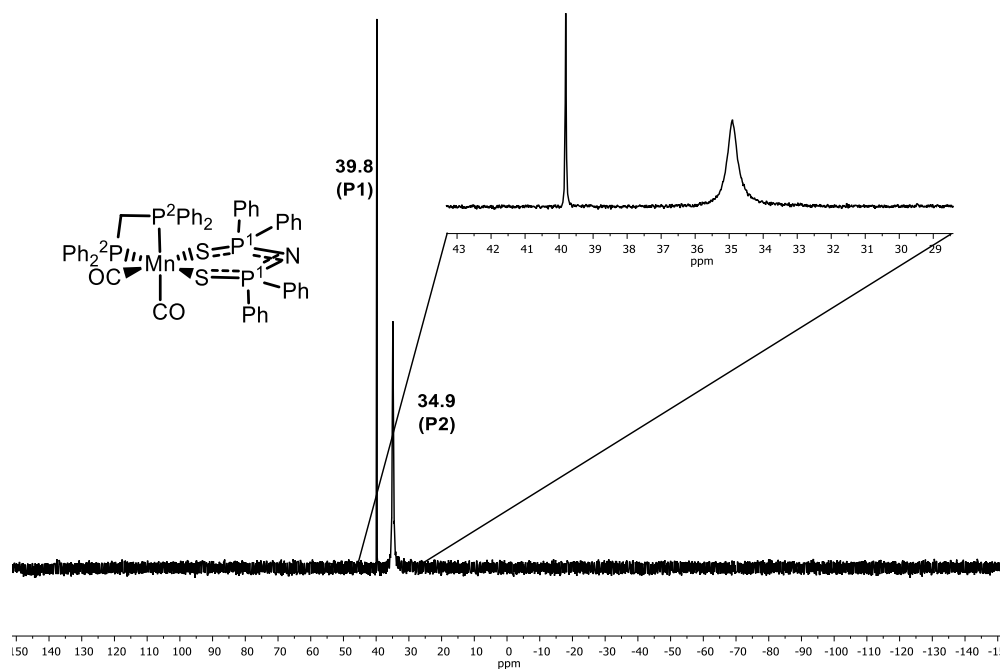


Figura 20. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $\text{Mn}(\text{CO})_2\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}\}\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-P,P}\}$ **(3)** en C_6D_6 obtenido en un equipo de 400 MHz.

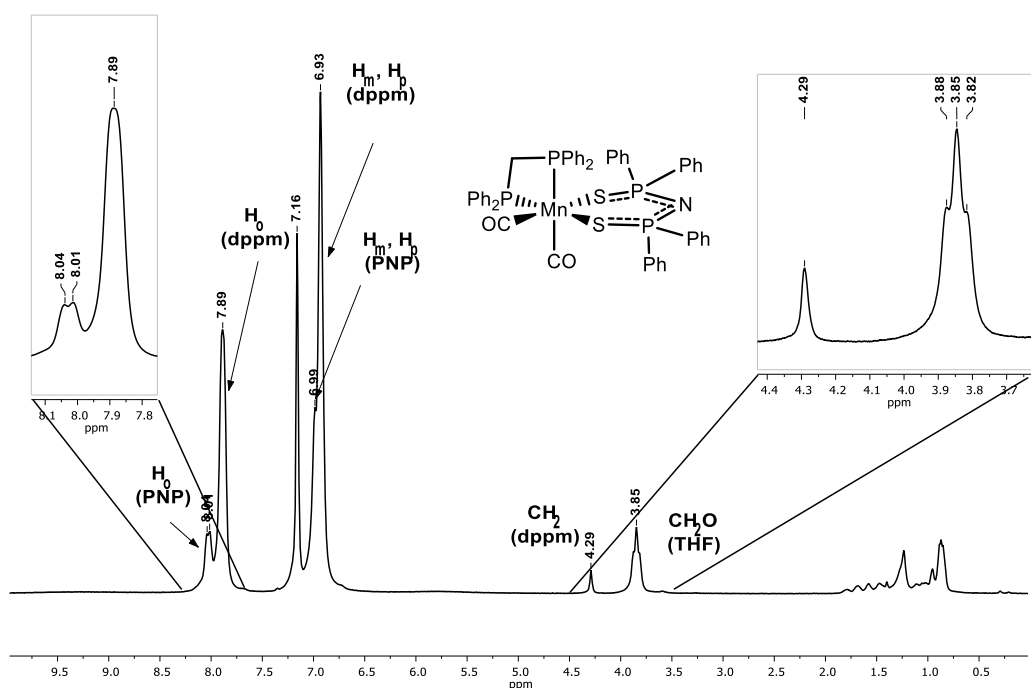


Figura 21. Espectro de RMN- ^1H del complejo $\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{PPh}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S})\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2-\kappa^2-\text{P},\text{P}\}$ (**3**) en C_6D_6 obtenido en un equipo de 400 MHz.

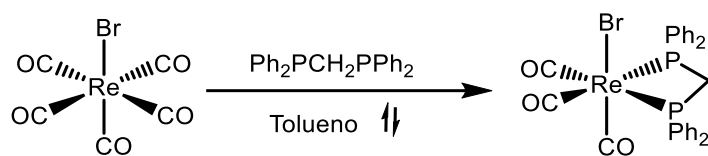
El espectro de RMN- ^1H , por su parte, denota la presencia de dos grupos de señales en el intervalo de 8.1 ppm y 6.9 ppm:

- 1) Intervalo de 8.1 a 7.8 ppm: Dos señales traslapadas en 8.045 ppm y 8.05 ppm que se atribuyen, a los protones *orto* tanto del PNP como de la difosfina.
- 2) Intervalo de 7.1 a 6.9 ppm: Dos señales traslapadas en 6.99 ppm y 6.93 ppm, asignadas a los protones en posición *meta* y *para*, tanto del PNP como de la difosfina.

Por último, la señal alrededor de 4.3 ppm se asigna a los protones metilénicos de la difosfina y se observa un triplete en alrededor de 3.8 ppm correspondiente a protones de THF residual.

Esta reactividad contrasta con la de $\text{ReBr}(\text{CO})_5$, ya que se sabe que únicamente es posible formar los complejos de tipo espiro de fórmula $\text{Re}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{PPh}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S})\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2-\kappa^2-\text{P},\text{P}\}$ ⁵, para $n=2$ y 3 , a partir de la reacción entre el complejo tetracarbonilado $\text{Re}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{PPh}_2)$

con las difosfinas dppe y dppp en condiciones de reflujo de tolueno por 6 y 8 horas, respectivamente, siendo el complejo espiro de renio con dpmm ($\text{Re}(\text{CO})_2\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{PPh}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}\}\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2-\kappa^2-\text{P},\text{P}\}$) inasequible por esta vía (incluso en condiciones de reflujo prolongadas), lo cual podría explicarse debido a efectos electrónicos más que a efectos de tensión anular, ya que se sabe que el complejo $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ reacciona con dpmm en condiciones de reflujo de tolueno por 96 horas para dar el complejo tricarbonilado $\text{ReBr}(\text{CO})_3\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2-\kappa^2-\text{P},\text{P}\}$ (Esquema 22)⁵.



Esquema 22. Reacción de $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ con dpmm.

Lo anterior resalta la estabilidad del complejo espiro de manganeso frente a la imposibilidad de formación del complejo análogo de renio.

La formación del complejo $\text{Mn}(\text{CO})_2\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{PPh}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}\}\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2-\kappa^2-\text{P},\text{P}\}$ (**3**) también se puede asociar, en principio, a la diferencia entre las reactividades de renio y manganeso; pues se sabe que las reacciones de sustitución ocurren más rápidamente para elementos de segunda serie de transición que para aquellos de primera y tercera series; esto se asocia a tres factores:¹

- 1) Radio atómico covalente: a medida que se baja en un grupo de transición el radio atómico del metal aumenta. Sigue la tendencia:

Primera serie < Segunda serie, Tercera serie.

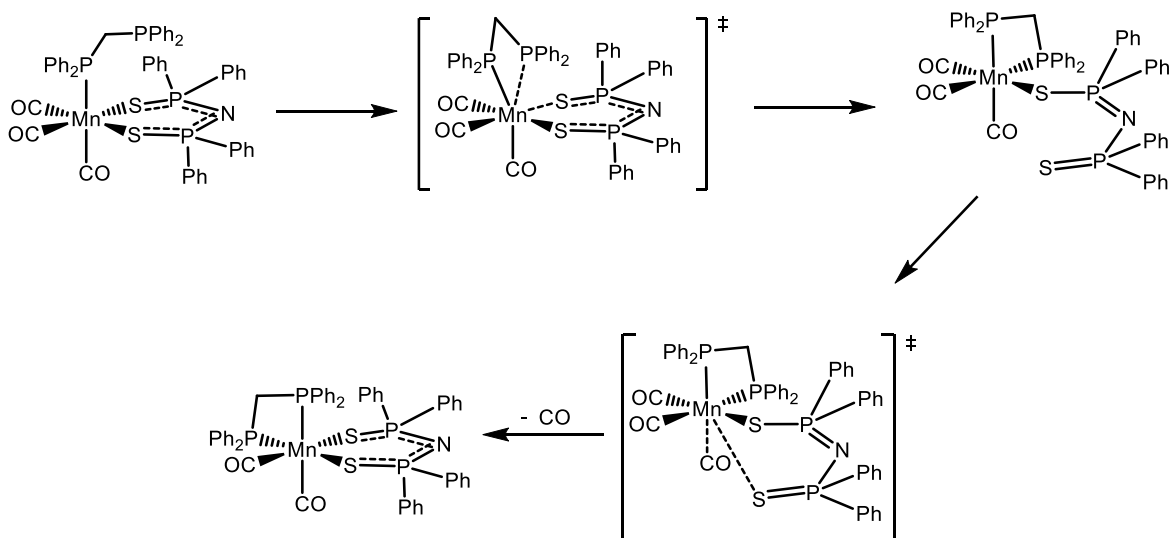
- 2) Carga nuclear efectiva: aumenta hacia abajo en un grupo de transición, de modo que, a mayor carga nuclear efectiva de parte del metal, existirá un menor apantallamiento de los electrones en la última capa de valencia.

Sin embargo, cabe recordar que a partir de los elementos con número atómico superior a 60 comienzan a manifestarse efectos relativistas que provocan una contracción en los orbitales *s* y *p*, mientras que se da una ligera expansión en los orbitales *d* y *f*, lo que tiende a cancelar el aumento en la carga nuclear efectiva conforme se desciende en un grupo (al incrementarse el apantallamiento sobre los orbitales *d* y *f* junto con la contracción de los orbitales *s* y *p*).⁶

- 3) Fuerza de enlace M-L: aumenta hacia abajo en la tabla periódica para elementos de transición (de modo que entre más débil sea el enlace será más fácil que se lleve a cabo la sustitución del ligante en cuestión).

Los complejos de manganeso, entonces, tienden a reaccionar bajo condiciones menos drásticas que los complejos análogos de renio.

Teniendo en cuenta la formación del complejo **fac-Mn(CO)₃{Ph₂P(S)N(S)PPh₂-κ²-S,S'}-{Ph₂PCH₂PPh₂-κ-P}** (**2**) y la síntesis del complejo espiro análogo de renio con la difosfina dppe⁵ se propone el siguiente mecanismo de formación del complejo (**3**) (Esquema 23).



Esquema 23. Mecanismo propuesto para la formación del complejo $[\text{Mn}(\text{CO})_2\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\}\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-P,P'}\}]$ (**3**).

Como primer paso, una vez formado el complejo **fac-Mn(CO)₃{Ph₂P(S)N(S)PPh₂-κ²-S,S'}-{Ph₂PCH₂PPh₂-κ-P}** (**2**), se propone un ataque intramolecular involucrando un mecanismo I_d donde el enlace que se rompe, al mismo tiempo que se forma el enlace M-P, es el enlace M-S del metalaciclo para generar como intermediario la especie tricarbonilada donde la difosfina forma un anillo de cuatro miembros y el fragmento PNP se encuentra monocoordinado al centro metálico, perdiendo la deslocalización electrónica del esqueleto inorgánico.

Por último, y mediante otro intercambio disociativo, el átomo de azufre, no coordinado al centro metálico, del fragmento PNP se vuelve a coordinar al centro metálico, al mismo tiempo que el carbonilo en posición *trans* al átomo de fósforo de la dppm sale de la esfera de coordinación, generando el complejo **(3)**

Cabe mencionar que, para que el complejo **(3)** se forme son necesarias altas temperaturas y tiempos prolongados de reacción para favorecer la quelatación del fragmento azufrado del PNP monocoordinado debido a que la eliminación de un grupo carbonilo en el fragmento $-\text{Mn}(\text{CO})_3$ es un proceso poco favorecido energéticamente, siendo entonces la fuerza directriz de esta reacción un efecto quelato.

5.2 Caracterización del complejo *fac*- $\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{PPh}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}\}\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2-\kappa-\text{P}\}$ **(2)**

5.2.1 Espectroscopía de infrarrojo

La caracterización por espectroscopía de IR del complejo *fac*- $\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{PPh}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}\}\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2-\kappa-\text{P}\}$ **(2)** se realizó tanto en disolución de CH_2Cl_2 , empleando una celda de ZnSe, así como en estado sólido (ATR) observándose en ambos casos tres bandas en la región de carbonilos metálicos terminales ($1700\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$).¹ En la Tabla 6 se muestran, a manera de comparación, los valores de frecuencias $\nu(\text{CO})$ para las bandas del precursor tetracarbonilado y del complejo **(2)** en disolución de CH_2Cl_2 .

Tabla 6. Datos espectroscópicos de IR en la región $\nu(\text{CO})$ de los complejos (1) y (2) en disolución de CH_2Cl_2 .	
Compuesto	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})
$[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}\}]$ (1)	2090, 2015, 1997, 1955
$[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{dppm}-\kappa-\text{P}\}\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}\}]$ (2)	2017, 1940, 1913

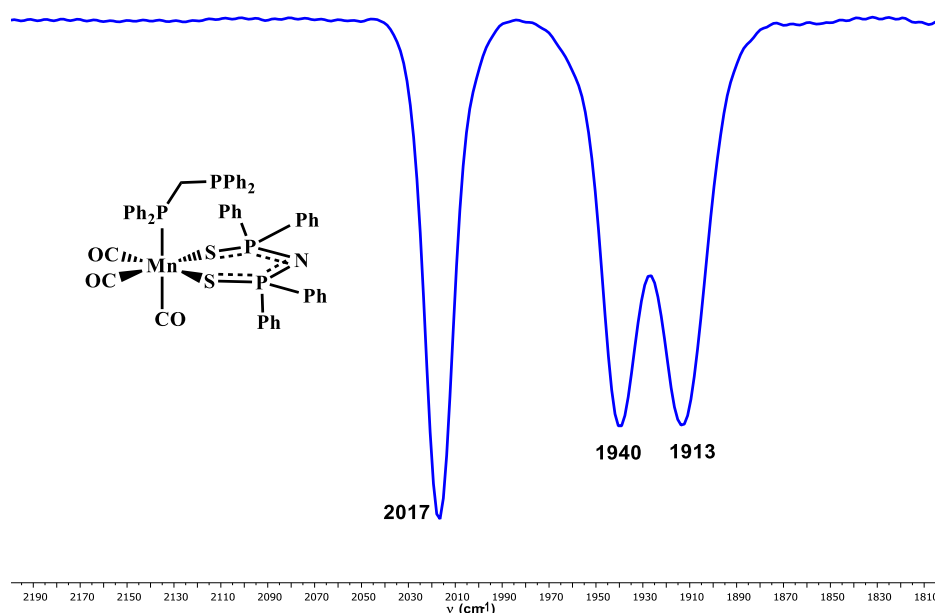


Figura 22. Espectro de IR del complejo $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{dppm-}\kappa\text{-P}\}\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}\}]$ (**2**) adquirido en disolución de CH_2Cl_2 en celda de ZnSe.

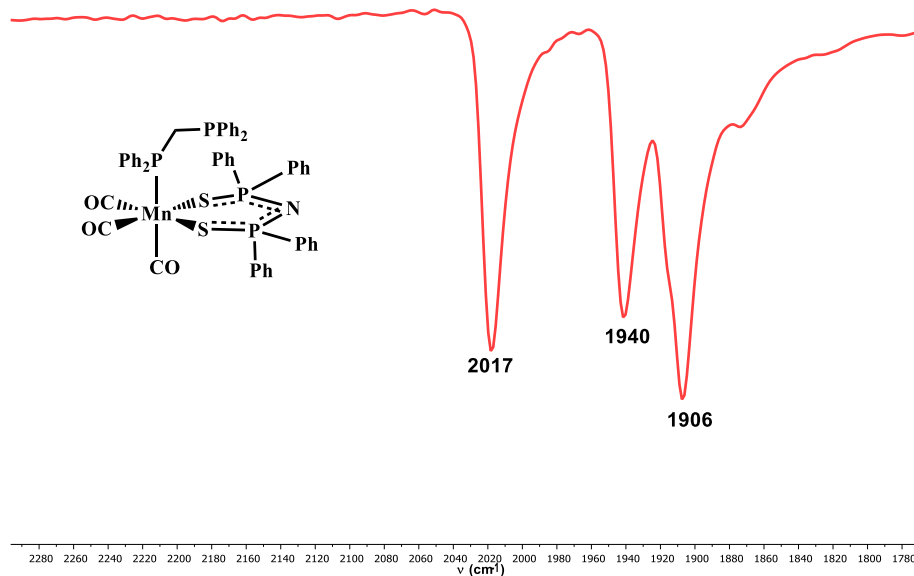


Figura 23. Espectro de IR del complejo *fac*- $\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}\}\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}$ (**2**) en estado sólido (ATR).

En ambos espectros de infrarrojo, Figuras 22 y 23, se observan tres señales intensas en la región de carbonilos metálicos, siendo la diferencia más notoria

entre ambos espectros la mayor intensidad del par de bandas a menor frecuencia respecto a la señal en 2017 cm^{-1} en el caso del espectro en estado sólido en relación con el espectro en disolución, así como del corrimiento a menor frecuencia de la señal en 1913 cm^{-1} (en disolución) a 1906 cm^{-1} (en estado sólido). Se propone que ambos efectos se deben a la restricción de movilidad (menores grados de libertad) de la molécula en estado sólido.

Las tres bandas observadas en solución corresponden a las esperadas para un complejo con simetría C_s para los modos vibracionales $2A' + A''$, ya que, si bien se sabe que los complejos tricarbonilados con isomería facial (grupo puntual C_{3v}) presentan un patrón con únicamente dos bandas correspondientes a los modos vibracionales $A_1 + E$, al reducir la simetría de la molécula se pierde la degeneración del modo vibracional E dando lugar a tres bandas. Este tipo de patrón se ha observado también para el complejo análogo de renio $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{dppm-}\kappa\text{-P}\}\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\}]$, así como para los complejos de fórmula $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{OPh})_3)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\}]$, $\text{M} = \text{Mn, Re}$, previamente reportados en nuestro grupo de investigación.^{4,5}

Estudios teóricos⁷ mostraron que la banda a mayor frecuencia corresponde a uno de los modos vibracionales A' y proviene de la vibración de estiramiento de los tres carbonilos en fase; la banda central proviene del modo vibracional A'' , que corresponde a la vibración antisimétrica de los carbonilos en posición ecuatorial y, por último, la banda a menor frecuencia corresponde al segundo modo vibracional A' y proviene de la vibración simétrica de los carbonilos en posición ecuatorial (Figura 24).

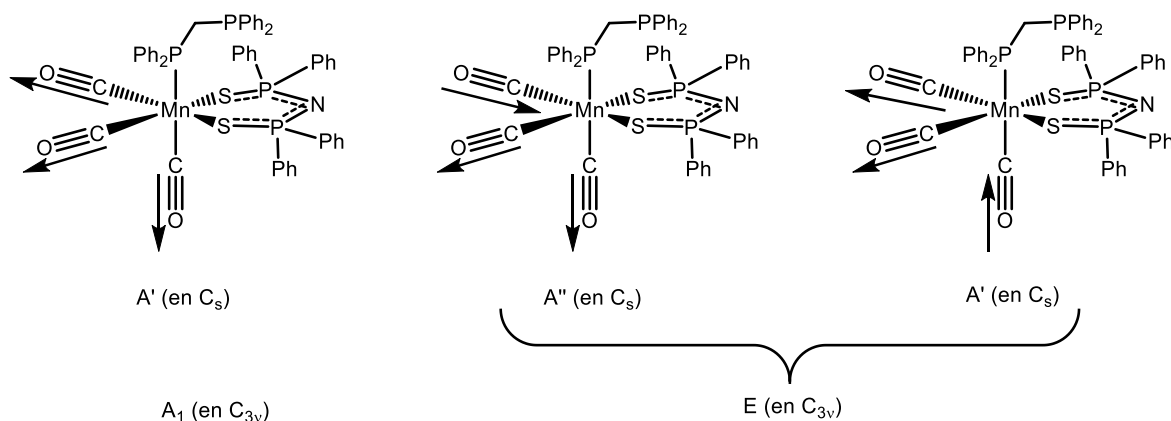


Figura 24. Modos vibracionales propuestos para el complejo (2).

5.2.2 Espectrometría de Masas

El análisis por espectrometría de masas del complejo *fac*-Mn(CO)₃{Ph₂P(S)N(S)PPh₂-κ²-S,S'}{Ph₂PCH₂P(E)Ph₂-κ-P} (**2**) se realizó por la técnica de Bombardeo con Átomos Rápidos (FAB por sus siglas en inglés) en la modalidad catiónica (FAB⁺). Se observó la presencia de los fragmentos correspondientes al ion molecular del complejo (**2**) (de masa molecular 971.86 g/mol) menos la presencia de dos (fragmento [Mn(CO){Ph₂P(S)N(S)PPh₂}{dppm}]⁺) y tres carbonilos (fragmento [Mn{Ph₂P(S)N(S)PPh₂}{dppm}]⁺) en 915 m/z y 887 m/z, respectivamente, como se indica en la Figura 25.

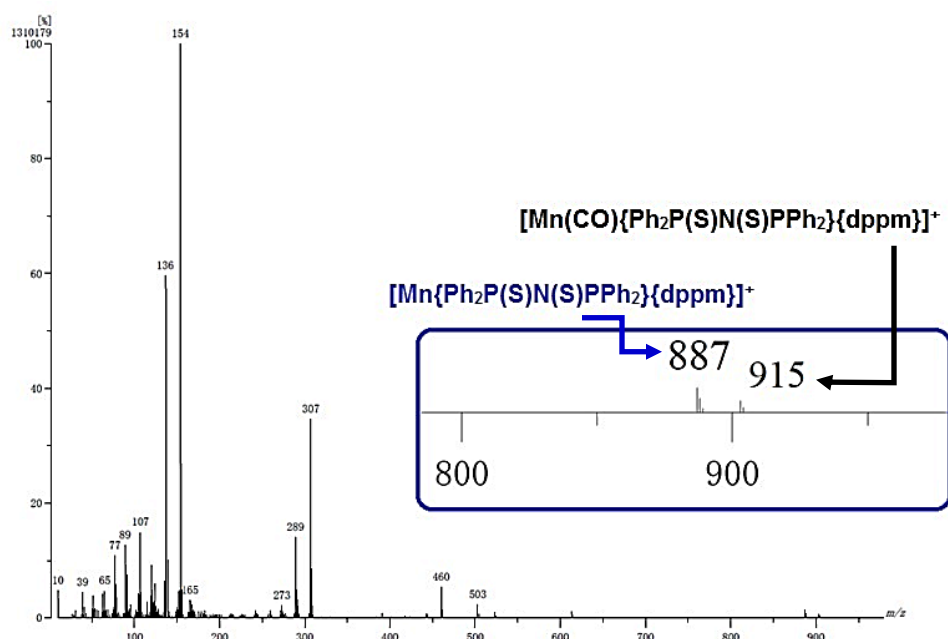


Figura 25. Espectro de masas obtenido por la técnica de FAB⁺ para el complejo (**2**).

5.2.3 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H

Para la asignación de las señales de RMN de ^1H del complejo *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{dppm-}\kappa\text{-P}\}\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}\}]$ (**2**), se tomaron en consideración los valores previamente reportados para el complejo análogo de renio *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{dppm-}\kappa\text{-P}\}\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}\}]$.⁵

En el espectro de RMN- ^1H del complejo (**2**) (Figura 26) se observan dos conjuntos de señales en el intervalo de 7.09 a 8.05 ppm que corresponden a los protones de los grupos fenilo, tanto del ligante imidodifosfinato, como a los grupos fenilo de la *dppm* monocoordinada.

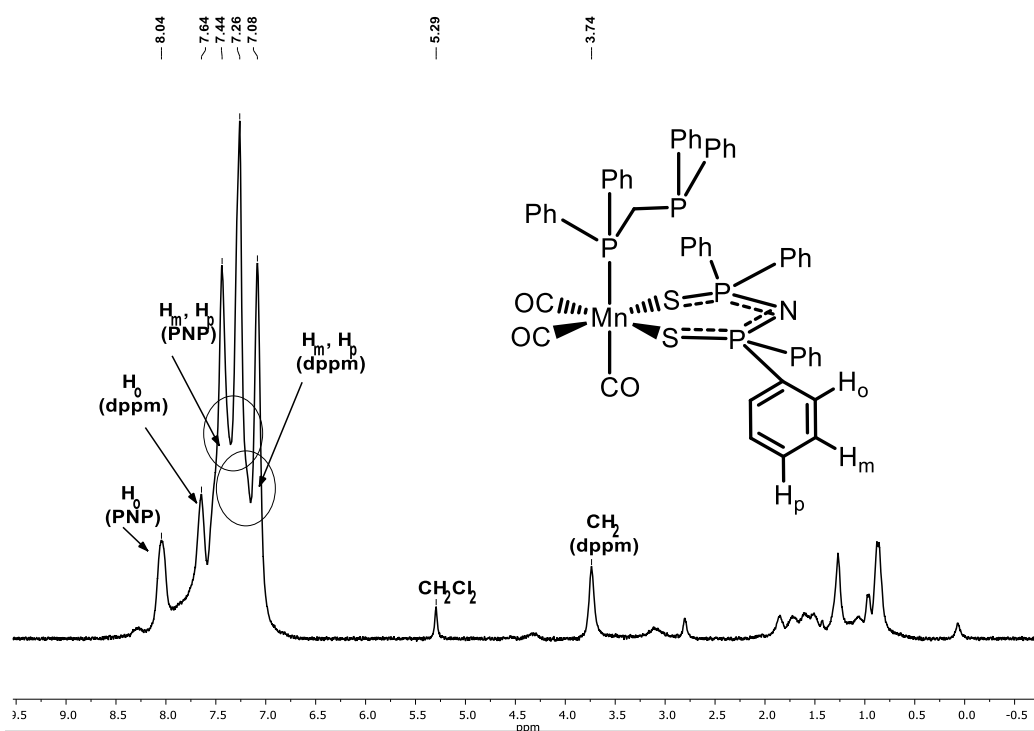


Figura 26. Espectro de RMN- ^1H del complejo (**2**) en CDCl_3 obtenido en un equipo de 300 MHz.

La señal a campo más bajo (8.05 ppm) se asignó a los protones *orto* (H_o) de los grupos fenilo del ligante imidodifosfinato (PNP); por otro lado, se propone que la señal en 7.58 ppm corresponde a los protones *orto* de los grupos fenilo del ligante *dppm*. El grupo de señales restantes entre 7.09-7.44 ppm se asignaron a los protones *meta* (H_m) y *para* (H_p) de los fenilos del ligante PNP junto con los protones *meta* (H_m) y *para* (H_p) de los fenilos del ligante *dppm*. El desplazamiento a campos más bajos de los protones *orto*, en relación con los protones *meta* y *para* (entre los protones aromáticos del ligante PNP en relación con los protones

aromáticos de la difosfina) se propone debido a la mayor desprotección electrónica ocasionada, en los primeros, por el sistema heteronuclear en que se encuentran.

La señal simple alrededor de 3.74 ppm se asignó al grupo metilénico del ligante dppm (aparece a mayor frecuencia que la señal correspondiente al metileno en la difosfina libre en 3 ppm).

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

El espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{dppm}-\kappa\text{-P})\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2\text{-S,S'}\}]$ (**2**) (Figura 27) muestra la presencia de una señal múltiple centrada en 39.6 ppm asignada a los fósforos equivalentes del ligante PNP (P1). Esta señal, sin embargo, se esperaría apareciese como un doble de dobles (como pasa en el complejo análogo de renio¹), sin embargo, en los espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos de manganeso aquí reportados (así como en complejos de manganeso anteriormente reportados en nuestro grupo de investigación^{4,8}) la presencia del momento cuadrupolar de núcleos como el de ^{55}Mn ($I=5/2$) conducen a un ensanchamiento en las señales como consecuencia del acoplamiento entre los núcleos de ^{31}P con el ^{55}Mn .^{9,10}

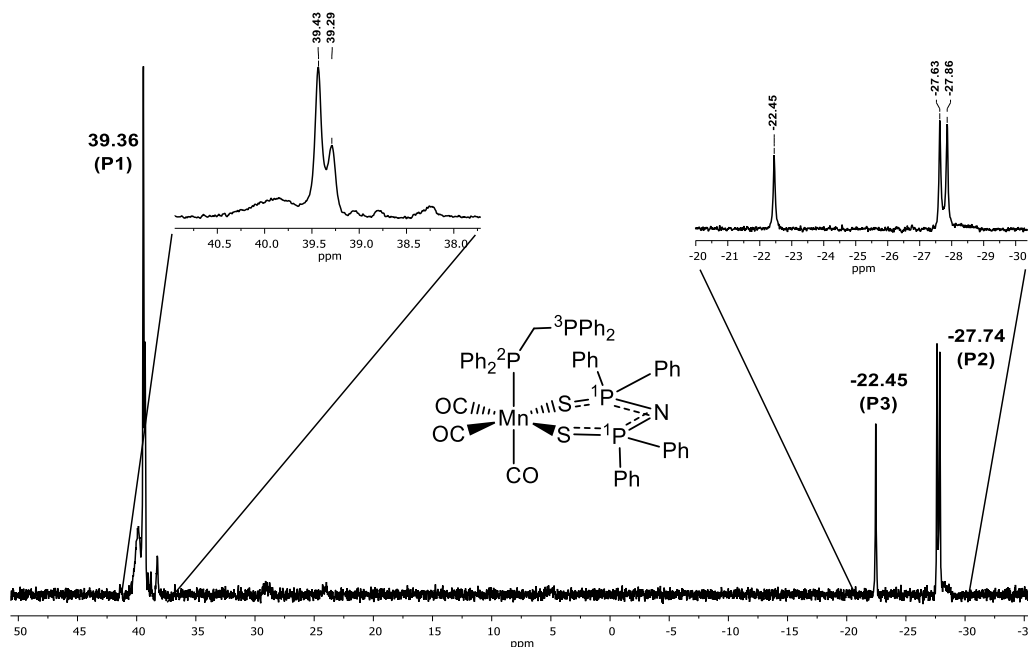


Figura 27. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{dppm}-\kappa\text{-P})\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2\text{-S,S'}\}]$ (**2**) en CDCl_3 obtenido en un equipo de 300 MHz.

Por otro lado, las señales de los átomos de fósforo del ligante dppm fueron asignadas con relación a la señal de la difosfina libre, en -21 ppm^1 , por lo que la señal atribuida al átomo de fósforo libre (P3) aparece en -22.4 ppm , mientras que la señal en -27.7 ppm se asignó al fósforo coordinado al centro metálico (P2). Estas señales aparecen, respectivamente, como una señal simple para el caso de P3 y como una señal doble para el fósforo P2, siendo todas las señales anchas (como consecuencia del ya mencionado acoplamiento entre los núcleos de ^{31}P y ^{55}Mn). Las constantes de acoplamiento de los fósforos P1 y P2 son de 17.03 Hz y 27.99 Hz , respectivamente.

5.2.5 Análisis estructural

Cristales adecuados del complejo *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{dppm-}\kappa\text{-P}\}\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\}]$ (**2**) para un estudio de rayos X de cristal único, se obtuvieron a partir de un sistema bifásico de CH_2Cl_2 : Éter etílico (1:1) El complejo estudiado posee una geometría octaédrica ligeramente distorsionada definida por los ángulos de enlace de los ejes (C1-Mn-S1) y (C2-Mn-S2) y (C3-Mn-P3). Los valores de estos ángulos, así como la estructura molecular del complejo se muestran a continuación.

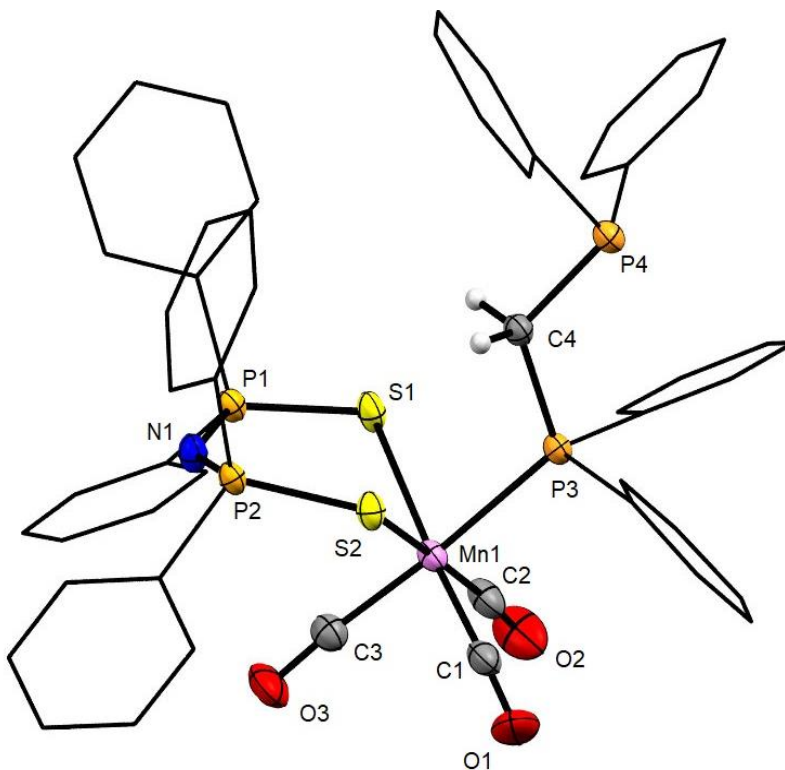


Figura 28. Estructura molecular del complejo *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{dppm-}\kappa\text{-P}\}\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\}]$ (**2**) obtenido por difracción de rayos X de monocristal. Elipsoides al 50%.

Tabla 7. Ángulos de enlace seleccionadas del complejo (2).			
Ángulo	C1-Mn-S1	C2-Mn-S2	C3-Mn-P3
Valor (°)	174.9(1)	173.4(1)	176.6(1)

Tabla 8. Distancias de enlace seleccionadas del complejo (2).				
Enlace	Mn-C1	Mn-C2	Mn-C3	Mn-P3
Distancia (Å)	1.789(3)	1.785(3)	1.827(2)	2.365(1)

Como se muestra en la Figura 28, el centro de manganeso presenta una geometría octaédrica, en donde los grupos carbonilo se encuentran en disposición *facial* como lo observado por la espectroscopía de infrarrojo. Lo anterior permite proponer que la geometría del complejo *fac*-[Mn(CO)₃{dppm-κ-P}{Ph₂(S)PNP(S)Ph₂-κ²-S,S'}] (**2**) en estado sólido se mantiene en solución.

Por otro lado, analizando los datos de la Tabla 8, se observa que las distancias de enlace de los grupos carbonilo *trans* a los átomos de azufre del ligante PNP son iguales, dentro del error experimental, y poseen un valor promedio de 1.787 Å. Así mismo, el valor de la distancia del enlace Mn-C3, al ser el enlace manganeso-carbono de grupo carbonilo más elongado, da indicio de la influencia *trans* que ejerce la difosfina monocoordinada sobre el carbonilo en posición *trans*.

En cuanto al metalaciclo que forma el ligante PNP con el centro metálico (Tabla 9), se observa que las distancias de enlace Mn-S1 y Mn-S2 son casi iguales dentro del error experimental y presentan valores de 2.421 y 2.437 Å respectivamente. Por otro lado, las distancias de enlace P-S y P-N presentan valores intermedios entre un enlace sencillo (P-S = 2.069 Å, P-N = 1.678 Å) y un enlace doble (P=S = 1.956 Å, P=N = 1.568 Å)¹¹, lo que indica la deslocalización electrónica a través del esqueleto inorgánico.

Tabla 9. Distancias de enlace seleccionadas del complejo (2) .						
Enlace	Mn-S1	Mn-S2	P1-S1	P2-S2	P1-N	P2-N
Distancia (Å)	2.421(1)	2.437(1)	2.018(1)	2.022(1)	1.579(2)	1.587(2)

Por último, la conformación que presenta el metalaciclo es de bote torcido, con los átomos de nitrógeno y manganeso en los ápices, evidenciando la flexibilidad que presenta el ligante $\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2$ (Figura 29).

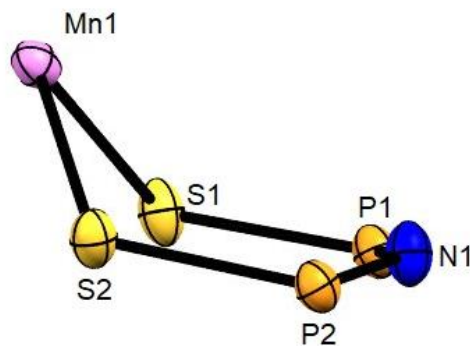
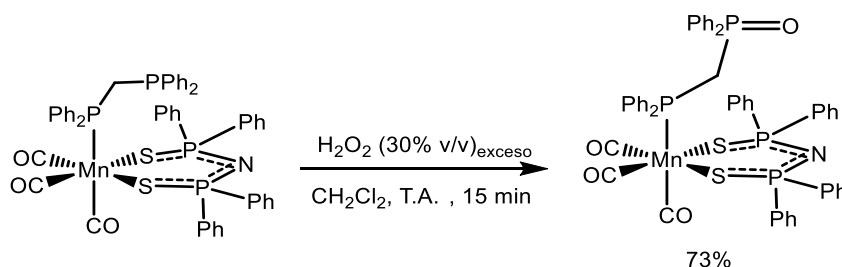


Figura 29. Estructura molecular del metalaciclo del complejo *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{dppm-}\kappa\text{-P}\}\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\}]$ (**2**) obtenido por difracción de rayos X de monocristal. Elipsoides al 50%.

5.3 Síntesis del complejo *fac*-Mn(CO)₃{Ph₂P(S)N(S)PPh₂-κ²-S,S'}{Ph₂PCH₂P(O)Ph₂-κ-P} (4)

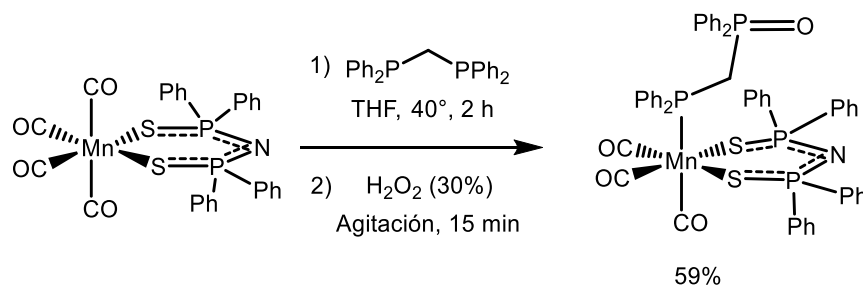
Para llevar a cabo la oxidación selectiva del átomo de fósforo libre del complejo *fac*-[Mn(CO)₃{dppm-κ-P}{Ph₂(S)PNP(S)Ph₂-κ²-S,S'}] (2), se hizo reaccionar con un exceso de peróxido de hidrógeno al 30% en diclorometano con agitación por 15 minutos a temperatura ambiente observando, a medida que la reacción progresaba, un cambio en la coloración de la disolución, de amarilla a verde tenue, y observando la formación de un sólido café en la interfase de la mezcla de reacción con el aire (posiblemente óxido de manganeso).

Posteriormente, se añadió Na₂SO₄ y se filtró la mezcla de reacción, obteniendo una disolución amarillo pálido. Se evaporó el disolvente a sequedad y el producto se precipitó con 2 mL de diclorometano y hexano; se obtuvo un sólido amarillo soluble en disolventes orgánicos polares como CH₂Cl₂, CHCl₃, DMSO y acetona e insoluble en hexano. El compuesto (4) es estable al aire y se puede almacenar por varios días, su cristalización se realizó por par de disolventes; hexano:diclorometano 1:1.



Esquema 24. Reacción de oxidación selectiva del complejo (2).

Así mismo, es posible obtener el complejo de oxidación selectiva, sin aislar el complejo *fac*-[Mn(CO)₃{dppm-κ-P}{Ph₂(S)PNP(S)Ph₂-κ²-S,S'}] (2), mediante la adición de un exceso de peróxido de hidrógeno al 30% a la mezcla de reacción, una vez formado (2), y dejando en agitación, pero ahora bajo atmósfera de nitrógeno, por 15 minutos con un rendimiento total de 59% (el producto se aísla como se describió en el párrafo anterior).



Esquema 25. Reacción de oxidación selectiva del complejo *fac*-[Mn(CO)₃{dppm-κ-P}{Ph₂(S)PNP(S)Ph₂-κ²-S,S'}] (2) *in situ*.

El proceso de monoxidación se hace patente al comparar el espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo monoxidado (**4**) con el del precursor (**2**) observando el desplazamiento de la señal atribuida al átomo de fósforo libre en -22.45 ppm a campo más bajo, en 38.23 ppm, cuando ya se encuentra oxidado (Figura 30).

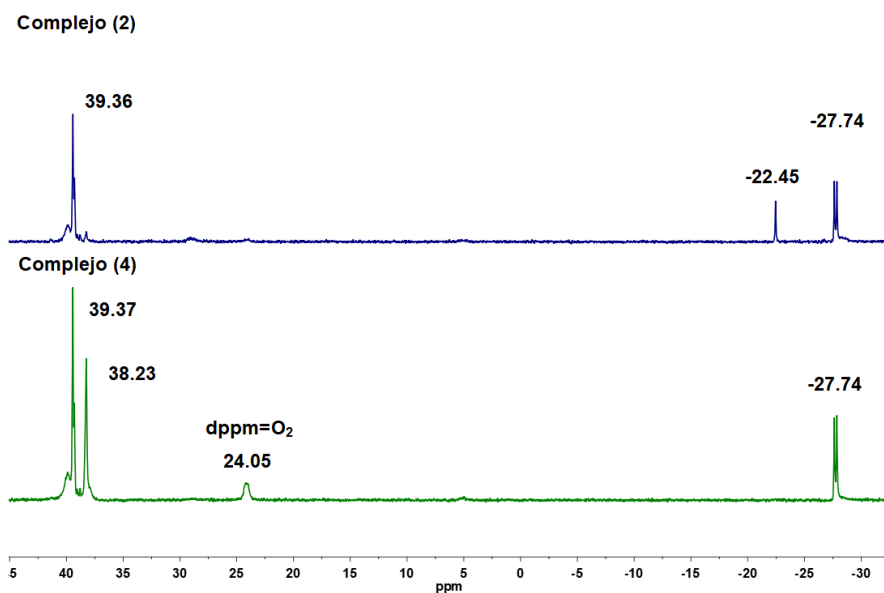
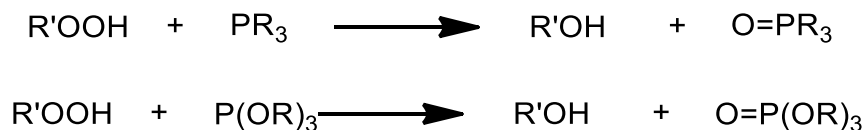


Figura 30. Comparativa de los espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para los complejos (**2**) y (**4**). La señal alrededor de 24 ppm se atribuye a la presencia del ligante dppm dioxidado.

Una propuesta mecanística para esta reacción de monoxidación selectiva se apoya en la propuesta que Deney, Goodyear y Goldstein¹² realizaron sobre intermediarios en la reacción de fosfinas y fosfitos libres con hidroperóxidos, en la que se generan los óxidos de fosfina o el fosfato correspondiente, así como el respectivo alcohol (Esquema 26).



Esquema 26. Reacción de hidroperóxidos con fosfinas y fosfitos.

Se propone que el intermediario más estable se forma a partir del ataque de la fosfina/fosfito hacia el átomo de oxígeno del grupo –OH del peróxido, formando una especie catiónica como la mostrada a continuación.

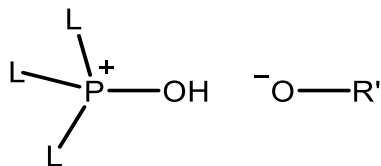
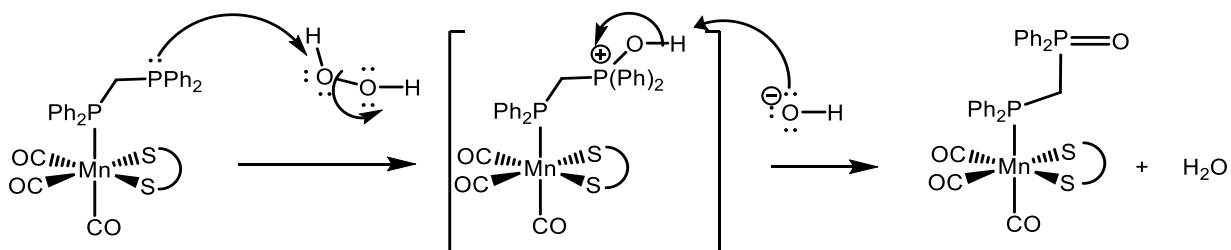


Figura 31. Intermediario propuesto para la reacción entre fosfinas y fosfitos con hidroperóxidos. R es un sustituyente alquílico.

En nuestro caso, ya que el átomo de fósforo libre de la difosfina monocoordinada posee propiedades similares a las de una fosfina libre, se propone el siguiente mecanismo para la reacción de oxidación selectiva de dicho fragmento (Esquema 27).



Esquema 27. Mecanismo propuesto de oxidación selectiva de la dppm monocoordinada.

Primeramente, se produce el ataque nucleofílico por parte del átomo de fósforo de la dppm sin coordinar hacia uno de los átomos de oxígeno del peróxido, formando un hidroxifosfonio intermediario e hidróxido. Como segundo paso, el hidróxido abstrae el protón ácido del hidroxifosfonio dando lugar a la formación del óxido de fosfina correspondiente (**Complejo 4**) y agua.

5.4 Caracterización del complejo *fac*-Mn(CO)₃{Ph₂P(S)N(S)PPh_{2-κ²-S,S}}{Ph₂PCH₂P(S)Ph_{2-κ-P}} (4)

5.4.1 Espectroscopía de infrarrojo

La caracterización por espectroscopía de IR del complejo *fac*-Mn(CO)₃{Ph₂P(S)N(S)PPh_{2-κ²-S,S}}{Ph₂PCH₂P(E)Ph_{2-κ-P}} (4) se realizó en estado sólido (ATR) mostrando tres bandas en la región de carbonilos metálicos terminales. En la Tabla 10 se muestran los valores de frecuencias $\nu(\text{CO})$ para las bandas del complejo *fac*-[Mn(CO)₃{dppm- κ -P}{Ph₂(S)PNP(S)Ph_{2-κ²-S,S}}] (2) y del complejo (4) en estado sólido.

Tabla 10. Datos espectroscópicos de IR seleccionados de los complejos (2) y (4) obtenidos mediante la técnica de ATR		
Compuesto	$\nu(\text{CO})$ (cm ⁻¹)	$\nu(\text{P}=\text{E})$ (cm ⁻¹)
[Mn(CO) ₃ {dppm- κ -P}{Ph ₂ (S)PNP(S)Ph _{2-κ²-S,S} }] (2)	2017, 1940, 1906	-
[Mn(CO) ₃ {dppm(O)- κ -P}{Ph ₂ (S)PNP(S)Ph _{2-κ²-S,S} }] (4)	2016, 1941, 1916	1202

Al igual que para el complejo (2), el patrón de bandas de infrarrojo del complejo (4) es consistente con un complejo tricarbonilado con una disposición *facial* de los grupos carbonilo y simetría C_s para los modos vibracionales 2A' + A'' que, como ya se mencionó, se generan a partir de la pérdida de simetría de la molécula.

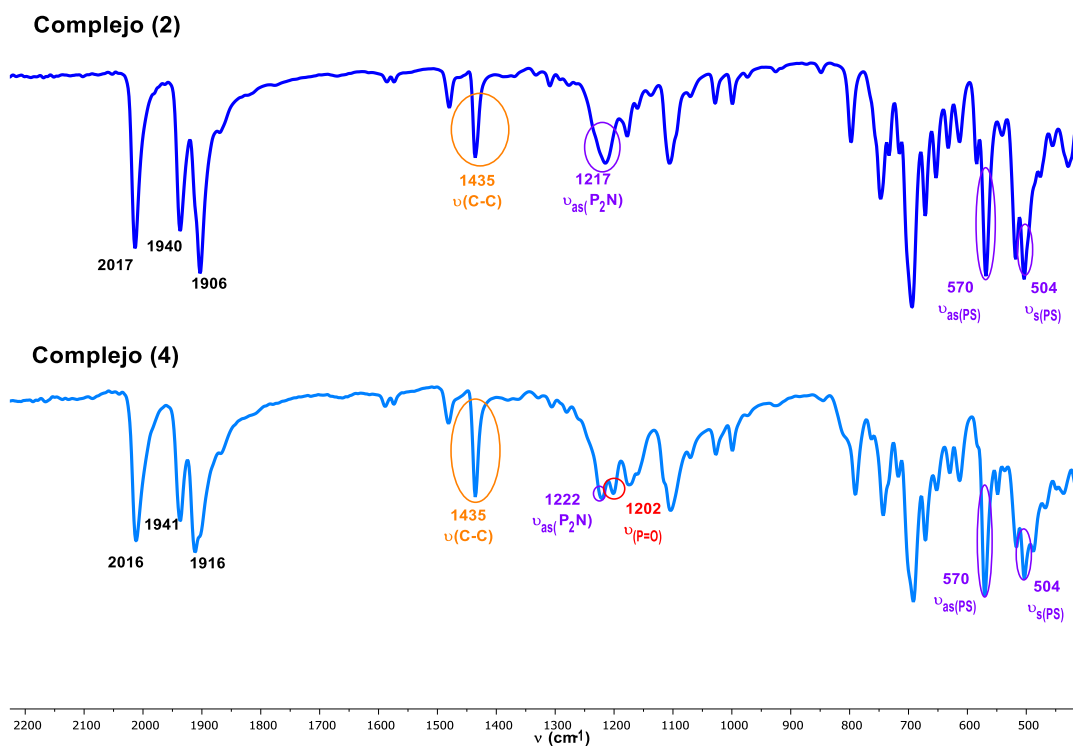


Figura 32. Espectros de IR de los complejos *fac*-[Mn(CO)₃{dppm- κ -P₂}{Ph₂(S)PNP(S)Ph₂- κ^2 -S, S'}] **(2)** [arriba] y *fac*-Mn(CO)₃{Ph₂P(S)N(S)PPh₂- κ^2 -S, S'}{Ph₂PCH₂P(O)Ph₂- κ -P} **(4)** [abajo] en estado sólido. (ATR).

En la Figura 32 se presentan los espectros de infrarrojo en estado sólido para los complejos **(2)** y **(4)**; la banda de intensidad fuerte en 1202 cm⁻¹, correspondiente a la vibración del enlace P=O en el fragmento oxidado de la difosfina monocoordinada, permitió identificar al producto de monoxidación. A su vez, resaltan los valores de las bandas de los enlaces P₂N, P=S del ligante imidodifosfinato en ambos complejos en comparación con los valores del ligante protonado Ph₂P(S)NHP(S)PPh₂ y de la correspondiente sal de potasio K[Ph₂P(S)NP(S)PPh₂] (Tabla 11). La banda de intensidad media en 1435 cm⁻¹ corresponde a las vibraciones C-C de los grupos fenilo en los complejos.

Tabla 11. Bandas de IR seleccionadas de los complejos **(2)** y **(4)** en estado sólido

Compuesto	$\nu_{\text{as}}(\text{P}_2\text{N})$ (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{as}}(\text{P}_2\text{NH})$ (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{as}}(\text{PS})$ (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{s}}(\text{PS})$ (cm ⁻¹)
Ph ₂ P(S)NHP(S)PPh ₂	-	924(f) ^{13,14}	647(m) ^{13,14}	616(m) ^{13,14}
K[Ph ₂ P(S)NP(S)PPh ₂]	1197(f) ¹¹	-	606(m) ¹¹	583(m) ¹¹

$[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{dppm-}\kappa\text{-P}\}\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}\}]$	1217(m)	-	570(f)	504(f)
$[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{dppm}(\text{O})\text{-}\kappa\text{-P}\}\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}\}]$	1222(m)	-	570(f)	504(f)

La banda correspondiente a la vibración $\nu_{\text{as}}(\text{P}_2\text{N})$ (en la región de 1250 a 1200 cm^{-1})¹¹ y las bandas de vibración $\nu_{\text{as}}(\text{PS})$ y $\nu_{\text{s}}(\text{PS})$ en la región entre 580 a 500 cm^{-1} , mostradas en la Tabla 11, permiten proponer la coordinación del anión imidodifosfinato al centro metálico en los complejos **(2)** y **(4)** sugiriendo, además, la deslocalización electrónica a través del esqueleto inorgánico.

Es conocido¹ que la frecuencia de vibración de los enlaces C-O se encuentra relacionada con el ambiente electrónico del metal al que se encuentran enlazados: a mayor densidad electrónica en el centro metálico, más favorecido estará el efecto de retrodonación entre el metal, provocando un desplazamiento a menores frecuencias de las bandas correspondientes a la vibración $\nu(\text{CO})$. Se observa, entonces, que el ambiente electrónico no se altera por la oxidación selectiva de la difosfina monocoordinada.

Se propone que la estabilidad del centro metálico frente a la oxidación resulta de un efecto sinérgico entre los grupos carbonilo y el metalacilo formado por el fragmento ditionimidodifosfinato $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2$ (PNP) presentes en el complejo.

5.4.2 Espectrometría de masas

El análisis por espectrometría de masas del complejo *fac*- $\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\}\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}$ (**4**) se realizó por la técnica de Bombardeo con Átomos Rápidos (FAB por sus siglas en inglés) en la modalidad catiónica (FAB⁺). Se observó la presencia de los fragmentos correspondientes al ion molecular del complejo (de masa molecular 987.86 g/mol) y al ion molecular menos tres grupos carbonilo $[\text{Mn}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\}\{\text{dppm}(\text{O})\}]^+$ en 987 m/z y 903 m/z, respectivamente, como se muestra en la Figura 33.

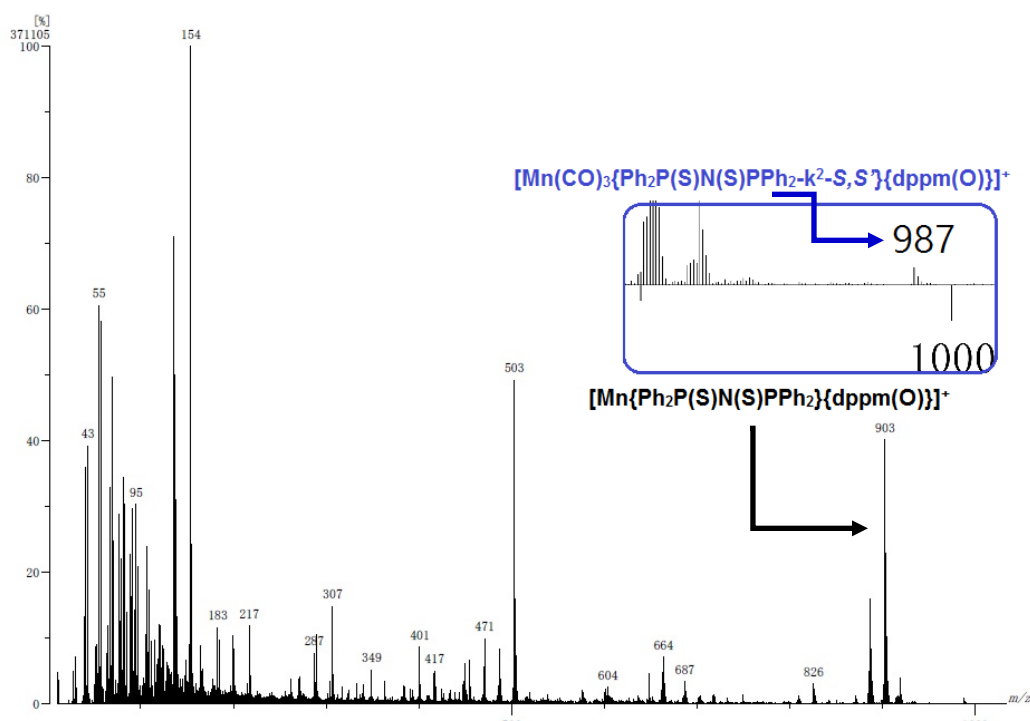


Figura 33. Espectro de masas obtenido por la técnica de FAB⁺ para el complejo *fac*- $\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\}\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}$ (**4**).

5.4.3 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ^1H

Al igual que para el complejo *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{dppm-}\kappa\text{-P}\}\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}\}]$ (**2**), en el espectro de RMN- ^1H del complejo (**4**) (Figura 34) se observan dos conjuntos de señales en el intervalo de 7.09 a 8.05 ppm que corresponden a los protones de los grupos fenilo tanto del ligante imidodifosfinato $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2]^-$ como de los grupos fenilo enlazados a los átomos de fósforo, coordinado (P-M) y oxidado del ligante dppm (P=O). Las integraciones en dicho intervalo de desplazamiento exceden los valores para la suma de los protones aromáticos del complejo (**4**), lo que, junto con la señal del metileno de la difosfina del complejo sin oxidar, indica la presencia de un remanente de complejo (**2**) en la muestra.

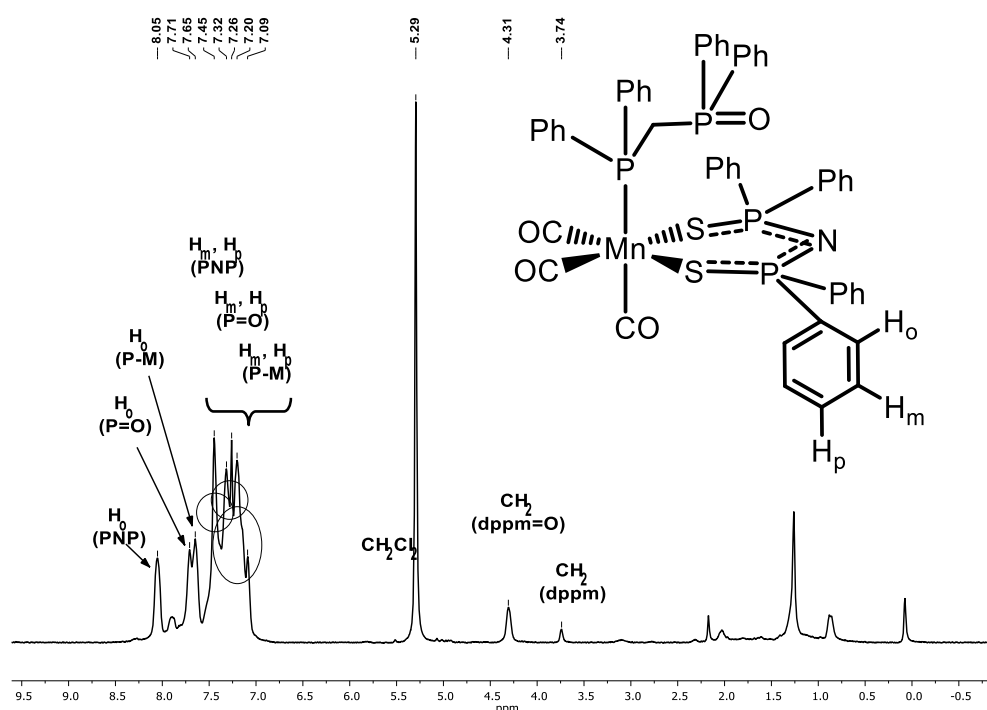


Figura 34. Espectro de RMN- ^1H del complejo *fac*- $\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}\}\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}$ (**4**) en CDCl_3 obtenido en un equipo de 300 MHz.

La señal correspondiente al protón aromático del ligante $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2$ (PNP) en posición *orto* del complejo (**4**) aparece en un desplazamiento de 8.05 ppm, al igual que para el complejo (**2**); la señal en 7.71 ppm, asignada a los protones *orto* de los grupos fenilo del ligante dppm, también conserva su desplazamiento. La señal en 7.64 ppm se asigna a los protones *orto* de los fenilos del fósforo oxidado. El grupo de señales restantes entre 7.09-7.45 ppm se asignaron a los protones *meta* (H_m) y *para* (H_p) de los fenilos del ligante PNP junto

con los protones aromáticos de los fósforos P=O y P-M; se propone que estos últimos aparecen a campo más bajo.

Por otro lado, la señal correspondiente al grupo metilénico del ligante dppm que aparece en 3.74 ppm en el complejo *fac*-[Mn(CO)₃(dppm-κ-P)₂{Ph₂(S)PNP(S)Ph₂-κ²-S,S}] (**2**) ahora aparece alrededor de 4.31 ppm en el complejo (**4**) lo cual confirma la oxidación selectiva del fósforo libre.

5.4.4 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de ³¹P{¹H}

Como se ha mencionado anteriormente, el espectro de RMN-³¹P{¹H} del complejo (**3**) (Figura 35) es similar al del complejo *fac*-[Mn(CO)₃(dppm-κ-P)₂{Ph₂(S)PNP(S)Ph₂-κ²-S,S}] (**2**) siendo el único cambio perceptible el desplazamiento de la señal fina atribuida al fósforo libre (P3) de la difosfina monocoordinada hacia campo bajo, como una señal ancha, una vez que ha sido oxidada (de -22.4 a 38.2 ppm, respectivamente) en el complejo (**4**). Las señales de los fósforos equivalentes del ligante PNP (P1) y del fósforo coordinado al centro metálico no presentaron cambio en sus desplazamientos químicos ni en sus multiplicidades, mientras que los valores de sus constantes de acoplamiento son de 19.47 Hz y 27.99 Hz para los átomos de fósforo P1 y P2 respectivamente. La señal que aparece alrededor de 24 ppm se asignó al ligante dppm dioxidado.^{15,16,17}

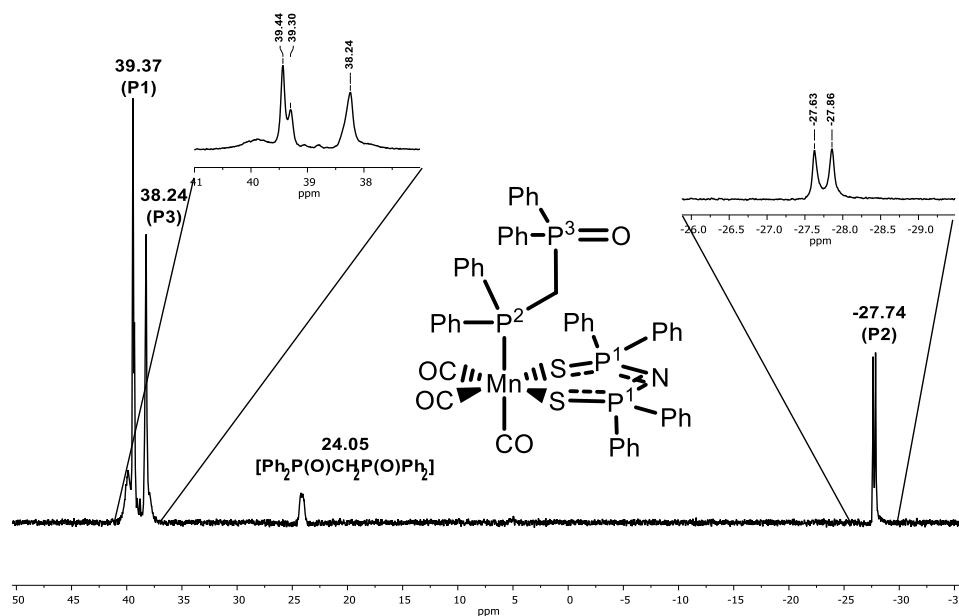


Figura 35. Espectro de RMN-³¹P{¹H} del complejo (**4**) en CDCl₃ obtenido en un equipo de 300 MHz.

5.4.5 Análisis estructural

Fue posible obtener los cristales adecuados a partir de un sistema bifásico CH₂Cl₂: Hexano (1:1) para realizar el estudio estructural de difracción de rayos X de monocristal del complejo *fac*-Mn(CO)₃{Ph₂P(S)N(S)PPh₂-κ²-S,S'}{Ph₂PCH₂P(O)Ph₂-κ-P} (**4**). La geometría alrededor del centro metálico es octaédrica, ligeramente distorsionada, definida por los ángulos de enlace de los ejes (C1-Mn-S1) y (C2-Mn-S2) y (C3-Mn-P3), todos ellos cercanos a 180°. Los valores de estos ángulos, así como la estructura molecular del complejo se muestran a continuación.

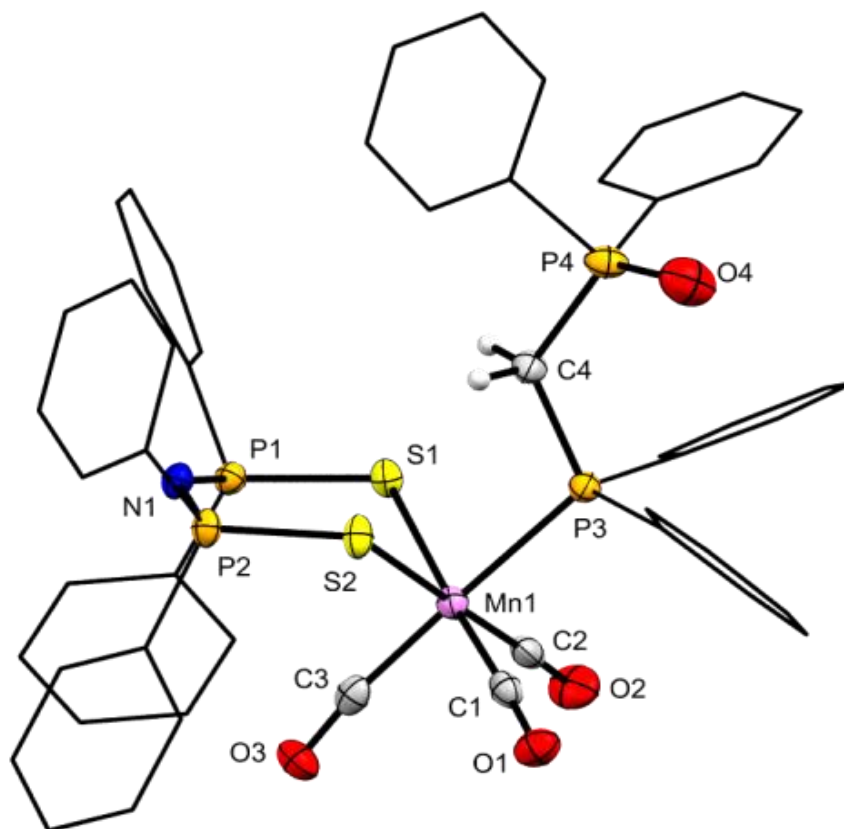


Figura 36. Estructura molecular del complejo (**4**) obtenido por Difracción de rayos X de monocristal. Elipsoides al 50%.

Tabla 11. Ángulos de enlace seleccionados del complejo (**4**).

Ángulo	C1-Mn-S1	C2-Mn-S2	C3-Mn-P3
Valor (°)	176.6(1)	177.4(1)	177.7(1)

Tabla 12. Distancias de enlace seleccionadas del complejo (4) .				
Enlace	Mn-C1	Mn-C2	Mn-C3	Mn-P3
Distancia (Å)	1.787(4)	1.796(4)	1.833(4)	2.381(1)

De la Figura 36 y los valores de la Tabla 11, se observa que, al igual que para el complejo **(2)**, los valores de los ángulos formados por cada uno de los ejes del compuesto, entre 176.6 ° y 177.6°, denotan la ligera distorsión octaédrica que presenta la geometría alrededor del centro metálico, en donde los grupos carbonilo se encuentran en disposición *facial*, confirmando lo observado por espectroscopía de infrarrojo.

Al comparar las distancias de enlace de la Tabla 12 se observa que los grupos carbonilo *trans* a los átomos de azufre del ligante PNP (Mn-C1 y Mn-C2), presentan una distancia igual dentro del error experimental (valor promedio de 1.7915 Å). Así mismo, el enlace Mn-C3 se encuentra más elongado y corresponde al carbonilo en posición *trans* a la difosfina monocoordinada (evidenciando la influencia *trans* del átomo de fósforo sobre el grupo carbonilo).

En cuanto al metalaciclo que forma el ligante Ph₂P(S)NP(S)PPh₂ (PNP) con el centro metálico (Tabla 13), al igual que para el complejo *fac*-[Mn(CO)₃{dppm-κ-P}{Ph₂(S)PNP(S)Ph₂-κ²-S,S}] **(2)**, es posible observar que las distancias de enlace Mn-S1, 2.426 Å, y Mn-S2, 2.446 Å, son ligeramente diferentes dentro del error experimental (Δ = 0.014 Å). Los valores de enlace promedio P-S y P-N se encuentran intermedios a los de los enlaces sencillo y dobles como en el caso del complejo **(2)**, indicando la deslocalización electrónica alrededor del esqueleto inorgánico.

Tabla 13. Distancias de enlace seleccionadas del complejo <i>fac</i> -Mn(CO) ₃ {Ph ₂ P(S)N(S)PPh ₂ -κ ² -S,S}{Ph ₂ PCH ₂ P(O)Ph ₂ -κ-P} (4) .						
Enlace	Mn-S1	Mn-S2	P1-S1	P2-S2	P1-N	P2-N
Distancia (Å)	2.426(1)	2.446(1)	2.021(1)	2.017(1)	1.587(3)	1.590(3)

La diferencia más significativa estructuralmente resulta ser la conformación que adopta el metalaciclo en el complejo *fac*-Mn(CO)₃{Ph₂P(S)N(S)PPh₂-κ²-S,S}{Ph₂PCH₂P(O)Ph₂-κ-P} **(4)**, pues pasa de una conformación de bote torcido,

en el complejo precursor *fac*-[Mn(CO)₃{dppm- κ -P}{Ph₂(S)PNP(S)Ph₂- κ^2 -S,S'}] (**2**), a una conformación de silla con los átomos de nitrógeno y manganeso en los ápices (Figura 37). Se propone que este cambio de conformación es consecuencia de efectos estéricos provocados por la presencia del oxígeno en la cercanía del átomo de fósforo oxidado que provocan a los grupos fenilo orientarse en dirección opuesta a la de los carbonilos metálicos.

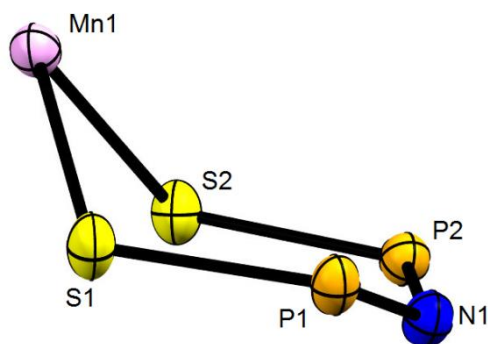
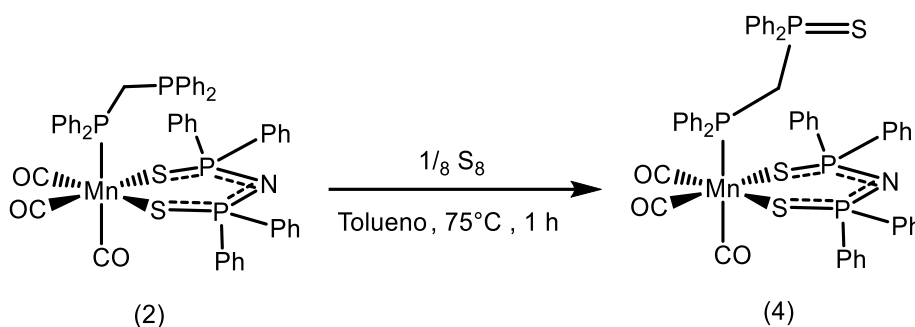


Figura 37. Estructura molecular del metalaciclo del complejo (**4**) obtenido por Difracción de rayos X de monocristal. Elipsoides al 50%.

Por último, se comenta que la distancia de enlace P=O en el fósforo oxidado tiene un valor de 1.460(3) Å, el cual se desvía ligeramente del valor teórico reportado¹⁸ para el enlace doble P=O respectivo que presenta un valor de 1.489 Å con lo cual se confirma su naturaleza de doble enlace.

5.5 Síntesis del complejo $\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\}\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}$ (5)

Las condiciones de reacción para la obtención del complejo de renio $\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\}\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}^{21}$, análogo al complejo $\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\}\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^1\text{-P}\}$ (5), que se desea sintetizar son reflujo de tolueno por 30 minutos, sin embargo, se sabe que, con estas condiciones de reacción, también se genera el complejo espiro $\text{Re}(\text{CO})_2\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\}\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-P,S}\}$ (Sección 5.1) por lo que se decidió poner a reaccionar al complejo (2) con azufre elemental (S_8) en relación equimolar en tolueno a 75°C por una hora. El producto se aisló, luego de evaporar el tolueno y agregar 2 mL de diclorometano y hexano hasta precipitar y evaporar la fase líquida. El complejo (5) es un sólido amarillo parcialmente soluble en disolventes orgánicos polares como CH_2Cl_2 , CHCl_3 , DMSO y acetona e insoluble en hexano.



Esquema 28. Reacción de calcogenación selectiva del complejo (2) con S_8 .

5.6 Caracterización del complejo $\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S'}\}\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}$ (5)

5.6.1 Espectroscopía de infrarrojo

La espectroscopía de infrarrojo de la serie de complejos (2), (4) y (5) permite establecer que el calcógeno unido al átomo de fósforo libre no repercute directamente en el ambiente electrónico del centro metálico en los complejos, dado que las bandas $\nu(\text{CO})$ aparecen en prácticamente las mismas frecuencias de vibración y presentan el mismo patrón de bandas (Tabla 14).

Tabla 14. Datos espectroscópicos de IR en la región $\nu(\text{CO})$ de los complejos (2), (4) y (5) en disolución y en estado sólido.		
Compuesto	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}) CH_2Cl_2	$\nu(\text{CO})^*$ (cm^{-1}) ATR
$[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{dppm-}\kappa\text{-P}\}\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}\}]$ (2)	2017, 1940, 1913	2017, 1940, 1906
$[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{dppmO-}\kappa\text{-P}\}\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}\}]$ (4)	*	2016, 1941, 1916
$[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{dppmS-}\kappa\text{-P}\}\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}\}]$ (5)	2023, 1937, 1921	2018, 1931, 1899

*No se obtuvo

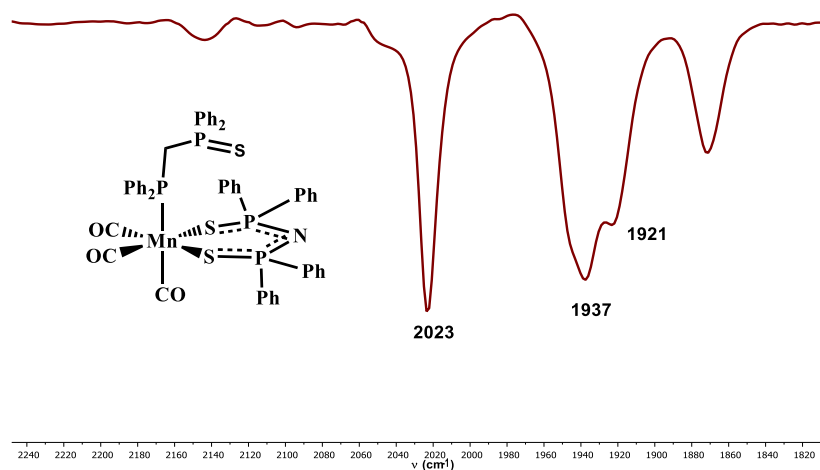


Figura 38. Espectro de IR del complejo (5) adquirido en disolución de CH_2Cl_2 en celda de ZnSe.

Como se muestra en la Tabla 14, los tres complejos sintetizados, sin importar el calcógeno para el caso de los dos últimos, muestran un patrón de infrarrojo de tres bandas intensas en la región de carbonilos metálicos, que coinciden con los valores esperados para carbonilos terminales y son consistentes con la simetría del compuesto (de grupo puntual C_s) para los modos vibracionales $2A' + A''$. Se propone que el corrimiento de las bandas en estado sólido hacia menores frecuencias se debe a la menor magnitud de fuerzas intermoleculares debidas al empaquetamiento del producto en estado sólido con relación al producto en disolución.

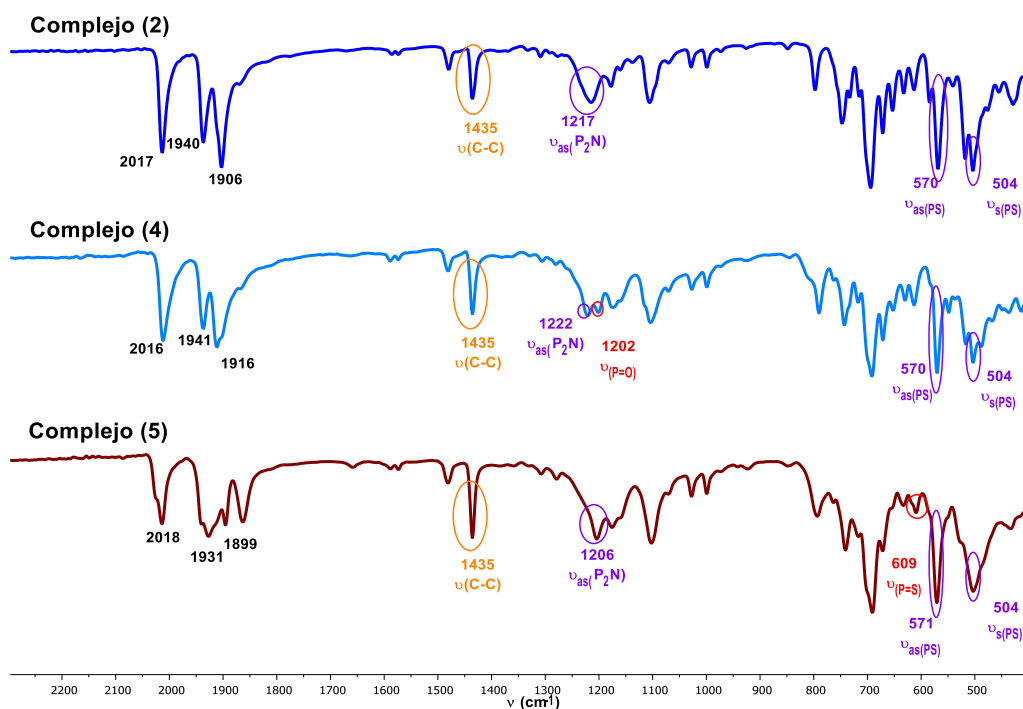


Figura 39. Espectros de IR de los complejos **(2)**, **(4)** y **(5)** en estado sólido (ATR).

Tabla 15. Bandas de IR selectas de los complejos **(2)**, **(4)** y **(5)** en estado sólido.

Complejo	$\nu(\text{P}=\text{E})$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{as}}(\text{P}_2\text{N})$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{as}}(\text{PS})$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{s}}(\text{PS})$ (cm^{-1})
$[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{dppm-}\kappa\text{-P}\}\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}\}]$ (2)	-	1217(m)	570(f)	504(f)
$[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{dppmO-}\kappa\text{-P}\}\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}\}]$ (4)	1202(m)	1222(m)	570(f)	504(f)
$[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{dppmS-}\kappa\text{-P}\}\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}\}]$ (5)	609(d)	1206(m)	571(f)	504(f)

El espectro de IR, obtenido con la técnica de ATR, presentó tres bandas intensas en 2018, 1931 y 1921 cm^{-1} asignadas a las vibraciones $\nu(\text{CO})$, así como las bandas de vibración $\nu_{\text{as}}(\text{P}_2\text{N})$, $\nu_{\text{as}}(\text{PS})$ y $\nu_{\text{s}}(\text{PS})$ correspondientes al metalacido (Tabla 15) y cuyos valores, para el caso de los complejos monocalcogenados respecto a los valores del complejo **(2)** sin calcogenar, resultan similares, (esto sugiere que la naturaleza electrónica alrededor del metalacido no se ve afectada por el calcógeno introducido).

La frecuencia de las vibraciones $\nu(\text{P}=\text{E})$ se asignaron con base en los valores reportados para las difosfinas monoxidadas correspondientes (con valores de 1177 cm^{-1} para el caso de $\text{dppm}(\text{O})$ ¹⁹ y 597 cm^{-1} para el caso de la $\text{dppm}(\text{S})$ ²⁰; ambos valores son mayores en los complejos **(4)** y **(5)**, indicando un mayor orden de enlace P-E en las difosfinas monoxidadas monocoordinadas.

Se resalta, por último, el hecho de que en este trabajo se han conseguido sintetizar los complejos tricarbonilados de manganeso con el fragmento difosfina monocalcogenado (con O y S) monocoordinado, por lo cual, la obtención de este último fragmento libre (así como su posible aplicación) son sujetos de un trabajo posterior.

Referencias

- [1] Spessard, G., Miessler, G. *Organometallic Chemistry*. 2ª Ed. Oxford University Press. R.U. **2010**. pp. 176-180.
- [2] Sánchez-Guadarrama, O., Reyes-Lezama, M., Höpfl, H., Zúñiga-Villarreal, N. *J. Organomet. Chem.* **2012**, 706-707, 135.
- [3] Márquez-Pallarez, L., Pluma-Pluma, J., Reyes-Lezama, M., Güizado-Rodríguez, M., Höpfl, H., Zúñiga-Villarreal, N., *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 1698-1707.
- [4] Capulín-Flores, L. *Estudio comparativo de la reactividad de complejos carbonílicos de Re y Me frente a tetrafenilditioimidodifosfinato de potasio y trifenilfosfito*, Tesis de Maestría, UNAM., **2015**.
- [5] Sánchez-Guadarrama, O., Martínez-Velázquez, D., Zúñiga-Villarreal, N. *Inorg. Chim. Acta.* **2019**, 487, 247.
- [6] Huheey, J. E., Keiter, E. A., Keiter, R. L. *Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad*. 4ª Ed. Oxford University Press México. **1992**. pp. 932-933.

-
- [7] Ault, B. S., Becker, T. M., Li, G. Q., Orchin, M. *Spectrochim. Acta – Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2004**, *60*, 2567-2572.
- [8] Reyes-Camacho, O. *Aspectos estructurales y electrónicos en la síntesis del complejo fac-tricarboniltriethylfosfitotetrafenilimidoditiodifosfinatomanganeso (I)*, Tesis de Licenciatura, UNAM., **2017**.
- [9] Pruchnik, F. P. *Organometallic chemistry of the transition elements*. Springer. E.U.A. **1990**. pp. 45-48.
- [10] Mason, J. *Multinuclear NMR*. Plenum Press, E.U.A. **1987**, pp 12-13.
- [11] Zúñiga-Villarreal, N., Silvestru, C., Lezama, M. R., Hernández-Ortega, S., Toledano, C. A. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *496*, 169.
- [12] Deney, D. B., Goodyear, W. F., Goldstein, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *83*, 1393.
- [13] McQuillan, G. P., Oxtan, I. A., *Inorg. Chim. Acta.* **1978**, *29*, 69.
- [14] Schmidpeter, A., Groeger, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *345*, 106.
- [15] Kannan, S., Rajalakshmi, N., Chetty, K. V., Venugopal, V., Drew, M. G. B., *Polyhedron*, **2004**, *23*, 1527-1533.
- [16] Morgalyuk, V. P., Strelkova, T. V., Ninfant, E. E., Brel, V. K., *Mendeleev. Commun.* **2016**, *26*, 397-398.
- [17] Morgalyuk, V. P., Strelkova, T. V., Kagramanov, N. D., Artem, A. V., Brel, V. K., *Mendeleev. Commun.* **2018**, *28*, 290-291.
- [18] Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* **1987**, 1-19.
- [19] Grim, S.O., Satek, L.C., Tolman, C.O., Jesson, J.P. *Inorg. Chem.* **1975**, *14(3)*, 656.
- [20] Bond, A.M., Colton, R.; Panagiotidou, P. *Organometallics.* **1988**, *7*, 1767.
- [21] Martínez-Velázquez, D. *Formación de compuestos carbonílicos de renio con ligantes difosforados monocalcogenados*, Tesis de Maestría, UNAM., **2016**.

6. CONCLUSIONES

La reacción entre el complejo $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{PPh}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}')]$ (**1**) y la difosfina dppm en THF a 40° C por 2 h forma como producto al complejo $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{PPh}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}')(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^1-\text{P})]$ (**2**), el cual presenta una isomería facial (identificado por espectroscopía de infrarrojo) en donde la difosfina se coordina de modo monometálico monoconectivo, dejando un fragmento fosfino libre. Se comprobó que este fragmento posee las propiedades de una fosfina terciaria y es fácilmente oxidado para generar el complejo (**4**).

El complejo (**1**) requirió condiciones menos drásticas para reaccionar frente a dppm, en comparación al complejo análogo de renio¹ (condiciones de reflujo de tolueno), lo cual indica una mayor reactividad del complejo de manganeso en comparación con su análogo de renio.

El monitoreo de la reacción por espectroscopía de IR permitió proponer, dado que no se observa la formación de intermediarios de reacción, que la reacción procede vía un mecanismo de Intercambio (I), al igual que se observa para el complejo análogo de renio; sin embargo, se requieren estudios cinéticos más específicos para determinar la naturaleza del mecanismo.

La formación del complejo espiro $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{PPh}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}')(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2-\kappa^2-\text{P},\text{P}')]]$ (**3**) se puede asociar tanto a efectos electrónicos como a la particularidad de que los complejos de manganeso tienden a reaccionar en condiciones menos drásticas que los complejos análogos de renio, en reacciones de sustitución, debido al aumento en el apantallamiento que provocan efectos relativistas sobre los orbitales *d* y *f* en elementos con número atómico superior a 60, junto a su menor radio atómico y su menor fuerza de enlace. Así mismo, se podría sugerir como fuerza directriz de la reacción el efecto quelato que le permite formar el metalacido de cuatro miembros con la dppm.

Pese a la conocida reactividad del centro de manganeso frente a reacciones de oxidación, el efecto sinérgico de retrodonación de los ligandos carbonilo, así como la deslocalización electrónica a lo largo del metalacido formado con el ligante PNP proveen al centro metálico en el complejo (**2**) de

protección frente a agentes como H₂O₂ (al 30%) y S₈ permitiendo realizar reacciones de calcogenación selectiva sobre el fragmento fosfino libre.

Existe, sin embargo, una continua competencia de la reacción de formación del complejo espiro [Mn(CO)₂(Ph₂P(S)N(S)PPh₂-κ²-S,S')(Ph₂PCH₂PPh₂-κ²-P,P')] **(3)** frente a las reacciones de monocalcogenación selectiva del complejo [Mn(CO)₃(Ph₂P(S)N(S)PPh₂-κ²-S,S')(Ph₂PCH₂P(Ph₂-κ¹-P)] **(2)** frente a H₂O₂ (al 30%) (en condiciones de reflujo de tolueno) y S₈ (tanto en condiciones de reflujo de tolueno o THF a 75 °C), por lo cual se requiere de una exploración experimental a futuro que permita obtener de manera más selectiva el complejo **(5)**.

Para un trabajo futuro, se tiene como perspectiva explorar la reactividad que presentan los complejos **(4)** y **(5)** frente a los complejos [MBr(CO)₅]; M = Mn, Re, esperando observar una reacción de redistribución de ligantes entre los pares de complejos similar a la observada para los complejos tricarbonilados análogos de renio².

Referencias

- [1] Sánchez-Guadarrama, O. *Síntesis de compuestos carbonílicos de renio con ligantes imidodifosfínicos*, Tesis de Doctorado, UNAM., **2014**.
- [2] Sánchez-Guadarrama, M. O., Martínez-Velázquez, D., Zúñiga-Villarreal, N., *Inorg. Chim. Acta.* **2019**, *487*, 247.

7. Sección Experimental

7.1 Consideraciones generales

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

Los reactivos (bromopentacarbonilmanganeso $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ y bromopentacarbonilrenio $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$) fueron adquiridos de Strem Chemicals y se trabajó con ellos sin purificación previa. Los reactivos 1,2-bis(difenilfosfino)metano (dppm), terbutóxido de potasio, azufre elemental se adquirieron de Sigma-Aldrich y se trabajó con ellos sin purificación previa. La disolución de peróxido de hidrógeno acuoso al 30% se adquirió de Sigma-Aldrich. La clorodifenilfosfina (PClPh_2) y el hexametildisilazano ($[\text{NH}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$) se purificaron por destilación a presión reducida.

Tanto el ligante tetrafenilditioimidodifosfinato de potasio ($\text{K}[(\text{SPPH}_2)_2]$)² como el complejo precursor $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S}, \text{S}\}]^3$ (**1**) se sintetizaron de acuerdo a los procedimientos reportados en la literatura.

7.1.1 Instrumentación

(a) Espectroscopía de Infrarrojo

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

(b) Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de resonancia magnética nuclear se obtuvieron en los equipos Bruker Avance III de 400 MHz y Bruker Avance de 300 MHz. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente usando CDCl_3 ó C_6D_6 como disolvente. Los desplazamientos químicos para los experimentos de ^1H y ^{13}C están referidos a la señal residual del disolvente deuterado y con una frecuencia de 400 MHz para ^1H y 100.8 MHz para ^{13}C (para el equipo

de 400 MHz) y 300 MHz para ^1H y 75.6 MHz para ^{13}C (en el caso del equipo de 300 MHz). Para los experimentos de ^{31}P se usó como referencia externa H_3PO_4 al 85% y se empleó una frecuencia de 162 MHz (para el equipo de 400 MHz) y de 121.5 MHz (para el equipo de 300 MHz).

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

(c) Espectroscopía de Masas

Para los experimentos de espectrometría de masas se empleó la técnica de bombardeo con átomos rápidos (FAB⁺) (Xenón a 3keV) con un espectrómetro Jeol JMS-SX102A con una diferencia de potencial de 10kV y como matriz alcohol *m*-nitrobencílico.

(d) Difracción de Rayos X

El análisis estructural de difracción de rayos X de monocristal se midió a baja temperatura (100 K) en un difractómetro de rayos X APEX II DUO marca Bruker. La fuente de radiación es Mo-K α ($\lambda = 0.7103 \text{ \AA}$). Para el caso del complejo **(2)** la cristalización se realizó por recristalización por par de disolventes con hexano:éter etílico; Para el complejo **(4)** se realizó recristalización por par de disolventes con hexano:diclorometano (únicamente en este caso se presentó desorden posicional en la estructura del mismo).

(e) Análisis Elemental

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

(f) Punto de Fusión

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

7.2 Síntesis del complejo (2) $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2\text{-}\kappa\text{-P}\}\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}\}]$

En un matraz redondo de tres bocas de 100 mL previamente purgado con ciclos de vacío-nitrógeno y equipado con un agitador magnético, se adaptó un refrigerante en la boca central, un termómetro en una lateral y en la tercera un septum; se adicionó 1.00 g (1.64 mmol) del complejo (1) $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}\}]$, 0.63 g (1.66 mmol) de 1,2-*bis*(difenilfosfino)metano y 50 mL de THF seco. Se calentó la mezcla de reacción a 40°C y se dejó en agitación por 2 h bajo atmósfera de nitrógeno. Durante el transcurso de la reacción se observó un cambio en el color de la mezcla de reacción de amarillo a anaranjado. Al término del tiempo de reacción se evaporó el disolvente y el sólido obtenido se redisolvió en la mínima cantidad de CH_2Cl_2 y se agregó hexano hasta precipitar; se filtró el sólido con cánula y se obtuvieron 1.20 g (1.23 mmol) del complejo (2) el cual es un sólido amarillo, soluble en disolventes polares como diclorometano y cloroformo e insoluble en hexano.

Complejo (2). Masa molecular: 971.87 g/mol. **Rendimiento:** 75%. **P.f.:** 145-148 °C. **Análisis elemental** calculado para la fórmula mínima $\text{C}_{52}\text{H}_{42}\text{MnNO}_3\text{P}_4\text{S}_2$ (%): C, 64.26; H, 4.36; N, 1.44; S, 6.60. Encontrado (%): C, 63.65; H, 4.34; N, 1.46; S, 6.46. **RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (121.5 MHz, CDCl_3): δ /ppm: 39.36 (m), -22.45 (s), -27.74 (s). **IR** $\nu_{\text{máx}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/\text{cm}^{-1}$: 2017(mf), 1940(f) y 1913(f) [CO]. $\nu_{\text{máx}}(\text{ATR})/\text{cm}^{-1}$: 2017(mf), 1940(f) y 1906(f) [CO]. **EM** (FAB $^+$ /m/z): 915 [M - 2CO] $^+$, 887 [M - 3CO] $^+$, 503 [M - dppm, 3CO] $^+$.

7.3 Síntesis del complejo espiro (3) $[\text{Mn}(\text{CO})_2\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{N}(\text{S})\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}\}\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-P,P}\}]$

En un matraz redondo de tres bocas de 100 mL previamente purgado con ciclos de vacío-nitrógeno y equipado con un agitador magnético, se adaptó un refrigerante en la boca central, un termómetro en una lateral y en la tercera un septum; se adicionó 1.00 g (1.64 mmol) del complejo (1) $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}\}]$, 0.63 g (1.66 mmol) de 1,2-*bis*(difenilfosfino)metano y 50 mL de Tolueno seco. Se calentó la mezcla de reacción a reflujo y se dejó en agitación por 3 h bajo atmósfera de nitrógeno. Durante el transcurso de la reacción se observó un cambio en el color de la mezcla de reacción de amarillo a anaranjado. Al término del tiempo de reacción se evaporó el disolvente y se obtiene una mezcla de productos que se separaron por cromatografía y posterior redisolución en THF y evaporación, de los cuales se aisló el complejo espiro como un

sólido de color café insoluble en disolventes polares como diclorometano y parcialmente soluble en DMSO.

Complejo (3). Masa molecular: 943.1 g/mol. **P.f.:** 115-120°C. **Análisis elemental** calculado para la fórmula mínima $C_{51}H_{42}MnNO_2P_4S_2$ (%): C, 64.9; H, 4.49; N, 1.48; S, 6.79. **RMN- $^{31}P\{^1H\}$** (162 MHz, C_6D_6): δ /ppm: 39.8 (s), 34.9 (s). **IR $\nu_{m\acute{a}x}(CH_2Cl_2)$** / cm^{-1} : 1996(mf), 1910(f) [CO]. **EM** (Maldi-TOF/m/z): 887 [M - 2CO]⁺.

7.4 Síntesis del complejo (4) [*fac*-Mn(CO)₃{Ph₂PCH₂P(O)Ph₂- κ -P}{Ph₂(S)PNP(S)Ph₂- κ^2 -S,S}]]

Método A. En un matraz redondo de tres bocas de 100 mL equipado con una barra de agitación magnética se agregaron 0.049 g (5.04×10^{-2} mmol) del complejo (2) y se disolvieron en 20 mL de diclorometano seco. Se preparó una disolución con 0.8 mL de H₂O₂ (30%) y 0.2 mL de acetona y se añadió al seno de la reacción. La mezcla se dejó en agitación por 15 minutos, observando la decoloración de la disolución de un color amarillo a uno ligeramente verde. Posteriormente se añadió Na₂SO₄ para retirar el agua del medio de reacción y se filtró con un embudo de vidrio sinterizado. Se evaporó el disolvente y se obtuvo un producto aceitoso que se redisolvió en la mínima cantidad de CH₂Cl₂ y se agregó hexano hasta precipitar para finalmente evaporar el disolvente obteniendo finalmente 0.0365 g (0.037 mmol) del complejo (4) el cual es un sólido amarillo, soluble en disolventes polares como diclorometano y cloroformo e insoluble en hexano.

Método B. En un matraz redondo de tres bocas de 100 mL previamente purgado con ciclos de vacío-nitrógeno y con agitación, se adaptó un refrigerante en la boca central, un termómetro en una lateral y en la tercera un septum; se adicionó, a contraflujo de nitrógeno, 0.50 g (8.29×10^{-1} mmol) del complejo (1) [Mn(CO)₄{Ph₂(S)PNP(S)Ph₂- κ^2 -S,S}], 0.31 g (8.07×10^{-1} mmol) de 1,2-bis(difenilfosfino)metano y 50 mL de THF seco. Se calentó la mezcla de reacción a 40°C y se dejó en agitación por 2 h bajo atmósfera de nitrógeno. Durante el transcurso de la reacción se observó un cambio en el color de la mezcla de reacción de amarillo a anaranjado. Posteriormente se añadió al seno de la reacción una disolución con 0.8 mL de H₂O₂ (30%) y 0.2 mL de acetona y se dejó agitando por 15 minutos más, observando un cambio de coloración de anaranjado a verde claro. Se añadió Na₂SO₄ al matraz de reacción y se filtró con celita. Se evaporó el disolvente a sequedad, obteniendo un producto aceitoso que se redisolvió en la mínima cantidad de CH₂Cl₂ y se agregó hexano hasta precipitar para finalmente

evaporar el disolvente obteniendo finalmente 0.4813 g (4.87×10^{-1} mmol) del complejo **(4)**.

Complejo (4). Masa molecular: 987.09 g/mol. Rendimiento: 73% (*Método A*); 59% (*Método B*). P.f.: 155-158 °C. Análisis elemental calculado para la fórmula mínima $C_{52}H_{42}MnNO_4P_4S_2$ (%): C, 63.22; H, 4.29; N, 1.42; S, 6.49. Encontrado (%): C, 63.55; H, 4.51; N, 1.67; S, 5.87. RMN- $^{31}P\{^1H\}$ (121.5 MHz, $CDCl_3$): δ /ppm: 39.37 (s), 38.23 (s), -27.74 (s). IR $\nu_{m\acute{a}x}(ATR)/cm^{-1}$: 2016(mf), 1941(f) y 1916(f) [CO], 1202(m) [P=O, dppmO]. EM (FAB $^+$ /m/z): 987 [M] $^+$, -903 [M - 3CO] $^+$.

7.5 Síntesis del complejo **(5)** [*fac*-Mn(CO) $_3$ {Ph $_2$ PCH $_2$ P(S)Ph $_2$ - κ -P}{Ph $_2$ (S)PNP(S)Ph $_2$ - κ^2 -S,S}]]

En un matraz redondo de tres bocas de 100 mL previamente purgado con ciclos de vacío-nitrógeno y con agitación, se adaptó un refrigerante en la boca central, un termómetro en una lateral y en la tercera un septum; se adicionó, a contraflujo de nitrógeno, 0.05 g (4.98×10^{-2} mmol) del complejo **(2)** 0.05 g, 0.0084g (3.27×10^{-2} mmol) de S $_8$ y 30 mL de tolueno seco. Se calentó la mezcla de reacción a 75°C y se dejó en agitación por 1 h bajo atmósfera de nitrógeno. Durante el transcurso de la reacción se observó un cambio en el color de la mezcla de reacción de amarillo a anaranjado. Al término del tiempo de reacción se evaporó el disolvente y el sólido obtenido se redisolvió en la mínima cantidad de CH_2Cl_2 y se agregó hexano hasta precipitar; se filtró el sólido con cánula y se obtuvo el complejo **(5)** como un sólido amarillo, parcialmente soluble en disolventes polares como diclorometano y cloroformo e insoluble en hexano.

Complejo (5). Masa molecular: 1003.07 g/mol. P.f.: 115-120°C Análisis elemental calculado para la fórmula mínima $C_{52}H_{42}MnNO_3P_4S_3$ (%): C, 62.21; H, 4.22; N, 1.40; S, 9.58. IR $\nu_{m\acute{a}x}(ATR)/cm^{-1}$: 2018(mf), 1931(f) y 1899(f) [CO], 609(b) [P=S, dppmS]. IR $\nu_{m\acute{a}x}(CH_2Cl_2)/cm^{-1}$: 2023(mf), 1937(f) y 1921(f) [CO].

Referencias

- [1] Perrin, D., Amarengo, W.L.F. *Purifications of the Laboratory Chemicals*, 3a Ed., Pergamon Press., Oxford, Inglaterra, 1998.
- [2] Schmidpeter, A., Groeger, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, 345, 106.
- [3] Zúñiga-Villarreal, N., Silvestru, C., Lezama, M.R., Hernández-Ortega, S., Toledano, C.A. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 496, 169.

Datos cristalográficos

Tabla 16. Datos cristalográficos y refinamiento del complejo [Mn(CO)₃(Ph₂P(S)N(S)PPh₂-κ²-S,S')(Ph₂PCH₂PPh₂-κ¹-P)] (**2**).

Código de Identificación	085ZVN19
Fórmula empírica	C ₅₂ H ₄₃ Mn N O ₃ P ₄ S ₂
Masa fórmula	972.81
Temperatura	149(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
Dimensiones de la celda unitaria	a = 13.9572(5) Å α = 90°. b = 19.1429(7) Å β = 103.1296(13)° c = 18.4024(7) Å γ = 90°.
Volumen	4795.10(12) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1.349 Mg/m ³
Coefficiente de Absorción	0.540 mm ⁻¹
F(000)	2012
Tamaño del cristal	0.361 x 0.286 x 0.242 mm ³
Tamaño de θ para la colección de datos	2.128 a 25.407°.
Rango de los índices	-16 ≤ h ≤ 15, -23 ≤ k ≤ 23, -22 ≤ l ≤ 22
Reflexiones colectadas	47289
Reflexiones independientes	8797 [R(int) = 0.0386]
Completancia a θ = 25.242°	100.0 %
Corrección por Absorción	Ninguna
Transmisión max. y min.	0.877 y 0.831
Método de refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F ²
Datos / restricciones / parámetros	8797 / 0 / 568
Bondad de ajuste en F ²	1.086
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0396, wR2 = 0.0787
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0532, wR2 = 0.0843
Diferencia mayor entre cresta y valle	0.671 y -0.290 e.Å ⁻³

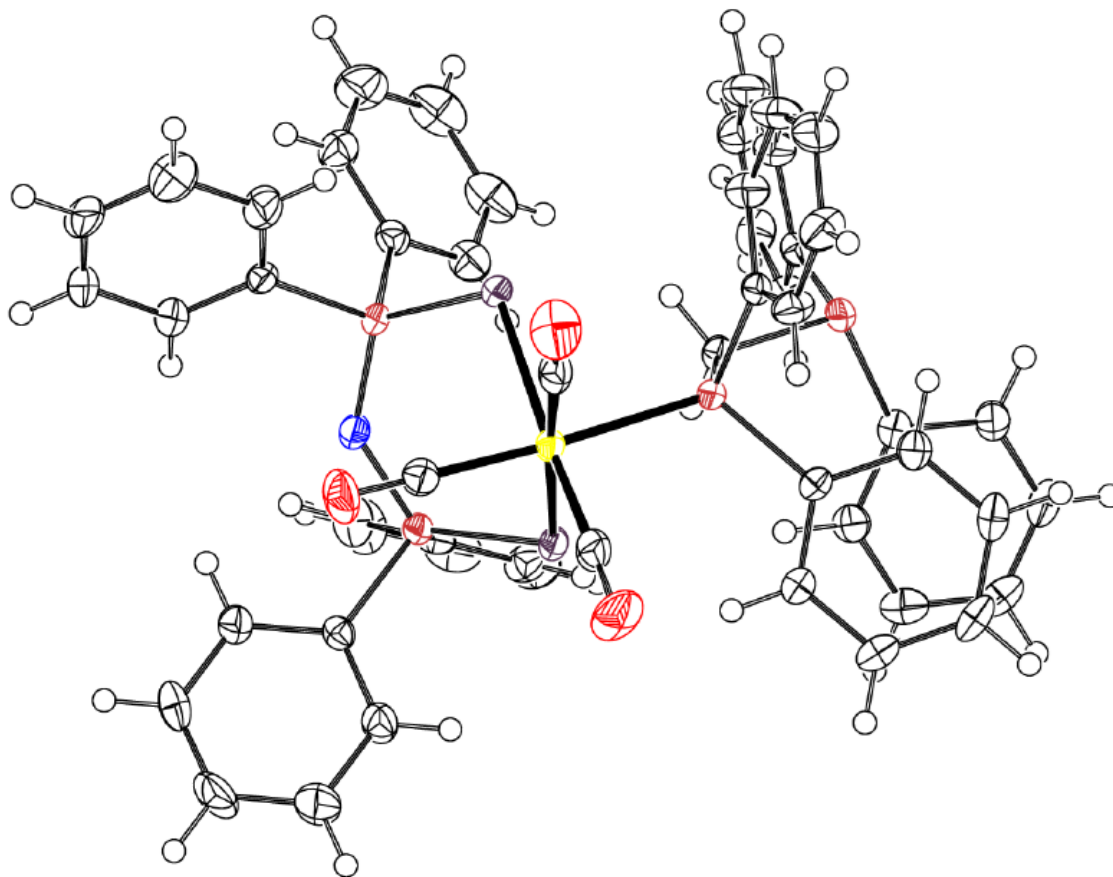


Figura 40. Diagrama ORTEP del complejo **(2)** en elipsoides al 50%.

Tabla 17. Datos cristalográficos y refinamiento del complejo [Mn(CO)₃(Ph₂P(S)N(S)PPh₂-κ²-S,S')(Ph₂PCH₂P(O)Ph₂-κ¹-P)] (**4**).

Código de Identificación	236ZVN19_c
Fórmula empírica	C ₅₂ H ₄₂ Mn N O ₄ P ₄ S ₂
Masa fórmula	987.80
Temperatura	150(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
Dimensiones de la celda unitaria	a = 23.2527(7) Å α = 90°. b = 9.9678(3) Å β = 119.6900(13)° c = 23.2641(6) Å γ = 90°.
Volumen	4684.2(2) Å ³
Z	4
Densidad (calculada)	1.401 Mg/m ³
Coefficiente de Absorción	0.555 mm ⁻¹
F(000)	2040
Tamaño del cristal	0.478 x 0.150 x 0.110 mm ³
Tamaño de θ para la colección de datos	2.278 a 25.406°.
Rango de los índices	-27 ≤ h ≤ 27, -11 ≤ k ≤ 12, -28 ≤ l ≤ 27
Reflexiones colectadas	46506
Reflexiones independientes	8595 [R(int) = 0.0886]
Completancia a θ = 25.242°	99.9 %
Corrección por Absorción	Semi-empírico por equivalentes
Transmisión max. y min.	0.941 y 0.905
Método de refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F ²
Datos / restricciones / parámetros	8595 / 576 / 715
Bondad de ajuste en F ²	1.037
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0557, wR2 = 0.0842
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0991, wR2 = 0.0977
Diferencia mayor entre cresta y valle	0.510 y -0.396 e.Å ⁻³

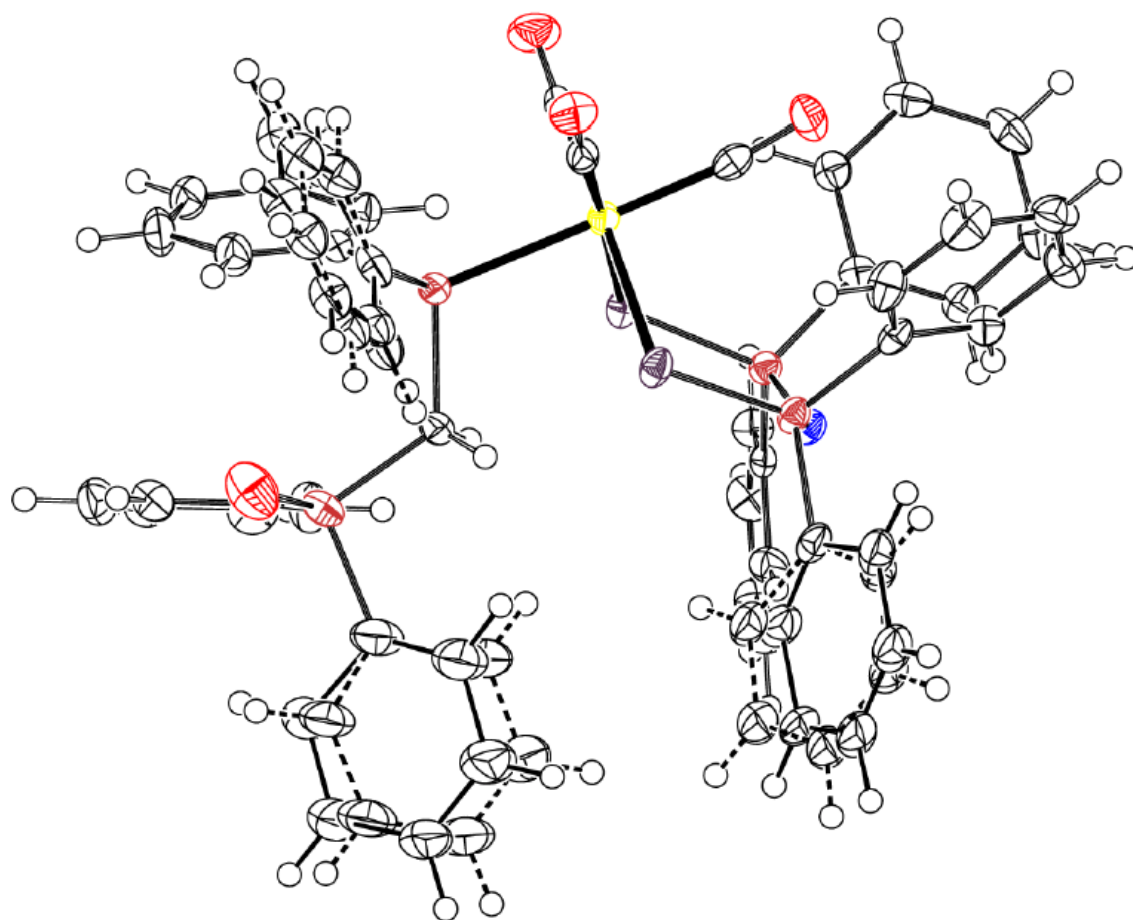


Figura 41. Diagrama ORTEP del complejo **(4)** en elipsoides al 50%.