



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**ESTUDIO SINTÉTICO Y ESTRUCTURAL DE COMPLEJOS CARBONÍlicos DE
RENIO DE DIVERSA NUCLEARIDAD CON LIGANTES INORGÁNICOS**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. DAVID MARTÍNEZ VELÁZQUEZ

DR. NOÉ ZÚÑIGA VILLARREAL
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, NOVIEMBRE DE 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

H. JURADO ASIGNADO

Presidente: Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens
Vocal: Dra. María del Jesús Rosales Hoz
Vocal: Dra. Verónica García Montalvo
Vocal: Dra. Itzel Guerrero Ríos
Secretario: Dr. Manuel José Amézquita Valencia

Tutor: Dr. Noé Zúñiga Villarreal

Sustentante: M. en C. David Martínez Velázquez



El presente trabajo se realizó en el Laboratorio 3 del edificio C del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría de Dr. Noé Zúñiga Villarreal y con el apoyo de la beca de doctorado, con número de becario **335844** otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y de los proyectos PAPIIT IN205218 y IN214220 otorgados por DGAPA-UNAM.

Parte de los resultados obtenidos en este trabajo se publicaron en:

David Martínez-Velázquez, Lydia Gabriela Ledesma-Olvera, Diego Martínez-Otero, José Enrique Barquera-Lozada, Noé Zúñiga-Villarreal, "Synthesis of 6-mercapto-2-phosphinoylpyridines and their rhenium carbonyl derivatives" *Inorg. Chim. Acta* **2022** *543*, 121185.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ica.2022.121185>

Los resultados obtenidos en este proyecto se presentaron en los siguientes congresos:

- Martínez-Velázquez, D.; Zúñiga-Villarreal, N. *Synthesis of a dinuclear rhenium complex with a novel pyridine ligand*. Simposio Internacional Química y Materiales en el Siglo XXI, **2019**, Ciudad de México.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por darme la oportunidad de desarrollarme como científico y como ciudadano; y que fue mi segunda casa durante todos estos años. Es para mí un inmenso orgullo ser egresado de esta institución.

Al Instituto de Química de la UNAM, dónde llevé a cabo el presente trabajo de investigación y que me proporcionó los medios para concluir exitosamente mis estudios de doctorado.

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

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, por brindarme su apoyo y comprensión durante mi estancia en el programa, sobre todo en los últimos años tan desafiantes y complicados.

Al Dr. Noé Zúñiga Villarreal, de quien siempre recibí un buen consejo y palabras de aliento; sobre todo en los momentos en los que labor científica se tornaba más complicada. Gracias por la confianza que deposita en cada uno de sus alumnos para llevar a cabo nuestros proyectos. Gracias enseñarme a disfrutar cada momento dentro y fuera del laboratorio y gracias por su invaluable amistad.

A las integrantes de mi Comité Tutor, la Dra. Carmen Ortega Alfaro y la Dra. Verónica García Montalvo, por todos sus comentarios y valiosas aportaciones que, semestre a semestre, enriquecieron y orientaron mi proyecto de doctorado.

A los integrantes del H. Jurado asignado, Dra. Noráh Barba, Dra. María del Jesús Rosales, Dra. Verónica García, Dra. Itzel Guerrero, y Dr. Manuel Amézquita, por sus valiosos comentarios y sugerencias realizadas durante la revisión de este trabajo.

Al Dr. José Enrique Barquera y a la M. en C. Lydia Ledesma por su imprescindible aportación a este trabajo al llevar a cabo los estudios computacionales, que enriquecieron en gran medida esta investigación.

A la Dra. Obdulia Sánchez Guadarrama, por compartir conmigo su conocimiento dentro y fuera del laboratorio, por ser un ejemplo de perseverancia, entusiasmo y dedicación a la química. Pero, sobre todo, por su amistad y consejos.

Al personal técnico del Instituto de Química de la UNAM. A la Dra. Elizabeth Huerta, Dr. Rubén Gaviño, la Dra. Beatriz Quiroz y al LURM (Instituto de Química, UNAM) por los experimentos de RMN. A la Q. María de la Paz Orta Pérez por los análisis elementales; al I. Q. Luis Velasco Ibarra por la espectrometría de masas; al M. en C. Simón Hernández Ortega por los experimentos de difracción de rayos X; a la Ing. Gladys Edith Cortés Romero por su asistencia técnica (área de cómputo), así como al Sr. Jesús (nitrógeno líquido y disolventes).

A todos mis contemporáneos en el Laboratorio 3-C, Josué Solís, Gabriela Morales, Liliana Capulín, Marisol Reyes, Karla Salas, Othoniel Reyes, Ingrid Espinoza, Ángela Hernández, Edgar Juárez, Bárbara Lerate, Alexia Garduño y Alberto Tomich. Gracias por compartir conmigo el trabajo del laboratorio día a día. Gracias por ayudarme a crecer tanto académicamente como personalmente y por todos los gratos recuerdos que me llevo de mi paso por el laboratorio. Sobre todo, gracias por su sincera amistad.

In memoriam

Para mi abuelo, Manuel Ángel Velázquez Ruiz (1933 - 2019),
quien me heredó el talento para la química.

“There is a theory which states that if ever anyone discovers exactly what the Universe is for and why it is here, it will instantly disappear and be replaced by something even more bizarre and inexplicable...

...there is another theory which states that
this has already happened”

Douglas Adams

“The Restaurant at the End of the Universe”

CONTENIDO

Resumen.....	<i>xi</i>
Abstract.....	<i>xii</i>
Abreviaturas y Símbolos	<i>xiii</i>
Relación de Compuestos Sintetizados.....	<i>xiv</i>
1. Introducción.....	1
2. Antecedentes.....	4
2.1 Carbonilos metálicos de grupo 7.....	4
2.2. Ligantes con grupos fosfinoilo -P(E)Ph ₂ ; E = O, S, Se.....	5
2.2.1 ácidos imidodifosfínicos y sus sales alcalinas.....	5
2.2.1.2 Propiedades estructurales y espectroscópicas de los ácidos imidodifosfínicos {P(E)Ph ₂ } ₂ NH y sus sales alcalinas.....	8
2.2.2 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazoles y sus sales alcalinas.....	13
2.2.2.1 Propiedades estructurales y espectroscópicas de los 4,5- bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazoles y sus sales alcalinas.....	15
2.2.3 2,6-bis(difenilfosfinoil)piridina.....	19
2.2.3.1 Propiedades estructurales y espectroscópicas de las 2,6- bis(difenilfosfinoil)piridinas.....	21
2.2.4 Complejos carbonílicos de metales de grupo 7 con imidodifosfinatos, 4,5- bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazoles y 2,6- bis(difenilfosfinoil)piridinas.....	22
2.3 Ligantes derivados de la piridina con grupos sulfhidrilo.....	31
2.3.1 Síntesis de la 2-mercaptopiridina.....	32
2.3.2 Complejos carbonílicos de metales de grupo 7 con la 2-mercaptopiridina...33	
Referencias Capítulo 2.....	38
3. Planteamiento del Problema e Hipótesis.....	42
3.1 Planteamiento del Problema.....	42
3.2 Hipótesis.....	43
4. Objetivos.....	45

5. Resultados y Discusión I.....	46
5.1 Síntesis de las 2-bromo-6-difenilfosfinoilpiridinas $\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; E = O 1a , S 1b , Se 1c	46
5.1.1. Caracterización Espectroscópica de los compuestos 1a , 1b y 1c	48
5.1.1.1. Espectroscopía de Infrarrojo de los compuestos 1a , 1b y 1c ...48	
5.1.1.2. Resonancia Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos 1a , 1b y 1c	48
5.1.1.3. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H de los compuestos 1a , 1b y 1c	50
5.1.1.4. Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos 1a , 1b y 1c	53
5.1.1.5. Espectrometría de Masas de los compuestos 1a , 1b y 1c	55
5.1.1.6. Análisis Estructural del compuesto 1b	57
5.2. Síntesis de las 6-mercapto-2-difenilfosfinoilpiridinas $\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{NH})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; E = O 2a , S 2b	59
5.2.1. Caracterización Espectroscópica de los compuestos 2a y 2b	63
5.2.1.1. Espectroscopía de Infrarrojo de los compuestos 2a y 2b	63
5.2.1.2. Resonancia Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos 2a y 2b	64
5.2.1.3. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H de los compuestos 2a y 2b	65
5.2.1.4. Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos 2a y 2b	68
5.2.1.5. Espectrometría de Masas de los compuestos 2a y 2b	71
5.2.1.6. Análisis Estructural del compuesto 2b'	72
5.3. Conclusiones.....	75
<i>Referencias Capítulo 5</i>	77
6. Resultados y Discusión II.....	78
6.1 Reactividad de los compuestos $\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; E = O 1a , S 1b , Se 1c frente a $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$	78
6.1.1. Reactividad de los compuestos $\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; E = O 1a , S 1b con $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$	79

6.1.2 Reactividad del compuesto $\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$ 1c con $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$	83
6.1.3. Caracterización Espectroscópica de los complejos $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{N},\text{E}\}]$; E = O 3a , S 3b y $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2-\kappa-\text{Se}\}_3][\text{Re}_2\text{Br}_3(\text{CO})_6]$ 3c	86
6.1.3.1 Espectroscopía de Infrarrojo de los complejos 3a , 3b y 3c	86
6.1.3.2. Resonancia Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos 1a , 1b y 1c	88
6.1.3.3. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H de los compuestos 3a , 3b y 3c	91
6.1.3.4. Espectrometría de Masas de los compuestos 3a , 3b y 3c	94
6.1.3.5. Análisis Estructural del compuesto 3c	96
6.2 Reactividad de los compuestos $\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{NH})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; E = O 2a , S 2b frente a $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$	98
6.2.1. Reactividad de los compuestos neutros $\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{NH})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; E = O 2a , S 2b frente a $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$	99
6.2.2. Reactividad de los aniones $[\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{NH})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2]^-$; E = O 2a ⁻ , S 2b ⁻ frente a $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$	103
6.2.3. Caracterización Espectroscópica de los complejos $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{N},\text{S}\}]$; E = O 4a , S 4b y $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}_2]$; E = O 5a , S 5b	119
6.2.3.1. Espectroscopía de Infrarrojo de los compuestos 4a , 4b , 5a y 5b	119
6.2.3.2. Resonancia Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos 4a , 4b , 5a y 5b	124
6.2.3.3. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H de los compuestos 4a , 4b , 5a y 5b	127
6.2.3.4. Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos 4a , 4b , 5a y 5b	132
6.2.3.5. Espectrometría de Masas de los compuestos 4a , 4b , 5a y 5b	140
6.2.3.6. Análisis Estructural del compuesto 5b	143
6.3 Conclusiones.....	148
<i>Referencias Capítulo 6</i>	149

7. Conclusiones.....	152
8. Sección Experimental.....	155
8.1 Consideraciones generales.....	155
8.1.1 Instrumentación.....	155
8.2. 2-bromo-6-difenilcalcogenofosfinoilpiridina $\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; E = O 1a , S 1b , Se 1c	157
8.2.1. Síntesis de la 2-bromo-6-difenilfosfinoilpiridina $(\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)$ 1a	157
8.2.2. Síntesis de los compuestos 2-bromo-6-difenilfosfinoilpiridina $\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; E = S 1b , Se 1c	158
8.3 6-mercapto-2-difenilcalcogenofosfinoilpiridina $\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{NH})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; E = O 2a , S 2b	159
8.3.2. Reducción del compuesto disulfanediilbis(piridin-6,2-diil)-bis(difeniltiofosfionilo) 2b'	160
8.4 Reactividad de los compuestos $\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; E = O 1a , S 1b , Se 1c frente a $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$	161
8.4.1. Síntesis de los complejos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2)]$; E = O 3a , S 3b	161
8.4.2. Síntesis del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2)_3][\text{Re}_2(\text{CO})_3(\mu\text{-Br})_3]$ 3c	162
8.5. Reactividad de los compuestos $\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{NH})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; E = O 2a , S 2b frente a $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$	162
8.5.1. Síntesis de los Complejos $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2)_2]$; E = O 5a , S 5b	162
8.5.2. Síntesis de los complejos intermediarios $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2]$; E = O 4a , S 4b	164
8.6. Estudios Computacionales.....	165
Datos Cristalográficos.....	167
Publicación.....	175

RESUMEN

En nuestro grupo de investigación se han llevado a cabo extensos estudios sobre la química de coordinación de ligantes con grupos fosfinoilo, como los ácidos tetrafenildicalcogenoimidodifosfínicos $[P(E)Ph_2]_2NH$; $E = O, S, Se$, y los 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazoles $[P(E)Ph_2]_2C_2N_3H$ $E = O, S, Se$, así como de sus correspondientes sales de potasio frente a precursores carbonílicos de renio y manganeso. Se ha observado que la presencia de los grupos fosfinoilos en estos ligantes permita la obtención de complejos metálicos de diversa nuclearidad preservando el bajo estado de oxidación en el centro metálico. La nuclearidad de estos compuestos se puede modular mediante la modificación de las condiciones de reacción empleadas.

Con el objetivo de extender estos estudios, se diseñó un nuevo tipo de ligante derivado de la piridina que contiene en su estructura dos grupos funcionales: un grupo fosfinoilo $-P(E)Ph_2$ $E = O, S, Se$ y un grupo sulfhidrilo ($-SH$) para explorar su química de coordinación frente a $[ReBr(CO)_5]$. La síntesis de estos nuevos compuestos se llevó a cabo mediante la sustitución del bromo presente en los compuestos 2-bromo-6-difenilfosfinoilpiridina $Br(C_5H_3N)P(E)Ph_2$ $E = O, S, Se$, usando como nucleófilo Na_2S ; produciendo exitosamente los compuestos $S(C_5H_3NH)P(E)Ph_2$, $E = O, S$.

Al reaccionar los compuestos $S(C_5H_3NH)P(E)Ph_2$ $E = O, S$ con $[ReBr(CO)_5]$ a temperatura de reflujo de tolueno, se producen los complejos dinucleares $[Re_2(CO)_6\{S(C_5H_3NH)P(E)Ph_2\}_2]$ $E = O, S$, en los cuales, tanto los ligantes piridínicos como los fragmentos *fac*- $Re^I(CO)_3$ adoptan una conformación *syn*. Así mismo, fue posible detectar los complejos intermediarios mononucleares $[Re(CO)_4\{S(C_5H_3NH)P(E)Ph_2-\kappa^2-N,S\}]$; $E = O, S$, que se sintetizaron selectivamente al hacer reaccionar las sales de potasio $K[S(C_5H_3N)P(E)Ph_2]$; $E = O, S$, con $[ReBr(CO)_5]$ a temperatura de reflujo de THF. Estudios teóricos de DFT sugieren que la coordinación de estos ligantes se produce mediante el azufre del grupo tiona al renio, posteriormente se coordina el nitrógeno heterocíclico, formando un metalaciclo de cuatro miembros y recuperando la aromaticidad del anillo de la piridina.

Los nuevos compuestos fueron caracterizados por las espectroscopías convencionales y de algunos de ellos se obtuvieron cristales adecuados para llevar a cabo el estudio estructural por difracción de rayos X de monocristal.

ABSTRACT

Our research group has accomplished extensive studies on the coordination chemistry of ligands containing phosphinoyl moieties, such as tetraphenyldichalcogenimidodiphosphinic acids and 4,5-bis(diphenylchalcogenphosphinoyl)-1,2,3-triazols, and their corresponding potassium salts towards rhenium and manganese carbonyls. The presence of the phosphinoyl groups in these ligands allows access to a variety of complexes with diverse nuclearity, preserving the low oxidation state in the metal center. The complexes' nuclearity can be controlled by modifying the temperature and/or concentration.

Aiming to further extend our studies to other phosphinoyl-containing ligands, we designed a new type of compound derived from pyridine, containing two different functional groups: a phosphinoyl group $-P(E)Ph_2$ $E = O, S, Se$, and a sulfhydryl function ($-SH$). The synthesis of these compounds was achieved by substituting the bromine atom in 2-bromo-6-diphenylphosphinoylpyridines $Br(C_5H_3N)P(E)Ph_2$ $E = O, S, Se$, using Na_2S as nucleophile; thus successfully affording compounds $S(C_5H_3NH)P(E)Ph_2$, $E = O, S$.

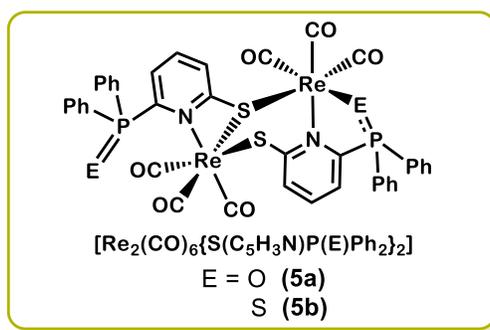
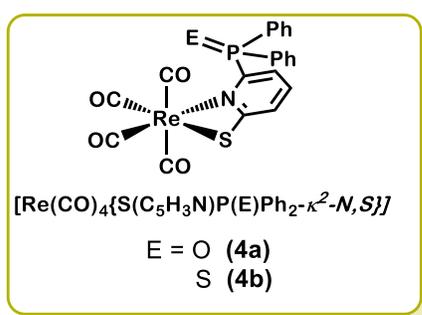
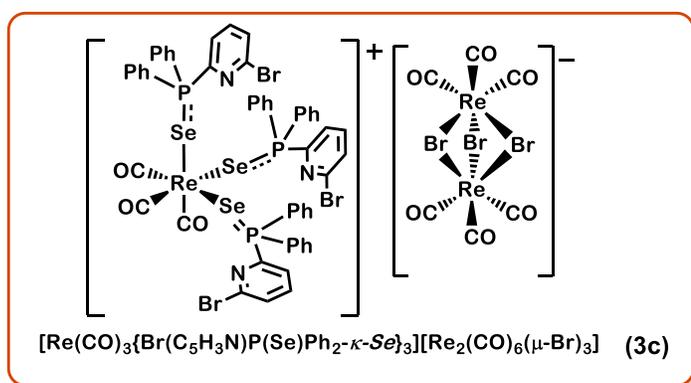
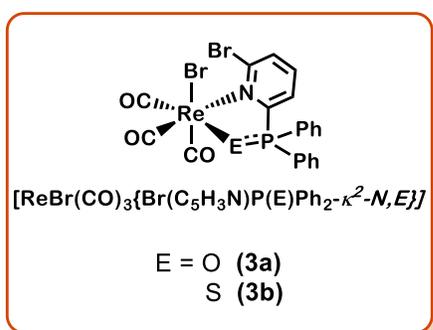
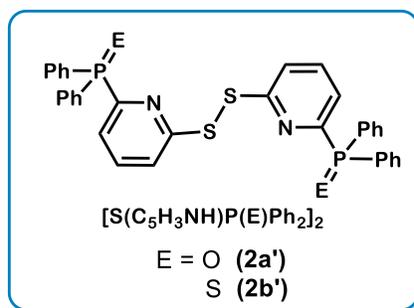
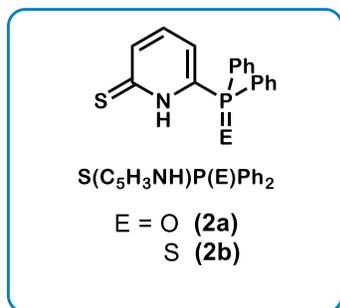
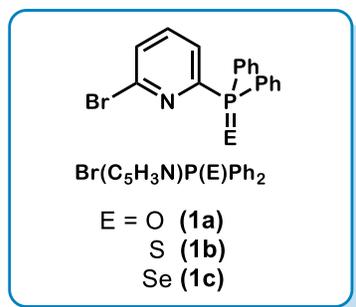
Upon reaction with $[ReBr(CO)_5]$ under toluene reflux, compounds $S(C_5H_3NH)P(E)Ph_2$ $E = O, S$, produce dinuclear complexes $[Re_2(CO)_6\{S(C_5H_3NH)P(E)Ph_2\}_2]$ $E = O, S$, wherein both pyridine ligands and *fac*- $Re^I(CO)_3$ moieties adopt a syn conformation. It was also possible to pinpoint intermediate mononuclear complexes $[Re(CO)_4\{S(C_5H_3NH)P(E)Ph_2-\kappa^2-N,S\}]$; $E = O, S$. These complexes can be selectively obtained upon reaction of the salts $K[S(C_5H_3N)P(E)Ph_2]$; $E = O, S$ with $[ReBr(CO)_5]$ under THF reflux. DTF calculations suggest that these ligands coordinate firstly to the rhenium center through the sulfur atom of the thione group, followed by coordination of the heterocyclic nitrogen, producing a four-membered metallacycle and recovering the aromaticity of the pyridine ring.

All new compounds were characterized by standard spectroscopic methods and some of them by means of single-crystal X-ray diffraction studies.

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

°	Grado
Å	Angstrom
°C	Grado Celsius
py	piridina
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 en el Infrarrojo
ATR	Reflexión total atenuada, por sus siglas en inglés
ν	frecuencia de vibración en infrarrojo (cm^{-1})
<i>fac</i>	Isomería facial
<i>syn</i>	sinperiplanar
<i>anti</i>	antiperiplanar
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
^{31}P	Núcleo fósforo-31
^1H	Núcleo hidrógeno-1
^{13}C	Núcleo carbono-13
{ ^1H }	Experimento desacoplado del núcleo hidrógeno-1
δ	desplazamiento químico
ppm	partes por millón
nJ	constante de acoplamiento a “ <i>n</i> ” enlaces de distancia
Hz	Hertz
EM	Espectrometría de masas
m/z	Relación masa/carga
DART	Análisis Directo en Tiempo Real, por sus siglas en inglés
FAB	Bombardeo con Átomos Rápidos, por sus siglas en inglés
MALDI	Desorción/Ionización Laser Asistida por Matriz, por sus siglas en inglés
TOF	Tiempo de vuelo, por sus siglas en inglés
[M] ⁺	Ion molecular
Tol	Tolueno
THF	Tetrahidrofurano
THF-d ₈	Tetrahidrofurano deuterado
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
p.f.	Punto de fusión

RELACIÓN DE COMPUESTOS SINTETIZADOS



1

INTRODUCCIÓN

Dentro de las varias disciplinas que comprenden la Química, la Organometálica ha sido una rama de alto interés e impacto para la ciencia y la sociedad. Desde la optimización de procesos usando catálisis homogénea, la síntesis de compuestos con actividad biológica o el diseño de nuevos materiales; el estudio de los compuestos con enlaces metal-carbono es y seguirá siendo de gran importancia tanto en el ámbito académico como en el industrial.

Los carbonilos metálicos transicionales representan una de las familias de compuestos organometálicos más numerosas. Son complejos en bajo estado de oxidación generalmente estables, tanto térmicamente como a la oxidación del metal, debido a la fuerte acidez π de los ligantes carbonilos. Así mismo, han mostrado que pueden sufrir reacciones de sustitución por una gran variedad de ligantes, permaneciendo algunos carbonilos en el complejo y brindando estabilidad al mismo. Estas características los han llevado a ser ampliamente usados como precursores en la síntesis de otros complejos y cúmulos metálicos.

Si bien se conoce una gran variedad de complejos carbonílicos con metales de transición tardía, en los últimos años se ha despertado gran interés por la química de los carbonilos de grupo 7 (Mn, Tc, Re). En el caso del renio, se han reportado numerosos ejemplos de procesos catalizados por carbonilos de renio¹. Recientemente se reportó la reducción de CO₂ a metano mediante un complejo carbonílico de renio con el ligante

2-(Isoquinolinil)-4,5-dihidrooxazol² y la reducción electroquímica de óxido de dinitrógeno a nitrógeno molecular mediante el complejo $[\text{ReCl}(\text{CO})_3\text{bipy}]^3$. Otros complejos han sido propuestos como biomarcadores debido a sus propiedades luminiscentes, generalmente usando ligantes derivados de heterociclos nitrogenados^{4,5}; la luminiscencia de estas moléculas está relacionada con las transferencias electrónicas del metal al ligante (MLCT). Particularmente, el estudio de la reactividad de carbonilos de renio con la 2-mercaptopiridina ha conducido a la obtención de complejos dinucleares⁶⁻⁸ que han sido usados como precursores en la síntesis de cúmulos heterometálicos⁹.

Por otro lado, en nuestro grupo de investigación, se han llevado a cabo extensos estudios sobre la reactividad del complejo $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ frente a los ácidos imidodifosfínicos^{10,11} y los 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazoles¹² debido a las interesantes propiedades electrónicas y estructurales con las que estos ligantes proveen a los complejos metálicos que forman. Los ligantes con grupos fosfinoilos ($-\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; E = O, S, Se) han demostrado tener gran flexibilidad estructural y la posibilidad de adoptar diversos modos de coordinación, incluso se puede modificar la nuclearidad de los complejos obtenidos al modular las condiciones de reacción.

Es así, que en este trabajo se reporta el diseño de una nueva familia de ligantes derivados de la piridina que poseen por un lado un grupo fosfinoilo y por otro un grupo sulfhidrilo $\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{NH})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; E = O, S (Capítulo 5) y la exploración de la química de coordinación de estos nuevos compuestos frente al precursor organometálico $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ (Capítulo 6).

Referencias Capítulo 1

- (1) Kuninobu, Y.; Takai, K. "Organic Reactions Catalyzed by Rhenium Carbonyl Complexes" *Chem. Rev.* **2011**, *111* (3), 1938–1953.
 - (2) Nganga, J. K.; Wolf, L. M.; Mullick, K.; Reinheimer, E.; Saucedo, C.; Wilson, M. E.; Grice, K. A.; Ertem, M. Z.; Angeles-Boza, A. M. "Methane Generation from CO₂ with a Molecular Rhenium Catalyst" *Inorg. Chem.* **2021**, *60* (6), 3572–3584.
 - (3) Deeba, R.; Molton, F.; Chardon-Noblat, S.; Costentin, C. "Effective Homogeneous Catalysis of Electrochemical Reduction of Nitrous Oxide to Dinitrogen at Rhenium Carbonyl Catalysts" *ACS Catal.* **2021**, *11* (10), 6099–6103.
-

-
- (4) Proverbio, M.; Quartapelle Procopio, E.; Panigati, M.; Mercurio, S.; Pennati, R.; Ascagni, M.; Leone, R.; La Porta, C.; Sugni, M. "Luminescent conjugates between dinuclear rhenium complexes and 17 α -ethynylestradiol: synthesis, photophysical characterization, and cell imaging" *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*(3), 509–518.
 - (5) Fernández-Moreira, V.; Sastre-Martín, H. "Photophysical and bioactivity behavior of fac-rhenium(I) derivatives containing ditopic sulfurpyridine ligands" *Inorg. Chim. Acta* **2017**, *460*, 127–133.
 - (6) Deeming, A. J.; Karim, M.; Bates, P. A.; Hursthouse, M. B. "A new type of pyridine-2-thionato bridge: X-ray crystal structure of the complex [Re₂(MepyS)₂(CO)₆] where MepyS is the 6-methylpyridine-2-thionato ligand" *Polyhedron* **1988**, *7*(15), 1401–1403.
 - (7) Vassiliadis, V.; Triantis, C.; Raptopoulou, C. P.; Psycharis, V.; Terzis, A.; Pirmettis, I.; Papadopoulos, M. S.; Papagiannopoulou, D. "Synthesis, structural characterization and radiochemistry of "2+1" fac-[^{99m}Tc/Re(CO)₃(L)(2-mercaptopyridine)] complexes, where L is phosphine or isocyanide" *Polyhedron* **2014**, *81*, 511–516.
 - (8) Cabeza, J. A.; Llamazares, A.; Riera, V.; Trivedi, R.; Grepioni, F. "Neutral Binuclear and Anionic Trinuclear Rhenium Carbonyl Complexes Containing Bridging Ligands Derived from 2-Amino- and 2-Mercaptopyridines" *Organometallics* **1998**, *17*(25), 5580–5585.
 - (9) Ghosh, S.; Khanam, K. N.; Hossain, G. M. G.; Haworth, D. T.; Lindeman, S. V.; Hogarth, G.; Kabir, S. E. "The rational synthesis of tetranuclear heterometallic butterfly clusters: reactions of [M₂(CO)₆(l-pyS)₂] (M = Re, Mn) with group VIII metal carbonyls" *New J. Chem.* **2010**, *34*(9), 1875–1884.
 - (10) Rodríguez-Palacios, R.; Reyes-Lezama, M.; Márquez-Pallares, L.; Lemus-Santana, A. A.; Sánchez-Guadarrama, O.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N. "Formation of carbonylrhenium cryptates with alkali metal cations: Coordination chemistry studies of [Ph₂P(E)NP(E)Ph₂]⁻, E = O, S, Se towards ReBr(CO)₅" *Polyhedron* **2010**, *29*(16), 3103–3110.
 - (11) Sánchez-Guadarrama, O.; Reyes-Lezama, M.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N. "Synthetic and structural studies of phosphorus carbonyl rhenacycles containing the tetraphenyldithioimidodiphosphinato ligand" *J. Organomet. Chem.* **2012**, *706–707*, 135–139.
 - (12) Salas-Martin, K. P.; Espinosa-López, I. A.; Reyes-Lezama, M.; Huerta-Salazar, E.; Ramírez-Palma, D.; Cortés-Guzmán, F.; García-Montalvo, V.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N. "Experimental and theoretical studies of new rhenium carbonyls containing 4,5-bis(chalcogenodiphenylphosphinoyl)-1,2,3-triazolates" *J. Organomet. Chem.* **2016**, *822*, 250–258.
-

2

ANTECEDENTES

2.1 Carbonilos metálicos de grupo 7

Desde el descubrimiento del complejo $\text{PtCl}_2(\text{CO})_2$ en 1868 por Schützenberger¹ y del $\text{Ni}(\text{CO})_4$ en 1890 por Mond¹, los complejos carbonílicos de metales de transición han constituido una de las familias de complejos más estudiadas dentro de la Química Organometálica. El monóxido de carbono es una base de Lewis débil, incapaz de formar aductos con trihalogenuros de boro y al reaccionar con diborano forma el aducto $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{CO}$ en bajo rendimiento; no obstante, se conoce una gran variedad de complejos carbonílicos con metales de transición, producida no por la débil donación σ del CO hacia el centro metálico, sino por la fuerte acidez de los orbitales π^* del ligante, capaces de aceptar la densidad electrónica del metal. Este efecto sinérgico, conocido como retrodonación, es la razón por la que los abundantes complejos carbonílicos transicionales, si bien se encuentran en bajos estados de oxidación, son generalmente estables tanto a la descomposición térmica como a la oxidación y son ampliamente usados como compuestos de partida para la síntesis de otros complejos *via* la sustitución de los ligantes carbonílicos.²

En el caso de los metales de grupo 7 (manganeso, tecnecio y renio), los complejos dinucleares homolépticos $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ $\text{M} = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$ se obtienen mediante la carbonilación reductora de las sales u óxidos de dichos metales. Estos compuestos son generalmente empleados en la síntesis de cúmulos metálicos o, por otro lado, sufrir una adición oxidante, por ejemplo, de una molécula de halógeno para producir los

complejos mononucleares halopentacarbonilados, que son de uso común como compuestos de partida en la síntesis de carbonilos metálicos con otro tipo de ligantes.

En los últimos años, el estudio y síntesis de complejos carbonílicos de renio ha tomado relevancia debido a las diversas aplicaciones que se han descubierto para dichos complejos; entre ellas, su uso como catalizador homogéneo en la síntesis de diferentes moléculas orgánicas³⁻⁷ y recientemente, en la reducción de dióxido de carbono^{8,9} y de óxido nitroso a dinitrógeno¹⁰. Complejos carbonílicos de renio han sido usados ampliamente en imagenología debido a sus propiedades luminiscentes, producto de las transferencias de carga metal-ligante (MLCT) que sufren aquellos que poseen ligantes derivados de heterociclos nitrogenados.¹¹⁻¹³

Particularmente, los complejos de carbonílicos de renio con ligantes con grupos fosfinoilo ($-P(E)Ph_2$; E = O, S, Se) han mostrado interesantes propiedades electrónicas y estructurales, exhibiendo una gran variedad de modos de coordinación. A continuación, se describe la química y propiedades de tres de ellos.

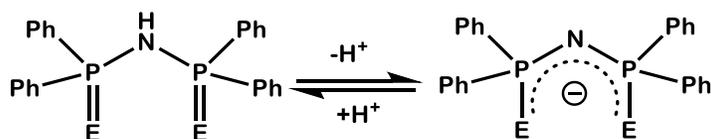
2.2. Ligantes con grupos fosfinoilo $-P(E)Ph_2$; E = O, S, Se

Dentro de la química de coordinación existen numerosos ejemplos de ligantes bidentados que ofrecen modos de coordinación diversos al interactuar con un centro metálico. Los ligantes más comunes son aquellos ligantes que contienen cadenas hidrocarbonadas en su estructura, con átomos donadores como N, O, P o S. Sin embargo, también existen ligantes cuya particularidad es la ausencia de átomos de carbono en su esqueleto. Aquellos que contienen en dicho esqueleto átomos de nitrógeno y fósforo resultan de interés ya que forman complejos metálicos que son estables tanto térmicamente como a la oxidación y a la vez presentan una reactividad sumamente versátil. De este grupo, se explorarán tres tipos de ligante: los ácidos imidodifosfínicos, los 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazoles y la 2,6-bis(difenilfosfinoil)piridina.

2.2.1 ácidos imidodifosfínicos y sus sales alcalinas

Un ejemplo de estos ligantes lo conforman los ácidos imidodifosfínicos y sus correspondientes aniones, cuyo esqueleto, carente de átomos de carbono, se conforma

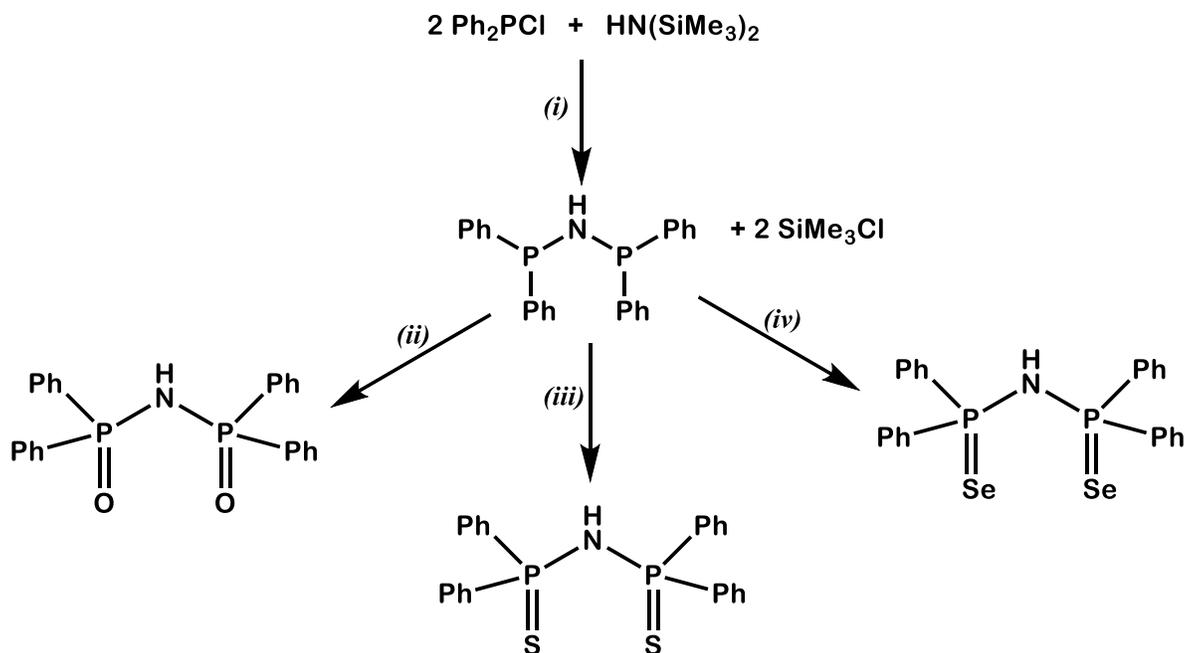
por dos grupos fosfinoilos unidos mediante un átomo de nitrógeno (Esquema 2.1). La síntesis de estos compuestos fue reportada por Schmidpeter¹⁴ y colaboradores en la década de los 60 y desde entonces se han realizados numerosos estudios sobre la química de coordinación de éstos principalmente con metales de transición.^{15,16} Las propiedades de estos compuestos se modifican al cambiar el calcógeno en los grupos fosfinoilo, incluso es posible la preparación de ácidos imidodifosfínicos con calcógenos mixtos.¹⁷



Esquema. 2.1. Equilibrio ácido-base de los ácidos imidodifosfínicos E = O, S, Se.

El método sintético mayormente empleado para obtener estos compuestos es la reacción de condensación entre una halofosfina (usualmente clorofosfina) y una sililamina, obteniéndose la difosfinoamina deseada.¹⁵ De entre todas estas, la difosfinamina más comunmente usada es la difenilfosfinamina (DPPA), cuya síntesis se describe a continuación.

En 1967 Nöth describió la síntesis de la DPPA a partir de hexametildisilazano y clorodifenilfosfina con un rendimiento de 82%. La posterior oxidación de los átomos de fósforo con calcógenos (O, S, Se) resulta en los correspondientes ácidos tetrafenildicalcogenoimidodifosfínicos (Esquema 2.2)



(i) THF, reflujo, 4 h. (ii) H_2O_2 30%, exceso, THF, t. amb. 1h.

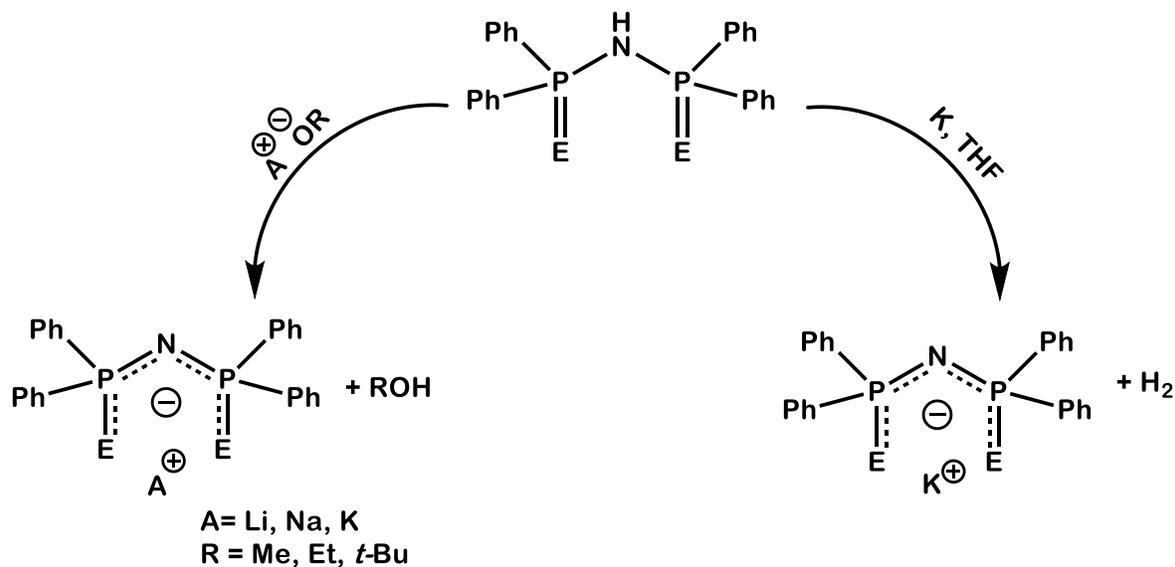
(iii) $\frac{1}{4} \text{ S}_8$, Tolueno, reflujo, 4h. (iv) Se gris, Tolueno, reflujo, 4h.

Esquema 2.2. Síntesis de la DPPA y oxidación para generar los ácidos tetrafenildicalcogenoimidodifosfínicos

La mayoría de los ácidos imidodifosfínicos son sólidos cristalinos, solubles en disolventes orgánicos y, en algunos casos, incluso en agua; estos compuestos son ácidos de Brønsted-Lowry, pudiendo modularse la fuerza ácida mediante la modificación de los sustituyentes orgánicos y del calcógeno de los grupos fosfinoilos. Por ejemplo, se ha determinado que los compuestos $\{\text{R}_2\text{P}(\text{S})\}_2\text{NH}$ en disolución acuosa de etanol al 90% presentan un valor de pK_a de 8.7 cuando el sustituyente es metilo y de 9.6 cuando el sustituyente es etilo.¹⁸ Se puede esperar un valor de pK_a menor en comparación con estos valores para el ácido $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\}_2\text{NH}$ debido al efecto inductivo de los sustituyentes fenilo en el átomo de fósforo.

Los ácidos imidodifosfínicos se desprotonan frente a bases fuertes, dando lugar a las sales (generalmente con cationes de metales alcalinos) de estos compuestos. Al desprotonarse, la carga negativa del anión se deslocaliza a lo largo de todo el esqueleto inorgánico.

Schmidpeter¹⁴ reportó el método más empleado para formar los aniones, que consiste en tratar un ácido imidodifosfínico con alcóxidos de sodio o potasio. Por ejemplo, la desprotonación con *t*-BuOK produce los imidodifosfinatos de potasio con un rendimiento de 90% (Esquema 2.3). Alternativamente, se pueden preparar las sales al hacer reaccionar los ácidos con litio metálico en THF o dioxano. Cea¹⁹ reportó la reacción del ácido tetrafenilditioimidodifosfínico con K/THF obteniéndose la correspondiente sal de potasio con un menor rendimiento en comparación con la desprotonación con *t*-BuOK. (Esquema 2.3).

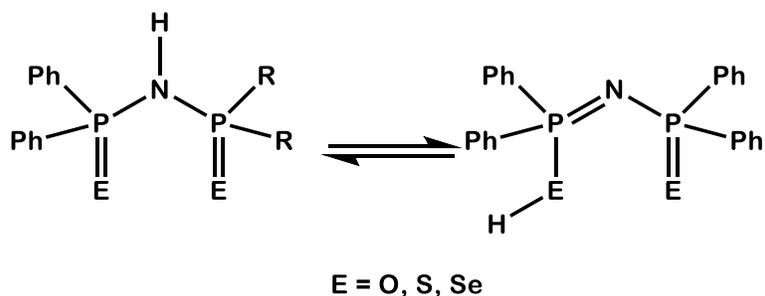


Esquema 2.3. Reacciones de desprotonación del ácido tetrafenilditioimidodifosfínico.

Una vez que se han descrito las propiedades químicas estas moléculas, se abordarán las propiedades estructurales y espectroscópicas de estos compuestos.

2.2.1.2 Propiedades estructurales y espectroscópicas de los ácidos imidodifosfínicos $\{P(E)Ph_2\}_2NH$ y sus sales alcalinas

Los ácidos imidodifosfínicos presentan tautomería prototrópica, pudiendo encontrarse el protón enlazado al nitrógeno o a uno de los calcógenos (Esquema 2.4).



Esquema 2.4. Equilibrio tautomérico de los ácidos tetrafenilimidodifosfínicos.

Estudios de espectroscopía vibracional mostraron que, en la mayoría de los ácidos imidodifosfínicos, el tautómero favorecido es aquel donde el hidrógeno está unido al nitrógeno (Esquema 2.4) debido a la presencia de una banda intensa entre 950 y 900 cm^{-1} en el espectro de IR, asociada a la vibración de tensión asimétrica de los enlaces P-N-P del fragmento P_2NH y la ausencia de una banda en 1250 cm^{-1} , característica de la vibración del fragmento P-N-P cuando el nitrógeno no posee un protón.

La espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de fósforo-31 ha sido una técnica fundamental en la caracterización de estos compuestos. Los espectros de $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los ácidos tetrafenilimidodifosfínicos $\{\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}_2\text{NH}$ muestran una sola señal en todos los casos, debido a la equivalencia en el ambiente electrónico de ambos fósforos de la molécula. Los valores de desplazamiento químico se muestran en la Tabla 2.1¹⁸.

Tabla 2.1 Datos espectroscópicos de $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los ácidos tetrafenilimidodifosfínicos		
Compuesto	Disolvente	δ (ppm/m), J (Hz)
$\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2\text{NH}$	CDCl_3	19.4 (s)
$\{\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2\text{NH}$	CDCl_3	57.6 (s)
$\{\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2\}_2\text{NH}$	CDCl_3	53.2 (s), $J_{\text{SeP}} = 786$

En el caso de los ácidos tetrafenildicalcogenoimidodifosfínicos las estructuras pudieron ser corroboradas mediante estudios estructurales por difracción de rayos X de monocristal, mostrando una clara diferencia entre el ácido con oxígeno $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\}_2\text{NH}$ y los ácidos con calcógenos más pesados $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\}_2\text{NH}$ y $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\}_2\text{NH}$. El compuesto oxigenado presenta un ángulo de enlace P-N-P con un valor de 180° mientras que las distancias de enlace P-N presentan un valor de $1.535(1) \text{ \AA}^{20}$, indicando un carácter de enlace doble P-N (1.571 \AA^{21}) mientras que las distancias de enlace P-O presentan un valor de $1.519(2) \text{ \AA}^{20}$, comparable al valor de la distancia de enlace sencillo P-O ($1.513\text{-}1.560 \text{ \AA}^{21}$, sugiriendo claramente que la hibridación del nitrógeno es *sp*. Se propone una estructura zwitteriónica donde hay una carga formal positiva en el nitrógeno y una negativa en uno de los oxígenos; el protón se encuentra unido al oxígeno restante (Fig. 3a). Por otro lado, los ácidos imidodifosfínicos de azufre y selenio $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\}_2\text{NH}$ y $\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\}_2\text{NH}$ presentan ángulos de enlace P-N-P con un valores de 132.7°^{20} y 132.3°^{22} respectivamente, mientras que las distancias de enlace P-N en ambos casos presentan un valor promedio de 1.68 \AA , lo cual sugiere un enlace sencillo P-N (1.662 \AA^{21}). En ambos casos, el protón se encuentra enlazado al nitrógeno. A pesar de que ambas distancias de enlace concuerdan con un enlace sencillo, la planaridad del sistema P-NH-P sugiere una hibridación sp^2 del nitrógeno. Las distancias de enlace P-S tienen un valor de 1.94 \AA indicando enlaces dobles (1.954 \AA^{21}). Así mismo, las distancias P-Se tienen un valor de 2.09 \AA concordando con los reportes para el enlace doble P-Se (2.093 \AA^{21}). En la Fig 2.1 se presentan las estructuras moleculares para los tres ácidos imidodifosfínicos. Se observa que cuando el calcógeno es oxígeno, se prefiere el tautómero en el que el protón se encuentra en uno de los oxígenos, mientras que cuando el calcógeno es azufre o selenio, se favorece el tautómero con el protón unido al nitrógeno. En los tres casos, se observa que los calcógenos presentan una conformación *anti* respecto al eje P-N-P en el oxigenado o al plano P-NH-P en el caso de los ácidos de azufre y selenio.

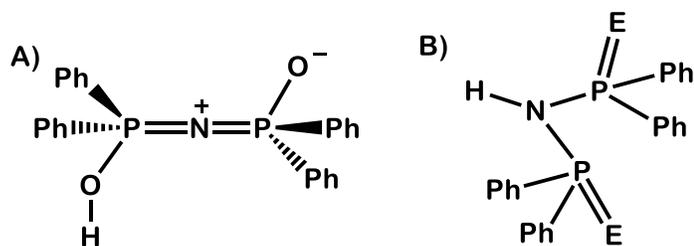


Fig. 2.1. Estructura molecular de A) el ácido $\text{NH}\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2$ y B) de los ácidos $\text{NH}\{\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}_2$; E = S, Se

Si bien las estructuras moleculares de los ácidos imidodifosfínicos son muy similares, las de los correspondientes aniones son más variadas y dependen en gran medida del catión presente en el compuesto. Los experimentos de espectroscopía vibracional de los imidodifosfinatos de diferentes cationes muestran, en general, la ausencia de la banda entre 900 y 950 cm^{-1} que corresponde a la vibración $\nu_{\text{as}}(\text{P}_2\text{NH})$ y la presencia de una banda intensa alrededor de 1250 cm^{-1} , asignada a la vibración $\nu_{\text{as}}(\text{P}_2\text{N})$. Los espectros de $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de estos compuestos muestran, al igual que en el caso de sus ácidos conjugados, una señal simple en todos los casos; sin embargo, al estar desprotonado el compuesto, dicha señal se desplaza a campo alto en comparación con sus correspondientes ácidos. Los valores de desplazamiento químico para los tetrafenilimidodifosfinato de potasio se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Datos espectroscópicos de $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los tetrafenilimidodifosfinatos de potasio		
Compuesto	Disolvente	δ (ppm/m), J (Hz)
$\text{K}\{\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2\text{N}\}$	DMSO- d_6	10.5 (s)
$\text{K}\{\{\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2\text{N}\}$	DMSO- d_6	35.6 (s)
$\text{K}\{\{\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2\}_2\text{N}\}$	DMSO- d_6	28.5 (s), $J_{\text{SeP}} = 687$

Un ejemplo es el anión tetrafenilditioimidodifosfinato; Woollins y colaboradores²² reportaron que cuando el catión es potasio, se favorece una estructura polimérica escalonada en la que una unidad del anión tetrafenilditioimidodifosfinato se coordina a través de ambos átomos de azufre al potasio, formando ciclos de cuatro miembros K_2S_2 (Fig. 2.2).

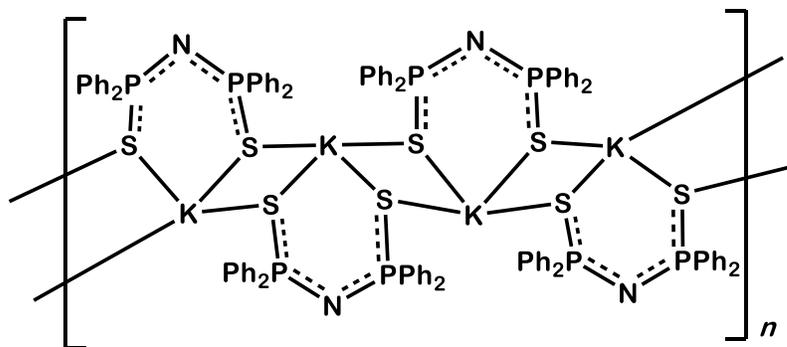


Fig. 2.2. Estructura molecular polimérica de la sal $K[N\{P(S)Ph_2\}_2]$.

Posteriormente, Cea¹⁹ reportó la obtención del anión en su forma monomérica, al usar el catión $[K(18\text{-corona-6})]^+$, observándose que el anión presenta únicamente interacciones iónicas con el catión y adoptando una conformación *syn* de los fosfinoilos, diferente a la del ácido (*anti*). Las distancias de enlace P-N tienen un valor de 1.59 Å y son iguales, mientras que las distancias de enlace P-S presentan un valor de 1.98 Å y también son iguales. Tanto las distancias de enlace P-N y P-S son intermedias entre un enlace sencillo y uno doble; esto sugiere que la carga negativa se encuentra deslocalizada a través del esqueleto del anión S-P-N-P-S (Fig. 2.3).

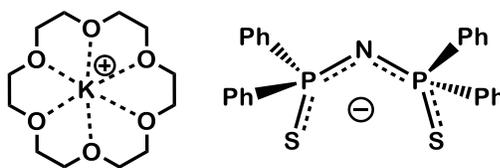


Fig. 2.3. Estructura molecular de la sal $[K(18\text{-corona-6})][N\{P(S)Ph_2\}_2]$.

Por otro lado, al adentrarnos en la química de coordinación, tanto de los ácidos imidodifosfínicos como de sus respectivos aniones, observaremos que se comportan de manera similar. Al reaccionar los ácidos imidodifosfínicos frente a metales transicionales, se desprotonan para coordinarse de manera aniónica.²³ Como se había mencionado anteriormente, debido al esqueleto inorgánico que los conforma, los aniones imidodifosfinato pueden presentar una gran variedad en sus formas de coordinación, siendo las más comunes aquellas que se presentan en la Figura 2.4. La nomenclatura de estos modos de coordinación se hizo en función del número de

átomos metálicos a los que se coordina el ligante y el número de enlaces entre el ligante y los centros metálicos en el complejo.

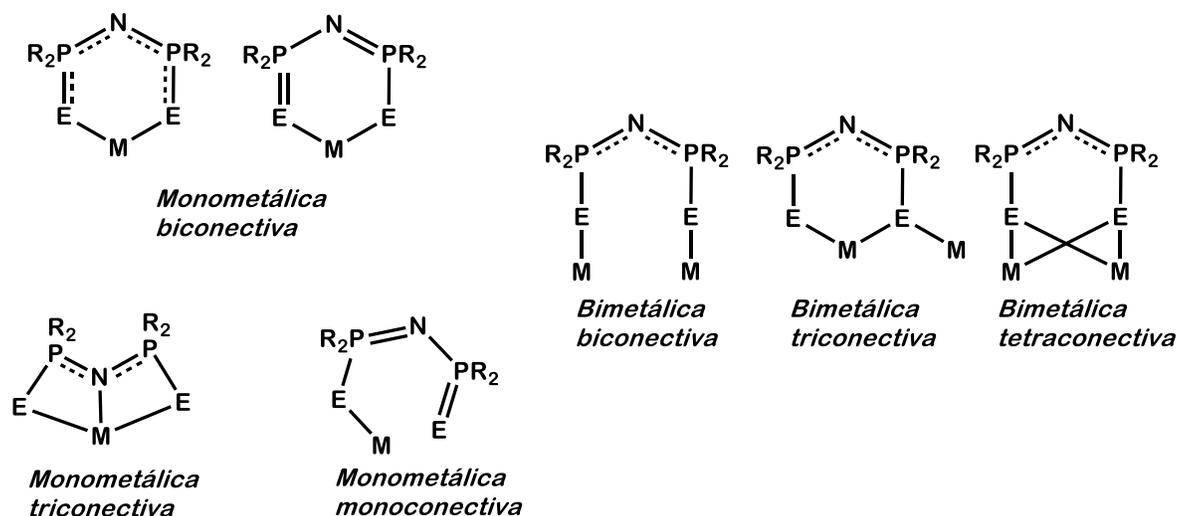


Fig. 2.4. Modos de coordinación más comunes de los aniones dicalcogenoimidodifosfinato con metales de transición; E = O, S, Se; R = alquilo, arilo.

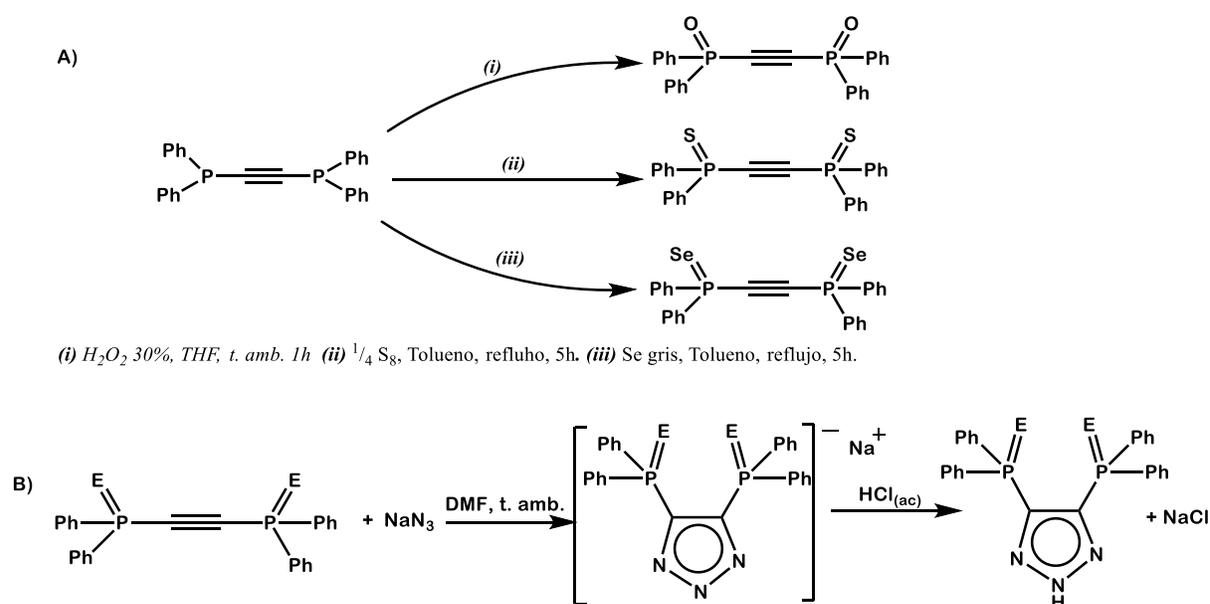
La forma de coordinación más común de estos ligantes es la *monometálica biconectiva*, en la que el ligante imidodifosfínico forma un ciclo de seis miembros junto con el metal. También puede encontrarse a estos ligantes formando puentes entre dos centros metálicos, encontrando tres posibles variantes: *bimetálica biconectiva*, *bimetálica triconectiva* y *bimetálica tetraconectiva*; dependiendo del número de enlaces entre el ligante y los centros metálicos. Dos formas de coordinación peculiares son la *monometálica triconectiva*, en la que además de los calcógenos también se coordina el nitrógeno central, y la *monometálica monoconectiva* donde únicamente se coordina uno de los calcógenos del ligante.

El caso particular de los complejos de metales de grupo 7 que contienen ligantes dicalcogenoimidodifosfínicos se expondrá en una sección posterior.

2.2.2 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazoles y sus sales alcalinas

A partir del estudio de los ácidos dicalcogenoimidodifosfínicos y su química de coordinación, se han desarrollado y estudiado otro tipo de compuestos que, al igual que los anteriores, también poseen calcógenofosfinoilos en su estructura.

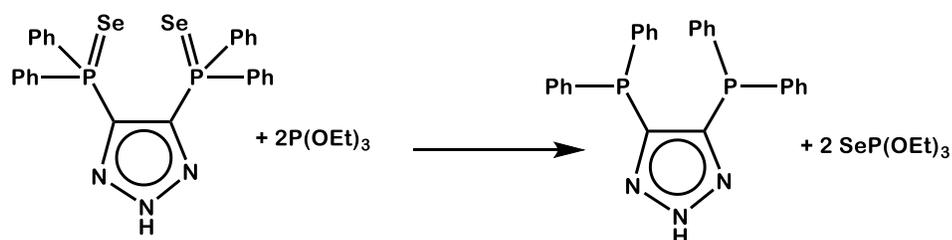
En el año 2000, Trofimenko y colaboradores²⁴ reportaron la síntesis de los 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazoles mediante la reacción de cicloadición entre el dicalcogeno del bis(difenilfosfino)acetileno y azida de sodio, como se muestra en el Esquema 2.5.



Esquema 2.5. A) Oxidación del bis(difenilfosfino)acetileno con tres diferentes calcógenos. B) Síntesis de los 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazoles mediante una cicloadición. E= O, S, Se.

Como se muestra en el esquema anterior, el precursor más común en la síntesis de estos compuestos es el bis(difenilcalcogenofosfinoil)acetileno, que se obtiene de la oxidación de ambos fósforos del bis(difenilfosfino)acetileno con rendimientos de alrededor de 89 % en todos los casos. El segundo paso es la reacción de cicloadición entre el bis(difenilcalcogenofosfinoil)acetileno y la azida de sodio, produciendo el 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazolato de sodio, que al protonarse al ser tratado con ácido en medio acuoso, produce los correspondientes triazoles con rendimientos cuantitativos. En el caso de estos compuestos se observó que el calcógeno presente en el bis(difenilcalcogenofosfinoil)acetileno afecta la velocidad de

la cicloadición, obedeciendo la siguiente tendencia: $-P(O)Ph_2 > -P(S)Ph_2 > -P(Se)Ph_2$. Esto se puede explicar por la electronegatividad de los calcógenos, siendo el oxígeno el más electronegativo, aquel que activa más al bis(fosfinoil)acetileno hacia la adición. El selenio, al ser el menos electronegativo, reacciona más lentamente.²⁵ Incluso se ha observado que el tratamiento del 4,5-bis(difenilselenofosfinoil)-1,2,3-triazol con trietilfosfito a temperatura ambiente, produce rápidamente la reducción de los fosfinoilos para obtener el 4,5-bis(difenilfosfin)-1,2,3-triazol correspondiente (Esquema 2.6). Cabe destacar que esta reacción no se observa para los análogos con oxígeno y azufre.



Esquema 2.6. Reducción del 4,5-bis(difenilselenofosfinoil)-1,2,3-triazol con trietilfosfito

Así mismo, se ha observado que la electronegatividad del calcógeno también tiene un claro efecto en la acidez del protón del anillo triazólico, siendo más ácido el del triazol con oxofosfinoilos que el compuesto con tiofosfinoilos y éste a su vez, más ácido que el derivado con selenofosfinoilos. Sin embargo, los tres compuestos reaccionan con bases para producir las sales correspondientes. De hecho, las estructuras moleculares de estos compuestos fueron obtenidas a partir de sus correspondientes sales de trietilamonio.²⁴⁻²⁶

2.2.2.1 Propiedades estructurales y espectroscópicas de los 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazoles y sus sales alcalinas

Al igual que los ácidos dicalcogenoimidodifosfínicos, los 4,5-bis(dicalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazoles sufren tautomería prototrópica, dando lugar a diferentes estructuras posibles (Fig. 2.5). El tautómero más usual es aquel en el que el protón se encuentra unido al átomo central (I, Fig. 2.5 A). Dicha estructura se encuentra favorecida para

los triazoles con fosfinoilos azufrados y selenados. En el caso del triazol con oxígeno, se reportó²⁷ que el tautómero (II, Fig. 2.5B) se encuentra favorecido en cloroformo, incluso se favorece un dímero formado por enlaces de hidrógeno N-H...O (Fig. 2.5 C); mientras que en disolventes polares con oxígeno, como acetona, se ve favorecido el tautómero I.

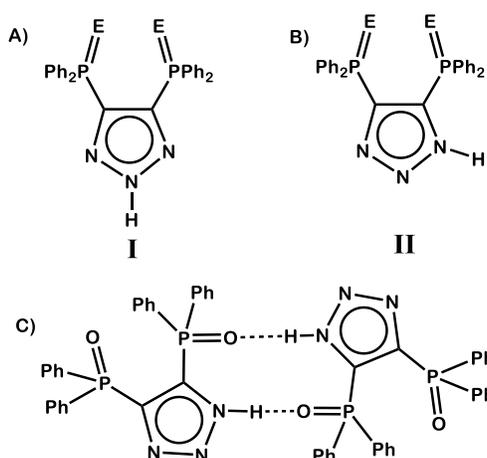


Fig. 2.5. Tautómeros posibles de los 4,5-bis(dicalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazoles. A) con el protón en el nitrógeno central. B) con el protón en un nitrógeno lateral. E = O, S, Se. C) dímero formado por tautómero II del triazol oxigenado.

Al igual que con los ácidos imidodifosfínicos, La resonancia magnética nuclear de fósforo-31 resultó de utilidad para la caracterización de los 4,5-bisd(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazoles y sus sales de metales alcalinos. Los valores de desplazamiento químico para estos compuestos se muestran en la Tabla 2.3.

Tabla 2.2 Datos espectroscópicos de RMN-³¹P{¹H} de los 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazoles y sus sales alcalinas.

Compuesto	Disolvente	δ (ppm/m), J (Hz)
$\{P(O)Ph_2\}_2(C_2N_3H)$	$CDCl_3^{24}$	19.2 (s)
$\{P(S)Ph_2\}_2(C_2N_3H)$	$CDCl_3^{25}$	31.2 (s)
$\{P(Se)Ph_2\}_2(C_2N_3H)$	$CDCl_3^{26}$	22.2 (s), $J_{SeP} = 361$
$Na[\{P(O)Ph_2\}_2(C_2N_3)]$	$CDCl_3^{24}$	18.7 (s)
$K[\{P(S)Ph_2\}_2(C_2N_3)]$	Acetona- d_6^{28}	31.6 (s)
$K[\{P(Se)Ph_2\}_2(C_2N_3)]$	Acetona- d_6^{28}	21.4 (s), $J_{SeP} = 730$

Debe notarse que, en comparación con los ácidos imidodifosfínicos, la desprotonación de los triazoles no tiene un efecto significativo en el desplazamiento químico de los núcleos de fósforo presentes en la molécula.

Las estructuras moleculares obtenidas mediante análisis por rayos X de estos compuestos muestran que, efectivamente, en el caso del 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol, la estructura dimérica se favorece por la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares con una distancia de 1.85(2) Å.²⁷ A pesar de la inequivalencia de los grupos fosfinoilo dentro de la molécula, las distancias de enlace P-O son iguales dentro del error experimental y tienen un valor promedio de 1.48 Å, concordando con el valor esperado de un enlace doble P-O²¹. En el caso de los compuestos 4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazol y 4,5-bis(difenilselenofosfinoil)-1,2,3-triazol, las estructuras moleculares comprobaron que el nitrógeno se encuentra unido al nitrógeno central. Tanto las distancias de enlace P-S como las P-Se son iguales entre sí dentro del error experimental y presentan un valor de 1.963(7) Å²⁵ y 2.094(1) Å²⁸ respectivamente, denotando la naturaleza de doble enlace en ambos casos²¹.

Cabe destacar, que al igual que en el caso de los ácidos dicalcogenoimidodifosfínicos, los calcógenos de los grupos fosfinoilo en los 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazoles también se orientan en posición *anti* con respecto al plano del anillo aromático, como se muestra en la Fig. 2.6.

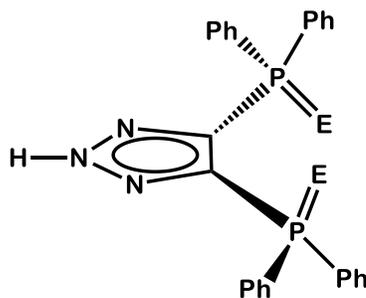


Fig. 2.6. Estructura molecular de los 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazoles
E= S, Se.

Por otro lado, los estudios de RMN-³¹P{¹H} en disolución de estos compuestos mostraron que, para los triazoles con azufre y selenio, se observa únicamente una señal simple, corroborando la equivalencia magnética de los fósforos presentes y, por

lo tanto, que el tautómero favorecido es I. En el caso del triazol con oxígeno, se observó que, como se mencionó anteriormente, el disolvente tiene un papel fundamental en el equilibrio tautomérico. Al realizar los experimentos en CDCl_3 , se observan dos señales debidas a que se favorece al tautómero II, en el que los fósforos no son magnéticamente equivalentes. Al sustituir el disolvente por acetona- d_6 se observa que el tautómero favorecido es el I, denotado por la señal única que aparece en el espectro correspondiente.

Al igual que los aniones imidodifosfinato, los 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazolatos poseen una mayor riqueza estructural en comparación con sus ácidos conjugados. Un ejemplo son las estructuras reportadas por Moya y colaboradores²⁸ para el 4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato de potasio (Fig. 2.7). Al igual que el tetrafenilditioimidodifosfinato de potasio, este triazolato exhibe una estructura polimerica escalonada, en la que los cationes se encuentran enlazados a un átomo de azufre y a los anillos aromáticos, tanto a los triazólicos como a los fenilos.

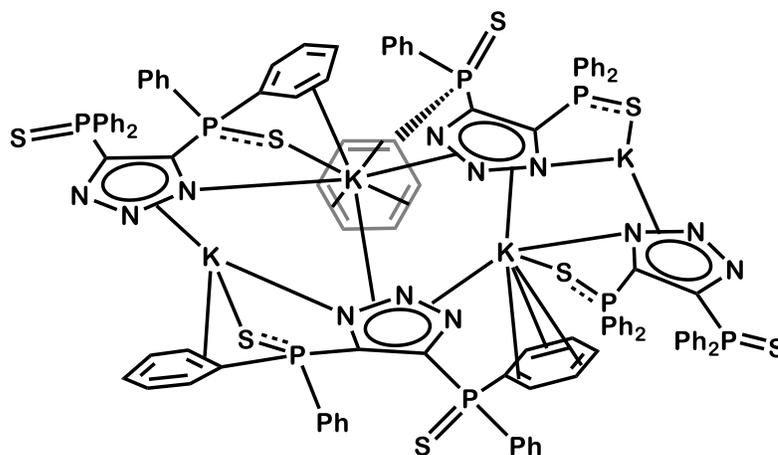


Fig. 2.7. Estructura molecular del 4,5-bis(difeniltiofosfinoil)-1,2,3-triazolato de potasio.

Ahora bien, se han realizado estudios extensos sobre la química de coordinación de estos compuestos, principalmente con metales alcalinos, alcalinotérreos^{27,28}, de transición y de transición interna^{24,29}, observándose principalmente dos modos de coordinación (Fig. 2.8). El primer modo es a través de los calcógenos, de manera simétrica, formando un anillo de siete miembros (Fig. 2.8

A). El segundo modo, y el más usual, se da mediante la coordinación de uno de los fosfinoilos y el nitrógeno adyacente del anillo triazólico, formando un metalaciclo de cinco miembros (Fig. 2.8 B)²⁴.

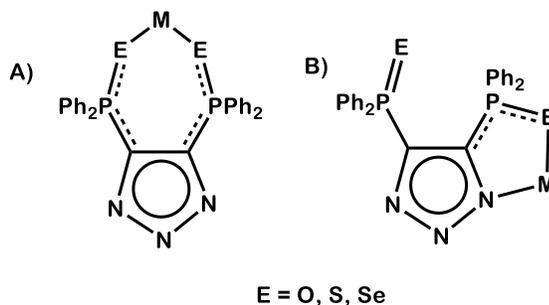
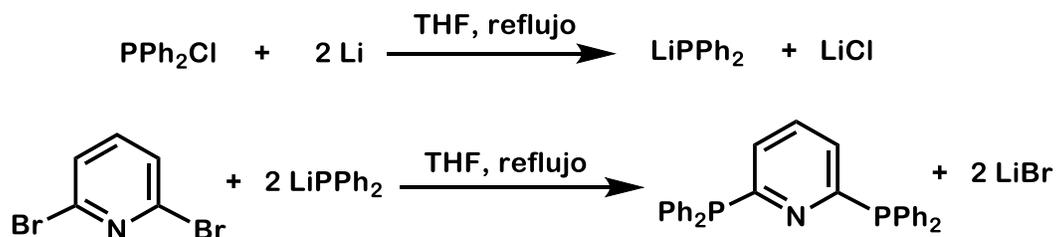


Fig. 2.8. Modos de coordinación de los 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazolatos. A) de forma simétrica. B) de forma asimétrica.

Como se mostró en esta sección, el cambio de la cadena espaciadora por un anillo heterocíclico produce cambios significativos en la estructura de estos compuestos. Ahora se explorará el compuesto análogo 2,6-bis(difenilfosfinoil)piridina.

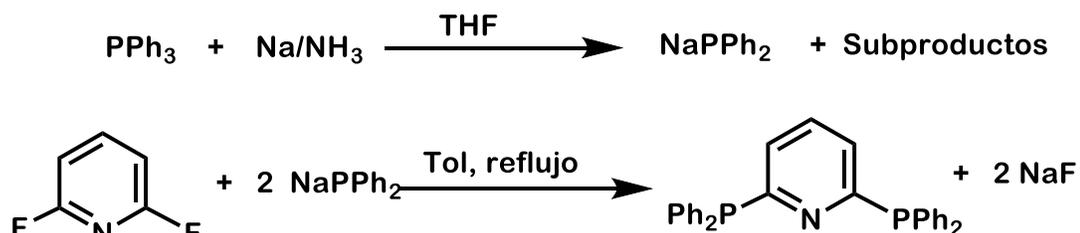
2.2.3 2,6-bis(difenilfosfinoil)piridina

Otros compuestos análogos a los ácidos imidodifosfínicos son las 2,6-bis(difenilcalcogenofosfinoil)piridinas. Estos compuestos, a diferencia de los ácidos imidodifosfínicos y los 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazoles, no poseen un protón ácido, por lo que no pueden generar aniones. En 1978, Newkome y colaboradores³⁰ reportaron la síntesis de la 2-fosfinopiridina y la 2,6-difosfinopiridina mediante una reacción de sustitución nucleofílica aromática usando difenilfosfuro de litio con un rendimiento de alrededor de 40%, de acuerdo con el Esquema 2.7.



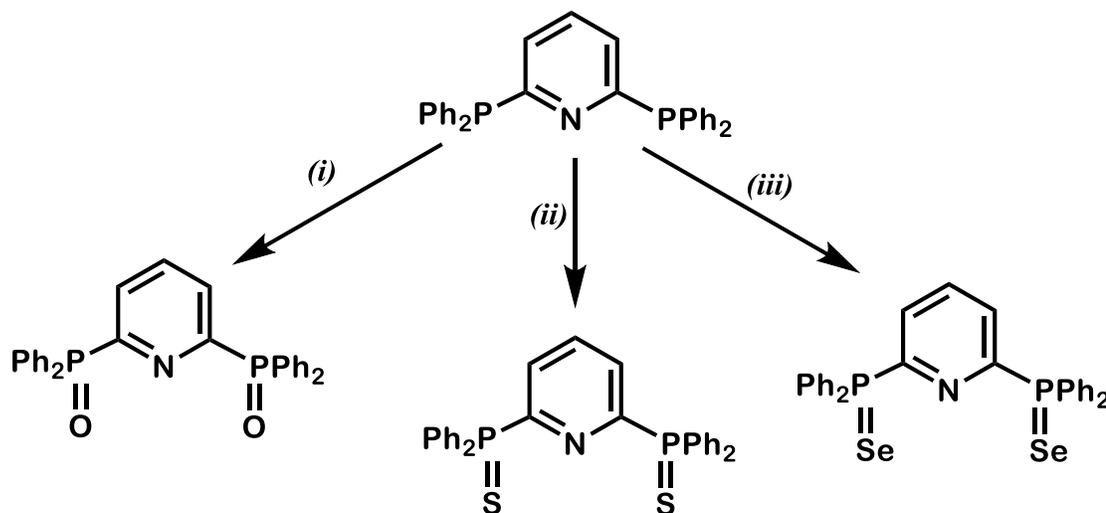
Esquema 2.7. Síntesis de la 2,6-bis(difenilfosfino)piridina.

Posteriormente, McFarlane^{31,32} reportó la síntesis de dicho compuesto a partir del difenilfosfuro de sodio, en amoníaco líquido con rendimientos similares. En 2003 Novosad³³ mejoró dicho procedimiento, el cual se muestra en el Esquema 2.8 y consiste en la reacción entre trifenilfosfina con sodio en amoníaco líquido para formar el difenilfosfuro de sodio. Posteriormente se añade 2,6-difluoropiridina, dando lugar a la sustitución nucleofílica de ambos grupos halogenados y produciendo el producto deseado con un rendimiento de 65%.



Esquema 2.8. Método sintético de Novosad para la síntesis de 2,6-bis(difenilfosfin)piridina.

Además, Novosad reporta la oxidación de los grupos fosforados empleando tres diferentes calcógenos (Esquema 2.9) con rendimientos superiores al 80 % en todos los casos.



(i) H_2O_2 30%, THF t. amb. 1 h (ii) $1/4\text{S}_8$, Tol. reflujo 5h (iii) Se_{gris} , Tol. reflujo, 5h

Esquema 2.9. Oxidación de la 2,6-bis(difenilfosfin)piridina con tres diferentes calcógenos.

2.2.3.1 Propiedades estructurales y espectroscópicas de las 2,6-bis(difenilfosfinoil)piridinas

Como se mencionó anteriormente, las 2,6-bis(difenilcalcogenofosfinoil)piridinas carecen de un protón ácido, imposibilitando la generación de aniones y la deslocalización de la carga a través del esqueleto inorgánico. Estructuralmente son más rígidos que los ácidos imidodifosfínicos debido a la presencia del heterociclo aromático en la cadena espaciadora. En general, el sistema P-C₅H₃N-P se encuentra en un plano mientras que los calcógenos se encuentran ligeramente desviados del mismo (entre -0.749(2) and 0.736(2) Å en el caso del compuesto selenado y entre -0.161(2) and 0.171(2) Å en el caso del compuesto con oxígeno). En la Fig. 12 se muestra la estructura molecular general de estos compuestos.

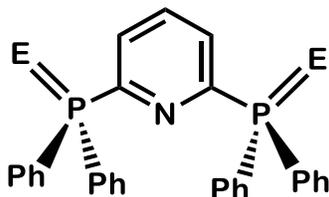


Fig. 2.9. Estructura molecular de las 2,6-bis(difenilcalcogenofosfinoil)piridinas. E = O, S, Se.

Las distancias de enlace P=E son iguales entre sí dentro del error experimental y tienen un valor promedio de 1.479 Å para el compuesto con oxígeno, 1.942 Å para el compuesto con azufre y 2.097 Å para el compuesto con selenio.³³ Estos valores concuerdan con los valores esperados para un enlace doble fósforo-calcógeno (P=O, 1.489 Å; P=S, 1.954 Å; P=Se, 2.093 Å).²¹

Los estudios espectroscópicos de RMN-³¹P{¹H} mostraron, en todos los casos, una señal simple asignada a los fósforos magnéticamente equivalentes observando la siguiente tendencia: [P(O)Ph₂]₂py, 20 ppm < [P(Se)Ph₂]₂py, 32 ppm < [P(S)Ph₂]₂py, 38 ppm.^{31,33}

Si bien la química de coordinación de los imidodifosfinatos y los bis(difenilfosfinoil)triazoles ha sido ampliamente estudiada, la de las 2,6-bis(difenilfosfinoil)piridinas es escasa. Estos compuestos pueden ser considerados

como ligantes tipo pinza, ya que son tridentados y se coordinan a un centro metálico de manera meridional.³⁴ Un ejemplo son los compuestos de estaño reportados por Novosad³³ en los que las bis(difenilfosfinoil)piridinas ocupan tres sitios de coordinación de manera coplanar (Fig. 2.10).

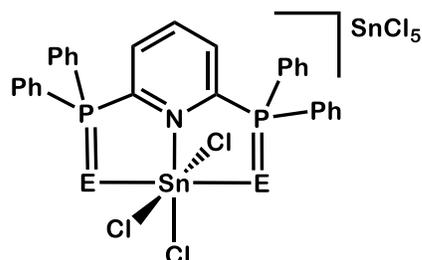


Fig. 2.10. Estructura molecular de los complejos $[\text{SnCl}_3\{\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{SnCl}_5$; E = O, S, Se.

Una vez abordados las propiedades químicas, estructurales y espectroscópicas de estos ligantes, se discutirá la química de coordinación de estos frente a complejos carbonílicos de metales de grupo 7.

2.2.4 Complejos carbonílicos de metales de grupo 7 con imidodifosfinatos, 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazoles y 2,6-bis(difenilfosfinoil)piridinas

Anteriormente se mencionó que en los últimos años el estudio de complejos carbonílicos de metales de grupo 7 ha adquirido relevancia debido a las múltiples posibles aplicaciones en diversas áreas a partir de la modificación de los ligantes auxiliares presentes en los complejos.

De entre los ligantes con grupos fosfinoilo ($-\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; E = O, S, Se), los más estudiados han sido los imidodifosfinatos. En 1974 se reportó que la reacción entre una sal de Mn(II) y el anión $[\text{N}\{\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2]^-$ produce un complejo tetraédrico con estequiometría 1:2 metal-ligante³⁵ (Fig. 2.11 a) en el cual, los metalaciclos de seis miembros muestran una conformación de bote torcido, mientras que las distancias de enlace Mn-S (2.443(12) Å), S-P (2.013(5) Å) y P-N (1.588(6) Å) son equivalentes para cada tipo de enlace, indicando la coordinación monometálica biconectiva simétrica de los ligantes. Más recientemente, Zúñiga y colaboradores³⁶ reportaron la

síntesis del complejo octaédrico de manganeso(I) $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{N}\{\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2-\kappa^2-\text{S,S}]$; en el cual se manifiesta la flexibilidad del ligante imidodifosfinato al encontrarse en el mismo cristal dos conformaciones del metalaciclo de seis miembros: bote torcido (Fig. 2.11 b) o silla (Fig. 2.11 c). Interessantemente, ambos conformeros presentan distancias de enlace P-S y P-N para cada tipo de enlace, con un valor intermedio entre un enlace sencillo y uno doble ($\text{P-S} = 2.021(2) \text{ \AA}$ y $\text{P-N} = 1.584(2) \text{ \AA}$), indicando también la deslocalización electrónica a través del metalaciclo.

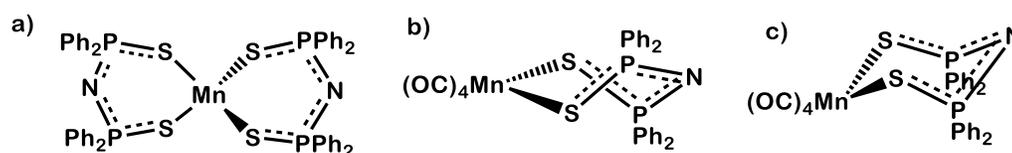


Fig. 2.11. Estructuras moleculares de los complejos a) $[\text{Mn}(\text{N}\{\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2-\kappa^2-\text{S,S})_2]$ y del complejo $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{N}\{\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2-\kappa^2-\text{S,S}]$ en su conformación de b) bote torcido y c) silla.

El estudio de la coordinación de los imidodifosfinatos con renio se inicia con los reportes de Rossi³⁷ sobre los complejos $[\text{ReOCl}_2(\text{N}\{\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2-\kappa^2-\text{S,S})\text{PPh}_3]$ y $[\text{ReO}(\text{N}\{\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2-\kappa^2-\text{S,S})_2\text{OEt}]$. Ambos complejos de Re(V) presentan una geometría octaédrica en la que los ligantes imidodifosfinato se encuentran en posición *cis* al grupo oxo formando anillos de seis miembros con una conformación de bote torcido.

Al igual que en el caso de los complejos de manganeso, las distancias de enlace P-N y P-S son equivalente para cada tipo de enlace y reflejan la deslocalización de la carga negativa alrededor del metalaciclo.

En 1998 se reportó la síntesis del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{CH}_3\text{CN}(\text{N}\{\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2-\kappa^2-\text{S,S})]$ a partir de la reacción entre las sales $\text{Na}[\text{N}\{\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2]$ y $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$, siendo el primer complejo organometálico de renio con ligantes imidodifosfínicos³⁸. Dicho complejo (Fig. 2.12) presenta una geometría octaédrica con los carbonilos en un arreglo facial, mientras que el ligante tioimidodifosfinato se coordina simétricamente formando un renaciclo que adopta una conformación de bote torcido. Al igual que en los ejemplos anteriores, las distancias de enlace P-N, P-S y Re-S ($1.591(6)$, $2.019(3)$ y $2.536(4) \text{ \AA}$ respectivamente) son equivalentes para cada tipo de enlace e indican la deslocalización electrónica alrededor del anillo.

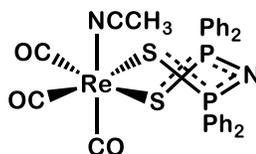
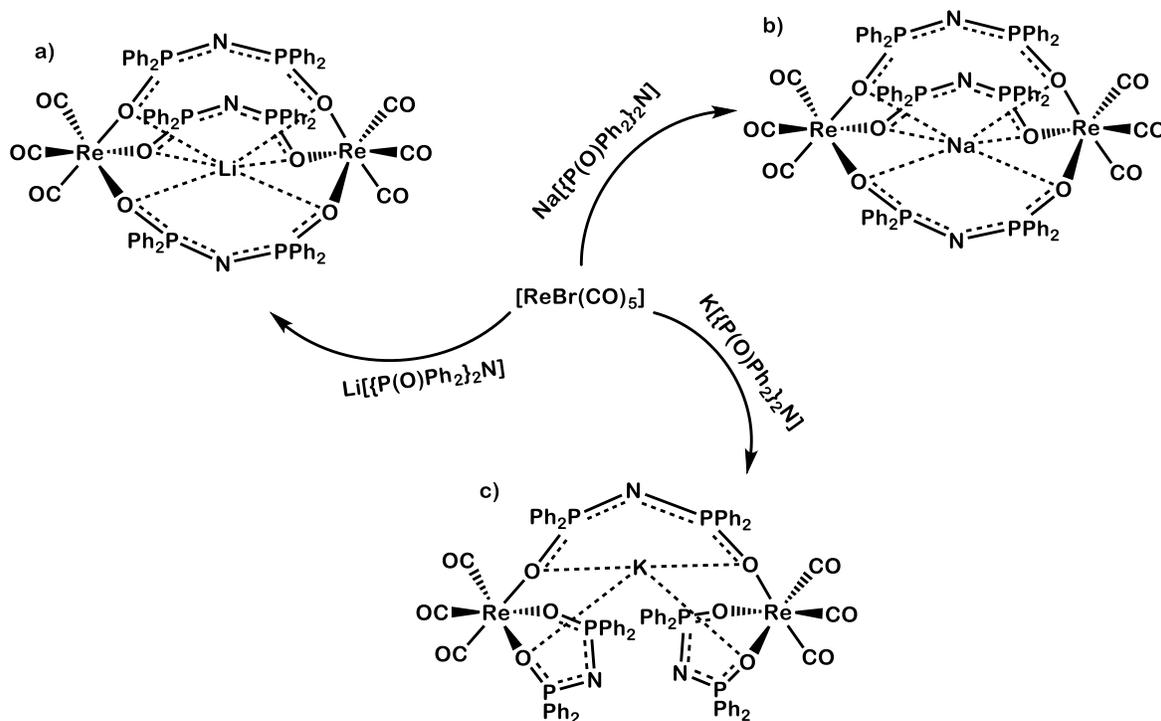


Fig. 2.12. Estructura molecular del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{CH}_3\text{CN}(\text{N}\{\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2\text{-k}^2\text{-S,S})]$

Años más tarde, Rodríguez-Palacios y colaboradores reportaron la reacción de las sales alcalinas de los aniones $[\text{N}\{\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}_2]^-$; $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ con $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]^{39-41}$; dicha reactividad depende, por un lado, del catión alcalino y por otro, del calcógeno en el ligante inorgánico (Esquema 2.10). Las sales $\text{Li}[\text{N}\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2]$ y $\text{Na}[\text{N}\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2]$, al reaccionar con el precursor organometálico en cantidades equimolares a temperatura de reflujo de tolueno, producen complejos dinucleares denominados criptatos, en los que hay tres ligantes imidodifosfinato coordinados de manera bimetálica biconectiva a dos núcleos de $\text{Re}(\text{I})$, formando una cavidad donde se aloja un catión alcalino. La reacción con la sal $\text{K}[\text{N}\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2]$ produce un complejo dinuclear en el que hay dos fragmentos $[\text{N}\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2]^-$ unidos a los centros metálicos de renio de manera monometálica biconectiva, mientras que un tercero se coordina a ambos centros metálicos de manera bimetálica biconectiva, mientras que el catión alcalino se aloja en la cavidad formada.

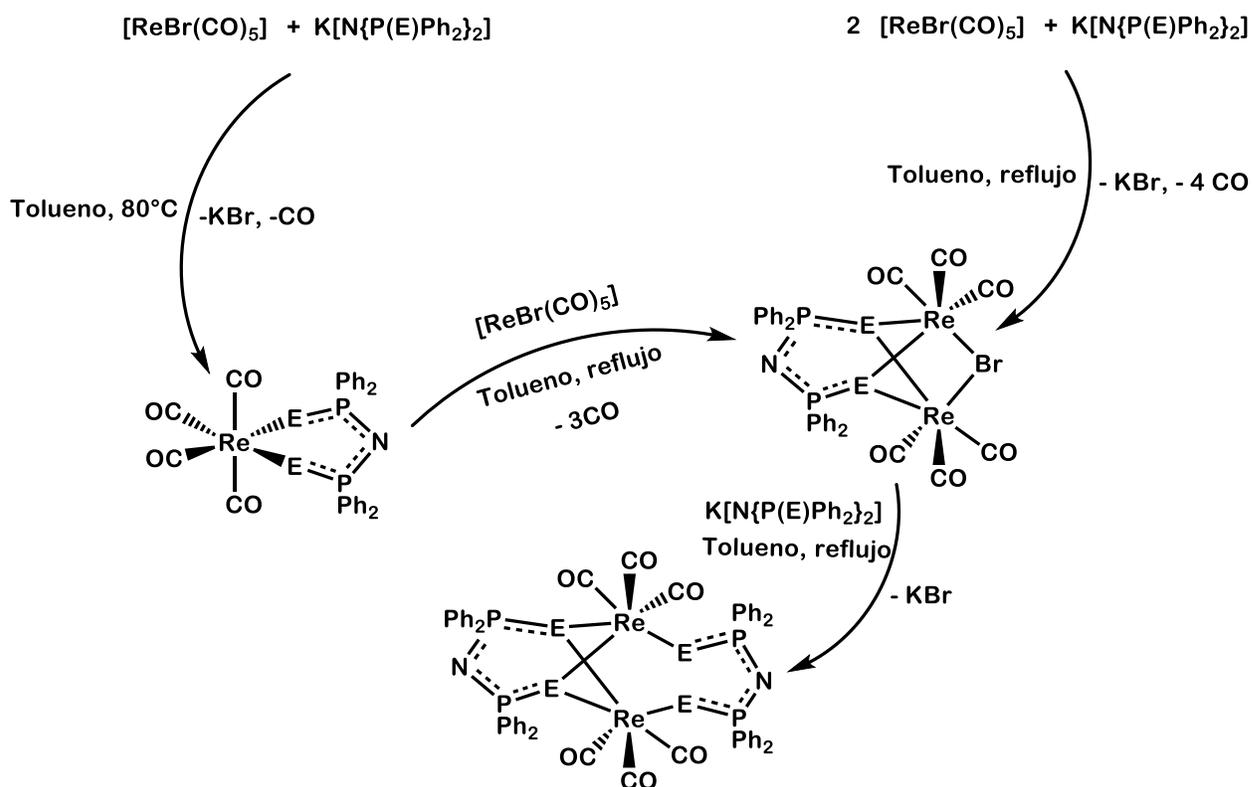


Esquema 2.10. Estructuras moleculares de los criptatos a) $\text{Li}[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\{\text{N}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\}_3\text{-}\kappa^2\text{-O,O}^\prime)]$ b) $\text{Na}[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\{\text{N}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\}_3\text{-}\kappa^2\text{-O,O}^\prime)]$ y c) $\text{K}[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\{\text{N}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)_2\}_2(\text{N}\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2\text{-}\kappa^2\text{-O,O}^\prime)_2)]$

En los tres casos, las estructuras moleculares obtenidas por rayos-X de los criptatos mostraron que los átomos de renio adoptan una geometría pseudooctaédrica, mientras que los cationes alcalinos de Li y Na se encuentran hexacoordinados con una geometría de antiprisma trigonal. Debido a su mayor tamaño, el catión de potasio se encuentra tetracoordinado con una geometría irregular.

A diferencia del anión $[\text{N}\{\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2]^-$, los aniones $[\text{N}\{\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}_2]^-$; E = S, Se mostraron una mayor versatilidad en su reactividad y modos de coordinación. Al reaccionar las sales de potasio de los imidodifosfinatos de azufre y selenio frente a $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ a reflujo de tolueno en relación molar 2:1 ($[\text{ReBr}(\text{CO})_5]/\text{K}[\text{N}\{\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}_2]$) se obtienen los complejos dinucleares $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Br})(\mu\text{-N}\{\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}_2\text{-}\kappa^2\text{-E,E}^\prime)]$; E = S, Se. Interesantemente, al monitorear la reacción mediante espectroscopía de infrarrojo, fue posible detectar al complejo intermediario mononuclear $[\text{Re}(\text{CO})_4(\mu\text{-N}\{\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}_2\text{-}\kappa^2\text{-E,E}^\prime)]$; E = S, Se. Dicho compuesto se puede sintetizar selectivamente al

reaccionar los imidodifosfinatos de potasio con $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ en cantidades equimolares en tolueno a 80°C ; Cuando los complejos tetracarbonilados $[\text{Re}(\text{CO})_4(\mu\text{-N}\{\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}\text{-}\kappa^2\text{-E,E}')]$; $\text{E} = \text{S, Se}$. reaccionan frente un equivalente más de $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ se observa la formación de los complejos dinucleares $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Br})(\mu\text{-N}\{\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}\text{-}\kappa^2\text{-E,E}')]$; $\text{E} = \text{S, Se}$, y al reaccionar con un equivalente más de la sal $\text{K}[\text{N}\{\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}_2]$, producen los complejos $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-N}\{\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}\text{-}\kappa^2\text{-E,E}')_2]$; $\text{E} = \text{S, Se}$ por la sustitución del bromo (Esquema 2.11). Se propuso que estos complejos son intermediarios en la formación de los complejos criptatos análogos a los obtenidos con las sales del ligante oxigenado, sin embargo, debido a efectos estéricos de los calcógenos de mayor masa atómica, no se logran formar.

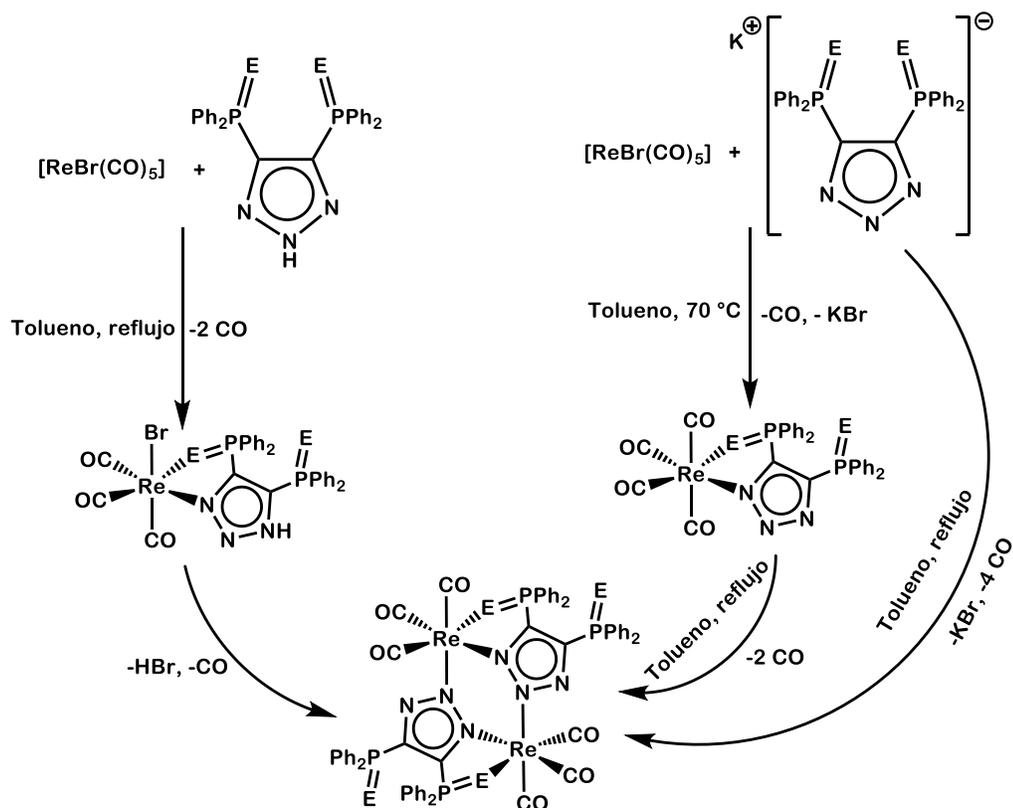


Esquema 2.11. Síntesis de los compuestos $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Br})(\mu\text{-N}\{\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}\text{-}\kappa^2\text{-E,E}')]$ y $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-N}\{\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}\text{-}\kappa^2\text{-E,E}')_2]$; $\text{E} = \text{S, Se}$ mediante dos rutas sintéticas.

La estructura molecular de los complejos $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{N}\{\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}\text{-}\kappa^2\text{-E,E}')]$; $\text{E} = \text{S, Se}$ obtenidas por difracción de rayos X de monocristal confirma la coordinación monometálica biconectiva del anión imidodifosfinato de manera simétrica, formando

renacidos de seis miembros con una conformación de bote torcido. Por otro lado, las estructuras moleculares de los complejos dinucleares $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Br})(\mu\text{-N}\{\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}_2-\kappa^2\text{-E,E}')] \text{; E = S, Se}$ mostraron una coordinación bimetalica tetraconectiva hacia ambos centros metálicos; interesantemente, en estos complejos dinucleares, el ligante inorgánico adopta una conformación plana.

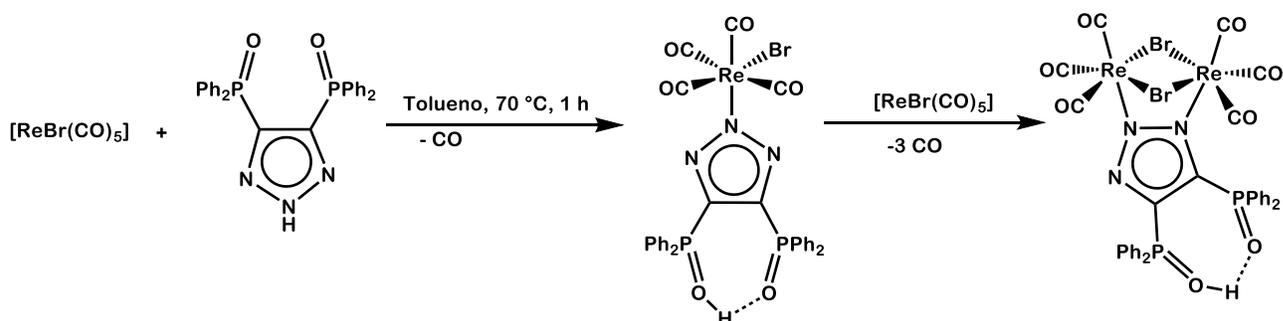
En el caso de los complejos de renio y manganeso con los ligantes 4,5-difenilfosfinoil-1,2,3-triazoles, Salas-Martin^{42,43} reportó la reacción entre los ligantes $\text{Tz}\{-\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}_2 \text{; E = O, S, Se}$, tanto en su forma ácida como con la sal de potasio, frente a los precursores metálicos $[\text{MBr}(\text{CO})_5] \text{; M = Mn, Re}$ siendo los productos termodinámicamente favorecidos, complejos dinucleares donde los ligantes triazólicos funcionan como puentes entre ambos centros metálicos. Interesantemente, al igual que con los imidodifosfinatos, el calcógeno presente en los grupos fosfinoilo de los triazoles dicta su reactividad (Esquema 2.12).



Esquema 2.12. Reactividad de los triazoles $\text{HTz}\{-\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}_2 \text{; E = S, Se}$ y sus sales de potasio frente a $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$

Como se muestra en el Esquema anterior, los triazoles azufrado y selenado, HTz- $\{P(E)Ph_2\}_2$; E = S, Se, reaccionan con $[ReBr(CO)_5]$ a temperatura de reflujo de tolueno para producir el complejo mononuclear $[ReBr(CO)_3(HTz-\{P(E)Ph_2\}_2-\kappa^2-N,E)]$ E = S, Se, con rendimientos de alrededor de 70%, mientras que como producto secundario se obtienen los complejos dinucleares $[Re_2(CO)_6(\mu-Tz-\{P(E)Ph_2\}_2-\kappa^3-N,N',E)_2]E = S, Se$ con rendimientos bajos. Sin embargo, al reaccionar las sales de potasio de los triazolatos de azufre y selenio $K[Tz-\{P(E)Ph_2\}_2]$ E = S, Se con $[ReBr(CO)_5]$ en tolueno a 70° C, se obtienen los complejos mononucleares tetracarbonilados $[Re(CO)_4(Tz-\{P(E)Ph_2\}_2-\kappa^2-N,E)]E = S, Se$ en rendimientos moderados. Si se prosigue el calentamiento, dichos complejos dimerizan, dando lugar a los complejos dinucleares $[Re_2(CO)_6(\mu-Tz-\{P(E)Ph_2\}_2-\kappa^3-N,N',E)]E = S, Se$ previamente mencionados.

En el caso del ligante con oxígeno, se observó que reacciona en su forma ácida con $[ReBr(CO)_5]$ en tolueno a 70° por una hora para generar el complejo mononuclear $[ReBr(CO)_3(HTz-\{P(O)Ph_2\}_2-\kappa-M)]$ en el cual, el ligante se coordina por el nitrógeno central del triazol al centro metálico; si se prosigue el calentamiento y en presencia de otro equivalente de $[ReBr(CO)_5]$, se genera el complejo dinuclear $[Re_2(\mu-Br)_2(CO)_6(\mu-HTz-\{P(O)Ph_2\}_2-\kappa^2-N,N')]$ con un rendimiento de 70%. Interesantemente, tanto en el complejo mononuclear como en el dinuclear conservan el protón unido a los átomos de oxígeno de los grupos fosfinoilo (Esquema 2.13). Las estructuras moleculares de estos complejos fueron corroboradas por difracción de rayos X de monocristal.



Esquema 2.13. Síntesis de los complejos $[ReBr(CO)_3(HTz-\{P(O)Ph_2\}_2-\kappa-M)]$ y $[Re_2(\mu-Br)_2(CO)_6(\mu-HTz-\{P(O)Ph_2\}_2-\kappa^2-N,N')]$

La reactividad de estos ligantes frente al precursor de manganeso $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ mostró resultados similares, con la excepción de que si se continua el calentamiento, se generan los compuestos dinucleares de valencia mixta $[\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\mu\text{-Tz}\{-\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}_2\text{-}\kappa^3\text{-}N,N',E)_3]$ E = O, S, Se en bajos rendimientos. (Fig. 2.13).

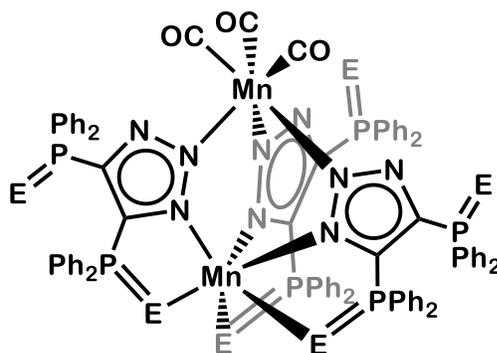


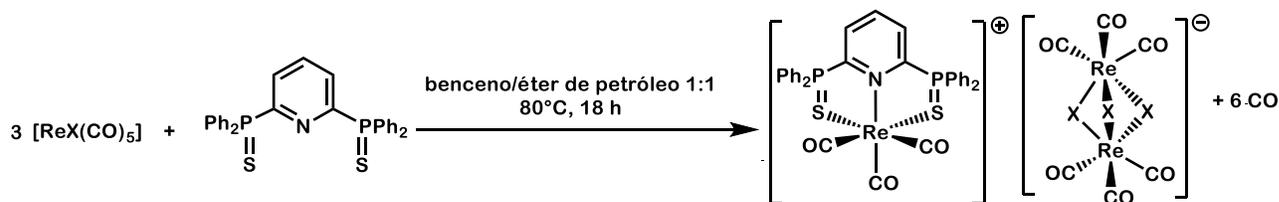
Fig. 2.13. Estructura molecular de los complejos $\text{Mn}_2(\text{CO})_3(\mu\text{-Tz}\{-\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}_2\text{-}\kappa^3\text{-}N,N',E)_3]$ E = O, S, Se.

Las estructuras moleculares de estos complejos obtenidas por difracción de rayos X demuestran que los centros metálicos adoptan una geometría pseudooctaédrica con los carbonilos en posición facial, mientras que los ligantes triazólicos se coordinan mediante un nitrógeno y el calcógeno de un grupo fosfinoilo, formando metalaciclos de cinco miembros. En el caso de los complejos dinucleares, los puentes se forman al coordinarse un segundo nitrógeno del anillo aromático. En todos los casos un grupo fosfinoilo de los ligantes permanece sin coordinar.

La diferencia de reactividad de los 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazoles y triazolatos en comparación con los ácidos imidodifosfínicos y sus aniones radica en la presencia del anillo triazólico, ya que la densidad electrónica del ligante se concentra en los nitrógenos del heterociclo, haciéndolos más blandos (de acuerdo a la teoría de Pearson⁴⁴) en comparación con los calcógenos de los fosfinoilos, favoreciendo la coordinación mediante los nitrógenos triazólicos a los centros metálicos de Re(I) o Mn(I), que se consideran como ácidos blandos.

Finalmente, la reactividad del ligante 2,6-bis(difenilfosfinoil)piridina frente a metales de grupo 7 se limita al reporte de Aliev y colaboradores⁴⁵ sobre la reactividad

del ligante 2,6-bis(difeniltiofosfinoil)piridina py- $\{P(S)Ph_2\}_2$ frente a $[ReX(CO)_5]$; X = Cl, Br, I en cantidades equimolares a reflujo de una mezcla 1:1 de benceno/éter de petróleo (p. e. $\sim 80^\circ C$) por 18 h. En los tres casos se obtuvieron complejos mononucleares catiónicos en los que el ligante piridínico se coordina a través de los dos azufres de los fosfinoilos y el nitrógeno de la piridina (Esquema 2.14). Como contraión se obtuvieron los complejos $[Re_2(CO)_6(\mu-X)_3]^-$; X = Cl, Br, I.



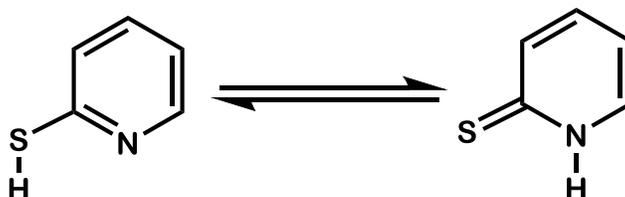
Esquema 2.14. Síntesis de las sales $[Re(CO)_3(py-\{P(S)Ph_2\}_2-\kappa^3-N,E,E')] [Re_2(CO)_6(\mu-X)_3]$; X = Cl, Br, I.

Interesantemente, el ligante 2,6-bis(difeniltiofosfinoil)piridina se coordina de manera facial, ya que se esperaría que, debido a la planaridad del anillo aromático, se favoreciera el isómero meridional. Esto se puede explicar por dos factores, uno es la flexibilidad de los grupos tiofosfinoilos y el segundo es la conocida estabilidad del fragmento *fac*- $Re(CO)_3$ debida a la eficiente retrodonación de los carbonilos en esta disposición.

Las 2,6-bis(difenilfosfinoil)piridinas, al carecer de un protón ácido, no puede coordinarse de manera aniónica al centro metálico, en comparación con los ligantes bis(fosfinoil)triazoles y los ácidos imidodifosfínico. El hecho de que sean únicamente ligantes neutros limita sus modos de coordinación haciendo que, por ejemplo, no puedan formar complejos dinucleares. Se buscó entonces, la manera de funcionalizar el anillo piridínico para que contuviera un protón ácido, que le permitiera aumentar sus modos de coordinación. Uno de los grupos funcionales considerados fue el sulfhidrilo, -SH, ya que además de poseer un protón ácido, su átomo de azufre presenta también una interesante química de coordinación que se discute a continuación.

2.3 Ligantes derivados de la piridina con grupos sulfhidrilo

Los tioles o mercaptanos son compuestos orgánicos análogos a los alcoholes que contienen la función sulfhidrilo (-SH). Estos compuestos suelen ser más ácidos que los alcoholes y reaccionan con bases para producir los tiolatos correspondientes⁴⁶. La 2-mercaptopiridina presenta tautomería prototrópica, dando lugar a dos tautómeros: el tiol y la tiona (Esquema 2.15).



Esquema 2.15. Tautómeros tiol y tiona de la 2-mercaptopiridina

En estado sólido, la estructura molecular de este compuesto obtenida por difracción de rayos X de monocristal^{47,48} demostró que la piridin-2-tiona es el tautómero favorecido, mostrando una estructura dimérica, debida a la presencia de puentes de hidrógeno entre el grupo NH y el azufre de la función tiona (Fig. 2.14)

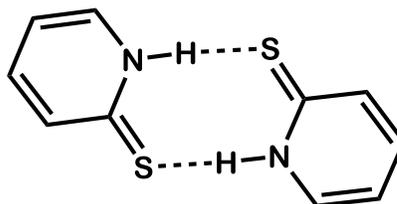
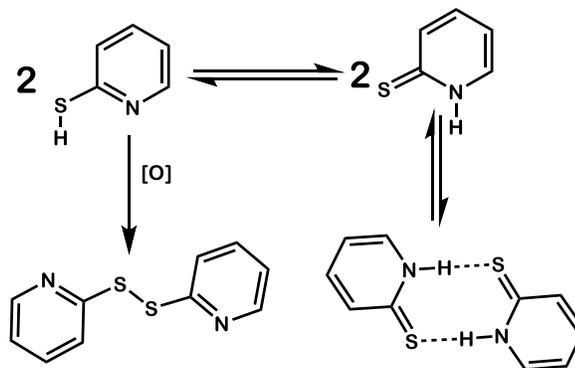


Fig. 2.14. Estructura molecular de la piridin-2-tiona en estado sólido.

En disolución, se ha observado mediante espectroscopía UV-visible⁴⁹ que el tautómero preferido también es la piridin-2-tiona, con un pKa de 9.81. Estudios posteriores⁵⁰ mostraron que en disolventes polares (etanol, acetonitrilo, cloroformo, etc.) y altas concentraciones, el tautómero favorecido también es la tiona, sin embargo, al emplear un disolvente no polar, como ciclohexano, en bajas concentraciones se puede favorecer al tautómero tiol.

Así mismo, se observó que la 2-mercaptopiridina es susceptible de oxidarse al correspondiente disulfuro en presencia de un agente oxidante como aire o luz, como se muestra en el Esquema 2.16.

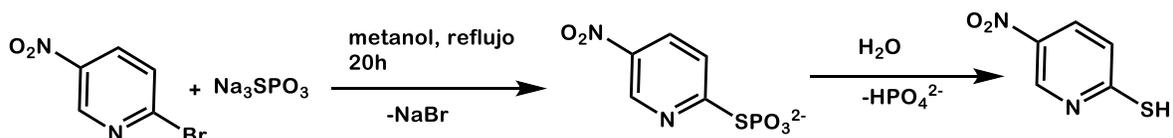


Esquema 2.16. Equilibrio tautomérico de la 2-mercaptopiridina y su oxidación a disulfuro.

Este proceso depende en gran medida de la concentración, ya que a menor concentración se favorece la disociación de la estructura dimérica de la piridin-2-tiona, desplazando el equilibrio tautomérico hacia el tior, que al ser más reactivo, se oxida formando el correspondiente disulfuro.^{50,51} Sin embargo, es posible regenerar el tior correspondiente al añadir un agente reductor al disulfuro⁵¹.

2.3.1 Síntesis de la 2-mercaptopiridina

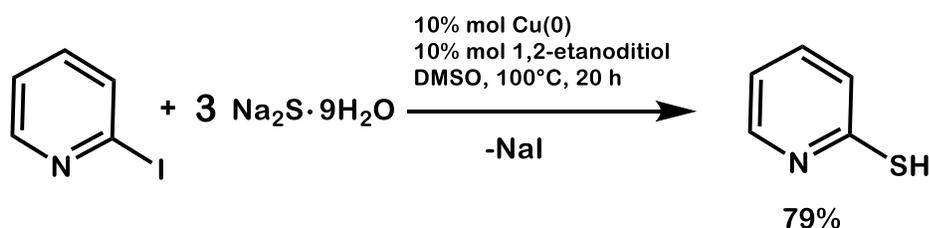
El primer método sintético de la 2-mercaptopiridina data de 1946 por Thirtle⁵² y consiste en la reacción de KSH con 2-bromopiridina en propilenglicol a 175°C por 24 h, obteniendo el producto deseado con un rendimiento de 87%. Otros reportes informan sobre el uso de sulfuro de sodio o tiourea⁵³ como nucleófilos en la reacción con rendimientos similares. Posteriormente, Bieniarz⁵⁴ reportó la sustitución nucleofílica del halógeno de la 2-bromo-4-nitropiridina empleando tiofosfato de sodio como nucleófilo a reflujo de metanol por 20 h, produciendo el producto esperado con un rendimiento de 94% (Esquema 2.17).



Esquema 2.17. Síntesis de 2-mercapto-4-nitropiridina por el método de Bieniarz.

Cabe destacar que, en este caso, el anillo aromático está activado a la sustitución nucleofílica aromática por la presencia del grupo nitro en posición *para* al grupo saliente, lo cual se ve reflejado en las condiciones de reacción más suaves en comparación con las reportadas anteriormente.

En 2016, Xue y colaboradores⁵⁵ reportaron la síntesis de varios tioles aromáticos (entre ellos, 2-mercaptopiridina) a partir de la reacción de yoduros de arilo con un exceso de sulfuro de sodio, catalizada por Cu⁰ y 1,2-etanoditiol (Esquema 2.18).



Esquema 2.18. Síntesis de 2-mercaptopiridina reportada pro Xue.

A pesar del uso del cobre y del 1,2-etanoditiol como catalizador y co-catalizador respectivamente, se siguen requiriendo altas temperaturas y tiempos de reacción prolongados, así como un exceso de nucleófilo en el medio de reacción ante la falta de un grupo electroattractor en el anillo aromático. Por otro lado, este método presenta la desventaja de tener subproductos de reacción derivados del empleo del catalizador y co-catalizador.

Ya que se exploraron los métodos sintéticos más comunes de la 2-mercaptopiridina y sus propiedades estructurales, se abordará su reactividad como ligante, específicamente frente a metales de grupo 7.

2.3.2 Complejos carbonílicos de metales de grupo 7 con la 2-mercaptopiridina

La 2-mercaptopiridina fungiendo como ligante ofrece diversos modos de coordinación, siendo las más usuales las mostradas en la Figura 2.15.

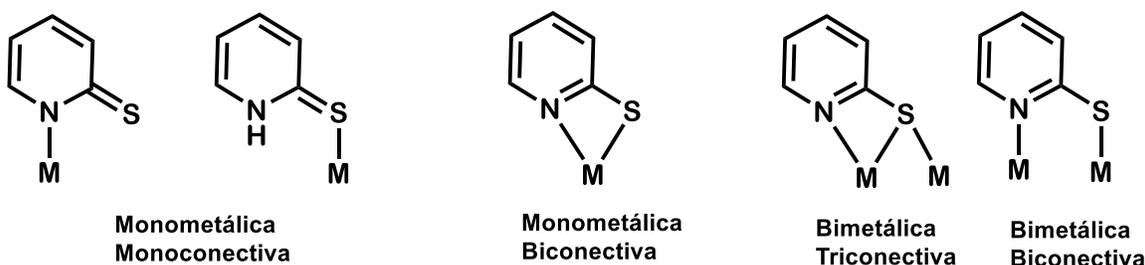
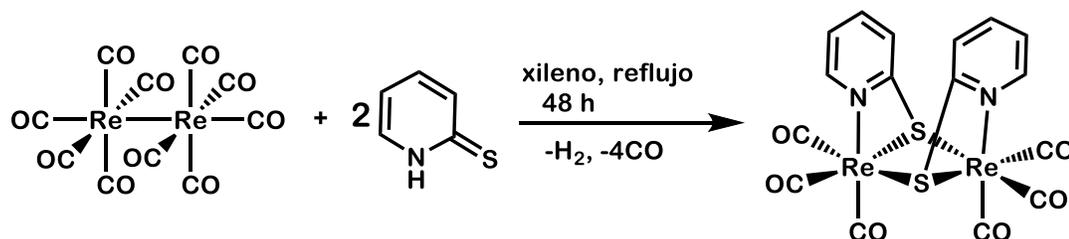


Fig. 2.15. Modos de coordinación usuales de la 2-mercaptopiridina.

Como se muestra en la figura anterior, la 2-mercaptopiridina se puede coordinar de manera neutra o aniónica, a través del nitrógeno de la piridina o del átomo de azufre; también puede formar metalaciclos de cuatro miembros e incluso puentes entre dos centros metálicos.

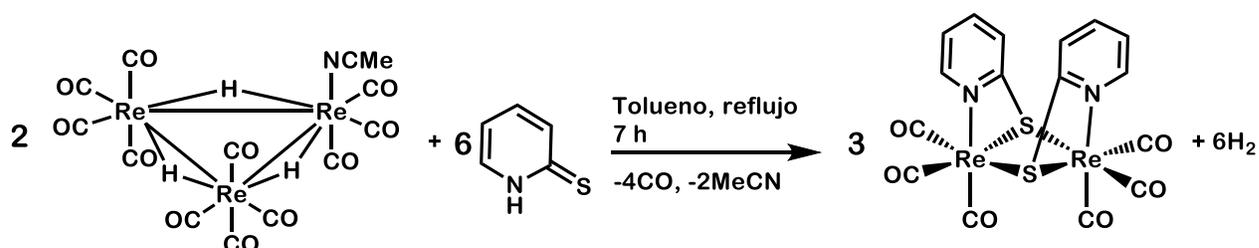
El primer ejemplo de un complejo de renio con 2-mercaptopiridina fue reportado por Karim⁵⁶ a partir de la reacción de adición oxidante de la 2-mercaptopiridina sobre el precursor metálico $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ a reflujo de xileno por 48 h, produciendo $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-S}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{-}\kappa^3\text{-N,S})_2]$ en 93% de rendimiento, como se muestra en el Esquema 2.19.



Esquema 2.19. Síntesis del complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-S}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{-}\kappa^3\text{-N,S})_2]$

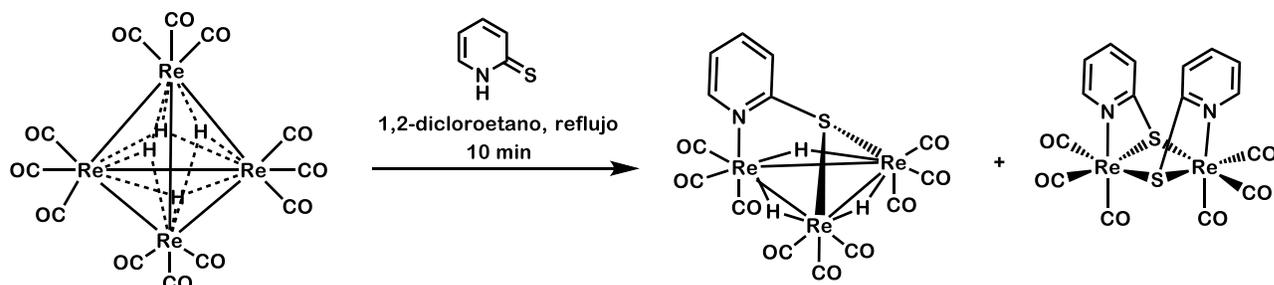
La estructura molecular de este complejo dinuclear confirma la estructura no centrosimétrica del mismo, en la que las 2-mercaptopiridinas se coordinan en su forma aniónica, de manera bimetalica triconectiva, formando dos puentes tiolato entre ambos centros metálicos. Ambos fragmentos *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3$ se orientan en posición *syn*. Esto se refleja en las cinco bandas observadas en el espectro de IR en la región de carbonilos metálicos (2039, 2023, 1947, 1933 y 1917 cm^{-1} en ciclohexano) derivadas del grupo puntual C_2 del complejo.

El mismo complejo dinuclear fue obtenido posteriormente por Cabeza⁵⁷ al hacer reaccionar el cúmulo metálico trinuclear $[\text{Re}_3(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_{11}(\text{MeCN})]$ con tres equivalentes de la 2-mercaptopiridina a reflujo de tolueno por 7 h. Se observó que, al igual que en el ejemplo anterior, se lleva a cabo la adición oxidante del ligante sobre el cúmulo metálico, desprendiéndose hidrógeno como subproducto (Esquema 2.20).



Esquema 2.20. Reacción del cúmulo metálico $[\text{Re}_3(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_{11}(\text{MeCN})]$ con 2-mercaptopiridina.

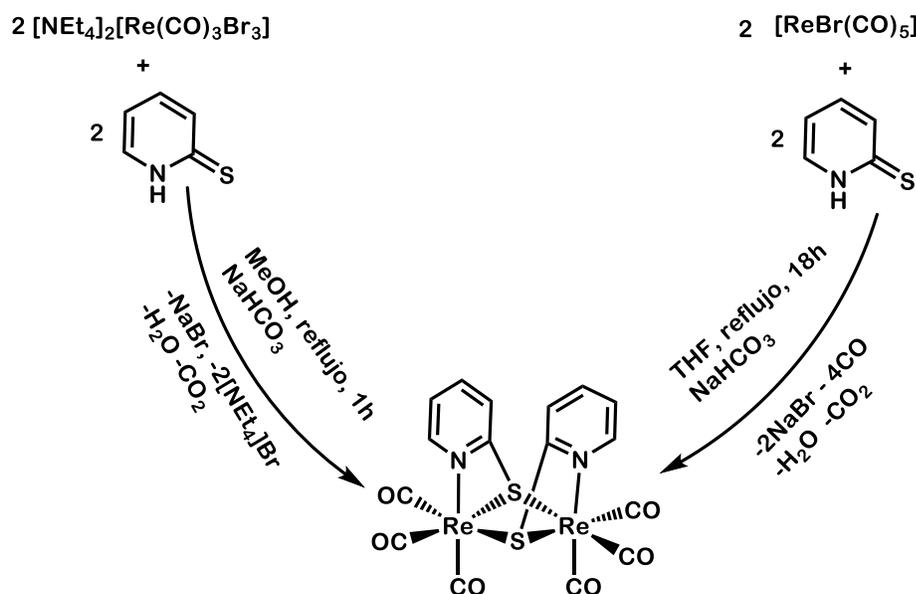
Cabeza también reportó la reacción a reflujo de 1,2-dicloroetano del cúmulo tetranuclear $[\text{Re}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ con un exceso de 2-mercaptopiridina, que produce una mezcla de productos, siendo los dos principales el cúmulo trinuclear $[\text{Re}_3(\mu\text{-H})_3(\text{CO})_9(\mu\text{-S}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})-\kappa^3\text{-N,S})]$ y el compuesto dinuclear $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-S}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})-\kappa^3\text{-N,S})_2]$, los cuales no pudieron ser aislados.



Esquema 2.21. Reacción del cúmulo metálico $[\text{Re}_4(\mu\text{-H})_4(\text{CO})_{12}]$ con 2-mercaptopiridina

Más recientemente, Vassiliadis⁵⁸ reportó la síntesis de dicho complejo dinuclear a partir de dos precursores organometálicos de renio(I): la sal de $[\text{NEt}_4]_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ y $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$, ambos en presencia de una base débil para desprotonar a la 2-mercaptopiridina, siendo la fuerza directriz de la reacción, la formación de sales como subproductos de reacción (Esquema 2.22). El producto dinuclear se obtiene con mejor rendimiento al usar $[\text{NEt}_4]_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$ (79%)

mientras que al usar $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ el producto se obtiene con rendimientos bajos (39%).



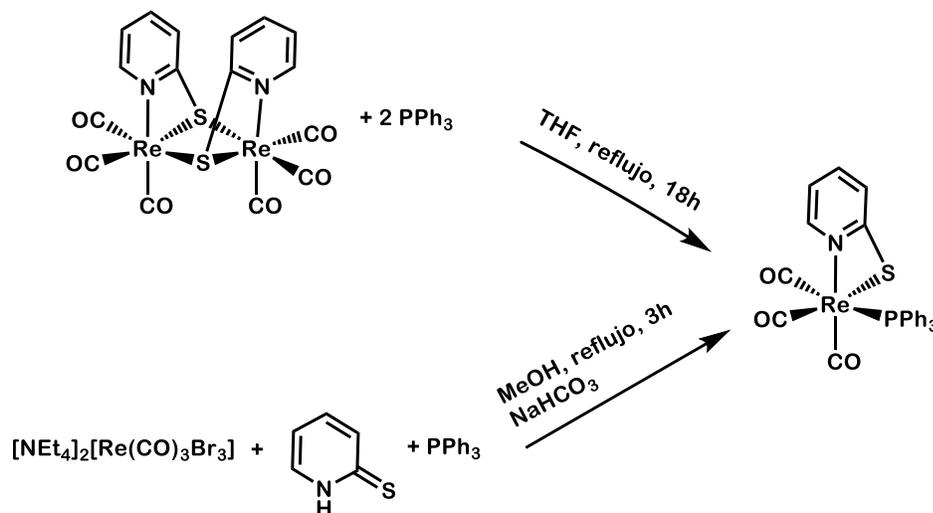
Esquema 2.22. Síntesis de $\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Spy-}\kappa^2\text{-N,S})_2$ a partir de dos precursores organometálicos.

En el caso de manganeso, el complejo dinuclear $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-S}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{-}\kappa^3\text{-N,S})_2]$ fue reportado por Kabir⁵⁹ a partir de la adición oxidante de la 2-mercaptopiridina sobre el $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ a reflujo de hexano por 62 h, obteniendo el producto con un 58% de rendimiento.

Interesantemente, los complejos $[\text{M}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-S}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{-}\kappa^3\text{-N,S})_2]$; $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$, son susceptibles de sufrir la reacción de sustitución del azufre por la trifenilfosfina. El producto obtenido, en ambos casos, es un complejo mononuclear *fac*- $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{S}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{-}\kappa^2\text{-N,S})(\text{PPh}_3)]$; $\text{M} = \text{Mn}$ (70%)⁵⁹, Re (42%)⁵⁸.

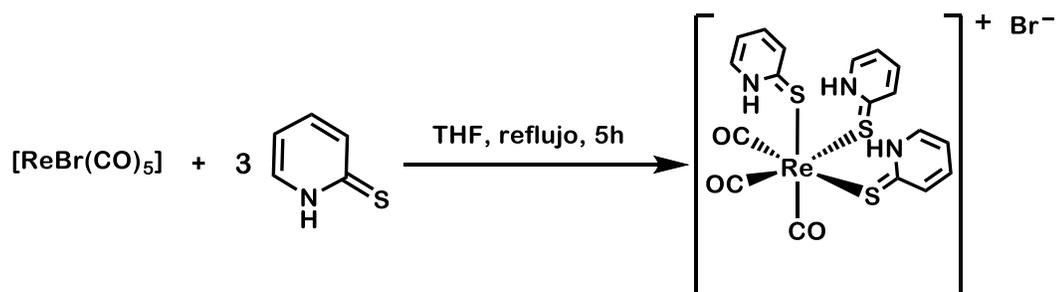
Un mejor rendimiento (80%), en el caso del complejo de renio, se obtuvo al llevar a cabo la reacción *one-pot* entre $[\text{NEt}_4]_2[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]$, 2-mercaptopiridina y PPh_3 en presencia de una base débil a reflujo de metanol por 3 h. Resulta claro que, debido a su mayor poder nucleofílico, la fosfina entra primero a la esfera de coordinación, produciéndose posteriormente el ataque de la 2-mercaptopiridina desprotonada, que forma un anillo de cuatro miembros. La presencia de la fosfina en

la esfera de coordinación y la estabilidad del fragmento *fac*-Re(CO)₃ imposibilitan el ataque restante del grupo tiolato a otro centro metálico y la consecuente formación del complejo dinuclear [Re₂(CO)₆(μ-S(C₅H₄N)-κ³-N,S)₂].



Esquema 2.23. Síntesis del complejo *fac*-[Re(CO)₃(S(C₅H₄N)-κ²-N,S)(PPh₃)] mediante dos rutas sintéticas.

Finalmente, en el 2015, Abram y colaboradores⁶⁰ reportaron la obtención del complejo catiónico [Re(CO)₃{S(C₅H₄NH)}₃]⁺ a partir de la reacción entre el precursor organometálico [ReBr(CO)₅] y un exceso de 2-mercaptopyridina a reflujo de THF por 5 h con un rendimiento de 40%. El complejo tiene como contraión al bromuro (Esquema 2.24). Este complejo constituye el único ejemplo en el que la 2-mercaptopyridina se coordina de forma neutra al átomo de renio a través del azufre del grupo tiona, aunque un comportamiento similar se ha observado con otros heterociclos nitrogenados análogos.



Esquema 2.24. Síntesis del complejo *fac*-[Re(CO)₃(S(C₅H₄NH)-κ-S)].

La estructura molecular de este complejo obtenida por rayos X de monocristal confirmó la coordinación del ligante mediante el azufre del grupo tiona y la presencia de los hidrógenos ácidos unidos a los nitrógenos del anillo heterocíclico. Así mismo, las distancia de enlace C-S tienen un valor promedio de 1.708 Å, lo que indica un enlace doble C-S (1.777 Å²¹), correspondiente al grupo tiona.

Referencias Capítulo 2

- (1) a) Schützenberg, P. "On a new class of Platinum-compound" *J. Chem. Soc.* **1871**, 24, 994 – 1014
b) Trout, W. M. E. "The Metal Carbonyls I. History II. Preparation" *J. Chem. Educ.* **1937**, 453–459.
- (2) Powell, P. *Principles of Organometallic Chemistry*, 2^o; Springer, 1988.
- (3) Song, X.; Lim, M. H.; Mohamed, D. K. B.; Wong, S. M.; Zhao, J.; Hor, T. S. A. " Re(I) carbonyl complexes containing pyridyl-imine and amine ligands: Synthesis, characterization and their catalytic olefin epoxidation activities" *J. Organomet. Chem.* **2016**, 814, 1–7.
- (4) García-Álvarez, J.; Díez, J.; Gimeno, J.; Seifried, C. M. "Novel rhenium(I) catalysts for the isomerization of propargylic alcohols into α,β -unsaturated carbonyl compounds: an unprecedented recyclable catalytic system in ionic liquids" *Chem. Commun.* **2011**, 47 (22), 6470–6472.
- (5) Sarathkumar, S.; Kavala, V.; Yao, C. F. "A Water-Soluble Rhenium(I) Catalyst for the Regio- and Stereoselective C(sp²)-H Alkenylation of *N*-Pyridyl-/*N*-Pyrimidylindole and the N-H Alkenylation of *N*-Pyrimidylaniline Derivatives with Ynamides" *Org. Lett.* **2021**, 23 (6), 1960–1965.
- (6) Kuninobu, Y.; Nishina, Y.; Shouho, M.; Takai, K. "Rhenium- and Aniline-Catalyzed One-Pot Annulation of Aromatic Ketones and α,β -Unsaturated Esters Initiated by C-H Bond Activation" *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, 45 (17), 2766–2768.
- (7) Kuninobu, Y.; Takai, K. "Organic Reactions Catalyzed by Rhenium Carbonyl Complexes" *Chem. Rev.* **2011**, 111 (3), 1938–1953.
- (8) Nganga, J. K.; Wolf, L. M.; Mullick, K.; Reinheimer, E.; Saucedo, C.; Wilson, M. E.; Grice, K. A.; Ertem, M. Z.; Angeles-Boza, A. M. "Methane Generation from CO₂ with a Molecular Rhenium Catalyst" *Inorg. Chem.* **2021**, 60 (6), 3572–3584.
- (9) Ng, C. O.; Cheng, S. C.; Chu, W. K.; Tang, K. M.; Yiu, S. M.; Ko, C. C. "Luminescent Rhenium(I) Pyridyldiaminocarbene Complexes: Photophysics, Anion-Binding, and CO₂-Capturing Properties" *Inorg. Chem.* **2016**, 55 (16), 7969–7979.
- (10) Deeba, R.; Molton, F.; Chardon-Noblat, S.; Costentin, C. "Effective Homogeneous Catalysis of Electrochemical Reduction of Nitrous Oxide to Dinitrogen at Rhenium Carbonyl Catalysts" *ACS Catal.* **2021**, 11 (10), 6099–6103.
- (11) Proverbio, M.; Quartapelle Procopio, E.; Panigati, M.; Mercurio, S.; Pennati, R.; Ascagni, M.; Leone, R.; La Porta, C.; Sugni, M. " Luminescent conjugates between dinuclear rhenium complexes and 17 α -ethynylestradiol: synthesis, photophysical characterization, and cell imaging" *Org. Biomol. Chem.* **2019**, 17 (3), 509–518.
- (12) Lee, L. C. C.; Leung, K. K.; Lo, K. K. W. " Recent development of luminescent rhenium(I) tricarbonyl polypyridine complexes as cellular imaging reagents, anticancer drugs, and antibacterial agents" *Dalt. Trans.* **2017**, 46 (47), 16357–16380.
- (13) Rohacova, J.; Ishitani, O. "Photofunctional multinuclear rhenium(I) diimine carbonyl complexes" *Dalt. Trans.* **2017**, 46 (28), 8899–8919.
- (14) Schmidpeter, A.; Groeger, H. "Über Phosphazene. II. Darstellung und Struktur der Tetraphenyl-dithio-imidodiphosphinsäure" *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, 345 (1–2), 106–118.
- (15) Bhattacharyya, P.; Woollins, J. D. "Bis(diphenylphosphino)amine and related chemistry" *Polyhedron* **1995**, 14 (23–24), 3367–3388.
- (16) Ly, T. Q.; Woollins, J. D. "Bidentate organophosphorus ligands formed via P–N bond formation: synthesis and coordination chemistry" *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 176 (1), 451–481.

- (17) Woollins, J. D. "P-N-S/Se-containing metallacycles" *J. Chem. Soc., Dalt. Trans* **1996**, No. 6, 2893–2901.
- (18) Silvestru, C.; Drake, J. E. "Tetraorganodichalcogenoimidodiphosphorus acids and their main group metal derivatives" *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223* (1), 117–216.
- (19) Cea-Olivares, R.; Nöth, H. "The Structure of the Tetraphenyldithioimidodiphosphinate Ion" *Z. Naturforsch.* **1987**, *42* (12), 1507–1509.
- (20) Nöth, H. "Kristall- und Molekülstruktur von Inido-tetraphenyl-ditiophosphinsäure und Imido-tetraphenyl-diphosphinsäure" *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 1491–1498.
- (21) Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A. G.; Taylor, R. "Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds" *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, No. 12, 1–19.
- (22) Bhattacharyya, P.; Novosad, J.; Phillips, J.; Slawin, A. M.; Williamsa, D. J.; C, J. D. W. "Bis(bidentate) Complexes of Imidobis(diphenylphosphino chalcogenides) $[M\{N(XPPH_2)_2-X,X'\}]_2$ (X = S or Se; M = Ni, Pd or Pt)" *J. Chem. Soc., Dalt. Trans* **1995**, 1607–1613.
- (23) McCleverty, J. A. Meyer, T. J. In *Comprehensive Coordination Chemistry II*; 2003; Vol. 1, pp 323–342.
- (24) Rheingold, A. L.; Liable-Sands, L. M.; Trofimenko, S. "4,5-Bis(diphenylphosphinoyl)-1,2,3-triazole: A Powerful New Ligand That Uses Two Different Modes of Chelation" *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2000**, *39* (18), 3321–3324.
- (25) Rheingold, A. L.; Liable-Sands, L. M.; Trofimenko, S. "4,5-Bis(diphenylthiophosphinoyl)-1,2,3-triazole, L^{T-S_2} : a new veridentate ligand containing diphenylthiophosphinoyl moieties" *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *330* (1), 38–43.
- (26) Trofimenko, S.; Rheingold, A. L.; Incarvito, C. D. "4,5-Bis(diphenylphosphanyl)-1,2,3-triazole and Its Conversion to 1,1,3,3-Tetraphenyl-1,3-diphospha-2,4,5,6-tetraazapentalene" *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2003**, *42* (30), 3506–3509.
- (27) Alcántara-García, J.; Jancik, V.; Barroso, J.; Hidalgo-Bonilla, S.; Cea-Olivares, R.; Toseano, R. A.; Moya-Cabrera, M. "Coordination Diversity of Aluminum Centers Molded by Triazole Based Chalcogen Ligands" *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (13), 5874–5883.
- (28) Balanta-Díaz, J. A.; Moya-Cabrera, M.; Jancik, V.; Pineda-Cedeño, L. W.; Toscano, R. A.; Cea-Olivares, R. "Structural Variety of Alkali Metal Compounds Containing P–E–M (E = S, Se; M = Li, Na, K) Units Derived from Nitrogen Rich Heterocycles" *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (6), 2518–2525.
- (29) Correa-Ascencio, M.; Galván-Miranda, E. K.; Rascón-Cruz, F.; Jiménez-Sandoval, O.; Jiménez-Sandoval, S. J.; Cea-Olivares, R.; Jancik, V.; Toscano, R. A.; García-Montalvo, V. "Lanthanide(III) Complexes with 4,5-Bis(diphenylphosphinoyl)-1,2,3-triazolate and the Use of 1,10-Phenanthroline As Auxiliary Ligand" *Inorg. Chem.* **2010**, *49* (9), 4109–4116.
- (30) Newkome, G. R.; Hager, D. C. "Chemistry of heterocyclic compounds. 27. An improved preparation of pyridyldiphenylphosphines" *J. Org. Chem.* **1978**, *43* (5), 947–949.
- (31) H. Christina. E. McFarlane, W. McFarlane, A. S. M. "2,6-bis(diphenylphosphino)pyridine: A convenient synthesis and complexation behaviour" *Polyhedron* **1990**, *9* (14), 1757–1764.
- (32) Christina, H.; Mcfarlane, E. "Polyphosphorus Ligands V - The Synthesis, Phosphorous-31 NMR Spectra and Conformations of the Polykis(diphenilphosphino)benzenes $(Ph_2P)_n C_6H_6$, (n = 1-4)" *Polyhedron* **1988**, *7* (19), 1875–1879.
- (33) Sevcik, R.; Necas, M.; Novosad, J. "The synthesis and characterization of three oxidized derivatives of bis(diphenylphosphino)pyridine and their Sn(IV) complexes" *Polyhedron* **2003**, *22* (12), 1585–1593.
- (34) Peris, E.; Crabtree, R. H. "Key factors in pincer ligand design" *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (6), 1959–1968.
- (35) Siiman, O.; Gray, H. B. "Crystal and molecular structure and 5.deg.K electronic spectrum of bis(tetraphenyldithioimidodiphosphinato)manganese(II)" *Inorg. Chem.* **1974**, *13* (5), 1185–1191.
- (36) Zúñiga-Villarreal, N.; Silvestru, C.; Lezama, M. R.; Hernández-Ortega, S.; Toledano, C. A. "Synthesis, spectroscopic characterization and crystal and molecular structure of tetrakis(carbonyl)(tetraphenyldithioimidodiphosphinato) manganese(I), $Mn(CO)_4[(SPPH_2)_2N]$ "

- J. Organomet. Chem.* **1995**, *496* (2), 169–174.
- (37) Rossi, R.; Marchi, A.; Magon, L.; Casellato, U.; Tamburini, S.; Graziani, R. Roberto "Reactivity of the $[\text{Re}=\text{NR}]^{3+}$ and $[\text{Re}=\text{N}]^{2+}$ Cores toward and Crystal Structures of Bis(diphenylphosphino)amine and its Derivatives. Synthesis and Crystal Structures" *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1991**, No. 2, 263–268.
- (38) Abram, U.; Abram, S.; Schibli, R.; Alberto, R.; Dilworth, J. R. "Synthesis and structures of technetium(I) and rhenium(I) tricarbonyl complexes with bis(diphenylthiophosphoryl)amide, $[\text{M}(\text{CO})_3[(\text{Ph}_2\text{PS})_2\text{N}](\text{CH}_3\text{CN})]$ ($\text{M} = \text{Tc}, \text{Re}$)" *Polyhedron* **1998**, *17* (8), 1303–1309.
- (39) Rodríguez-Palacios, R.; Reyes-Lezama, M.; Márquez-Pallares, L.; Lemus-Santana, A. A.; Sánchez-Guadarrama, O.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N. "Formation of carbonylrhenium cryptates with alkali metal cations: Coordination chemistry studies of $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{NP}(\text{E})\text{Ph}_2]^-$, $\text{E} = \text{O}, \text{S}$, Se towards $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ " *Polyhedron* **2010**, *29* (16), 3103–3110.
- (40) Márquez-Pallares, L.; Pluma-Pluma, J.; Reyes-Lezama, M.; Güizado-Rodríguez, M.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N. "Synthetic studies for the preparation of phosphorus carbonyl rhenacycles with the selenoimidodiphosphinate ligand $[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2]$ " *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692* (8), 1698–1707.
- (41) Zúñiga-Villarreal, N.; Germán-Acacio, J. M.; Lemus-Santana, A. A.; Reyes-Lezama, M.; Toscano, R. A. "Six-membered tetracarbonylmanganese(I) and -rhenium(I) metalacycles containing the $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]$ ligand: solution and solid state characterization" *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689* (17), 2827–2832.
- (42) Salas-Martin, K. P.; Espinosa-López, I. A.; Reyes-Lezama, M.; Huerta-Salazar, E.; Ramírez-Palma, D.; Cortés-Guzmán, F.; García-Montalvo, V.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N. "Experimental and theoretical studies of new rhenium carbonyls containing 4,5-bis(chalcogenodiphenylphosphinoyl)-1,2,3-triazolates" *J. Organomet. Chem.* **2016**, *822*, 250–258.
- (43) Salas Martin, K. P. *Estudio de Reactividad de $\text{MBr}(\text{CO})_5$ $\text{M} = \text{Mn}$ y Re frente a ligantes triazólicos*. Tesis de Doctorado, UNAM, 2017.
- (44) Pearson, R. G. "Hard and Soft Acids and Bases" *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85* (22), 3533–3539.
- (45) Heard, P. J.; Aliev, A. E. "2,6-Bis(diphenylphosphinosulfide)pyridine (L) as a facial terdentate ligand: synthesis and characterisation of the tricarbonylrhenium(I) complexes $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}]^+$ $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-X})_3]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ or I) and $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}]^+ [\text{SbF}_6]^-$ " *Polyhedron* **1998**, *17* (23–24), 3981–3987.
- (46) Ouellette, R. J.; Rawn, J. D. In *Principles of Organic Chemistry*, 2015; pp 209–238.
- (47) Penfold, B. R. "The Crystal Structure of α -Thiopyridone" *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1953**, *6*, 707–713.
- (48) Ohms, U.; Guth, H.; Kutoglu, A.; Scheringer, C. "2-Thiopyridone: X-ray and neutron diffraction study" *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1982**, *38* (3), 831–834.
- (49) Jones, R. A.; Katritzky, A. R. "Heterocycles Prototropic tautomerism of heteroaromatic compounds: II. Six-Membered Rings" *Advances in Heterocyclic Chemistry* **1963**, *1*, 339 - 437.
- (50) Stoyanov, S.; Petrov, I.; Antonov, L.; Stoyanova, T.; Karagiannidis, P.; Aslanidis, P. "Thione–thiol tautomerism and stability of 2- and 4-mercaptopyridines and 2-mercaptopyrimidines" *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 1482–1489.
- (51) Stoyanov, S.; Stoyanova, T.; Antonov, L.; Karagiannidis, P.; Akrivos, P. "Thione-disulfide interchange of some heterocyclic tautomeric thiones and their symmetrical disulfides" *Monatsch. Chem.* **1996**, *127* (5), 495–504.
- (52) J. R. Thirtle. "2-Mercaptopyridine" *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68* (2), 342–343.
- (53) Takagi, K. "Synthesis of Aromatic Thiols from Aryl Iodides and Thiourea by means of Nickel Catalyst" *Chem. Lett.* **1985**, No. C, 1307–1308.
- (54) Bieniarz, C.; Cornwell, M. J. "A facile, high-yielding method for the conversion of halides to mercaptans" *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34* (6), 939–942.
- (55) Xue, H.; Jing, B.; Liu, S.; Chae, J.; Liu, Y. "Copper-Catalyzed Direct Synthesis of Aryl Thiols from Aryl Iodides Using Sodium Sulfide Aided by Catalytic 1,2-Ethanedithiol" *Synlett* **2017**, *28* (17), 2272–2276.
- (56) Deeming, A. J.; Karim, M.; Bates, P. A.; Hursthouse, M. B. "A new type of pyridine-2-thionato

-
- bridge: X-ray crystal structure of the complex $[\text{Re}_2(\text{MepyS})_2(\text{CO})_6]$ where MepyS is the 6-methylpyridine-2-thionato ligand" *Polyhedron* **1988**, *7*(15), 1401–1403.
- (57) Cabeza, J. A.; Llamazares, A.; Riera, V.; Trivedi, R.; Grepioni, F. "Neutral Binuclear and Anionic Trinuclear Rhenium Carbonyl Complexes Containing Bridging Ligands Derived from 2-Amino- and 2-Mercaptopyridines" *Organometallics* **1998**, *17*(25), 5580–5585.
- (58) Vassiliadis, V.; Triantis, C.; Raptopoulou, C. P.; Psycharis, V.; Terzis, A.; Pirmettis, I.; Papadopoulos, M. S.; Papagiannopoulou, D. "Synthesis, structural characterization and radiochemistry of "2+1" *fac*- $[\text{}^{99\text{m}}\text{Tc}/\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L})(2\text{-mercaptopyridine})]$ complexes, where L is phosphine or isocyanide" *Polyhedron* **2014**, *81*, 511–516.
- (59) Kabir, S. E. Karim, M. M. Kundu, K. Bashir Ullah, S. M. Hardcastle, K. I. " Some pyridine-2-thiolato and 6-methylpyridine-2-thiolato complexes of manganese: crystal structure of $[\text{Mn}_2(\mu\text{-pyS})_2(\text{CO})_6]$ (pyS = pyridine-2-thiolato ligand)" *J. Organomet. Chem.* **1996**, *517*, 155–159.
- (60) Meltzer, A.; Cargnelutti, R.; Hagenbach, A.; Schulz Lang, E.; Abram, U. "Tricarbonylrhenium(I) Complexes with N-Heterocyclic Thiones and Selenols" *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641* (15), 2617–2623.
-

3

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA E HIPÓTESIS

3.1 Planteamiento del Problema

En nuestro grupo de investigación se han realizado extensos estudios sobre la química de coordinación de los ácidos imidodifosfínicos y sus correspondientes aniones $[N\{P(E)Ph_2\}_2]^-$; E = O, S, Se frente a complejos carbonílicos de Mn y Re¹⁻³; posteriormente dichos estudios pudieron ser extendidos a la reactividad de los 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazoles y sus correspondientes aniones frente a los mismos precursores organometálicos^{4,5}. En ambos casos, se observó que la presencia del grupo fosfinoilo en estos ligantes favorece la formación de complejos tanto mononucleares como dinucleares, dependiendo de las condiciones de reacción empleadas. En estos complejos, los ligantes con grupos fosfinoilos muestran variados modos de coordinación y flexibilidad en sus esqueletos.

Dicha versatilidad en los modos de coordinación y nuclearidad de los complejos obtenidos no ha sido reportada para la 2,6-bis(difenilfosfinoil)piridina, cuya reactividad está limitada al ser únicamente un ligante neutro, sin protones ácidos, imposibilitando su coordinación como ligante aniónico⁶.

Interesantemente, la 2-mercaptopiridina, en cuya estructura existe un protón ácido, muestra una rica química de coordinación, pudiendo unirse al centro metálico mediante el átomo de nitrógeno de la piridina o el azufre. Cabe resaltar que puede

coordinarse tanto en su forma neutra como de forma aniónica. Los complejos con metales de grupo 7 que contienen la 2-mercaptopiridina son generalmente dinucleares⁷⁻¹⁰, con puentes tiolato entre dos centros metálicos, mientras que la presencia de una base de Lewis fuerte en el complejo, como la trifenilfosfina, favorece la formación de complejos mononucleares donde la 2-mercaptopiridina forma un metalacilo de 4 miembros.

Se busca, entonces, diseñar un ligante derivado de la piridina que contenga tanto un grupo fosfinoilo como un grupo sulfhidrilo, posibilitando así su coordinación en forma aniónica al centro metálico.

3.2 Hipótesis

Al diseñar los ligantes 6-mercapto-2-difenilcalcógenofosfinoilpiridina $S(C_5H_3NH)P(E)Ph_2$; $E = O, S, Se$, se espera que el grupo fosfinoilo en el anillo heteroaromático de los compuestos 6-difenilcalcógenofosfinoil-2-bromopiridina $Br(C_5H_3N)P(E)Ph_2$; $E = O, S, Se$, debido a su naturaleza electroattractora, favorezcan la reacción de Sustitución Nucleofílica Aromática al reaccionar con $Na_2S \cdot 9H_2O$, pudiendo obtenerse los correspondientes mercaptanos en la forma tautomérica de tiona.

En cuanto a la reactividad de nuevos compuestos 6-mercapto-2-difenilcalcógenofosfinoilpiridina $S(C_5H_3NH)P(E)Ph_2$; $E = O, S, Se$ frente a $[ReBr(CO)_5]$, se espera que se coordinen de manera aniónica, perdiendo el protón ácido. Debido a la presencia del grupo fosfinoilo y el tiolato en el ligante, se espera la obtención de complejos dinucleares. Así mismo, se espera que al modular las condiciones de reacción se pueda controlar la nuclearidad de los complejos obtenidos.

Referencias Capítulo 3

- (1) Rodríguez-Palacios, R.; Reyes-Lezama, M.; Márquez-Pallares, L.; Lemus-Santana, A. A.; Sánchez-Guadarrama, O.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N. "Formation of carbonylrhenium cryptates with alkali metal cations: Coordination chemistry studies of $[Ph_2P(E)NP(E)Ph_2]^-$, $E = O, S, Se$ towards $ReBr(CO)_5$ " *Polyhedron* **2010**, *29* (16), 3103–3110.
- (2) Márquez-Pallares, L.; Pluma-Pluma, J.; Reyes-Lezama, M.; Güizado-Rodríguez, M.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N. "Synthetic studies for the preparation of phosphorus carbonyl rhenacycles with the selenoimidodiphosphinate ligand $[N(SePPh_2)_2]^-$ " *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692* (8), 1698–1707.

-
- (3) Sánchez-Guadarrama, O.; Reyes-Lezama, M.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N. "Synthetic and structural studies of phosphorus carbonyl rhenacycles containing the tetraphenyldithioimidodiphosphinato ligand" *J. Organomet. Chem.* **2012**, 706–707, 135–139.
 - (4) Salas-Martin, K. P.; Espinosa-López, I. A.; Reyes-Lezama, M.; Huerta-Salazar, E.; Ramírez-Palma, D.; Cortés-Guzmán, F.; García-Montalvo, V.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N. "Experimental and theoretical studies of new rhenium carbonyls containing 4,5-bis(chalcogenodiphenylphosphinoyl)-1,2,3-triazolates" *J. Organomet. Chem.* **2016**, 822, 250–258.
 - (5) Salas Martin, K. P. Estudio de Reactividad de $MBr(CO)_5$ $M = Mn$ y Re frente a ligantes triazólicos, UNAM, 2017.
 - (6) Heard, P. J.; Aliev, A. E. "2,6-Bis(diphenylphosphinosulfide)pyridine (L) as a facial terdentate ligand: Synthesis and characterisation of the tricarbonylrhenium(I) complexes $fac-[Re(CO)_3L]^+$ $[Re_2(CO)_6(\mu-X)_3]^-$ ($X=Cl, Br$ or I) and $fac-[Re(CO)_3L]^+$ $[SbF_6]^-$ " *Polyhedron* **1998**, 17(23–24), 3981–3987.
 - (7) Deeming, A. J.; Karim, M.; Bates, P. A.; Hursthouse, M. B. "A new type of pyridine-2-thionato bridge: X-ray crystal structure of the complex $[Re_2(MepyS)_2(CO)_6]$ where MepyS is the 6-methylpyridine-2-thionato ligand" *Polyhedron* **1988**, 7(15), 1401–1403.
 - (8) Kabir, S. E. Karim, M. M. Kundu, K. Bashir Ullah, S. M. Hardcastle, K. I. "Some pyridine-2-thiolato and 6-methylpyridine-2-thiolato complexes (pyS = pyridine-2-thiolato ligand)" *J. Organomet. Chem.* **1996**, 517, 155–159.
 - (9) Cabeza, J. A.; Llamazares, A.; Riera, V.; Trivedi, R.; Grepioni, F. "Neutral Binuclear and Anionic Trinuclear Rhenium Carbonyl Complexes Containing Bridging Ligands Derived from 2-Amino- and 2-Mercaptopyridines" *Organometallics* **1998**, 17(25), 5580–5585.
 - (10) Meltzer, A.; Cargnelutti, R.; Hagenbach, A.; Schulz Lang, E.; Abram, U. "Tricarbonylrhenium(I) Complexes with N-Heterocyclic Thiones and Selenols" *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, 641 (15), 2617–2623.
-

4

OBJETIVOS

4.1 Objetivo General

Sintetizar un nuevo tipo de piridinas disustituidas en la posición 2 y 6 con un fosfinoilo y un sulfhidrilo $S(C_5H_3NH)P(E)Ph_2$; $E = O, S$, y estudiar la reactividad de estos nuevos compuestos y sus sales de potasio frente al precursor organometálicos $[ReBr(CO)_5]$.

4.2 Objetivos Particulares

- Sintetizar los compuestos $Br(C_5H_3N)P(E)Ph_2$; $E = O, S, Se$, y explorar la reacción de Sustitución Nucleofílica Aromática sobre los mismos para obtener los compuestos $S(C_5H_3NH)P(E)Ph_2$; $E = O, S$, usando sulfuro de sodio como nucleófilo.
- Determinar la forma tautomérica favorecida de los compuestos $S(C_5H_3NH)P(E)Ph_2$; $E = O, S$.
- Explorar la reactividad de los compuestos neutros $S(C_5H_3NH)P(E)Ph_2$; $E = O, S, Se$, frente a $[ReBr(CO)_5]$, determinar las condiciones de reacción, haciendo énfasis en la nuclearidad de los productos obtenidos
- Investigar la reactividad de las sales $K[S(C_5H_3N)P(E)Ph_2]$; $E = O, S, Se$, frente a $[ReBr(CO)_5]$.

5

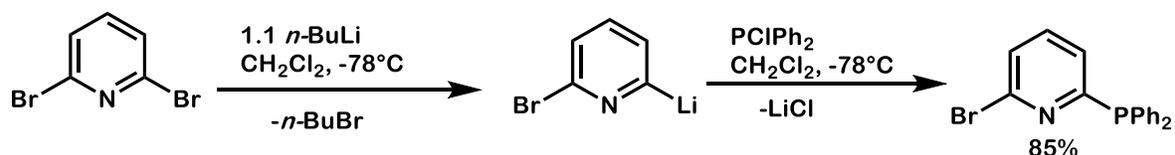
RESULTADOS Y DISCUSIÓN I

Síntesis de los Compuestos $S(C_5H_3NH)P(E)Ph_2$; E = O, S, Se

En este capítulo se presenta la síntesis y caracterización de los compuestos 2-bromo-6-difenilcalcogenofosfinoilpiridina $Br(C_5H_3N)P(E)Ph_2$; E = O **1a**, S **1b** y Se **1c**, así de los compuestos 6-mercapto-2-difenilcalcogenofosfinoilpiridinas $S(C_5H_3NH)P(E)Ph_2$; E = O **2a**, S **2b**.

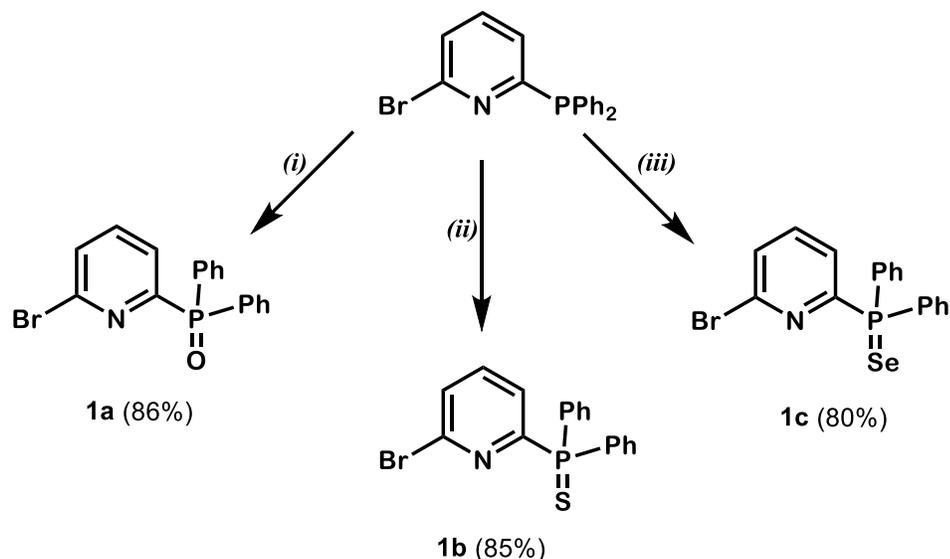
5.1. Síntesis de las 2-bromo-6-difenilfosfinoilpiridinas $Br(C_5H_3N)P(E)Ph_2$; E = O **1a**, S **1b**, Se **1c**

Primeramente, se expone la síntesis de las 2-bromo-6-difenilfosfinoilpiridinas con tres diferentes calcógenos ($Br(C_5H_3N)P(E)Ph_2$; E = O, S, Se), usando como precursor la 2-bromo-6-difenilfosfinopiridina. Dicho compuesto se sintetizó empleando el método descrito por Breit y colaboradores¹ (Esquema 5.1). La caracterización del producto coincidió con la reportada en la literatura (p. f. = 80 – 82°C, RMN-³¹P{¹H} δ = -3.21 ppm (s)).



Esquema 5.1. Síntesis de la 2-bromo-6-difenilfosfinopiridina

Los compuestos $\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; E = O **1a**, S **1b** y Se **1c** se obtuvieron mediante la calcogenación directa del fósforo(III) del grupo fosfino presente en la 2-bromo-6-difenilfosfinopiridina como se muestra en el Esquema 5.2.



(i) H_2O_2 30% (exceso), CH_2Cl_2 , t.amb. 30 min.

(ii) $1/8 \text{ S}_8$, Tolueno, reflujo, 5h.

(iii) Se gris, Tolueno, reflujo, 5h.

Esquema 5.2. Obtención de los compuestos **1a**, **1b** y **1c**.

En el caso del compuesto **1a**, la oxidación se llevó a cabo añadiendo un exceso de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno al 30% a una disolución de 2-bromo-6-difenilfosfinopiridina en diclorometano por 30 min. La obtención de los compuestos **1b** y **1c** se llevó a cabo o añadiendo azufre o selenio elementales (S_8 , Se gris) respectivamente en cantidades equivalentes a una disolución de la 2-bromo-6-difenilfosfinopiridina en tolueno a temperatura de reflujo por 5 h.

El compuesto $\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$, **1a**, se obtuvo con un 86 % de rendimiento como un líquido viscoso de coloración blanquecina. Los compuestos **1b** y **1c** se obtuvieron como sólidos blancos al recrystalizarlos de etanol frío con rendimientos de 85% y 80 % respectivamente. Los tres compuestos son compuestos son solubles en disolventes polares, como diclorometano y cloroformo y parcialmente solubles en hexano.

5.1.1. Caracterización Espectroscópica de los compuestos 1a, 1b y 1c

Los compuestos **1a**, **1b** y **1c**, fueron caracterizados mediante las espectroscopías de Infrarrojo, Resonancia Magnética Nuclear, Espectrometría de Masas y análisis de rayos X las cuales se presenta a continuación.

5.1.1.1. Espectroscopía de Infrarrojo de los compuestos 1a, 1b y 1c

En la Tabla 5.1 se muestran los datos espectroscópicos de IR para los compuestos **1a**, **1b** y **1c** obtenidos mediante la técnica de ATR.

Tabla 5.1. Datos espectroscópicos de IR de los compuestos 1a, 1b y 1c obtenidos por ATR		
Compuesto	$\nu_{P=E}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{P=E}$ (cm ⁻¹) *
Br(C ₅ H ₃ N)P(O)Ph ₂ 1a	1185	1192-1185 ²
Br(C ₅ H ₃ N)P(S)Ph ₂ 1b	570	590 ²
Br(C ₅ H ₃ N)P(Se)Ph ₂ 1c	566	529 ³

*Reportados para los compuestos 2,6-bis(difenilcalcogenofosfinoil)piridina E= O, S, Se.

Se puede observar que los valores obtenidos para la vibración de tensión del enlace fósforo-calcógeno coincide con la reportada para compuestos similares, siendo la del enlace P-Se la que sufre un mayor desplazamiento a frecuencias más altas.

5.1.1.2. Resonancia Magnética Nuclear de ³¹P{¹H} de los compuestos 1a, 1b y 1c

Los espectros de RMN-³¹P{¹H} de los compuestos **1a**, **1b** y **1c** se obtuvieron en disolución de CDCl₃ y se muestran en la Figura 5.1.

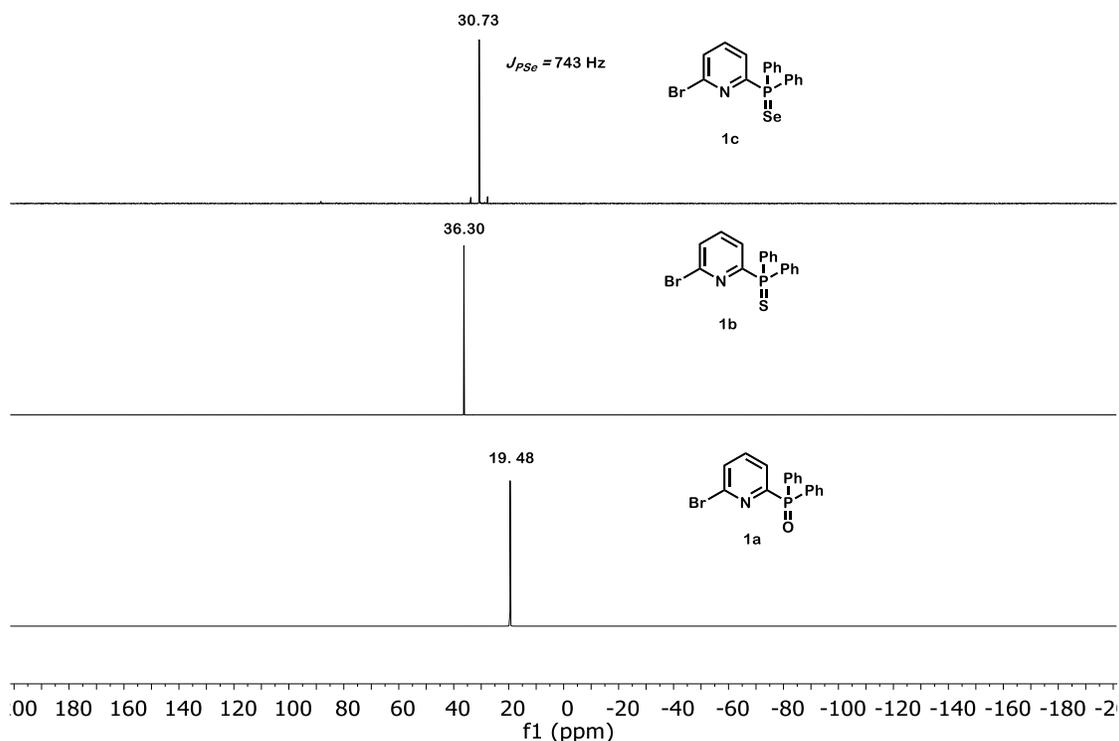
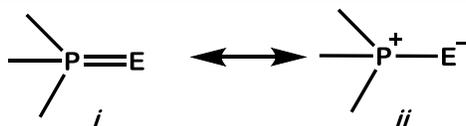


Figura 5.1. Espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.7 MHz) de los compuestos **1a**, **1b** y **1c** en disolución de CDCl_3 .

En todos los casos se observaron señales simples correspondientes al único átomo de fósforo de las moléculas. La oxidación del átomo de fósforo se evidencia al desplazarse la señal de -3.21 ppm para el fósforo(III) hacia campo bajo cuando se oxida a fósforo(V). Los valores de desplazamiento químico observados en este trabajo concuerdan con los reportados para los compuestos 2,6-bis(difenilcalcogenofosfinoil)piridinas; E = O (19.8 ppm), S (37.7 ppm) y Se (31.6 ppm, $J_{PSe} = 741$ Hz)².

El orden de desplazamiento químico de los compuestos fosforados **1a**, **1b** y **1c** muestra el siguiente orden: P=S > P=Se >> P=O. Esta tendencia se puede explicar a través de las formas canónicas mostradas y que conforman el híbrido de resonancia del enlace fósforo-calcógeno (Esquema 5.3).



Esquema 5.3. Formas canónicas que contribuyen al enlace fósforo-calcógeno.

Estudios sobre el momento dipolar del enlace P=E en calcogenuros de fosfinas terciarias mostraron que, cuando el calcógeno es oxígeno, hay una mayor contribución de la forma canónica *i*; mientras que con los congéneres más pesados (S y Se) la estructura de mayor contribución es la *ii*⁴. El mayor carácter π del enlace P=O hace que la señal del fósforo en RMN aparezca a campo más alto del q ue se esperaría únicamente por efectos de la electronegatividad. En el caso de los compuestos con azufre y selenio, al poseer ambos un mayor carácter de enlace sencillo, los desplazamientos químicos aparecen conforme a la tendencia esperada por la electronegatividad del calcógeno (S > Se).

5.1.1.3. Resonancia Magnética Nuclear de ¹H de los compuestos 1a, 1b y 1c

En la Tabla 5.2 se muestran los valores de desplazamiento químico y constantes de acoplamiento para los compuestos 1a, 1b y 1c.

Tabla 5.2. Datos de RMN-¹H para los compuestos 1a, 1b y 1c en CDCl₃

Compuestos	H ₁ :	H ₂ :	H ₃ :	H _o :	H _m :	H _p :
	δ (ppm/m) <i>n</i> J (Hz)	δ (ppm/m) <i>n</i> J (Hz)	δ (ppm/m) <i>n</i> J (Hz)	δ (ppm/m) <i>n</i> J (Hz)	δ (ppm/m) <i>n</i> J (Hz)	δ (ppm/m) <i>n</i> J (Hz)
E = O 1a	8.26 (td) ³ J _{HH} =8 Hz ³ J _{HP} =8 Hz ⁴ J _{HH} =1 Hz	7.62 (td) ³ J _{HH} =8 Hz ⁴ J _{HP} =4 Hz ³ J _{HH} =8 Hz	7.52 (dd) ³ J _{HH} =8 Hz ⁴ J _{HH} =1 Hz	7.90 (ddd) ³ J _{HH} =8 Hz ³ J _{HP} =12 Hz ⁴ J _{HH} =1 Hz	7.45 (ddd) ³ J _{HH} =8 Hz ³ J _{HP} =7.2 Hz ⁴ J _{HP} =3 Hz	7.49 (dd) ³ J _{HH} =7.2 Hz ⁴ J _{HH} =1 Hz
E = S 1b	8.58 (t) ³ J _{HH} =8 Hz ³ J _{HP} =8 Hz	7.70 (td) ³ J _{HH} =8 Hz ⁴ J _{HP} =4 Hz ³ J _{HH} =8 Hz	7.54 (dd) ³ J _{HH} =8 Hz ⁴ J _{HH} =1 Hz	7.93 (ddd) ³ J _{HH} =8 Hz ³ J _{HP} =15 Hz ⁴ J _{HH} =1 Hz	7.45 (ddd) ³ J _{HH} =8 Hz ³ J _{HP} =7.2 Hz	7.48 (dd) ³ J _{HH} =7.2 Hz ⁴ J _{HH} =1 Hz
E = Se 1c	8.66 (td) ³ J _{HH} =8 Hz ³ J _{HP} =8 Hz ⁴ J _{HH} =1 Hz	7.69 (td) ³ J _{HH} =8 Hz ⁴ J _{HP} =4 Hz ³ J _{HH} =8 Hz	7.53 (dd) ³ J _{HH} =8 Hz ⁴ J _{HH} =1 Hz	7.90 (ddd) ³ J _{HH} =8 Hz ³ J _{HP} =12 Hz ⁴ J _{HH} =1 Hz	7.45 (m) ³ J _{HH} =8 Hz ³ J _{HP} =3 Hz ⁴ J _{HH} =1 Hz	7.50 (m) ³ J _{HH} =8 Hz ³ J _{HP} =12 Hz ⁴ J _{HH} =1 Hz

Los espectros de RMN- ^1H de los compuestos $\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; $\text{E} = \text{O}$ **1a**, **S 1b** y **Se 1c** muestran todos patrones de señales similares, por lo que se discutirán conjuntamente. Dichos espectros se muestran en las Figuras 5.2, 5.3 y 5.4 respectivamente.

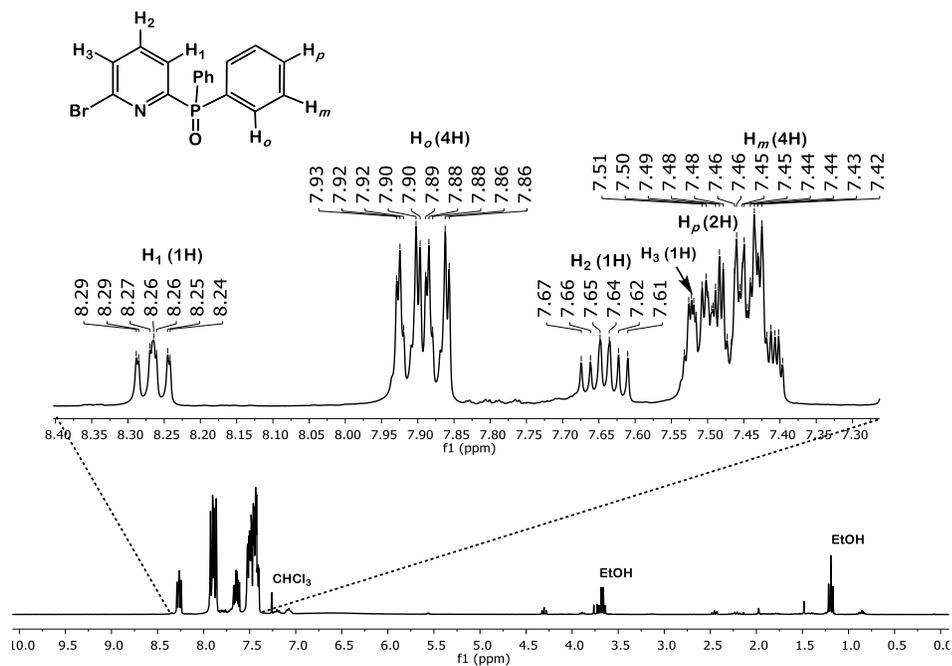


Fig. 5.2. Espectro de ^1H (300 MHz) del compuesto **1a** en disolución de CDCl_3

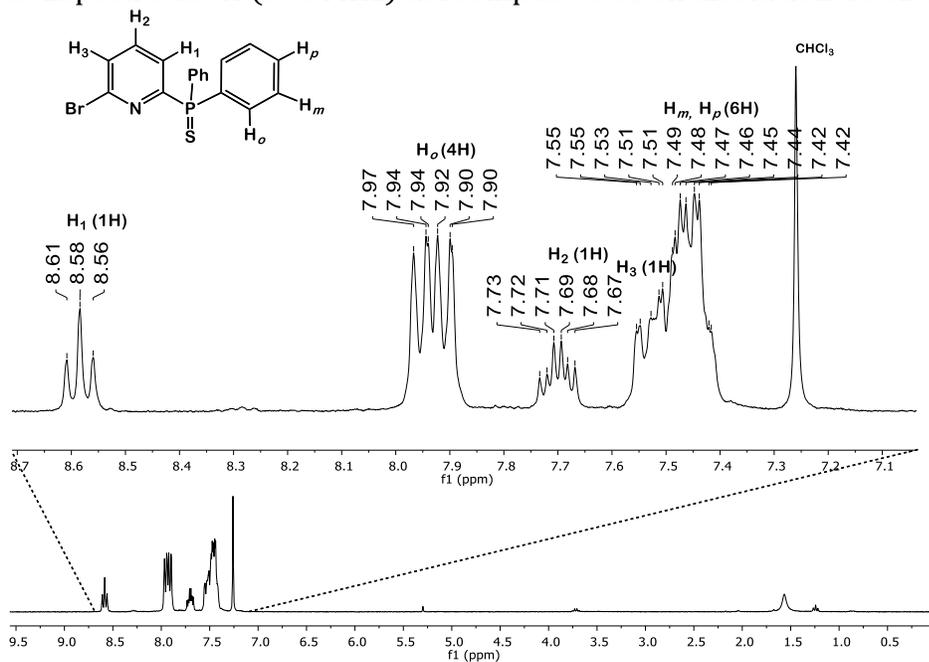


Fig. 5.3. Espectro de ^1H (300 MHz) del compuesto **1b** en disolución de CDCl_3

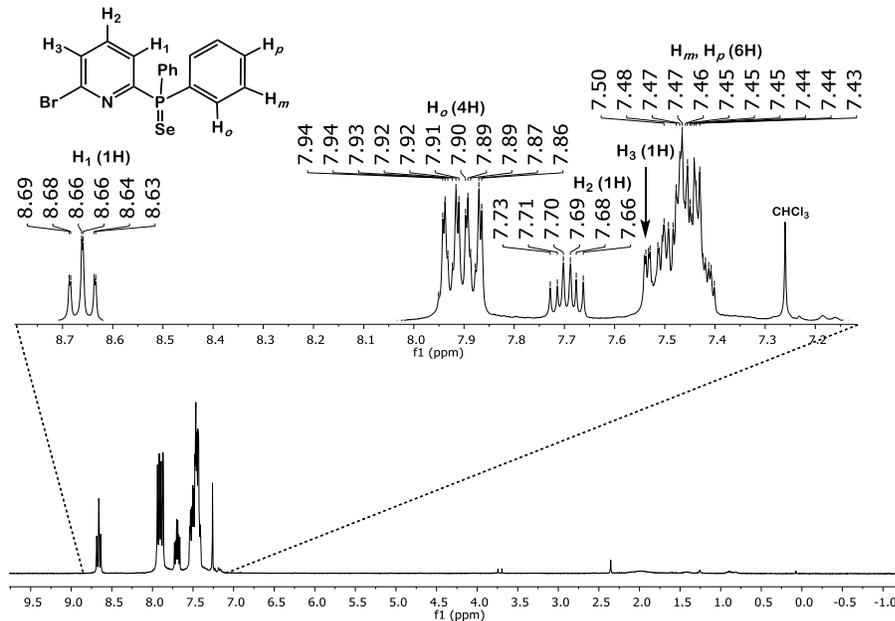


Fig. 5.4. Espectro de ^1H (300 MHz) del compuesto **1c** en disolución de CDCl_3

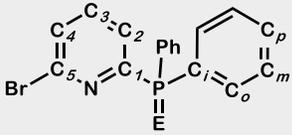
A campo bajo aparece una señal alrededor de 8.5 ppm (td, 1H) asignada al protón H_1 de la piridina, dicho protón se encuentra en posición *orto* al grupo fosfinoilo, lo que provoca su desplazamiento campo bajo y cuya multiplicidad se debe al acoplamiento con los protones H_2 ($^3\text{J}_{\text{H}_1\text{H}_2} = 8$ Hz), con el protón H_3 ($^4\text{J}_{\text{H}_1\text{H}_3} = 1$ Hz) y con el núcleo de fósforo-31 del grupo fosfinoilo ($^3\text{J}_{\text{H}_1\text{P}} = 8$ Hz). Cabe resaltar que únicamente para el compuesto de azufre **1b**, la señal aparece como un triplete; lo cual es explicable debido a la resolución del espectro que no permite que se aprecie el acoplamiento más pequeño entre el protón H_3 y el protón H_1 . En 7.90 ppm (4H) aparece la señal correspondiente al protón H_o de los sustituyentes fenilo del grupo fosfinoilo como un doble de doble de dobles, producto del acoplamiento con los protones H_m ($^3\text{J}_{\text{H}_o\text{H}_m} = 8$ Hz), con el protón H_p ($^4\text{J}_{\text{H}_o\text{H}_p} = 1$ Hz) y con el átomo de fósforo del grupo fosfinoilo ($^3\text{J}_{\text{H}_o\text{P}} = 12$ Hz). En 7.70 ppm (td, 1H) se encuentra la señal asignada al protón central (H_2) de la piridina, cuya multiplicidad es producto del acoplamiento igual con los protones vecinos H_1 y H_3 ($^3\text{J}_{\text{H}_1\text{H}_2} = ^3\text{J}_{\text{H}_2\text{H}_3} = 8$ Hz) y el acoplamiento a cuatro enlaces de distancia con el átomo de fósforo ($^4\text{J}_{\text{H}_2\text{P}} = 4$ Hz). En seguida se advierte una señal doble dobles en 7.53 ppm (1H), asignada al protón H_3 de la piridina, con constantes de acoplamiento con H_1 ($^4\text{J}_{\text{H}_1\text{H}_3} = 1$ Hz) y con H_2 ($^3\text{J}_{\text{H}_2\text{H}_3} = 8$ Hz). En 7.49 ppm (2H) se

observa una señal doble de dobles correspondiente con los protones Hp de los grupos fenilo (${}^3J_{\text{HpHm}} = 7.2 \text{ Hz}$ y ${}^4J_{\text{HoHp}} = 1 \text{ Hz}$). Finalmente, se distingue una señal doble doble de dobles en 7.45 ppm (4H) asignada a los H_m de los sustituyentes fenilo y cuyo acoplamiento corresponde con los protones H_o (${}^3J_{\text{HoHm}} = 8 \text{ Hz}$), H_p (${}^3J_{\text{HmHp}} = 7.2 \text{ Hz}$) y con el átomo de fósforo del grupo fosfinoilo (${}^3J_{\text{HmP}} = 3 \text{ Hz}$).

5.1.1.4. Resonancia Magnética Nuclear de ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **1a**, **1b** y **1c**

En la Tabla 5.3 se muestran los datos de RMN- ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **1a-c**.

Tabla 5.3. Datos de RMN- ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.6 MHz) de los compuestos **1a**, **1b** y **1c** en CDCl_3

Compuestos 	E = O 1a	E = S 1b	E = Se 1c
C₁: $\delta(\text{ppm/m})$, ${}^nJ(\text{Hz})$	157.6 (d), 107 Hz	157.6 (d), 129 Hz	156.3 (d), 98 Hz
C₂: $\delta(\text{ppm/m})$, ${}^nJ(\text{Hz})$	127.7 (d), 24 Hz	127.8 (d), 18 Hz	128.8 (d), 25 Hz
C₃: $\delta(\text{ppm/m})$, ${}^nJ(\text{Hz})$	138.6 (d), 11 Hz	138.6 (d), 9 Hz	138.6 (d), 11 Hz
C₄: $\delta(\text{ppm/m})$, ${}^nJ(\text{Hz})$	131.7 (d), 3 Hz	130.2 (s)	129.6 (d), 3 Hz
C₅: $\delta(\text{ppm/m})$, ${}^nJ(\text{Hz})$	141.9 (d), 19 Hz	142.5 (d), 20 Hz	141.8 (d), 18 Hz
C_i: $\delta(\text{ppm/m})$, ${}^nJ(\text{Hz})$	131.6 (s)	131.2 (d), 105 Hz	130.9 (d), 78 Hz
C_o: $\delta(\text{ppm/m})$, ${}^nJ(\text{Hz})$	132.4 (d), 10 Hz	132.1 (d), 9 Hz	132.9 (d), 11 Hz
C_m: $\delta(\text{ppm/m})$, ${}^nJ(\text{Hz})$	128.4 (d), 13 Hz	128.5 (d), 12 Hz	128.4 (d), 12 Hz
C_p: $\delta(\text{ppm/m})$, ${}^nJ(\text{Hz})$	129.9 (d), 2 Hz	132.24 (s)	131.7 (d), 4 Hz

Al igual que en el caso de los espectros de RMN- ${}^1\text{H}$, los espectros de RMN- ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **1a**, **1b** y **1c** muestran un patrón de señales similar, por lo que se discutirán de manera conjunta. Dichos espectros se muestran en las Figuras 5.5, 5.6 y 5.7 respectivamente.

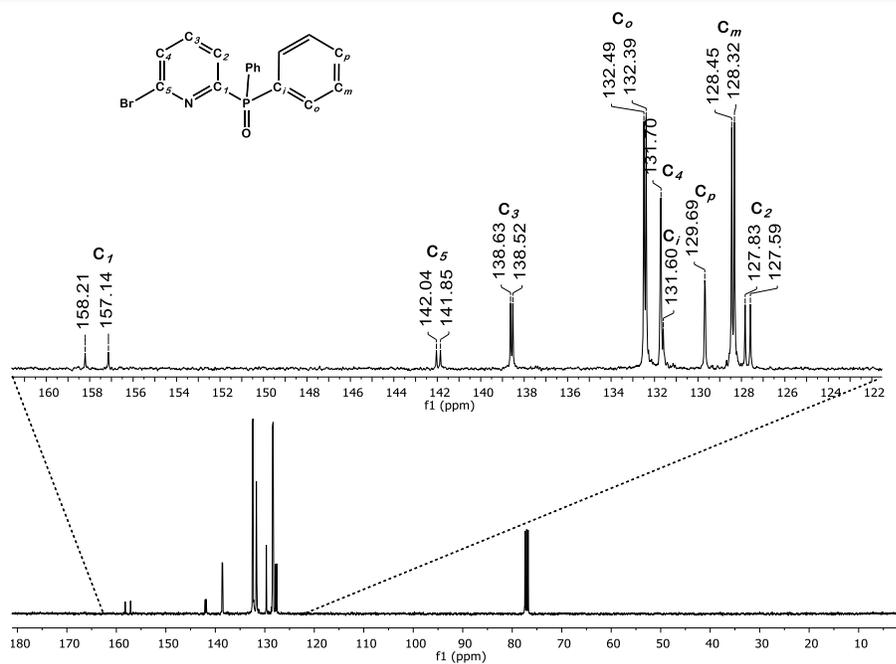


Fig. 5.5. Espectro de RMN-¹³C{¹H} (75.6 MHz) del compuesto **1a** en disolución de CDCl₃

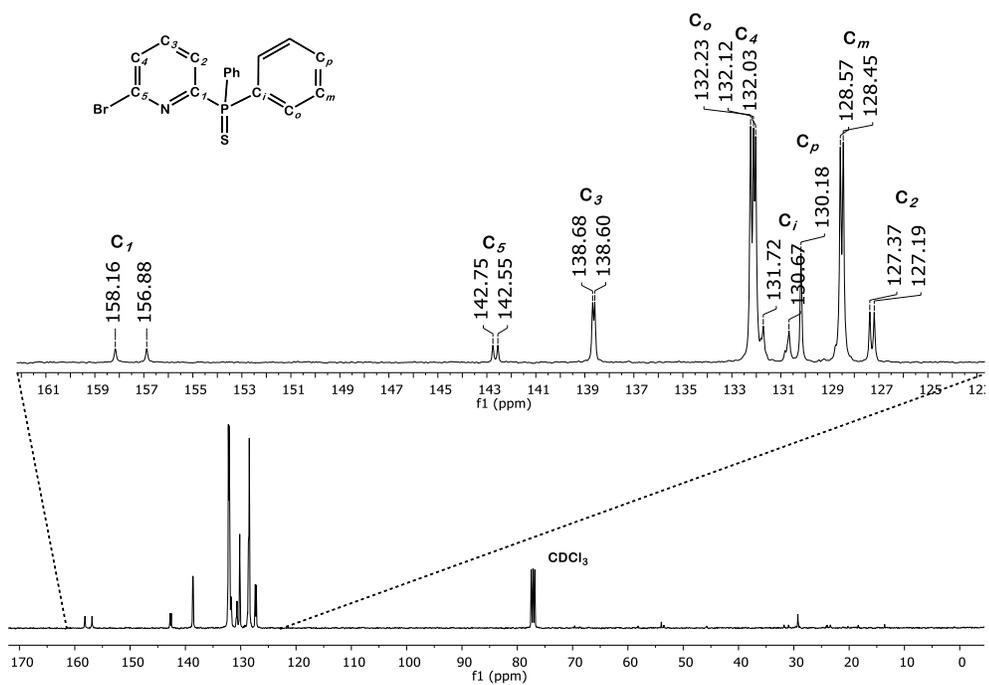


Fig. 5.6. Espectro de RMN-¹³C{¹H} (75.6 MHz) del compuesto **1b** en disolución de CDCl₃

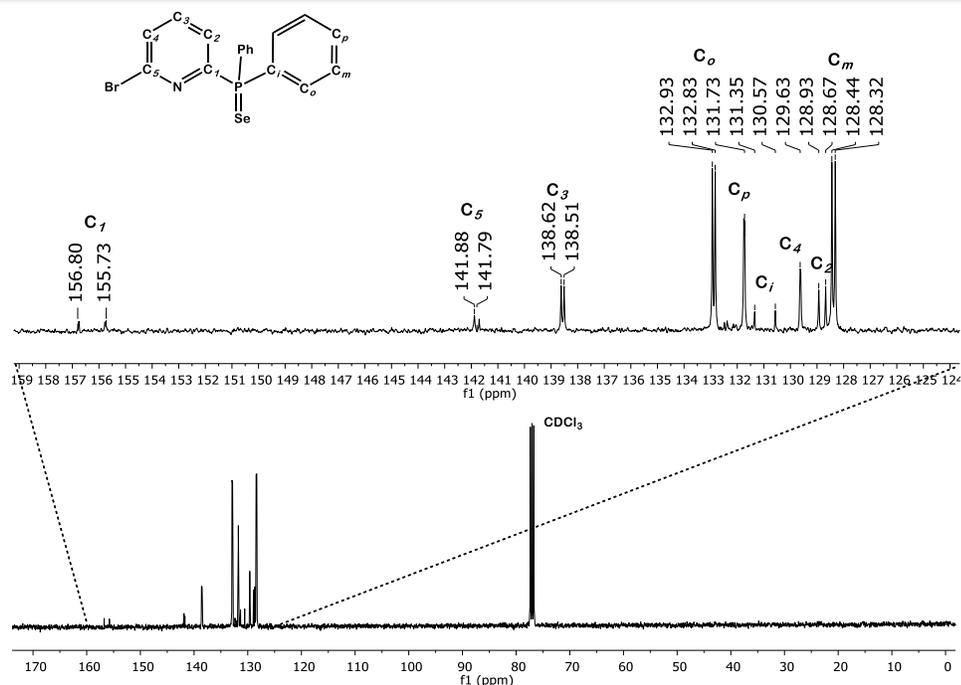


Fig. 5.7. Espectro de RMN-¹³C{¹H} (75.6 MHz) del compuesto **1c** en disolución de CDCl₃

Como se aprecia en las figuras anteriores, la señal a campo bajo (157 ppm) se asocia al carbono C₁. El desplazamiento químico de este átomo se debe a su vecindad con el grupo fosfinoilo y con el nitrógeno piridínico. A continuación, se observa una señal doble en 141.7 ppm, asignada al carbono C₅ del anillo heterocíclico. En 138.6 ppm aparece la señal asignada al C₃ del anillo aromático. Alrededor de 132 ppm aparecen las señales de mayor intensidad asignadas a los carbonos C_o de los sustituyentes fenilos, así como las señales del carbono C₄ de heterociclo. En 131 ppm aparecen las señales de los carbonos cuaternarios C_i con una intensidad baja y alrededor de 130 ppm aparece la señal de los carbonos C_p de los fenilos. Finalmente, a campo alto (128 ppm) se distinguen dos señales dobles, la señal menos intensa se asigna al carbono C₂ de la piridina, mientras que la más intensa se asigna a los carbonos C_m de los fenilos.

5.1.1.5. Espectrometría de Masas de los compuestos **1a**, **1b** y **1c**

Los experimentos de espectrometría de masas de los compuestos Br(C₅H₃N)P(E)Ph₂; E = O **1a**, S **1b** y Se **1c** se obtuvieron mediante la técnica de análisis directo en tiempo real (DART). En la Fig. 5.6 se muestran los Espectros de masas de los compuestos **1a-c** junto

con las simulaciones del patrón isotópico del ion molecular esperado para estos compuestos.

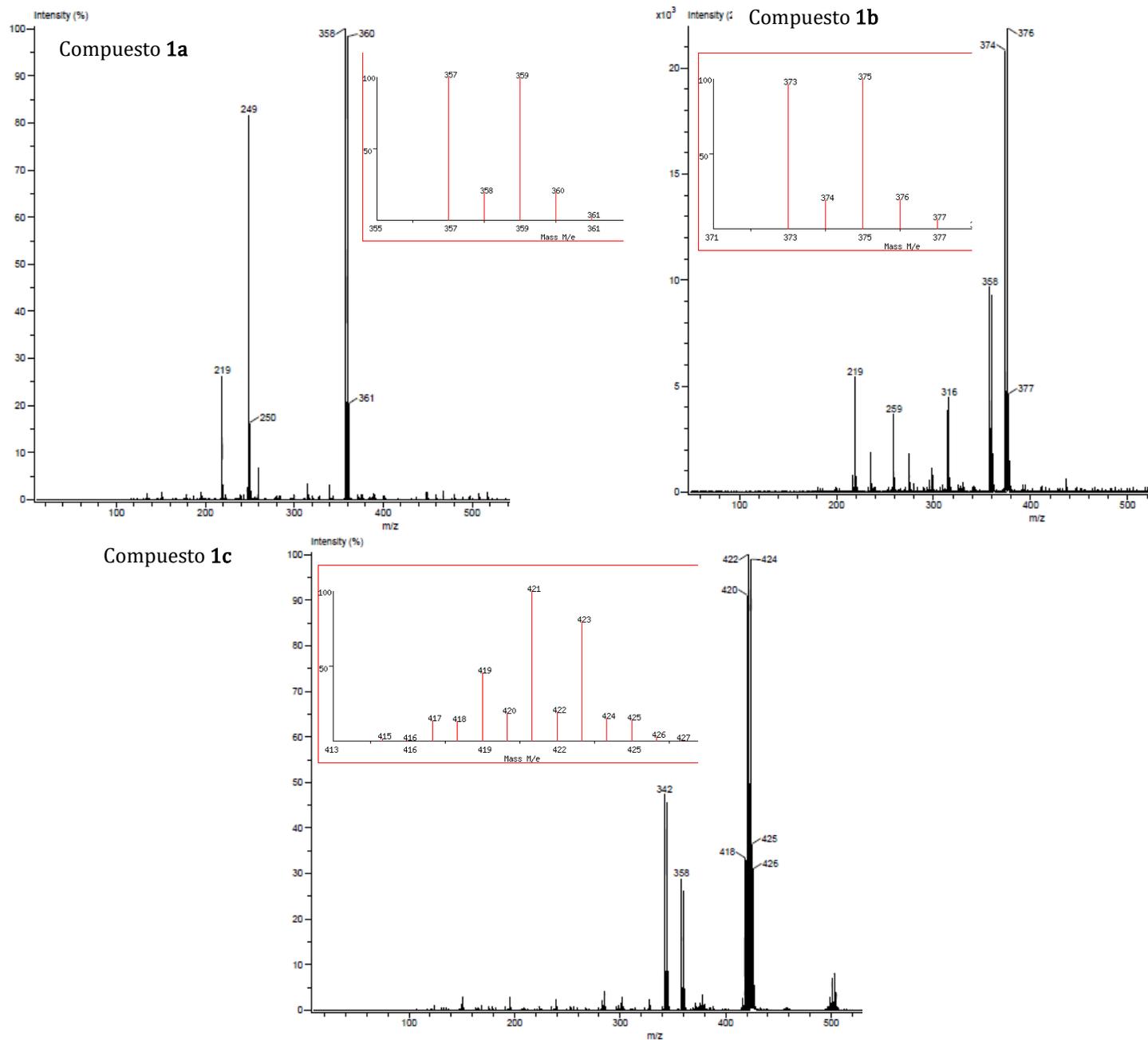


Fig. 5.6. Espectros de masas (DART+) de los compuestos 1a-c.

Tabla 5.4. Iones moleculares observados por DART(+) para los compuestos **1a**, **1b** y **1c**

Compuesto	$[M+H]^+$ (^{79}Br) [m/z]	$[M+H]^+$ (^{81}Br) [m/z]
$\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ 1a	358	360
$\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ 1b	374	376
$\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$ 1c	422	424

Como se muestra en la tabla anterior, en los tres casos puede apreciarse el patrón isotópico característico de ^{79}Br (50.69%) y ^{81}Br (49.31%)⁵. Dicho patrón coincide con el patrón isotópico simulado para los iones moleculares de estos compuestos. Así mismo, en los tres casos, se observan los iones $[M+H]^+$, comúnmente observados debido a la técnica de ionización DART(+)⁶.

5.1.1.6. Análisis Estructural del compuesto **1b**

El compuesto $\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ **1b** pudo recristalizarse de una mezcla de hexano-diclorometano en proporciones 1:1 por varios días a 4°C, obteniéndose cristales adecuados para llevar a cabo el análisis estructural por difracción de rayos X. El compuesto **1b** cristaliza en un sistema triclinico con un grupo espacio P-1. En la Figura 5.7 se muestra la estructura molecular del compuesto $\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ **1b**.

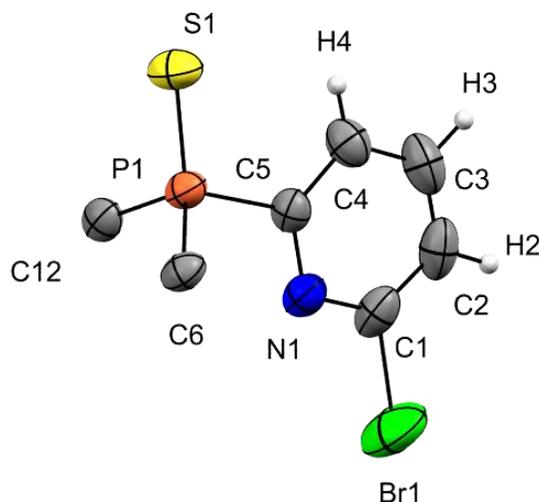


Fig. 5.7. Estructura molecular del compuesto **1b** en elipsoides al 50%. Sólo se muestran los carbonos *ipso* de los sustituyentes fenilo para mayor claridad.

Como se observa en la Fig. 5.7, la estructura molecular del compuesto **1b** confirma la presencia del grupo tiosfinoilo en la posición orto al nitrógeno piridínico. Se observa que el sistema heteroaromático conserva la planaridad y, a partir del ángulo de torsión N-C-P-S (173.40°), se puede apreciar que el enlace P=S se orienta en el mismo plano que el anillo heterocíclico. También se puede proponer una geometría tetraédrica distorsionada alrededor del átomo de fósforo, a partir de los ángulos S1-P1-C1 (112.86°), S1-P1-C6 (113.04°), S1-P1-C12 (113.72°), C5-P1-C6 (104.14°), C6-P1-C12 (107.49°) y C5-P1-C12 (104.80°).

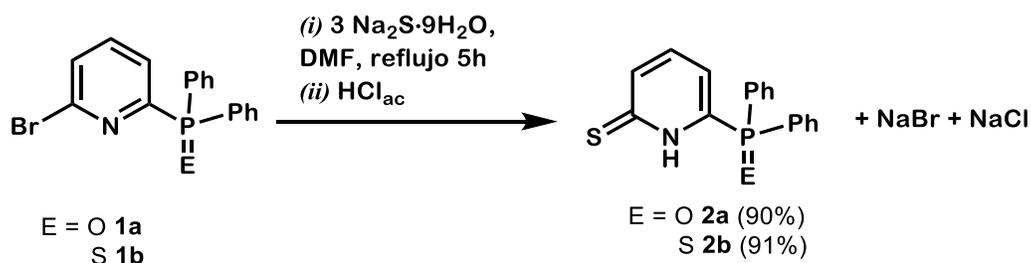
En la Tabla 5.5 se presentan distancias de enlace seleccionadas del compuesto **1b**.

Tabla 5.5. Distancias de enlace seleccionadas para el compuesto 1b			
Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
N1-C1	1.345(4)	C4-C5	1.375(5)
N1-C5	1.320(4)	C5-Br1	1.888(4)
C1-C2	1.380(6)	C1-P1	1.831(3)
C2-C3	1.356(6)	P1-S1	1.942(1)
C3-C4	1.383(5)		

Tanto los enlaces N-C como los enlaces C-C del anillo heterocíclico son iguales dentro del error experimental, con una distancia promedio de 1.333 \AA para los enlaces N-C y de 1.374 \AA para los enlaces C-C; dichos valores concuerdan con las esperadas para un anillo piridínico (N-C = 1.337 \AA ; C-C = 1.380 \AA)⁷. Así mismo, el enlace P1-S1 presenta una distancia de $1.942(1) \text{ \AA}$ y coincide con el valor esperado para un enlace doble fósforo-azufre (1.954 \AA)⁷.

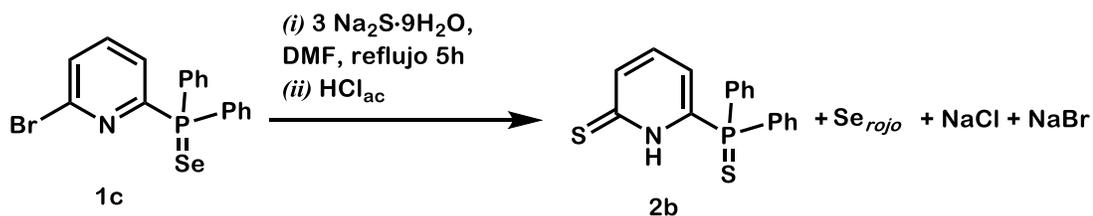
5.2. Síntesis de las 6-mercapto-2-difenilfosfinoilpiridinas $S(C_5H_3NH)P(E)Ph_2$; $E = O$ **2a**, **S 2b**

Una vez obtenidas las 2-bromo-6-difenilfosfinoilpiridinas $Br(C_5H_3N)P(E)Ph_2$; $E = O$ **1a**, **S 1b** y Se **1c**, se llevó a cabo la síntesis de las 6-mercapto-2-difenilfosfinoilpiridinas $S(C_5H_3NH)P(E)Ph_2$; $E = O$ **2a**, **S 2b** (Esquema 5.4) mediante una reacción de Sustitución Nucleofílica Aromática usando $Na_2S \cdot 9H_2O$ como nucleófilo a temperatura de reflujo de DMF por 5h.



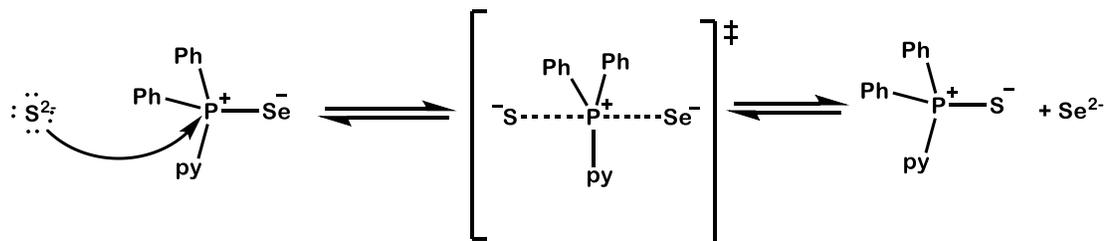
Esquema 5.4. Síntesis de las 6-mercapto-2-difenilfosfinoilpiridinas $S(C_5H_3NH)P(E)Ph_2$; $E = O$ **2a**, **S 2b**.

Los compuestos **2a** y **2b** se obtienen con buenos rendimientos (90%) como líquidos viscosos amarillos con un aroma característico de otros mercaptanos orgánicos, solubles en disolventes halogenados como diclorometano y cloroformo, también en disolventes polares como etanol y metanol y parcialmente solubles en hexano. El compuesto análogo de selenio $S(C_5H_3NH)P(Se)Ph_2$ **2c** no pudo ser obtenido, debido a que en las condiciones de reacción dadas, el grupo selenofosfinoilo sufre una reacción de sustitución, obteniéndose el compuesto **2b**, mientras que el selenio se pierde como selenio rojo en el medio (Esquema 5.5).



Esquema 5.5. Reacción del compuesto **1c** con $Na_2S \cdot 9H_2O$ para producir **2b**

Como se mencionó anteriormente (Esquema 5.3, pag. 50), el enlace fósforo-calcógeno se puede representar como un híbrido de resonancia entre dos formas canónicas; una donde existe un enlace π (*i*) y otra zwitteriónica (*ii*) con el átomo de fósforo con una carga formal positiva y el calcógeno con una carga formal negativa. Estudios de DFT^{4,8} proponen que la estructura canónica (*ii*) tiene una mayor contribución cuando el calcógeno presente es azufre o selenio. Al haber una mayor carga positiva sobre el átomo de fósforo, se incrementa su electrofilia, haciéndolo más susceptible de sufrir un ataque nucleofílico como se propone en el Esquema 5.6. Al existir un exceso de sulfuro en el medio de reacción, el equilibrio se ve desplazado hacia la formación del compuesto con el grupo tiosfinoilo (**2b**) en vez de favorecerse el compuesto esperado con el grupo selenofosfinoilo (**2c**).

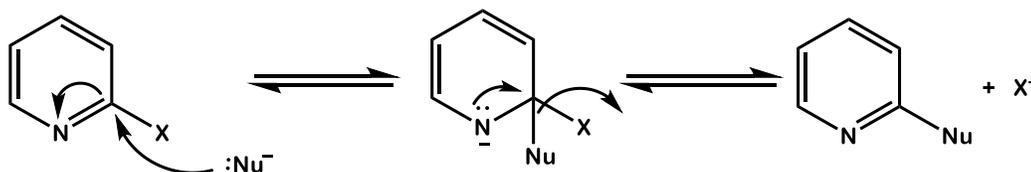


Esquema 5.6. Mecanismo de reacción propuesto para la sustitución de calcógeno en el compuesto **1c**

En el caso del compuesto con oxígeno (**2a**) la reacción de sustitución del calcógeno del fosfinoilo no está tan favorecida, debido a que la estructura canónica que más contribuye al híbrido de resonancia es aquella donde no hay carga formal sobre el átomo de fósforo (*i*), disminuyendo su carácter electrofílico, por lo que la sustitución sólo se lleva a cabo sobre el anillo piridínico y no sobre el fosfinoilo, produciendo el compuesto **2a**.

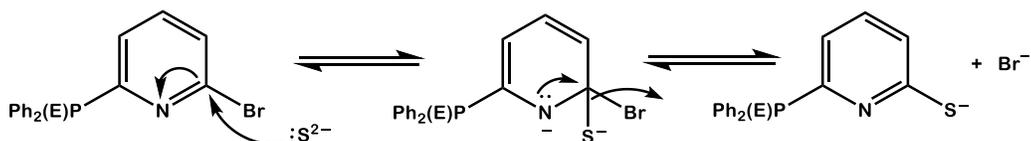
Retomando la reacción de sustitución sobre el anillo heterocíclico, es bien conocida la tendencia de anillo de la piridina de sufrir reacciones de sustitución nucleofílica aromática en las posiciones adyacentes al nitrógeno, esto se debe a que el átomo de nitrógeno, al ser más electronegativo que el carbono, funge como un grupo electroattractor, estabilizando la carga negativa generada al entrar el nucleófilo al anillo

(Esquema 5.7). Sin embargo, el intermediario formado pierde estabilidad al no ser aromático, debido a esto, la reacción de sustitución nucleofílica sobre la piridina procede cuando a) se emplea un nucleófilo fuerte o b) cuando en el anillo aromático existe un grupo electroattractor que favorezca la reacción^{9,10}.



Esquema 5.7. Mecanismo general de Sustitución Nucleofílica Aromática sobre la piridina. Nu = nucleófilo, X = grupo saliente.

Como se mencionó en los Antecedentes, la síntesis de 2-mercaptopiridina se ha llevado a cabo exitosamente usando sulfuros de metales alcalinos como nucleófilo a altas temperaturas (170°C), prolongados tiempos de reacción o el uso de catalizadores y co-catalizadores. En el presente trabajo, la reacción se llevó a cabo a temperatura de reflujo de DMF (150°C) por 5 h. Se propone que la reacción de sustitución nucleofílica aromática que sufren los compuestos $\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$ E = O **1a** y S **1b** se lleva a cabo mediante un mecanismo de adición-eliminación que se muestra en el Esquema 5.8.



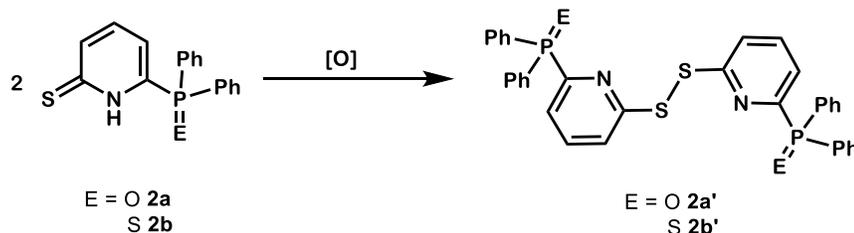
Esquema 5.8. Mecanismo de reacción propuesto para la Sustitución del bromo en los compuestos **1a** (E = O) y **1b** (E = S).

La reacción se encuentra favorecida por tres factores. El primero, es la presencia del grupo fosfinoilo en el anillo, que, por efecto inductivo, contribuye a estabilizar el intermediario de reacción. El segundo factor es el exceso de nucleófilo en el medio, que desplaza el equilibrio hacia los productos. El tercer factor es la formación de NaBr como subproducto de reacción; la formación de esta sal es la fuerza directriz de la reacción.

Al igual que otros mercaptanos heterocíclicos¹¹⁻¹³, los compuestos $\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{NH})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; E = O **2a**, S **2b** sufren tautomería prototrópica, siendo la tiona el tautómero favorecido. Esta observación se corroboró mediante espectroscopía de

infrarrojo y de RMN-¹H y se explora a profundidad en la siguiente sección (5.2.1 Caracterización).

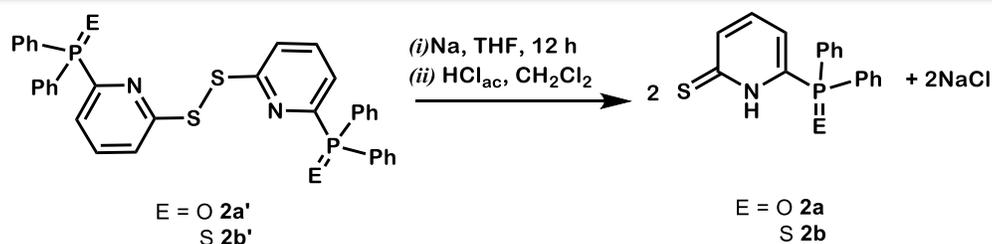
Los compuestos S(C₅H₃NH)P(E)Ph₂; E = O **2a**, S **2b** son estables por varios días, sin embargo, en presencia de oxígeno y luz son propensos a oxidarse generando los correspondientes disulfuros **2a'** o **2b'**. La oxidación se evidencia al observar un cambio de coloración de amarillo intenso a incoloro o café, así mismo se pierde el aroma característico (Esquema 5.9). Dicho proceso de oxidación ha sido observado para tionas heterocíclicas como la 2-mercaptopiridina^{14,15}. La estabilidad del disulfuro en comparación a la forma tiona es atribuida a la oxidación de los átomos de azufre y a la recuperación de la aromaticidad de los anillos heterocíclicos.



Esquema 5.9. Oxidación de los compuestos **2a** y **2b** a los disulfuros **2a'** y **2b'**.

La oxidación de los compuestos **2a** y **2b** a los correspondientes disulfuros no muestra un efecto en el ambiente electrónico del fósforo del grupo fosfinoilo, observando que en los espectros de RMN-³¹P{¹H} los desplazamientos químicos de dicho fósforo en los compuestos **2a'** ($\delta = 19.2$ ppm) y **2b'** ($\delta = 36.2$ ppm) son iguales a los de los compuestos **2a** y **2b** respectivamente (ver sección 5.2.1.2)

Los disulfuros **2a'** y **2b'** pueden reducirse químicamente usando sodio metálico en THF a temperatura ambiente por 12 h; como se muestra en el Esquema 5.10. Los compuestos **2a** y **2b** se regeneran cuantitativamente al protonar las sales de sodio formadas con ácido clorhídrico.



Esquema 5.10. Regeneración de los compuestos **2a** y **2b** por reducción de los disulfuros **2a'** y **2b'**.

5.2.1. Caracterización Espectroscópica de los compuestos **2a** y **2b**

Los compuestos **2a**, y **2b** fueron caracterizados mediante las espectroscopías convencionales y se presentan a continuación.

5.2.1.1. Espectroscopía de Infrarrojo de los compuestos **2a** y **2b**

En la Tabla 5.6 se muestran los datos espectroscópicos de infrarrojo de los compuestos **2a** y **2b**.

Tabla 5.6. Datos espectroscópicos de IR de los compuestos **2a**, y **2b** obtenidos por ATR.
Todas las bandas presentan intensidad media

Compuesto	$\nu_{\text{P=E}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu_{\text{N-H}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\delta_{\text{CNH}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
$\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{NH})\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ 2a	1189	3438	1568
$\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{NH})\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ 2b	512	3450	1540

Como se puede observar en la tabla anterior, las bandas asignadas a las vibraciones de tensión $\nu(\text{P}=\text{E})$ en los compuestos **2a** y **2b** no cambian significativamente en comparación con los compuestos con bromo **1a** y **1b**, poniendo de manifiesto que la sustitución del bromo en el anillo heterocíclico por el grupo sulfhidrido no altera el ambiente electrónico del grupo fosfinoilo del mismo.

Se observan dos bandas en los espectros de IR-ATR: La banda alrededor de 3438 cm^{-1} para **2a** y 3450 cm^{-1} para **2b** asociada con la vibración de tensión $\nu(\text{NH})$, mientras que la vibración alrededor de 1568 cm^{-1} para **2a** y 1540 cm^{-1} para **2b** se asignó a la

vibración de flexión $\delta(\text{CNH})^{16,17}$. Aunado a esto, no se observa la banda asociada a la vibración de tensión $\nu(\text{SH})$, que se esperaría apareciera alrededor de 2580 cm^{-116} ; por lo tanto se propone que, en estado sólido, el tautómero favorecido para los compuestos $\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{NH})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; $\text{E} = \text{O}$ **2a**, S **2b** es la tiona.

5.2.1.2. Resonancia Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **2a** y **2b**

Los espectros de $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos $\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{NH})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; $\text{E} = \text{O}$ **2a**, S **2b** (Fig. 5.8) presentan una señal simple con un desplazamiento químico de 19.2 ppm para el compuesto **2a** y de 36.4 ppm para el compuesto **2b**. Estos valores son comparables con los de los desplazamientos químicos de los compuestos **1a** (19.5 ppm) y **1b** (36.3 ppm), por lo que se concluye que la sustitución del bromo de la piridina por el grupo tiona no tiene efecto sobre el átomo de fósforo del grupo fosfinoilo de los compuestos **2a** y **2b**, conservando el mismo ambiente electrónico que en los compuestos precursores.

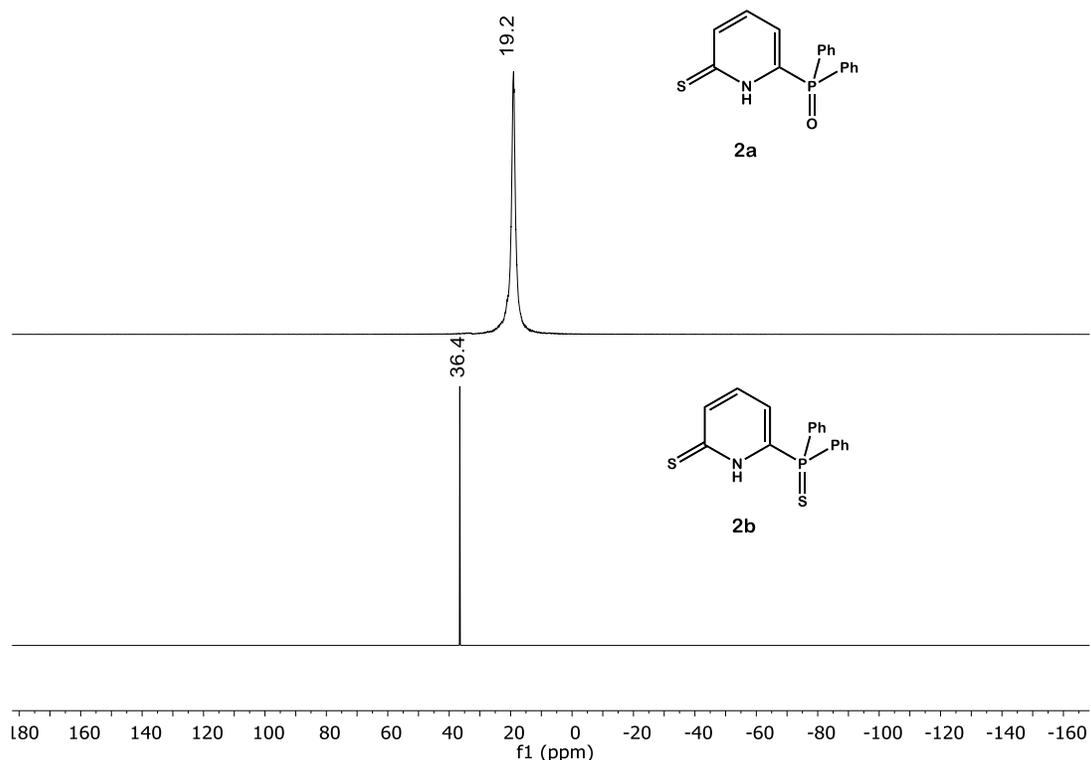


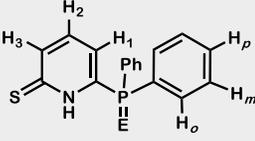
Figura 5.8. Espectros de $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.7 MHz) de los compuestos **2a** y **2b** en disolución de CDCl_3 .

Esta observación se corrobora con los valores de frecuencia de vibración del enlace P=E por espectroscopía de infrarrojo.

5.2.1.3. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H de los compuestos 2a y 2b

En la Tabla 5.7 se muestran los valores de desplazamiento químico y constantes de acoplamiento para los compuestos 2a y 2b.

Tabla 5.7. Datos de RMN- ^1H para los compuestos 2a y 2b en CDCl_3

Compuestos	H ₁ : $\delta(\text{ppm/m})$ $^nJ(\text{Hz})$	H ₂ : $\delta(\text{ppm/m})$ $^nJ(\text{Hz})$	H ₃ : $\delta(\text{ppm/m})$ $^nJ(\text{Hz})$	H _o : $\delta(\text{ppm/m})$ $^nJ(\text{Hz})$	H _m : $\delta(\text{ppm/m})$ $^nJ(\text{Hz})$	H _p : $\delta(\text{ppm/m})$ $^nJ(\text{Hz})$	NH: $\delta(\text{ppm/m})$ $^nJ(\text{Hz})$
 E = O 2a	8.41 (s, ancho)	7.58 (s, ancho)	7.43 (m)	7.75 (s, ancho)	7.22 – 7.18 (s, ancho)	7.37 – 7.31 (s, ancho)	8.10 (s, ancho)
E = S 2b	8.41 (td) $^3J_{HH} = 8 \text{ Hz}$ $^3J_{HP} = 8 \text{ Hz}$ $^4J_{HH} = 1 \text{ Hz}$	7.61 (td) $^3J_{HH} = 8 \text{ Hz}$ $^4J_{HP} = 4 \text{ Hz}$ $^3J_{HH} = 8 \text{ Hz}$	7.41 (ddd) $^3J_{HH} = 8 \text{ Hz}$ $^5J_{HP} = 3 \text{ Hz}$ $^4J_{HH} = 1 \text{ Hz}$	7.79 (ddd) $^3J_{HH} = 8 \text{ Hz}$ $^3J_{HP} = 13 \text{ Hz}$ $^4J_{HH} = 1 \text{ Hz}$	7.20 (td) $^3J_{HH} = 8 \text{ Hz}$ $^3J_{HH} = 8 \text{ Hz}$ $^4J_{HP} = 3 \text{ Hz}$	7.35 (td) $^3J_{HH} = 8 \text{ Hz}$ $^4J_{HH} = 1 \text{ Hz}$	8.01 (s, ancho)

El espectro de RMN- ^1H del compuesto $\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{NH})\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ 2a se muestra en la Figura 5.9.

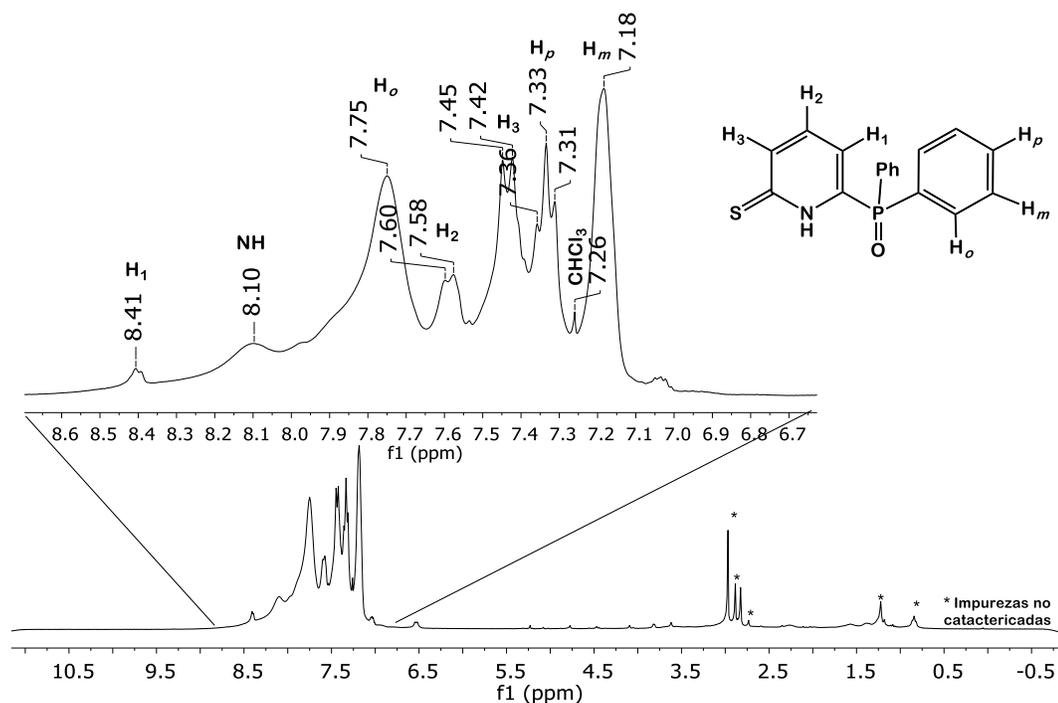


Fig. 5.9. Espectro de ^1H (300 MHz) del compuesto **2a** en disolución de CDCl_3

Al analizar las señales del espectro anterior, podemos percatarnos que los acoplamientos no pueden apreciarse. A campo bajo aparece una señal en 8.41 ppm, asignada al protón H_1 (1H) del anillo heterocíclico. Alrededor de 7.75 ppm aparece la señal asignada a los protones H_o (4H) de los sustituyentes fenilo, seguida de la señal en 7.58 (1H) correspondiente al protón H_2 del heterociclo. En 7.43 ppm (1H) aparece una señal asignada al protón H_3 del anillo piridínico. Finalmente, se observan dos señales múltiples en los intervalos 7.37 -7.32 ppm (2H) y 7.22 - 7.17 ppm (4H), asignadas a los protones H_p y H_m de los sustituyentes fenilo respectivamente. Debe destacarse la presencia de una señal simple y ancha en 8.00 ppm (1H), asignada al protón enlazado al átomo de nitrógeno de la piridina.

En la Figura 5.10 se presenta el espectro de RMN- ^1H del compuesto $\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{NH})\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ **2b**.

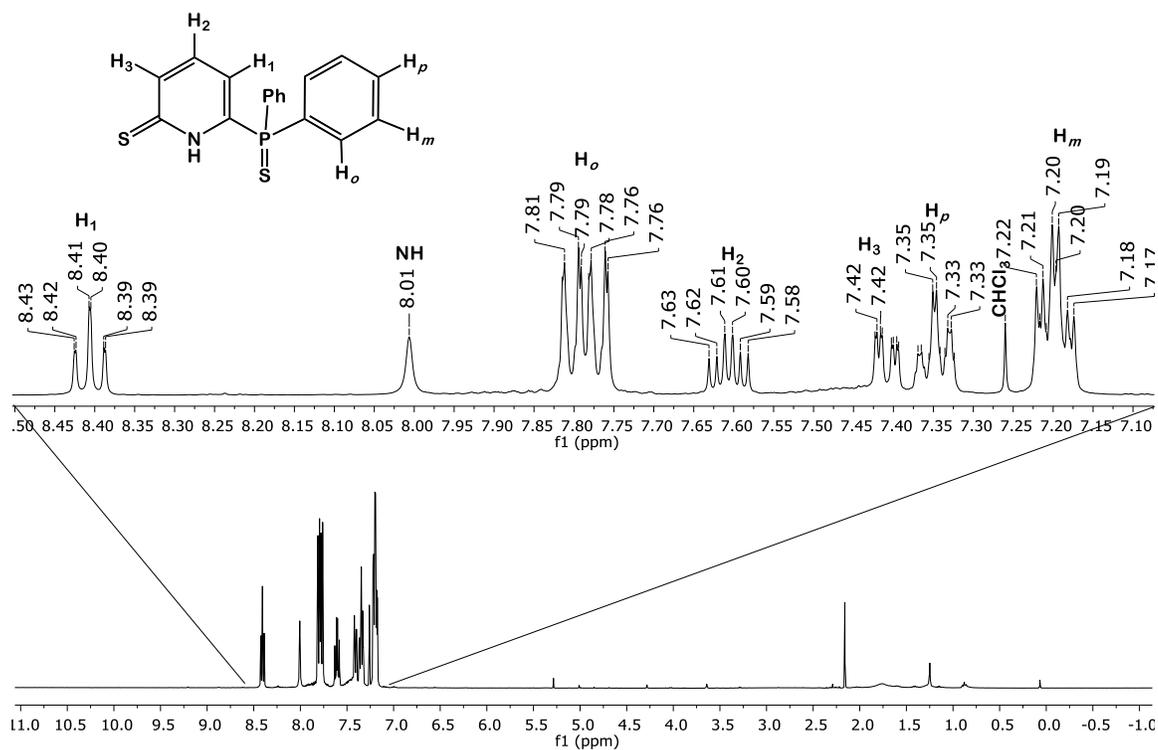


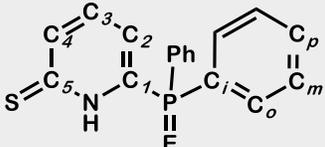
Fig. 5.10. Espectro de ^1H (300 MHz) del compuesto **2b** en disolución de CDCl_3

Como se presenta en la figura anterior, a campo bajo aparece una señal en 8.41 ppm (1H) con una multiplicidad triple de dobles, asignada al protón del anillo H_1 . Esta señal está acoplada al protón H_2 ($^3J_{\text{H}_1\text{H}_2} = 8$ Hz), con el protón H_3 ($^4J_{\text{H}_1\text{H}_3} = 1$ Hz) y con el núcleo de ^{31}P ($^3J_{\text{H}_1\text{P}} = 8$ Hz). En 7.79 ppm (4H) aparece una señal doble de doble de dobles asignada a los protones H_o de los sustituyentes fenilo, cuya multiplicidad es producto del acoplamiento con los protones H_m ($^3J_{\text{H}_o\text{H}_m} = 8$ Hz), con el protón H_p ($^4J_{\text{H}_o\text{H}_p} = 1$ Hz) y con el átomo de fósforo-31 ($^3J_{\text{H}_1\text{P}} = 13$ Hz). A continuación, se presenta una señal centrada en 7.61 ppm (1H) correspondiente al protón H_2 del heterociclo, que aparece como un triple de dobles debido al acoplamiento con los núcleos vecinos H_1 y H_3 ($^3J_{\text{H}_1\text{H}_2} = ^3J_{\text{H}_2\text{H}_3} = 8$ Hz) y con el átomo de fósforo ($^4J_{\text{H}_2\text{P}} = 4$ Hz). La señal asignada al protón H_3 del anillo piridínico aparece como un doble de doble de dobles centrado en 7.41 ppm (1H) la multiplicidad es producto de acoplamiento con los núcleos H_2 ($^3J_{\text{H}_2\text{H}_3} = 8$ Hz), con el protón H_1 ($^4J_{\text{H}_1\text{H}_3} = 1$ Hz) y con el núcleo de ^{31}P ($^5J_{\text{H}_3\text{P}} = 3$ Hz). Finalmente se observan dos señales triples de dobles. La primera en 7.35 ppm (2H) asignada a los

protones H_p que se encuentra acoplado con los protones H_o ($^4J_{HoHp} = 1$ Hz) y H_m ($^3J_{HmHp} = 8$ Hz); la segunda señal aparece en 7.20 ppm (4H) correspondiente con los protones H_m de los sustituyentes fenilos cuya multiplicidad se debe al acoplamiento con los protones H_o ($^3J_{HoHm} = 8$ Hz), con el protón H_p ($^3J_{HoHp} = 8$ Hz) y con el átomo de fósforo-31 ($^3J_{HmP} = 3$ Hz). Al igual que con el compuesto con oxígeno **2a**, destaca en el espectro una señal simple y ancha en 8.10 ppm cuya integración corresponde a 1 protón que fue asignada al protón ácido enlazado al átomo de nitrógeno de la piridina. La presencia de esta señal, así como la ausencia de una señal arriba de 3 ppm (comúnmente asignada al protón del grupo -SH en tioles aromáticos¹⁸) en los espectros de los compuestos **2a** y **2b** confirma que, al igual que en estado sólido, el tautómero favorecido en disolución para los compuestos **2a** y **2b** es la tiona.

5.1.1.4. Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}C\{^1H\}$ de los compuestos **2a** y **2b**

En la Tabla 5.8 se muestran los datos de RMN- $^{13}C\{^1H\}$ de los compuestos **2a** y **2b**.

Tabla 5.8. Datos de RMN- $^{13}C\{^1H\}$ (75.6 MHz) de los compuestos 2a y 2b en $CDCl_3$		
Compuestos	E = O 2a	E = S 2b
		
C_1 : δ (ppm/m), nJ (Hz)	157.5 (d), 24 Hz	158.9 (d), 18 Hz
C_2 : δ (ppm/m), nJ (Hz)	139.8 (d), 10Hz	137.2 (d), 10 Hz
C_3 : δ (ppm/m), nJ (Hz)	122.7 (d), 24Hz	121.5 (d), 3Hz
C_4 : δ (ppm/m), nJ (Hz)	131.6 (d), 3 Hz	155.9 (s)
C_5 : δ (ppm/m), nJ (Hz)	141.9 (d), 19Hz	157.1 (s)
C_i : δ (ppm/m), nJ (Hz)	131.4 (s)	126.4 (d), 25 Hz
C_o : δ (ppm/m), nJ (Hz)	132.3 (d), 10 Hz	128.2 (d), 13 Hz
C_m : δ (ppm/m), nJ (Hz)	132.3 (d), 10 Hz	132.3 (d), 10 Hz
C_p : δ (ppm/m), nJ (Hz)	128.6 (d), 3 Hz	131.5(d), 3 Hz

En las Figuras 5.11 y 5.12 se muestran los espectros de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **2a** y **2b**, en los cuales se observa un patrón de señales similar, por lo que se discutirán de manera conjunta.

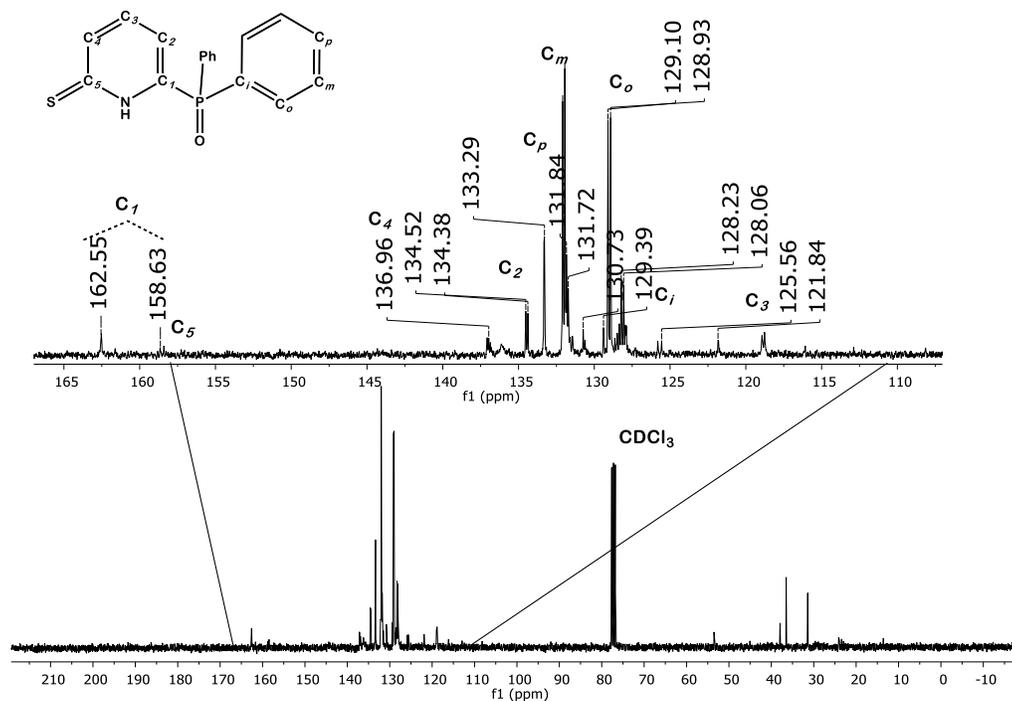


Fig. 5.11. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.6 MHz) del compuesto **2a** en disolución de CDCl_3

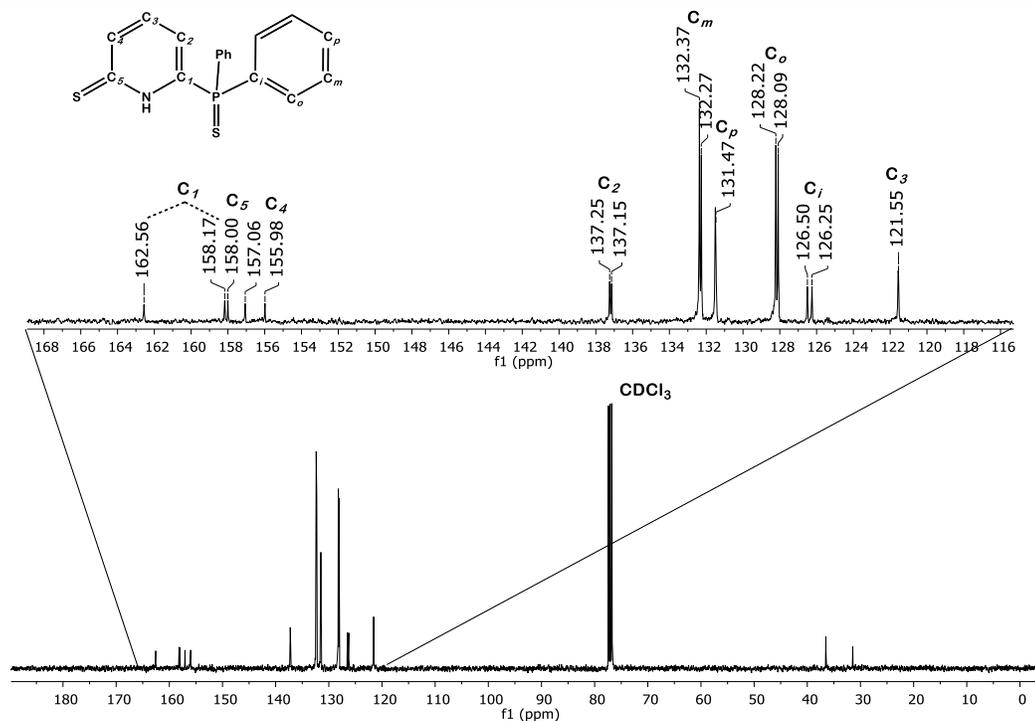
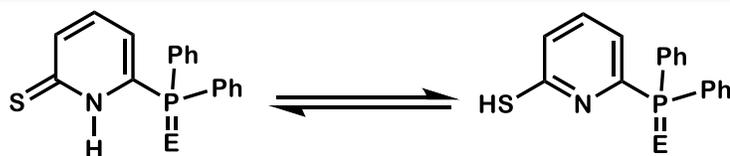


Fig. 5.12. Espectro de RMN-¹³C{¹H} (75.6 MHz) del compuesto **2b** en disolución de CDCl₃

Como se aprecia en las figuras anteriores, a campo más bajo, alrededor de 158.9 ppm, se encuentra la señal asignada al carbono C₁ del anillo piridínico, seguido por la señal asignada al carbono C₅ del mismo anillo en 157 ppm. Alrededor de 154 ppm aparece la señal asignada al carbono C₄ de la piridina, mientras que en 137 ppm aparece la señal asignada al carbono C₂ del heterociclo. En 132 ppm aparece la señal correspondiente a los carbonos C₀ de los sustituyentes fenilo mientras que en 131.5 ppm aparece la señal correspondiente a los carbonos C_p de los mismo. A campo alto observamos tres señales, en 128.2 ppm la señal correspondiente a los carbonos C_m, en 126.4 ppm la correspondiente a los carbonos C_i y finalmente en 121.5 ppm la correspondiente al carbono C₃ de la piridina. Cabe destacar que la sustitución del bromo por el grupo tiona sólo tiene un efecto notorio en el desplazamiento químico del carbono C₅ del anillo piridínico, de 140 ppm en los tres compuestos Br(C₅H₃N)P(E)Ph₂; E = O, S, Se a 157 ppm en los compuestos S(C₅H₃NH)P(E)Ph₂. Así mismo, el valor del desplazamiento químico del carbono C₅, base del átomo de azufre, aparece a campo más alto que el esperado para un carbono de un grupo tiona. Esto puede ser debido al equilibrio tautomérico que sufren estos compuestos (Esquema 5.12)



Esquema. 5.12. Equilibrio tautomérico de los compuestos **2a** y **2b**

Otra posible explicación es que exista una interacción entre el protón ácido y el calcógeno del grupo fosfinoilo (Fig. 5.13), haciendo que se deslocalice el doble enlace C=S y haciendo que esta señal aparezca a campo más alto del esperado.

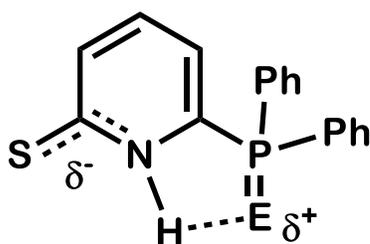


Fig. 5.13. Posible isómero de los complejos **2a** y **2b** formado por el puente de hidrógeno entre el calcógeno del fosfinoilo y el protón ácido.

5.1.1.5. Espectrometría de Masas de los compuestos **2a** y **2b**

Los experimentos de espectrometría de masas de los compuestos $S(C_5H_3NH)P(E)Ph_2$; $E = O$ **2a** y S **2b** se obtuvieron mediante la técnica de análisis directo en tiempo real (DART). En la Fig. 5.14 se muestran los Espectros de masas de los compuestos **2a** y **2b** junto con las simulaciones del patrón isotópico del ion molecular esperado para estos compuestos.

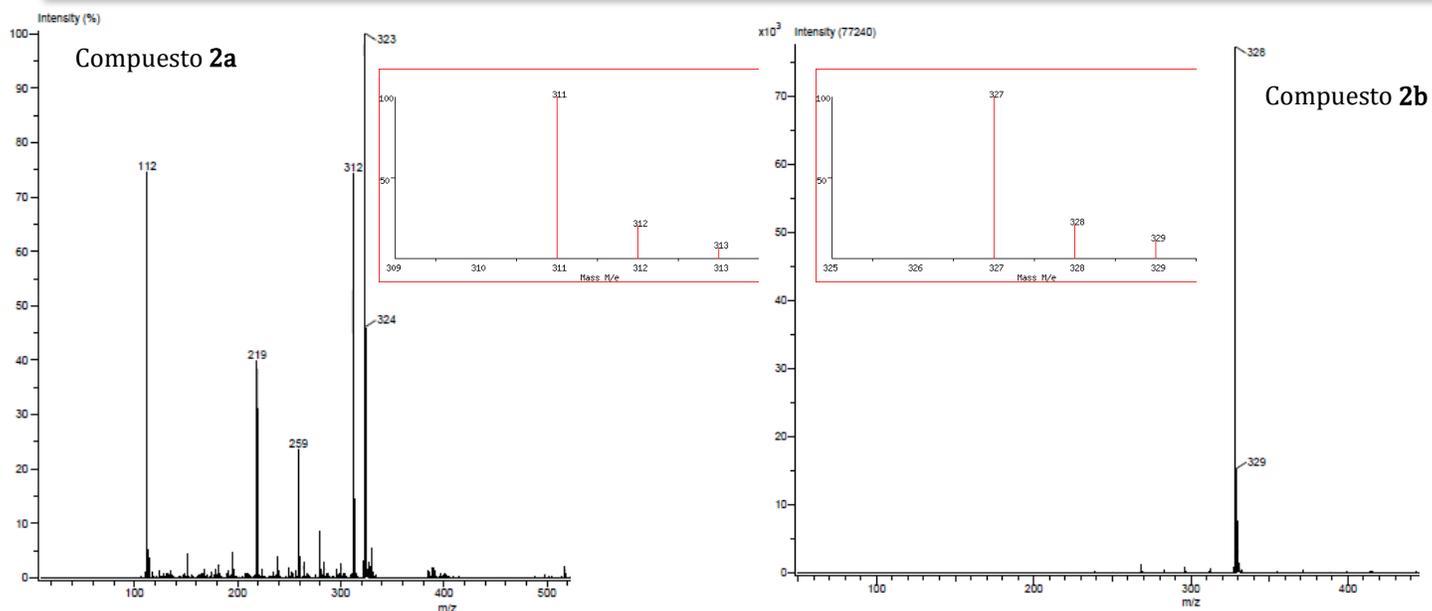


Fig. 5.14. Espectros de masas (DART+) de los compuestos **2a** y **2b**.

Tabla 5.9. Iones moleculares observados por DART(+) para los compuestos **2a** y **2b**

Compuesto	[M+H] ⁺ [m/z]
S(C ₅ H ₃ NH)P(O)Ph ₂ 2a	312
S(C ₅ H ₃ NH)P(S)Ph ₂ 2b	328

Como se muestra en la tabla anterior, en ambos casos se observan los iones [M+H]⁺, comúnmente observados debido a la técnica de ionización DART(+)⁶. Se observa que los iones moleculares observados para estos compuestos coinciden con los simulados.

5.1.1.6. Análisis Estructural del compuesto **2b'**

Como se mencionó anteriormente, los compuestos S(C₅H₃NH)P(E)Ph₂; E = O **2a** y S **2b** al estar en disolución se oxidan a los correspondientes disulfuros. Debido a esto se obtuvieron cristales de compuesto **2b'** a partir de una disolución del compuesto **2b** en una mezcla de diclorometano-hexano en proporciones 1:1, siendo adecuados para llevar a cabo el análisis por difracción de rayos X de monocristal. El compuesto **2b'**

cristaliza en un sistema ortorrómbico con un grupo espacial $P2_12_12_1$. A continuación, se muestra la estructura molecular del compuesto **2b'** (Fig. 5.15).

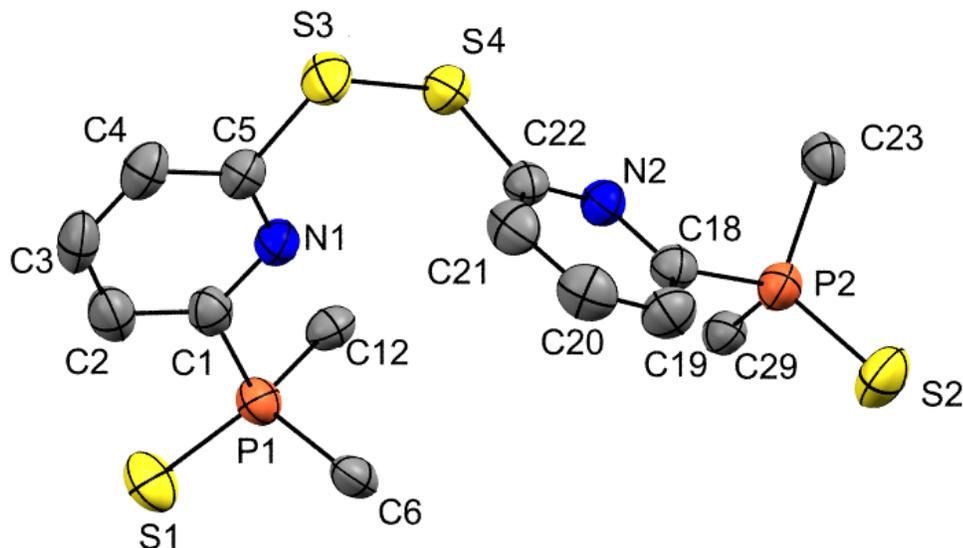


Fig. 5.15. Estructura molecular del compuesto **2b'** en representación de elipsoides al 50%. Sólo se presentan los carbonos *ipso* de los sustituyentes fenilo para mayor claridad.

Como se observa en la Fig. 5.15, la estructura molecular del compuesto **2b'** confirma la presencia del grupo disulfuro en la posición orto al nitrógeno piridínico. Se observa que ambos anillos heterocíclicos conservan la planaridad; así mismo, se observa que a pesar de la presencia de los grupos difenilfosfinoilos, el ángulo de torsión C5-S3-S4-C21 tiene un valor de 86.9° , similar al de otros disulfuros aromáticos¹⁹, por lo que se concluye que la presencia de los grupos fosfinoilos no afectan el acomodo espacial de los anillos piridínicos. Al igual que en el caso del compuesto **1b**, se puede proponer una geometría tetraédrica distorsionada alrededor de ambos átomos de fósforo, a partir de los ángulos S1-P1-C1 (111.99°), S1-P1-C6 (113.40°), S1-P1-C12 (114.04°), C5-P1-C6 (106.90°), C6-P1-C12 (106.34°) y C5-P1-C12 (103.46°) para P1 y S2-P2-C18 (112.72°), S2-P2-C23 (114.55°), S2-P2-C29 (112.66°), C18-P2-C23 (103.37°), C18-P2-C29 (103.55°) y C23-P2-C29 (107.16°) para P2.

En la Tabla 5.10 se presentan distancias de enlace seleccionadas del compuesto **2b'**.

Tabla 5.10. Distancias de enlace seleccionadas para el compuesto **2b'**

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
N1-C1	1.318(4)	N2-C18	1.351(4)
N1-C5	1.348(4)	N2-C21	1.327(4)
C1-C2	1.375(5)	C18-C19	1.367(5)
C2-C3	1.386(5)	C19-C20	1.379(5)
C3-C4	1.365(5)	C20-C22	1.375(5)
C4-C5	1.385(5)	C22-C21	1.383(5)
C5-S3	1.790(4)	C21-S4	1.778(4)
P1-S1	1.951(1)	P2-S2	1.948(1)
S3-S4	2.019(1)		

Los enlaces N-C son iguales dentro del error experimental, con una distancia promedio de 1.336 Å. Así mismo, los enlaces C-C son iguales, con un valor promedio de 1.377 Å; dichos valores concuerdan con las esperadas para un anillo piridínico (N-C = 1.337 Å; C-C = 1.380 Å)⁷. Así mismo, los enlaces P1-S1 y P2-S2 presentan una distancia promedio de 1.949 Å, que coincide con el valor esperado para un enlace doble fósforo-azufre (1.954 Å⁷). Las distancias de enlace C-S (prom. 1.784 Å) y S3-S4 (2.019 Å) coinciden con el intervalo observado para varios disulfuros aromáticos (C-S, 1.744 – 1.788 Å; S-S, 2.017 – 2.088 Å)¹⁹.

Una vez discutida la obtención tanto de los compuestos Br(C₅H₃N)P(E)Ph₂; E = O **1a**, S **1b** y Se **1c** así como de los compuestos S(C₅H₃NH)P(E)Ph₂; E = O **2a** y S **2b** se estudió la química de coordinación de los mismos con el complejo organometálico ReBr(CO)₅.

5.3. Conclusiones

Se sintetizaron los compuestos $\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; $\text{E} = \text{O}$ **1a**, **S 1b** y **Se 1c** mediante la oxidación de fósforo(III) del grupo fosfino en el compuesto 2-bromo-6-difenilfosfinopiridina.

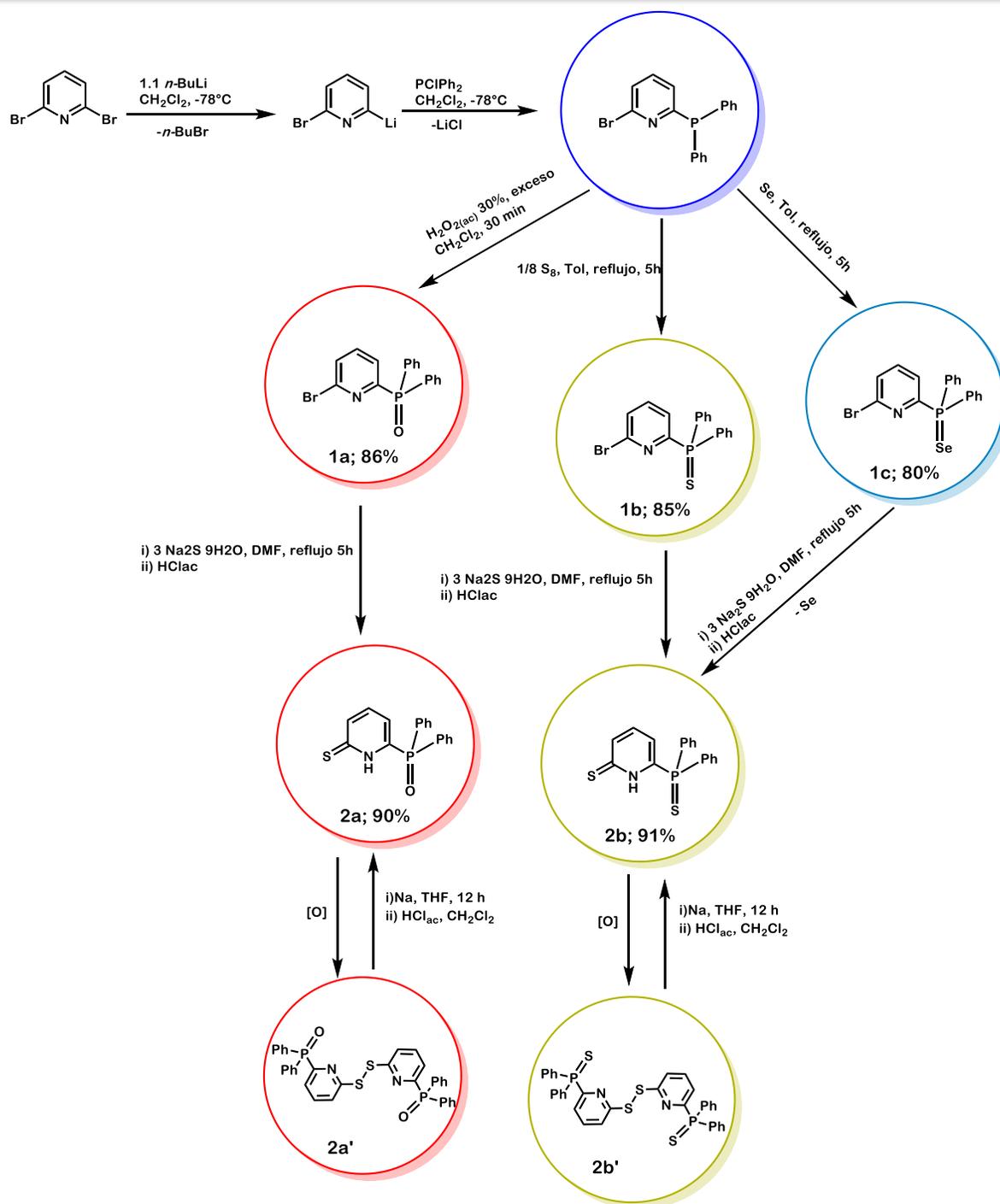
Se sintetizaron los compuestos $\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{NH})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; $\text{E} = \text{O}$ **2a** y **S 2b** mediante una reacción de Sustitución Nucleofílica Aromática sobre el anillo de la piridina usando como nucleófilo el Na_2S . Cabe resaltar que, como se esperaba, la presencia del grupo fosfino en el heterociclo favorece la reacción de $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ al ser un grupo electroattractor.

El compuesto $\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{NH})\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$ **2c** no pudo ser obtenido debido a que la naturaleza más electrofílica del fósforo en el enlace $\text{P}=\text{Se}$ lo hace más susceptible de sufrir un ataque nucleofílico y, bajo las condiciones de reacción empleadas, produce el compuesto azufrado **2b**.

Los compuestos **2a** y **2b** se oxidan en disolución en presencia de luz y oxígeno produciendo los disulfuros **2a'** y **2b'**. Estos compuestos pueden reducirse con sodio metálico para regenerar los compuestos **2a** y **2b**.

Una vez discutida la obtención tanto de los compuestos $\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; $\text{E} = \text{O}$ **1a**, **S 1b** y **Se 1c** así como de los compuestos $\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{NH})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; $\text{E} = \text{O}$ **2a** y **S 2b** se estudió la química de coordinación de los mismos con el complejo organometálico $\text{ReBr}(\text{CO})_5$.

En el Esquema 5.13 se muestran las reacciones tratadas en este capítulo de manera conjunta.



Esquema 5.13. Síntesis de los compuestos $\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; $\text{E} = \text{O}$ **1a**, S **1b** y Se **1c** y $\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{NH})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; $\text{E} = \text{O}$ **2a** y S **2b**.

Referencias Capítulo 5

- (1) Laungani, A. C.; Keller, M.; Slattery, J. M.; Krossing, I.; Breit, B. " Cooperative Effect of a Classical and a Weak Hydrogen Bond for the Metal- Induced Construction of a Self-Assembled b-Turn Mimic" *Chem. - A Eur. J.* **2009**, *15* (40), 10405–10422.
- (2) H. Christina. E. McFarlane, W. McFarlane, A. S. M. "2,6-bis(diphenylphosphino)pyridine: A convenient synthesis and complexation behaviour" *Polyhedron* **1990**, *9* (14), 1757–1764.
- (3) Bond, A. M.; Colton, R.; Panagiotidou, P." Synthesis and Spectroscopic Characterization of Group 16 Ligand Derivatives of Manganese(I) and Rhenium(I) Pentacarbonyl Halides: Influence of the Group 16 Donor Atom on Thermodynamic and Kinetic Aspects of the Oxidation of Metal Carbonyl Complexes" *Organometallics*. **1988**, *16* (15), 1767–1773.
- (4) Carlson, R. R.; Meek, D. W. " Dipole Moments of Several Tertiary Phosphine Oxides, Sulfides, and Selenides and of Some Tertiary Arsine Oxides and Sulfides" *Inorg. Chem.* **1974**, *13* (7), 1741–1747.
- (5) Catanzaro, E. J. Murphy, T. J. Garner, E. L. Shields, W. R. J. "Absolute Isotopic Abundance Ratio and the Atomic Weight of Bromine" *Res. Natl. Bur. Stand. A. Phys. Chem.* **1964**, *68A* (6), 593–599.
- (6) Song, L.; Chuah, W. C.; Lu, X.; Remsen, E.; Bartmess, J. E. " Ionization Mechanism of Positive-Ion Nitrogen Direct Analysis in Real Time" *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2018**, *29* (4), 640–650.
- (7) Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A. G.; Taylor, R. " Tables of bond lengths determined by x-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds" *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, No. 12, 1–19.
- (8) Alvarado, S. R.; Shortt, I. A.; Fan, H. J.; Vela, J. "Assessing Phosphine-Chalcogen Bond Energetics from Calculations" *Organometallics* **2015**, *34* (16), 4023–4031.
- (9) Schlosser, M.; Ruzziconi, R. "Nucleophilic substitutions of nitroarenes and pyridines: New insight and new applications" *Synthesis*. **2010**, No. 13, 2111–2123.
- (10) Katritzky, A. R.; Ramsden, C. A.; Joule, J. A.; Zhdankin, V. V. In *Handbook of Heterocyclic Chemistry*; Elsevier, 2010; pp 242–382.
- (11) Stanovnik, B.; Tišler, M.; Katritzky, A. R.; Denisko, O. V. " The Tautomerism of Heterocycles: Substituent Tautomerism of Six-Membered Ring Heterocycles" *Adv. Heterocycl. Chem.* **2006**, *91* (64), 1–134.
- (12) Jones, R. A.; Katritzky, A. R. "Tautomeric pyridines. Part I. Pyrid-2- and -4-thione" *J. Chem. Soc.* **1958**, No. 3610, 3610–3613.
- (13) Katritzky, A. R.; Karelson, M.; Harris, P. A. en *Heterocycles*; 1991; Vol. 32, pp 329–369.
- (14) Stoyanov, S.; Stoyanova, T.; Antonov, L.; Karagiannidis, P.; Akrivos, P. " Thione-disulfide interchange of some heterocyclic tautomeric thiones and their symmetrical disulfides" *Monatsh. Chem.* **1996**, *127* (5), 495–504.
- (15) Stoyanov, S.; Petrov, I.; Antonov, L.; Stoyanova, T.; Karagiannidis, P.; Aslanidis, P. " Thione-thiol tautomerism and stability of 2- and 4-mercaptopyridines and 2-mercaptopyrimidines" *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 1482–1489.
- (16) Abdulla, H. I.; El-Bermani, M. F. " Infrared studies of tautomerism in 2-hydroxypyridine 2-thiopyridine and 2-aminopyridine" *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2001**, *57* (13), 2659–2671.
- (17) Gill, N. S.; Nuttall, R. H.; Scaife, D. E.; Sharp, D. W. A. "The Infra-red Spectra of Pyridine Complexes and Pyridinium Salts" *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *18* (C), 79–87.
- (18) Boris Trofimov Lyudmila A Oparina, A. A. *Aromatic Thiols and Their Derivatives*; Springer, 2021.
- (19) Higashi, L. S.; Lundeen, M.; Seff, K. "Empirical Relations between Disulfide Bond Lengths, (N or C)-C-S-S Torsion Angles, and Substituents in Aromatic Disulfides. Crystal and Molecular Structure of 3,3'-Dihydroxydi-2-pyridyl Disulfide" *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100* (26), 8101–8106.

6

RESULTADOS Y DISCUSIÓN II

Reactividad de los Compuestos $S(C_5H_3NH)P(E)Ph_2$; $E = O, S$, Se frente a $[ReBr(CO)_5]$

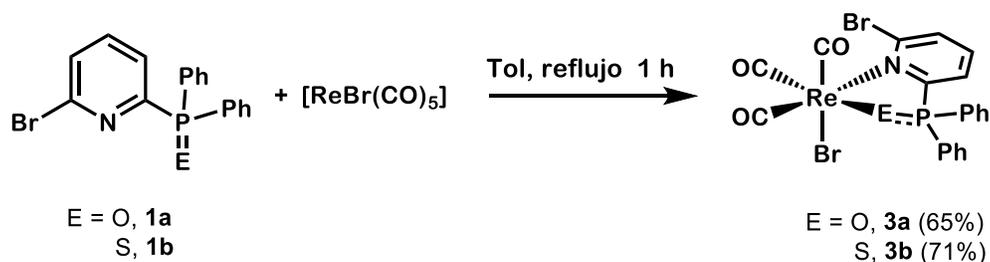
En este capítulo se abordará la reactividad de los compuestos $Br(C_5H_3N)P(E)Ph_2$; $E = O$ **1a**, **S 1b**, **Se 1c**, frente al precursor organometálico $[ReBr(CO)_5]$. Así mismo se describirá la reactividad de los compuestos $S(C_5H_3NH)P(E)Ph_2$; $E = O$ **2a**, **S 2b** frente a $[ReBr(CO)_5]$ mediante dos metodologías. La primera es usándolos en su forma neutra y la segunda en su forma aniónica.

6.1 Reactividad de los compuestos $Br(C_5H_3N)P(E)Ph_2$; $E = O$ **1a**, **S 1b**, **Se 1c** frente a $[ReBr(CO)_5]$

La reactividad de los compuestos 2-bromo-6-difenilcalcogenofosfinoilpiridinas $Br(C_5H_3N)P(E)Ph_2$; $E = O$ **1a**, **S 1b**, **Se 1c**, frente al precursor organometálico $[ReBr(CO)_5]$ se llevó a cabo con el objetivo de explorar los modos de coordinación del grupo fosfinoilo y el nitrógeno de la piridina, esperando la formación de quelatos con anillos de cinco miembros. Sin embargo, se observó una clara diferencia entre la reactividad de los compuestos con oxígeno y azufre en contraste con la reactividad del compuesto selenado. Los resultados obtenidos se presentan a continuación.

6.1.1. Reactividad de los compuestos $\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; $\text{E} = \text{O}$ **1a**, **S 1b**, con $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$

Las reacciones entre los compuestos $\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; $\text{E} = \text{O}$ **1a**, **S 1b** y bromopentacarbonilrenio se llevaron a cabo en condiciones equimolares a reflujo de tolueno por 1 h de acuerdo con el Esquema 6.1.

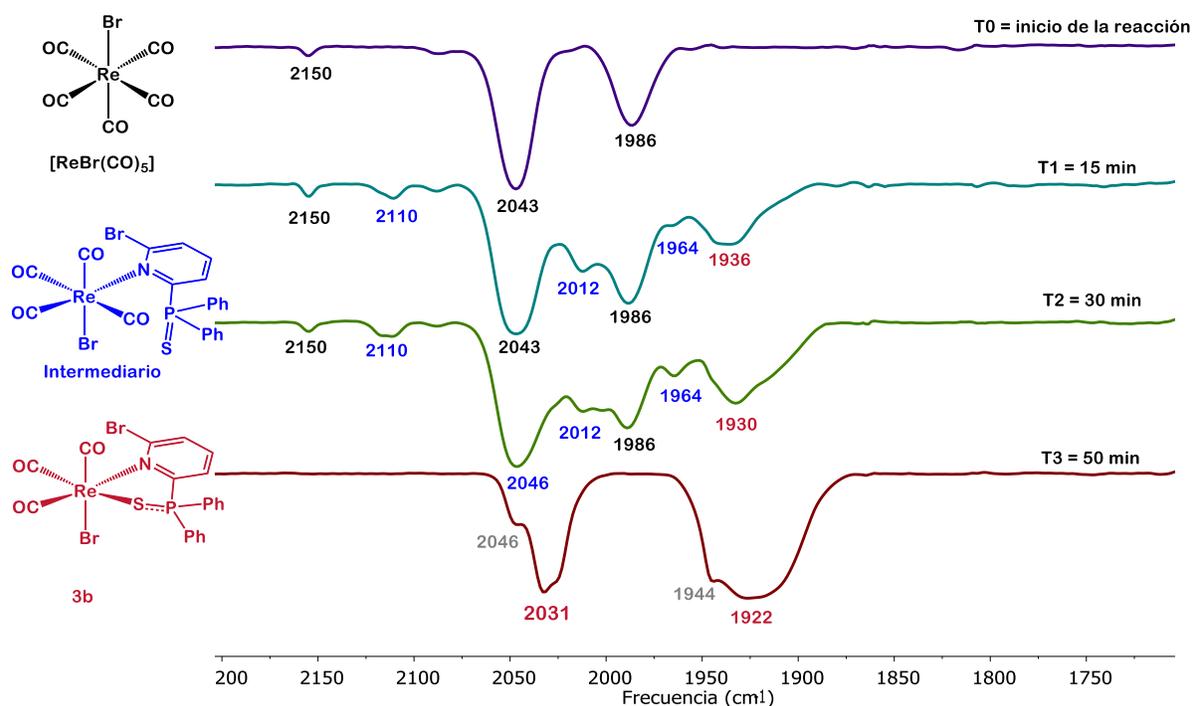


Esquema 6.1. Síntesis de los compuestos $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{N},\text{E}\}]$; $\text{E} = \text{O}$ **3a**, **S 3b**

Se observó que, al cabo de una hora, la mezcla de reacción cambió de incolora a una coloración amarillo ámbar. Se evaporó el disolvente a sequedad y el crudo de reacción se separó mediante cromatografía placa preparativa de gel de sílice usando como eluyente una mezcla de hexano-diclorometano 1:1, obteniéndose los compuestos $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{N},\text{E}\}]$; $\text{E} = \text{O}$ **3a**, **S 3b** respectivamente con rendimientos moderados (65% para el compuesto con oxígeno **3a** y 71% para el compuesto con azufre **3b**). Ambos compuestos son sólidos blancos o ligeramente amarillentos, muy solubles en disolventes polares como CH_2Cl_2 , CHCl_3 y acetona, e insolubles en disolventes poco polares como hexano. En estado sólido son estables, sin embargo, en disolución sufren descomposición después de varias horas, incluso en atmósfera inerte, en subproductos que no se lograron identificar. Debido a esto no fue posible obtener cristales adecuados para realizar su análisis estructural por difracción de rayos X.

Con la finalidad de adentrarnos más en el proceso de formación de los complejos **3a** y **3b**, la reacción fue monitoreada mediante espectroscopía de infrarrojo en la zona correspondiente a las vibraciones ν_{CO} de carbonilos metálicos. Ambas reacciones

mostraron patrones similares, por lo que se mostrará el seguimiento de la reacción de síntesis del complejo **3b** a manera de ejemplo (Fig. 6.1)



del tiempo de reacción (**T3**) se observan predominantemente dos bandas: 2031 y 1922 cm^{-1} , asignadas al complejo **3b**. Las bandas que aparecen como hombros en 2046 y 1944 cm^{-1} corresponden a productos secundarios sin caracterizar. Se intentó aislar el complejo intermediario tetracarbonilado, sin embargo, este compuesto se descompuso en disolución, por lo que sólo pudo ser detectado mediante infrarrojo, donde muestra las bandas antes señaladas y RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, en donde se observa una señal simple en 41.6 ppm asignada al grupo fosfinoilo no coordinado, como se muestra en la Fig. 6.2. Como se presenta en la Sección 6.1.3.2 (pag 87), la señal de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para el núcleo de fósforo-31 en el complejo **3b**, donde el grupo tiofosfinoilo se encuentra coordinado al centro metálico, aparece a campo bajo (57.8 ppm). La señal asignada al fósforo-31 en el complejo intermediario aparece en 41.6 ppm. Dicho valor difiere 5 ppm del valor de desplazamiento químico del compuesto libre **2b** (36.3 ppm). Se propone entonces que el ligante **2b** se coordina mediante el nitrógeno de la piridina.

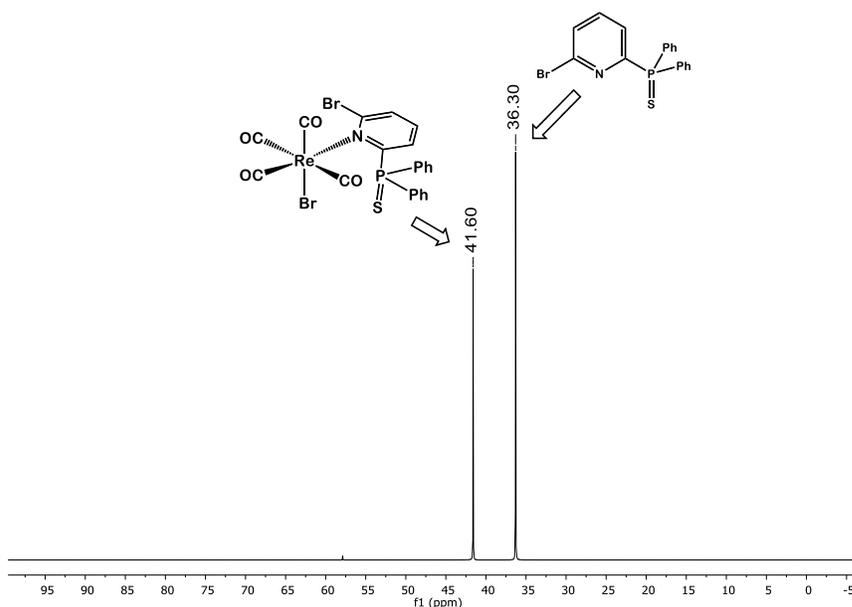
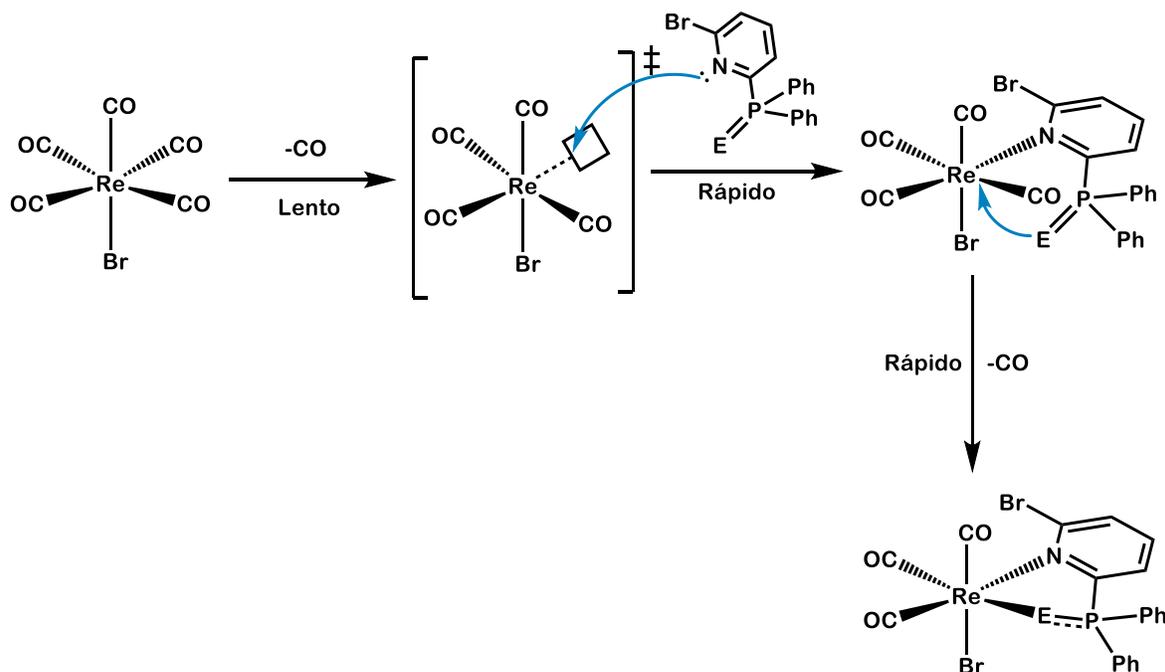


Fig. 6.2. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.7 MHz) del complejo intermediario en la obtención del complejo **3b**.

Cabe resaltar que el tiempo de reacción es el mismo para la obtención de los complejos **3a** y **3b**, independientemente del calcógeno presente en el grupo fosfinoilo. Tanto los estudios cinéticos realizados por Zingales⁴ como los de Brown⁵ concuerdan en que las reacciones de sustitución de halopentacarbonilos de renio con ligantes neutros

proceden por un mecanismo disociativo en el que el paso determinante de la reacción es la salida de un carbonilo para generar un intermediario pentacoordinado de 16 electrones. Considerando las observaciones experimentales y los estudios cinéticos mencionados, se propuso el siguiente mecanismo de reacción (Esquema 6.2).



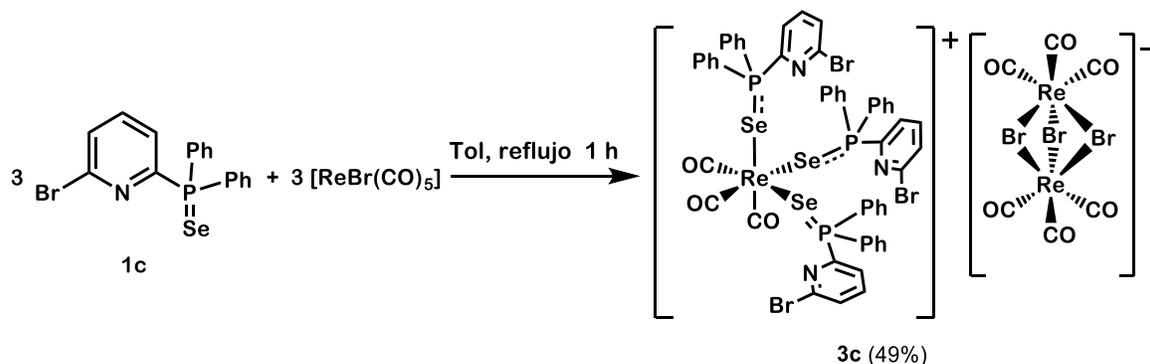
Esquema 6.2. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de los complejos $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{N,E}\}]$ $\text{E} = \text{O}$ **3a**, **3b**.

Como se muestra en el Esquema anterior, el primer paso de la reacción (paso determinante) consiste en la pérdida de un grupo carbonilo en posición ecuatorial del complejo $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$. Se sabe que los carbonilos en esta posición se encuentran más labilizados debido al efecto *trans* que ejercen los carbonilos uno sobre otro al ser buenos aceptores π y también al efecto *cis* que ejerce el halógeno al ser un ligante donador π^6 ; dando lugar al complejo activado $[\text{ReBr}(\text{CO})_4]^\ddagger$, una especie coordinativamente insaturada de 16 electrones que rápidamente sufre el ataque nucleofílico del nitrógeno de la piridina generando el complejo intermedio $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^1-\text{N}\}]$. Una vez formado este complejo, el segundo paso de la reacción es la sustitución de un otro carbonilo por el calcógeno del grupo fosfinoilo, produciendo los complejos $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{N,E}\}]$ $\text{E} = \text{O}$ **3a**, **3b**. Se ha observado⁴ que en casos similares con ligantes bidentados neutros ($\text{L}-\text{L}$) este paso es rápido. La fuerza directriz

de esta reacción es por un lado la salida de monóxido de carbono y por otro la formación de un metalacido de cinco miembros cuya estabilidad está bien documentada⁷.

6.1.2. Reactividad del compuesto $\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$ **1c**, con $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$

La reacción entre el compuesto $\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$ **1c** y bromopentacarbonilrenio se llevó a cabo usando cantidades equivalentes de los mismos a condiciones de reflujo de tolueno por 1 h de acuerdo con el Esquema 6.3.



Esquema 6.3. Síntesis del complejo **3c**.

Al concluir el tiempo de reacción, se evaporó el disolvente a sequedad y se aisló el compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-}\kappa\text{-Se}\}_3][\text{Re}_2\text{Br}_3(\text{CO})_6]$ **3c** mediante cromatografía en placa preparativa de gel de sílice, usando como eluyente una mezcla de hexano-diclorometano 1:1 con un 49% de rendimiento. El compuesto **3c** es un sólido incoloro, parcialmente soluble en disolventes polares como CH_2Cl_2 , CHCl_3 y DMSO e insoluble en hexano.

Al igual que con los complejos **3a** y **3b**, se llevó a cabo el monitoreo de la reacción mediante espectroscopía de infrarrojo en la zona correspondiente a las vibraciones ν_{CO} de carbonilos metálicos. Los espectros correspondientes se muestran en la Fig. 6.3.

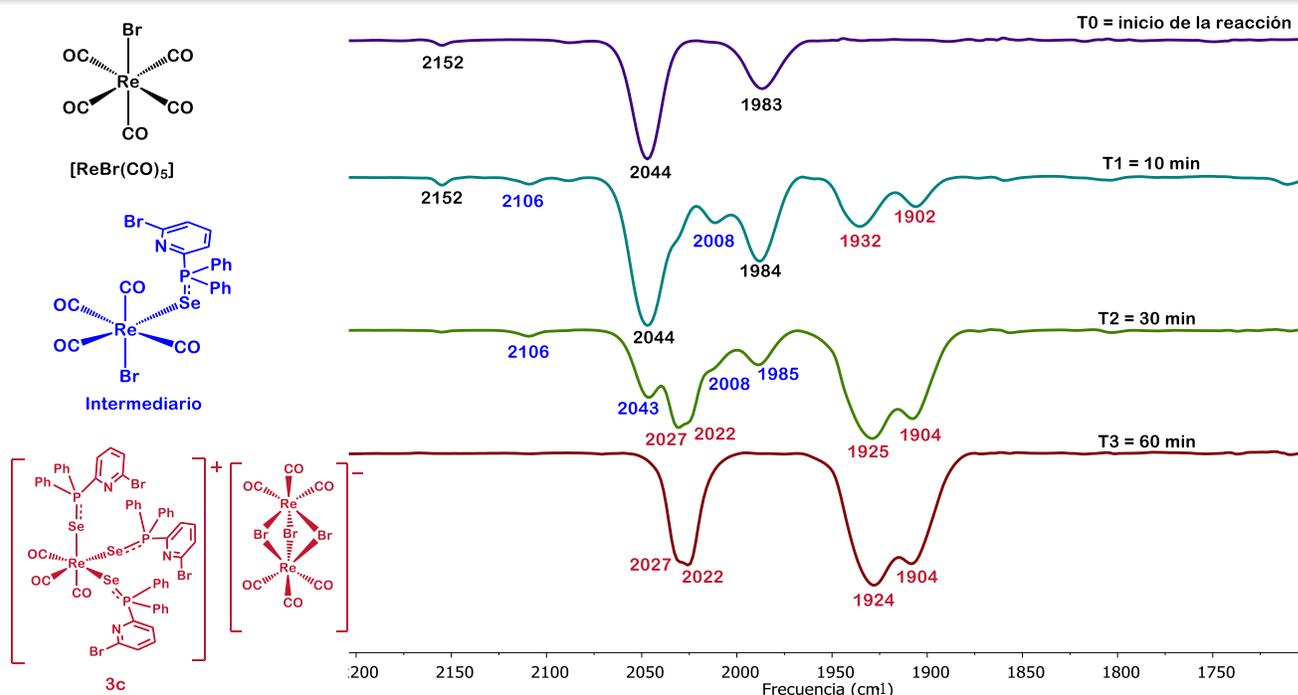
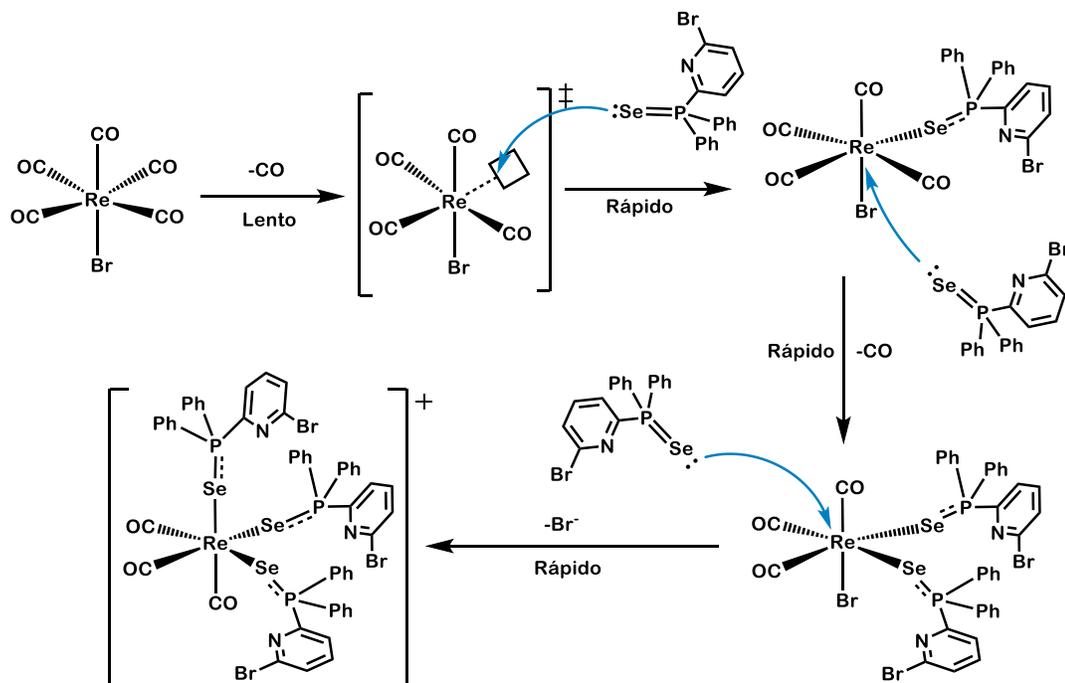


Fig. 6.3. Espectros de IR a diferentes tiempos de reacción de síntesis del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-}\kappa\text{-Se}\}_3][\text{Re}_2\text{Br}_3(\text{CO})_6]$ **3c**. Los espectros se adquirieron en disolución de tolueno en una celda de ZnSe.

Al inicio de la reacción (**T0**) se observa el patrón de bandas correspondiente al precursor $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$: 2152, 2044 y 1983 cm^{-1} . Transcurridos 10 min del tiempo de reacción (**T1**), se observa la presencia de dos juegos de bandas, por un lado permanecen las señales asociadas al precursor $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ en 2152, 2043 y 1984 cm^{-1} y por otro, un patrón asignado a un posible complejo intermediario tetracarbonilado, con bandas en 2106 y 2008 cm^{-1} . También se observan dos bandas que aparecen a menores frecuencias asignadas al producto final **3c** en 1932 y 1902 cm^{-1} . A los 30 minutos del tiempo de reacción (**T2**) se observan claramente dos patrones de bandas: primeramente, el patrón asociado al posible complejo intermediario tetracarbonilado (2106, 2043, 2008 y 1985 cm^{-1}) y por otro, el patrón del producto **3c** (2027, 2022, 1924 y 1904 cm^{-1}). Finalmente, transcurrida 1h del tiempo de reacción (**T3**) se observa únicamente el patrón de bandas asociado al complejo **3c**.

Considerando estas observaciones experimentales y los estudios cinéticos de Zingales⁴ y Brown⁵ se propuso el siguiente mecanismo para la reacción de obtención del catión del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2-\kappa\text{-Se}\}_3]^+$ (Fig. 6.4).



Esquema 6.4. Mecanismo de reacción propuesto para la formación del catión del complejo **3c** $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2-\kappa\text{-Se}\}_3][\text{Re}_2\text{Br}_3(\text{CO})_6]^+$.

Al igual que en la obtención de los complejos **3a** y **3b**, se propone que el primer paso de la reacción es la disociación de un carbonilo, dando lugar a un estado de transición coordinativamente insaturado de 16 electrones, el cual sufre un ataque nucleofílico por parte del calcógeno del ligante $\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$ **1c**. A diferencia de los compuestos $\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; E = O **1a** y S **1b**, el ataque al centro metálico se da por el átomo de selenio y no por el nitrógeno del anillo heterocíclico. Esto se puede explicar apelando a la teoría de Pearson⁸ de ácidos y bases duros y blandos; si bien el átomo de nitrógeno es más blando al formar parte de un anillo aromático, al ser el átomo de selenio más blando que el nitrógeno piridínico, se preferirá el ataque por el selenio del fosfinoilo. El segundo paso consiste en la sustitución de otro carbonilo por un segundo ligante $\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$, dicho proceso ha sido observado con ligantes

neutros L para producir compuestos de fórmula $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{XL}_2]$; X = Cl, Br, I⁵. Finalmente, el tercer paso consiste en la sustitución del bromo en la esfera de coordinación por un tercer ligante $\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$. A pesar de sustituir un ligante aniónico por uno neutro, se prefiere la salida del bromuro debido a la mayor estabilidad del fragmento *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3$.

6.1.3. Caracterización Espectroscópica de los complejos $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{N,E}\}]$; E = O **3a**, S **3b** y $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2-\kappa-\text{Se}\}_3][\text{Re}_2\text{Br}_3(\text{CO})_6]$ **3c**

Los complejos $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{N,E}\}]$; E = O **3a**, S **3b** y $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2-\kappa-\text{Se}\}_3][\text{Re}_2\text{Br}_3(\text{CO})_6]$ **3c** fueron caracterizados por las espectroscopias convencionales. Únicamente el complejo **3c** pudo ser recristalizado de una mezcla de hexano-diclorometano 1:1 a 4°C por varios días, obteniendo cristales adecuados para realizar el análisis de rayos X de monocristal.

6.1.3.1 Espectroscopía de Infrarrojo de los complejos **3a**, **3b** y **3c**

En la Tabla 6.1 se muestran las bandas de infrarrojo correspondientes a las vibraciones $\nu(\text{CO})$ de los complejos **3a**, **3b** y **3c**.

Tabla 6.1. Datos espectroscópicos de IR de los complejos 3a , 3b y 3c en la región $\nu(\text{CO})$ en disolución de CH_2Cl_2 , celda de ZnSe. Todas las bandas tienen intensidad fuerte.	
Complejo	ν_{CO} (cm^{-1})
3a	2028, 1924, 1912
3b	2027, 1924, 1904
3c	2031, 2025, 1928, 1908

En la Figura 6.4 se muestran los espectros de infrarrojo en la región de carbonilos metálicos para los complejos **3a** y **3b**, adquiridos en disolución de diclorometano.

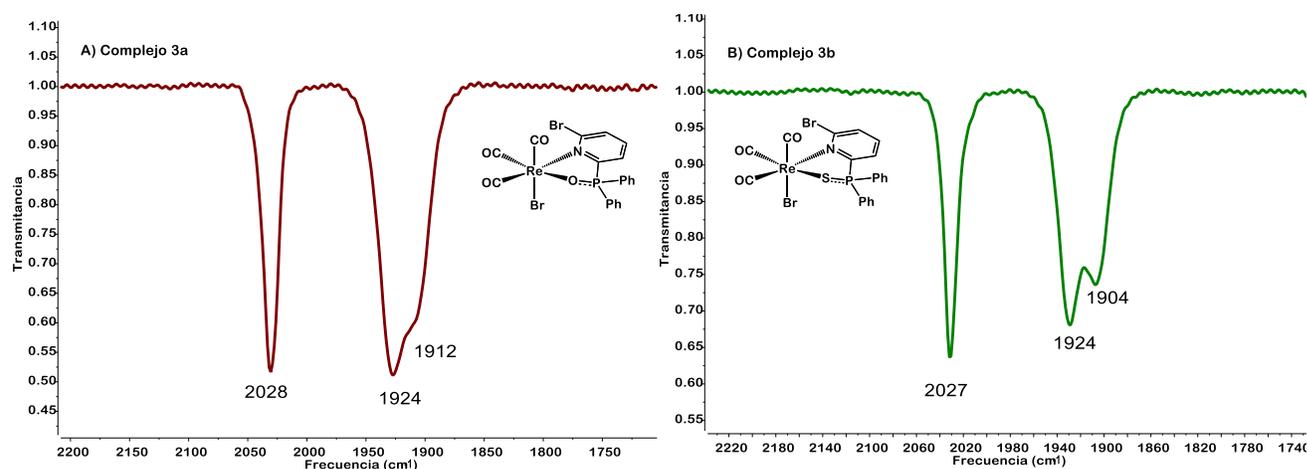


Fig. 6.4. Espectros de IR e en disolución de CH_2Cl_2 en una celda de SeZn. A) del complejo $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{N},\text{O}\}]$ **3a**. B) del complejo $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{N},\text{S}\}]$ **3b**.

Para ambos complejos, **3a** y **3b**, se observa un patrón de tres bandas intensas en la región de la vibración ν_{CO} ($1700 - 2200 \text{ cm}^{-1}$) correspondientes a carbonilos terminales; al ser las frecuencias de vibración similares, se puede concluir que el ambiente electrónico en el centro metálico es similar, sin importar el calcógeno presente.

El patrón de bandas de estos complejos es consistente con el grupo puntual C_1 . Los complejos tricarbonilados con isomería facial del tipo $[\text{M}(\text{CO})_3\text{L}_3]$ con un grupo puntual C_{3v} presentan dos bandas correspondientes a los modos vibracionales $\text{A}_1 + \text{E}$. En el caso de los complejos $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{N},\text{E}\}]$; $\text{E} = \text{O}$ **3a**, S **3b**, al verse reducida la simetría a un grupo puntual C_1 , se rompe la degeneración del modo vibracional E, por lo que se observan tres bandas asociadas a los modos vibracionales 3A_1 .

En la Figura 6.5 se presenta el espectro correspondiente al complejo **3c** en disolución de diclorometano.

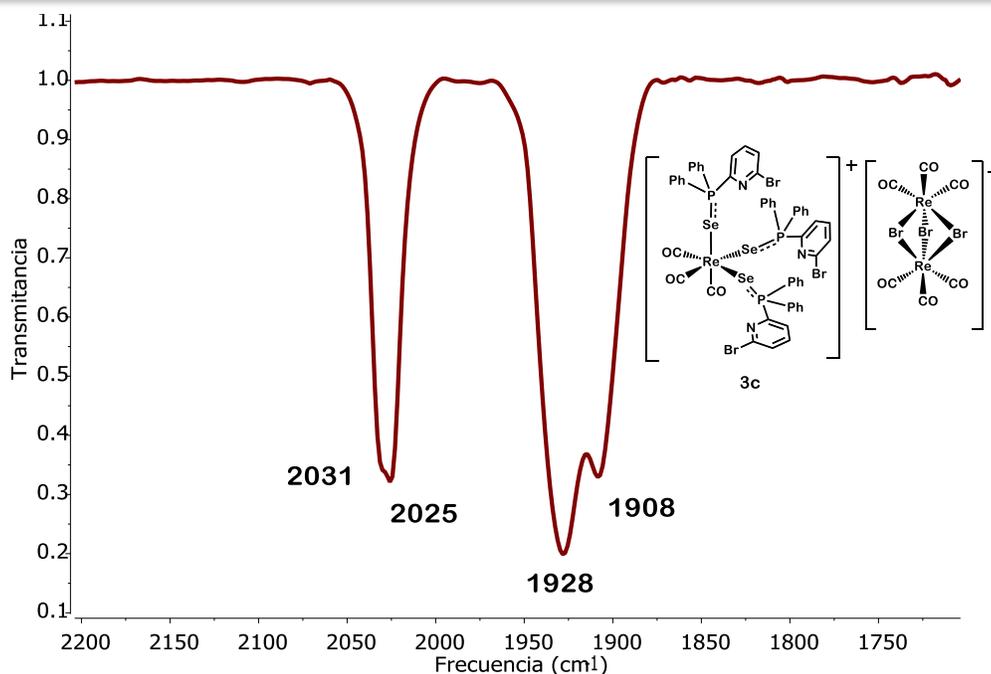


Fig. 6.4. Espectros de IR e en disolución de CH_2Cl_2 en una celda de SeZn del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2-\kappa\text{-Se}\}_3][\text{Re}_2\text{Br}_3(\text{CO})_6]$ **3c**.

Al analizar el espectro correspondiente al complejo **3c** se pueden distinguir dos patrones de bandas. El primero se conforma por las bandas en 2031 y 1908 cm^{-1} , asignadas al anión $[\text{Re}_2(\mu\text{-Br})_3(\text{CO})_6]^-$. Al poseer un grupo puntual D_{3h} , se esperan dos bandas asociadas a los modos vibracionales $A_2'' + E'$. Para la sal $[\text{NEt}_4][\text{Re}_2(\mu\text{-Br})_3(\text{CO})_6]$, los valores reportados son 2028 y 1915 cm^{-1} .

El segundo par de bandas en 2025 y 1928 cm^{-1} se asignó al catión del complejo **3c** $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2-\kappa\text{-Se}\}_3]^+$, que posee un grupo puntual C_{3v} , pudiendo asignar las bandas observadas a los modos vibracionales $A_1 + E$.

6.1.3.2 Resonancia Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos 3a, 3b y

3c

Los espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2\text{-N,E}\}]$; E = O **3a**, S **3b** (Fig. 6. 5) muestran una señal única asignada al único núcleo de fósforo presente en cada molécula.

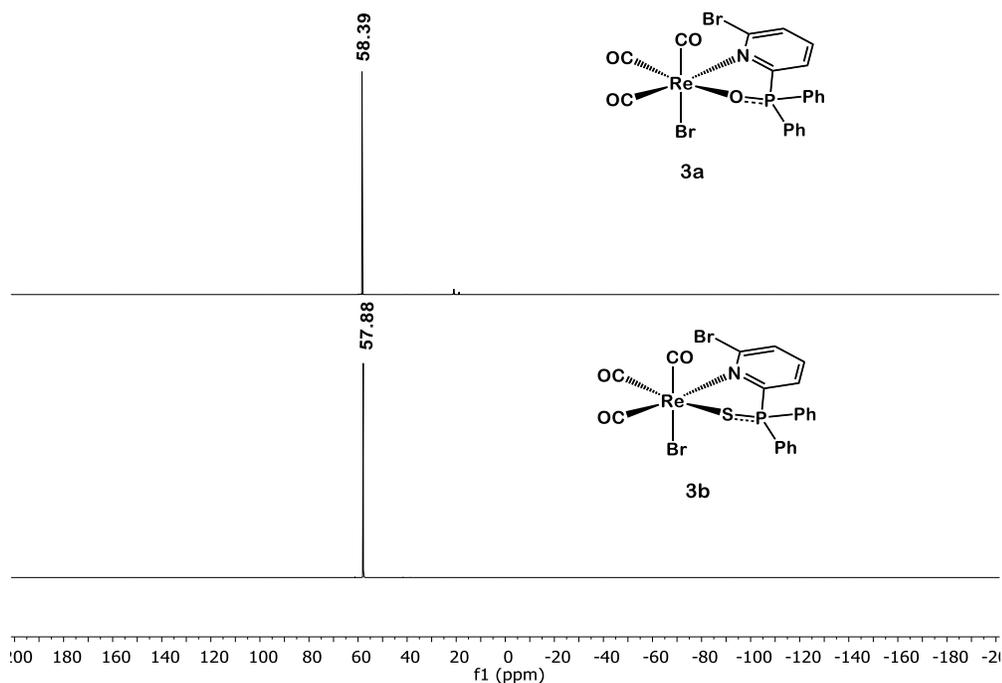


Fig. 6.5. Espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.7 MHz) de los complejos **3a** y **3b** en disolución de CDCl_3 .

En la Tabla 6.2 se muestran los valores de desplazamiento químico de los complejos **3a** y **3b** en comparación con los ligantes libres **1a** y **1b** respectivamente.

Tabla 6.2. Datos de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **3a** y **3b** en comparación con los compuestos **1a** y **1b** en disolución de CDCl_3 .

	$\delta(\text{ppm})$		$\delta(\text{ppm})$
Complejo 3a	58.39	Complejo 3b	57.88
Ligante 1a	19.48	Ligante 1b	36.30
$\Delta\delta$ (ppm)	38.91	$\Delta\delta$ (ppm)	21.58

Analizando los datos de la tabla anterior, es claro que la coordinación de los ligantes **1a** y **1b** al centro metálico producen un efecto de desprotección en el ambiente electrónico del núcleo de fósforo, esto debido a que la densidad electrónica del grupo fosfinoilo se encuentra ahora comprometida en la formación del enlace renio-calcógeno. El cambio más drástico se produce tras la coordinación de ligante con oxígeno **1a** ($\Delta\delta =$

38.91 ppm). Como se discutió en el capítulo anterior (Sección 5.1.1.2, pag. 48) el enlace P-O presenta un mayor carácter de enlace doble, y al coordinarse el oxígeno al centro metálico, hay un marcado efecto de desprotección en el núcleo de fósforo. En el caso del enlace P-S, al tener un mayor carácter zwitteriónico, al coordinarse el calcógeno al centro metálico, dicho efecto de desprotección es menor en comparación con el del ligante con oxígeno.

En la Figura 6.6 se presenta el espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-}\kappa\text{-Se}\}_3][\text{Re}_2\text{Br}_3(\text{CO})_6]$ **3c**.

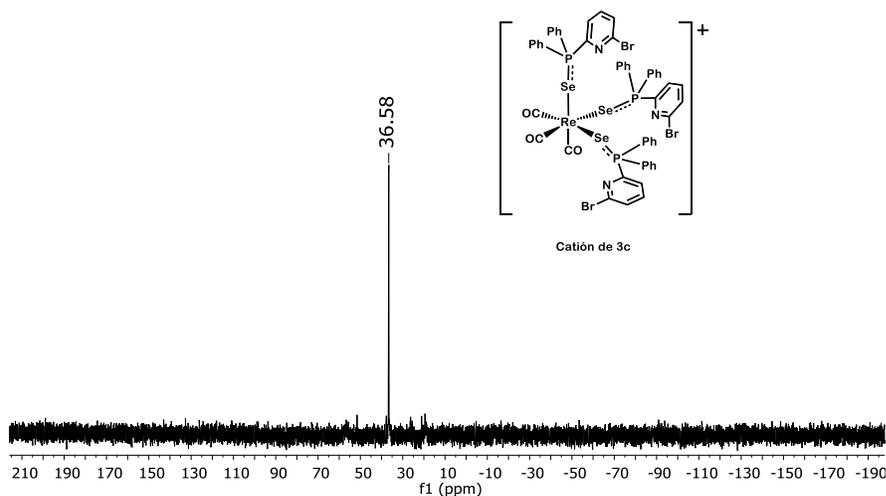


Fig. 6.6. Espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.7 MHz) del complejo **3c** en disolución de CDCl_3 .

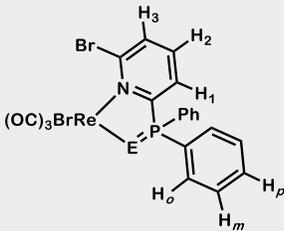
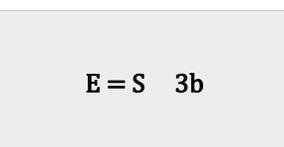
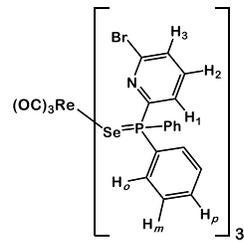
El complejo **3c** presenta una señal simple en 36.58 ppm, atribuible a que los tres núcleos de fósforo son magnéticamente equivalentes debido a la simetría de la molécula. Las señales satélite producto de acoplamiento Se-P no se observan debido a la resolución del espectro. A pesar de llevar a cabo el experimento en distintos disolventes deuterados, no fue posible obtener un espectro de mejor calidad debido a la baja solubilidad del compuesto.

El valor de $\Delta\delta$ entre el complejo **3c** y el ligante **1c** presenta una diferencia $\Delta\delta = 36.58 \text{ ppm} - 30.73 \text{ ppm} = 5.85 \text{ ppm}$. Al igual que el caso de los ligantes con oxígeno y azufre, este valor de desplazamiento se puede explicar apelando a que el enlace P-Se tiene una mayor contribución de la estructura zwitteriónica, y al coordinarse el calcógeno al centro metálico, no habrá un marcado efecto de desprotección del núcleo de fósforo al compararlo con el ligante libre.

6.1.3.3 Resonancia Magnética Nuclear de ^1H de los complejos **3a**, **3b** y **3c**

En la Tabla 6.3 se presentan los datos espectroscópicos de RMN- ^1H de los complejos $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2\text{-N,E}\}]$; E = O **3a**, S **3b** y del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2-\kappa\text{-Se}\}_3][\text{Re}_2\text{Br}_3(\text{CO})_6]$ **3c** obtenidos en disolución de CDCl_3 .

Tabla 6.3. Datos de RMN- ^1H para los complejos **3a**, **3b** y **3c** en CDCl_3

Complejos	H ₁ : $\delta(\text{ppm/m})$ $^nJ(\text{Hz})$	H ₂ : $\delta(\text{ppm/m})$ $^nJ(\text{Hz})$	H ₃ : $\delta(\text{ppm/m})$ $^nJ(\text{Hz})$	H _o : $\delta(\text{ppm/m})$ $^nJ(\text{Hz})$	H _m : $\delta(\text{ppm/m})$ $^nJ(\text{Hz})$	H _p : $\delta(\text{ppm/m})$ $^nJ(\text{Hz})$
 E = O 3a	8.46 (t) $^3J_{\text{HH}}=6 \text{ Hz}$ $^3J_{\text{HP}}=6 \text{ Hz}$	7.08 (dd) $^3J_{\text{HH}}=6 \text{ Hz}$ $^4J_{\text{HP}}=12 \text{ Hz}$	7.65 – 7.33 (m)	7.89 (m) $^3J_{\text{HH}}=6 \text{ Hz}$ $^3J_{\text{HP}}=12 \text{ Hz}$	7.65 – 7.33 (m)	7.65 – 7.33 (m)
 E = S 3b	8.57 (t) $^3J_{\text{HH}}=6 \text{ Hz}$ $^3J_{\text{HP}}=6 \text{ Hz}$	7.22 (td) $^3J_{\text{HH}}=6 \text{ Hz}$ $^4J_{\text{HP}}=3 \text{ Hz}$ $^3J_{\text{HH}}=6 \text{ Hz}$	7.81 – 7.41 (m)	7.94 (m) $^3J_{\text{HH}}=6 \text{ Hz}$ $^3J_{\text{HP}}=12 \text{ Hz}$	7.81 – 7.41 (m)	7.81 – 7.41 (m)
 E = Se 3c	8.42 (t) $^3J_{\text{HH}}=6 \text{ Hz}$ $^3J_{\text{HP}}=6 \text{ Hz}$	7.20 (td) $^3J_{\text{HH}}=6 \text{ Hz}$ $^4J_{\text{HP}}=3 \text{ Hz}$ $^3J_{\text{HH}}=6 \text{ Hz}$	7.65 – 7.33 (m)	7.79 (dd) $^3J_{\text{HH}}=9 \text{ Hz}$ $^3J_{\text{HP}}=12 \text{ Hz}$	7.65 – 7.33 (m)	7.65 – 7.33 (m)

En las Figuras 6.7, 6.8 y 6.9 se presentan los espectros de RMN- ^1H de los complejos **3a-c**. Debido a que los espectros de los complejos **3a** y **3b** son similares, se discutirán de manera conjunta.

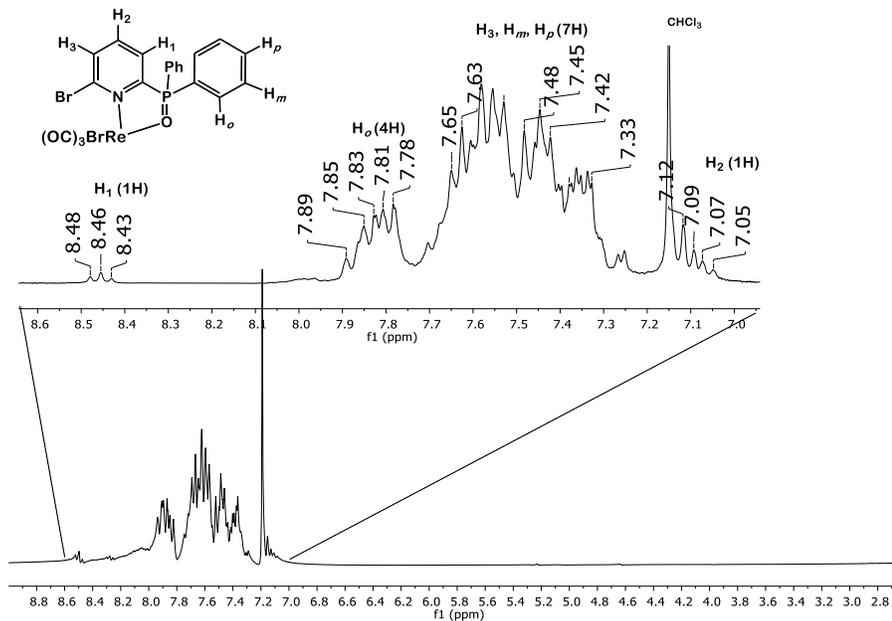


Fig. 6.7. Espectro de RMN- ^1H (300 MHz) del complejo **3a** en disolución de CDCl_3

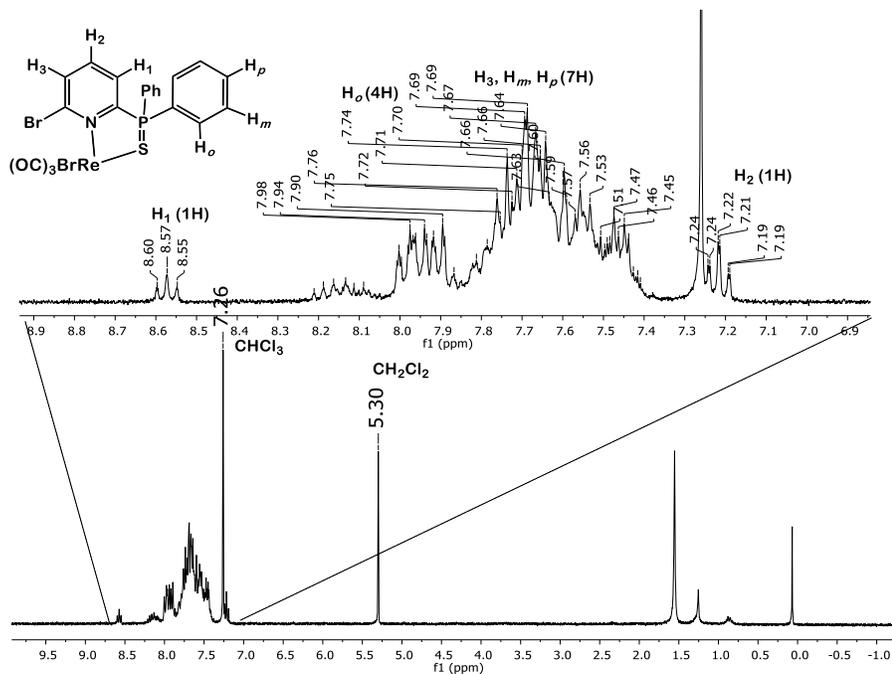


Fig. 6.8. Espectro de RMN- ^1H (300 MHz) del complejo **3b** en disolución de CDCl_3

Como se muestra en los espectros anteriores, a campo bajo aparece una señal triple alrededor de 8.50 ppm (1H), asignada al protón H₁ de la piridina cuya multiplicidad es producto del acoplamiento con el protón vecino H₂ ($^3J_{H_1H_2} = 6$ Hz) y con el núcleo de fósforo del grupo fosfinoilo ($^3J_{H_1P} = 6$ Hz). Alrededor de 7.90 ppm (4H) se encuentra la señal asignada a los protones H_o de los sustituyentes fenilo, se trata de una señal múltiple en la que se pueden distinguir dos constantes de acoplamiento, una con los protones vecinos H_m ($^3J_{H_oH_m} = 6$ Hz) y otra con el átomo de fósforo del fosfinoilo ($^3J_{H_oP} = 6$ Hz). Entre 7.81 ppm y 7.33 ppm aparecen varias señales múltiples, que, al tener desplazamientos químicos similares se sobreponen. Debido a la integración de este grupo de señales (7H) se asignaron a los protones H₃ del anillo heterocíclico y a los protones H_m y H_p de los fenilos. Finalmente, a campo alto, aparece una señal en 7.08 ppm para **3a** y 7.22 ppm para **3b** (1H). Dicha señal se asignó en ambos casos al protón H₂ de la piridina. En el caso del complejo **3a**, aparece como un doble de dobles producto del acoplamiento con el protón vecino H₁ ($^3J_{H_1H_2} = 6$ Hz) y con el fósforo ($^4J_{H_2P} = 12$ Hz), debido a la resolución del espectro no se aprecia la constante faltante con el protón H₃. En el caso del complejo **3b**, la señal para el protón H₂ aparece como un triple de dobles, siendo su multiplicidad producto del acoplamiento con la misma constante con los protones vecinos H₃ y H₁ ($^3J_{H_2H_3} = ^3J_{H_1H_2} = 6$ Hz) y con el fósforo ($^4J_{H_2P} = 3$ Hz).

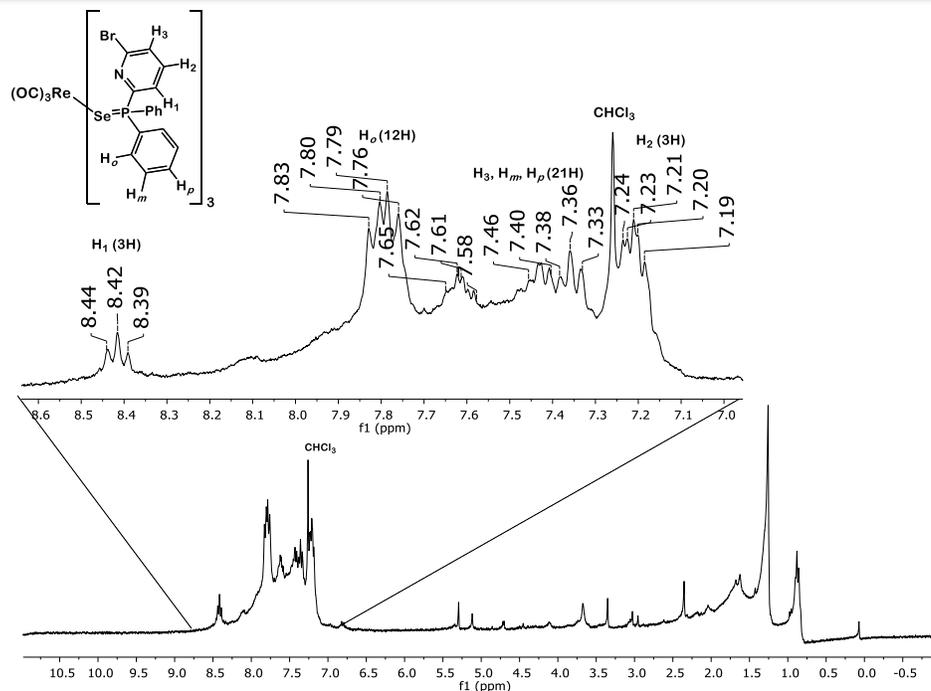


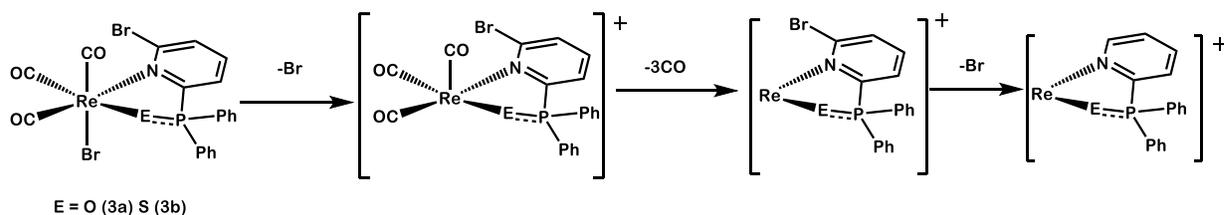
Fig. 6.9. Espectro de RMN- ^1H (300 MHz) del complejo **3c** en disolución de CDCl_3

El espectro de RMN- ^1H del complejo **3c** muestra un patrón de señales similar a de los complejos **3a** y **3b**, sin embargo, debido a su baja solubilidad, las señales aparecen anchas. A campo bajo se aprecia una señal triple asignada al protón H_1 de la piridina, 8.42 ppm (3H); la multiplicidad de esta se asocia al acoplamiento con el protón vecino H_2 ($^3J_{\text{H}_1\text{H}_2} = 6$ Hz) y con el núcleo de fósforo ($^3J_{\text{H}_1\text{P}} = 6$ Hz). En 7.79 ppm (12H) aparece una señal ancha con una multiplicidad doble de dobles, asignada a los protones H_o de los fenilos, acoplada a los protones H_m ($^3J_{\text{H}_o\text{H}_m} = 6$ Hz) y al fósforo ($^3J_{\text{H}_o\text{P}} = 12$ Hz). Entre 7.65 y 7.33 ppm aparecen varias señales anchas y múltiples (21H), asignadas a los protones H_3 de la piridina y H_m , H_p de los fenilos. Finalmente, a campo alto aparece una señal en 7.20 ppm (3H) como un triple de dobles, asignado al protón H_2 , que se encuentra acoplado a los protones vecinos H_3 y H_1 ($^3J_{\text{H}_2\text{H}_3} = ^3J_{\text{H}_1\text{H}_2} = 6$ Hz) y con el fósforo ($^4J_{\text{H}_2\text{P}} = 3$ Hz).

6.1.3.4 Espectrometría de Masas de los complejos **3a**, **3b** y **3c**

Los espectros de masas de los complejos $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-N,E}\}]$; E = O **3a**, S **3b** y del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-}\kappa\text{-Se}\}_3][\text{Re}_2\text{Br}_3(\text{CO})_6]$ **3c** se adquirieron mediante la técnica de bombardeo con átomos rápidos (FAB+).

En el caso de los complejos $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{N,E}\}]$; E = O **3a**, S **3b** en los espectros de masas no se observa el ion molecular $[\text{M}]^+$ en 707 m/z para **3a** y 723 m/z para **3b**, sino el ion correspondiente al fragmento $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}]^+$ E = O **3a** (628 m/z); S **3b** (644 m/z), que ya perdió uno de los átomos de bromo presentes en el complejo. Ambos fragmentos exhiben un patrón isotópico complejo, debido a la presencia de dos pares de isótopos: ^{185}Re (37.4%), ^{187}Re (62.6%) y ^{79}Br (50.6%), ^{81}Br (49.4%). Ambos complejos presentan un patrón de fragmentación similar que se presenta en el Esquema 6.5 y en la Tabla 6.4.



Esquema 6.5. Patrón de fragmentación propuesto para los complejos **3a** y **3b**.

Tabla 6.4. Fragmentos observados por espectrometría de masas de los complejos **3a** y **3b**

Fragmento	m/z	
	E = O (3a)	E = S (3b)
$[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}]^+$	628	644
$[\text{Re}\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}]^+$	544	560
$[\text{Re}\{(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}]^+$	465	481

Como se muestra en el Esquema 6.5 y en la Tabla 6.4, la fragmentación de los complejos inicia con la pérdida del bromo del complejo carbonílico debido al efecto *trans* que ejerce el carbonilo en dicha posición en el complejo respecto al bromo, seguida de la pérdida de los tres carbonilos. Dicho comportamiento es común y ya ha sido reportado para halopentacarbonilos de renio y manganeso¹⁰. Posteriormente se pierde el segundo bromo, que se encuentra unido al anillo piridínico, para producir el ion $[\text{Re}\{(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}]^+$; E = O **3a** (465 m/z) y S **3b** (481 m/z). Estos iones son los de mayor intensidad, debido a la estabilidad de los anillos de cinco miembros que forman.

En el caso del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-}\kappa\text{-Se}\}_3][\text{Re}_2\text{Br}_3(\text{CO})_6]$ **3c** no fue posible observar el ion molecular, esperado en 1534 m/z, observándose únicamente el ion $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2\}]^+$, correspondiente a la pérdida de dos ligantes $\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$ en 692 m/z. Este pico presenta un patrón isotópico complejo, derivado de la presencia de los pares de isótopos ^{185}Re (37.4%), ^{187}Re (62.6%) y ^{79}Br (50.6%), ^{81}Br (49.4%). Al no haber efecto quelato en este complejo, se prefiere la salida de los ligantes $\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$ debido a la estabilidad del fragmento *fac*- $\text{Re}(\text{CO})_3$.

6.1.3.6 Análisis Estructural del complejo **3c**

Se obtuvieron cristales adecuados del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-}\kappa\text{-Se}\}_3][\text{Re}_2\text{Br}_3(\text{CO})_6]$ **3c**, de una mezcla de diclorometano-hexano en proporciones 1:1 a 4°C por varios días, adecuados para llevar a cabo el análisis estructural por cristalografía de rayos X de monocristal. El complejo **3c** cristaliza en un sistema hexagonal con un grupo espacial $P6_3$. La estructura molecular del complejo **3c** se muestra en la Figura 6.7. Debido a la calidad del cristal y a que la colección de datos se llevó a cabo a temperatura ambiente, se obtuvo un valor de $wR2 = 0.11$ (11 %), lo cual se ve reflejado en los elipsoides de los átomos correspondientes a los anillos aromáticos.

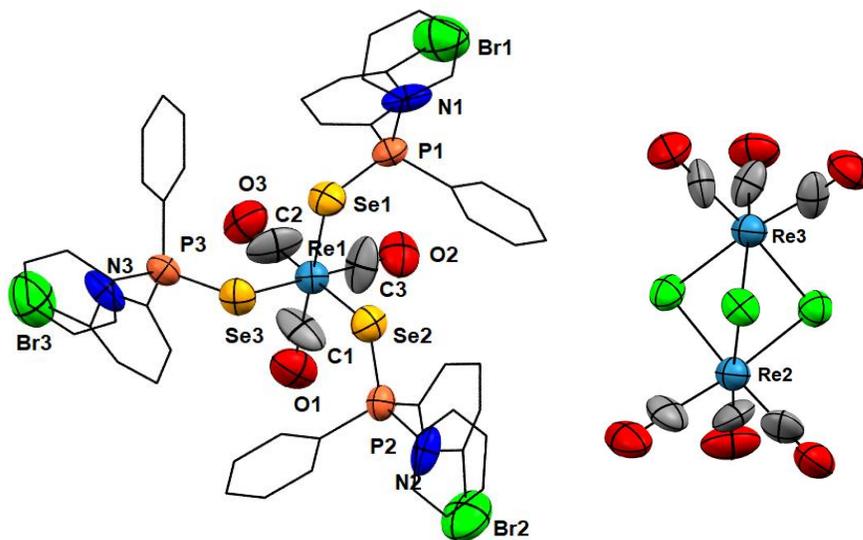


Fig. 6.7. Estructura molecular del compuesto **3c** en elipsoides al 50%. Los anillos aromáticos se muestran como *wireframes* para mayor claridad.

Se comprobó que el anión $[\text{Re}_2\text{Br}_3(\text{CO})_6]^-$ posee un grupo puntual D_{3h} , comprobando las observaciones hechas por espectroscopía de infrarrojo. La estructura del anión ya ha sido reportada¹¹ por lo que la discusión se centrará en el catión del complejo **3c** $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2-\kappa\text{-Se}\}_3]^+$.

En la Fig. 6.8 se presenta la estructura molecular con esquema de numeración del catión del complejo **3c**. La geometría alrededor del centro metálico es pseudooctaédrica, definida por los ángulos de enlace de los ejes C1-Re1-Se1(176.0(15)°) C2-Re1-Se2 (176.0(14)°) y C3-Re-Se3 (176.0(14)°).

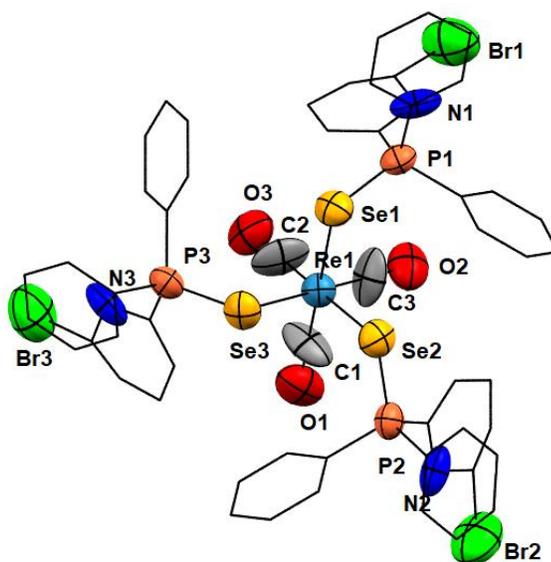


Fig. 6.8. Estructura molecular del catión complejo $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2-\kappa\text{-Se}\}_3]^+$ **3c** en elipsoides al 50%. Los anillos aromáticos se muestran como *wireframes* para mayor claridad.

Como se observa en la figura anterior, el átomo de renio se encuentra en un ambiente octaédrico distorsionado, en el que los carbonilos se disponen en una isomería facial. Se comprueba también el grupo puntual C_{3v} del catión, corroborando las observaciones hechas mediante espectroscopía vibracional. En la Tabla 6.5 se muestran distancias de enlace seleccionadas.

Tabla 6.5. Distancias de enlace seleccionadas para el complejo **3c**

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Re1-C1	1.909(4)	Re1-Se1	2.665(5)	P1-Se1	2.174(10)
Re1-C2	1.917(4)	Re1-Se2	2.657(4)	P2-Se2	2.169(10)
Re1-C3	1.911(4)	Re1-Se3	2.669(4)	P3-Se3	2.172(10)

Al analizar los datos de la tabla anterior, resulta claro que los enlaces Re-C son iguales dentro del error experimental y tienen un valor promedio de 1.912 Å. Así mismo, las distancias de enlace Re-Se presentan un valor promedio de 2.664 Å y es menor que la suma de los radios covalentes $\Sigma_{cov}\{\text{Re,Se}\} = 2.75 \text{ Å}^{12}$. La equivalencia tanto de las distancias de enlace Re-C como Re-Se es debida a la alta simetría de la molécula. Por otro lado, las distancias de enlace P-Se de los ligantes $\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$ presentan un valor promedio de 2.172 Å, valor que resulta mayor que el esperado para la distancia de enlace doble P-Se (2.093 Å¹³) sugiriendo una disminución del orden de enlace P-Se tras la coordinación de los calcógenos al centro metálico.

Como se mencionó anteriormente, los complejos $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{N,E}\}]$; E = O **3a**, S **3b** sufren descomposición en disolución después de varios días, por lo que no fue posible obtener cristales adecuados para su estudio estructural por difracción de rayos X de cristal único.

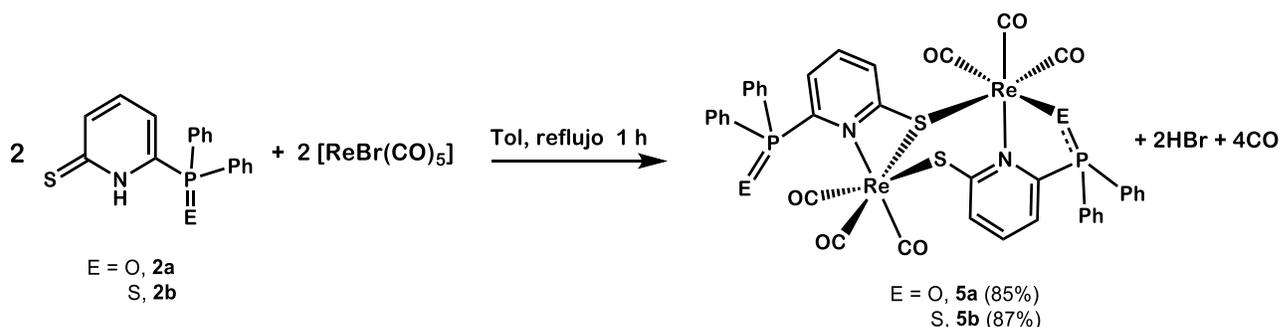
6.2 Reactividad de los compuestos $\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{NH})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; E = O **2a**, S **2b** frente a $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$

Se llevaron a cabo estudios de reactividad de los compuestos 6-mercapto-2-difenilcalcogenofosfinoilpiridinas $\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{NH})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; E = O **2a**, S **2b** frente al precursor organometálico $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ para poner de manifiesto la competencia debido a la variada nucleofilia de los centros básicos en el mismo ligante: el azufre del grupo tiona, el calcógeno del fosfinoilo y el nitrógeno de la piridina. Al existir un protón ácido en estos compuestos, la reactividad se probó por dos rutas. La primera consistió en la reacción directa entre los compuestos **2a** y **2b** con $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ en su forma neutra. La segunda ruta consistió en la generación de los aniones de los compuestos **2a** y **2b** mediante la

reacción con una base fuerte, para después hacerlos reaccionar con $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$. Estas rutas de reacción se exponen a continuación.

6.2.1. Reactividad de los compuestos neutros $\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{NH})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; $\text{E} = \text{O}$ **2a**, S **2b** frente a $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$

Las reacciones entre los compuestos neutros $\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{NH})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; $\text{E} = \text{O}$ **2a**, S **2b** y bromopentacarbonilrenio se llevaron a cabo en condiciones equimolares a reflujo de tolueno por 1 h de acuerdo con el Esquema 6.6.



Esquema 6.6. Síntesis de los complejos $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}_2]$; $\text{E} = \text{O}$ **5a**, S **5b**.

La formación de los complejos dinucleares $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}_2]$; $\text{E} = \text{O}$ **5a**, S **5b** se percibe visualmente mediante el cambio de color de la mezcla de reacción de amarillo a anaranjado intenso. Al finalizar el tiempo de reacción se evaporó el disolvente a sequedad, obteniendo un sólido amarillo naranja. Los complejos **5a** y **5b** fueron aislados mediante cromatografía de placa preparativa (Hexano- CH_2Cl_2 proporción 1:1) con un rendimiento de 85% y 87% respectivamente. Ambos compuestos son sólidos amarillos, solubles en disolventes halogenados como CH_2Cl_2 y CHCl_3 e insolubles en hexano. En estado sólido son estables, sin embargo, en disolución descomponen en productos sin identificar después de varias horas sin atmósfera inerte.

Con el objetivo de conocer más a fondo cómo se lleva a cabo la reacción, se llevó a cabo el monitoreo de la reacción mediante espectroscopía de infrarrojo en la región correspondiente a la vibración ν_{CO} . Tanto la reacción con el ligante $\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{NH})\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ **2a** como con el ligante $\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{NH})\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ **2b** mostraron patrones de bandas similares, por lo que se analizará la reacción del ligante **2b** con $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ a manera de ejemplo (Fig. 6.9).

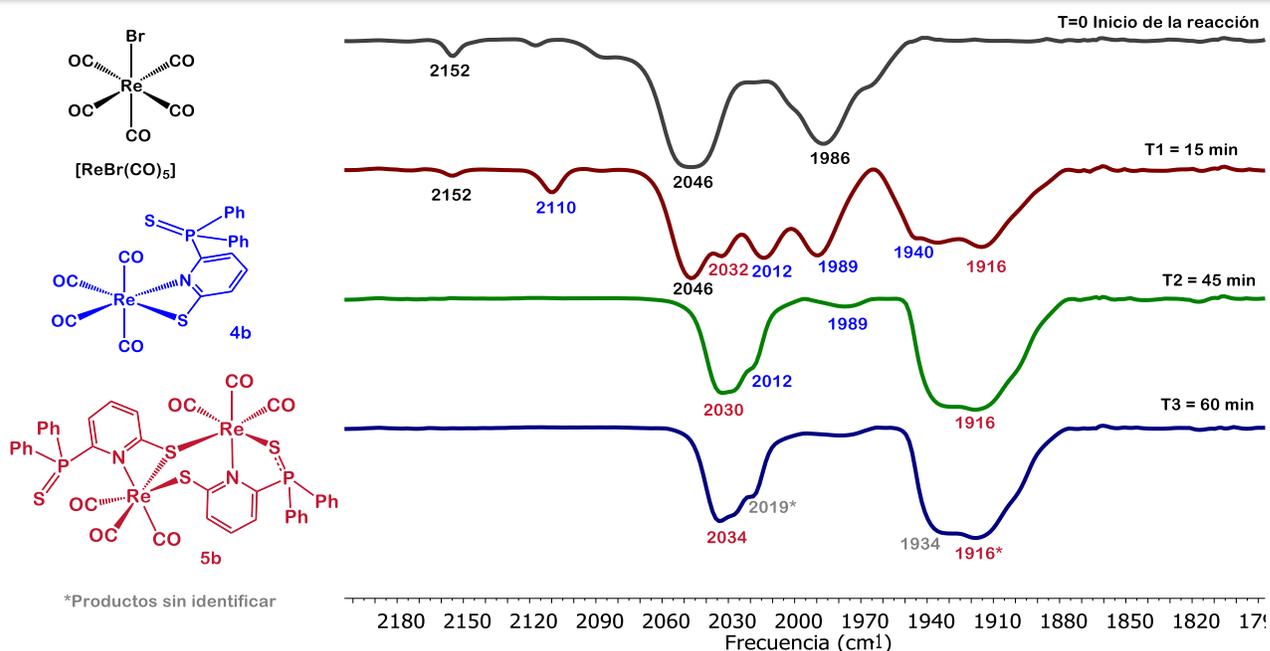
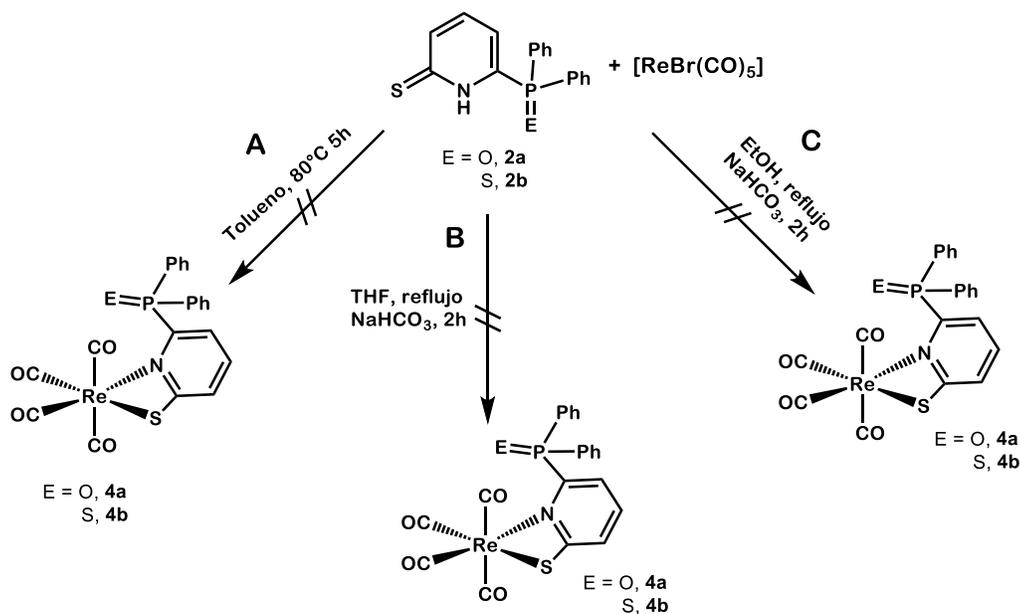


Fig. 6.9. Espectros de IR a diferentes tiempos de reacción de síntesis del complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2]$ **5b**. Los espectros se adquirieron en disolución de tolueno en una celda de ZnSe.

Al inicio de la reacción (**T0**) se distinguen las tres bandas características del precursor organometálico $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$: 2152, 2046 y 1986 cm^{-1} . Con el avance de la reacción, se observa la progresiva disminución de las bandas de los reactivos y la aparición de las correspondientes bandas de los productos. A los 15 min (**T1**) se aprecian dos patrones de bandas: por un lado se observan las bandas del $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ disminuidas en intensidad y la aparición de las bandas del complejo intermediario tetracarbonilado mononuclear $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{N},\text{S}\}]$ **4b** en 2110, 2012, 1989 y 1940 cm^{-1} . Así mismo se observa la incipiente formación del complejo dinuclear $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2]$ **5b**, cuyas bandas aparecen en 2032 y 1916 cm^{-1} . Al cabo de 45 min de iniciada la reacción (**T2**) es predominante el patrón de bandas del producto dinuclear **5b** (2030 y 1916 cm^{-1}) mientras que las bandas del complejo mononuclear **4b** han disminuido en intensidad, observándose únicamente las que aparecen en 2012 y 1989 cm^{-1} . Finalmente, transcurridos 60 min (**T3**) del tiempo de reacción, aparecen las bandas correspondientes al complejo **5b**.

Como se expuso en los antecedentes (Sección 2.3.4, pag. 24) se ha observado que complejos tetracarbonilados con ligantes imidodifosfinato como el $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}\}]^{14}$ y con los ligantes 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazoles¹ como el complejo $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Tz}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)-\kappa^2-\text{N},\text{S}\}]$; Tz = 1,2,3-triazol son complejos intermediarios en la síntesis de los complejos dinucleares $[\text{Re}_2(\mu\text{-Br})(\text{CO})_6\{\mu\text{-N}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}\}]$ y $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-Tz}(\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2)-\kappa^3-\text{N},\text{N}',\text{S}\}_2]$; Tz = 1,2,3-triazol. Estos complejos mononucleares han sido sintetizados selectivamente y aislados al modificar las condiciones de reacción. En el caso de la reacción de síntesis del complejo dinuclear **5b**, resulta interesante la detección del complejo intermediario tetracarbonilado $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{N},\text{S}\}]$ **4b** al monitorear la reacción mediante espectroscopía vibracional, ya que sugiere la estabilidad de este complejo, siendo posible aislarlo. Con el objetivo de llevar a cabo la síntesis selectiva de los complejos tetracarbonilados mononucleares $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{N},\text{S}\}]$; E = O **4a**, S **4b**, se exploraron las metodologías mostradas en el Esquema 6.7.



Esquema 6.7. Métodos sintéticos propuestos para los complejos $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{N},\text{S}\}]$; E = O **4a**, S **4b**.

Si bien, se observó que la reacción de los compuestos **2a** y **2b** frente a $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ procede *via* térmica (reflujo de tolueno) y se producen los complejos dinucleares **5a** y **5b**, reportes en la literatura¹ han mostrado que es posible obtener los complejos

mononucleares tetracarbonilados análogos a **4a** y **4b** selectivamente al disminuir la temperatura de la reacción. Se llevó a cabo la reacción entre los compuestos **2a** y **2b** con $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ disminuyendo la temperatura de la reacción a 80°C (Esquema 6.7 A), sin embargo, la reacción no procedió y se recuperaron los compuestos **2a** o **2b** respectivamente y el $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ sin reaccionar. Este comportamiento se debe a que, en el paso determinante de la reacción (ver pag. 111), está involucrada la pérdida del protón de la piridina, por lo cual se necesita una mayor temperatura para llegar a la energía de activación requerida para este proceso. Para favorecer la desprotonación del ligante se adicionó una cantidad equimolar de una base débil (NaHCO_3) usando THF como disolvente a temperatura de reflujo por dos horas (Esquema 6.7 B). Esta metodología ha mostrado ser exitosa en la síntesis del complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-S}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{-}\kappa^3\text{-N,S})]$ a partir de 2-mercaptopiridina y halopentacarbonilos de renio¹⁵. En el caso de la reacción con los compuestos **2a** y **2b**, la reacción procede muy lentamente y con una baja selectividad. Se recuperó la mayor parte de los compuestos **2a** o **2b** respectivamente y el $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ sin reaccionar, además de un gran número de productos minoritarios que no pudieron ser identificados. El cambio de disolvente por etanol (C) mostró resultados similares a los observados con THF, ya que se hubiera esperado que al ser un disolvente prótico polar, favoreciera la desprotonación de las 6-mercapto-2-difenilfosfinoilpiridinas **2a** y **2b**.

Como se expuso anteriormente, la reacción de la 2-mercaptopiridina con diferentes precursores carbonílicos de renio y bajo diferentes condiciones de reacción producen el complejo dinuclear $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-S}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{-}\kappa^3\text{-N,S})]$ (Fig. 6.10), por lo que resulta claro que la presencia del fosfinoilo en las 6-mercapto-2-difenilfosfinoilpiridinas es determinante en su reactividad.

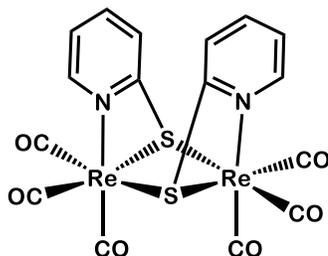


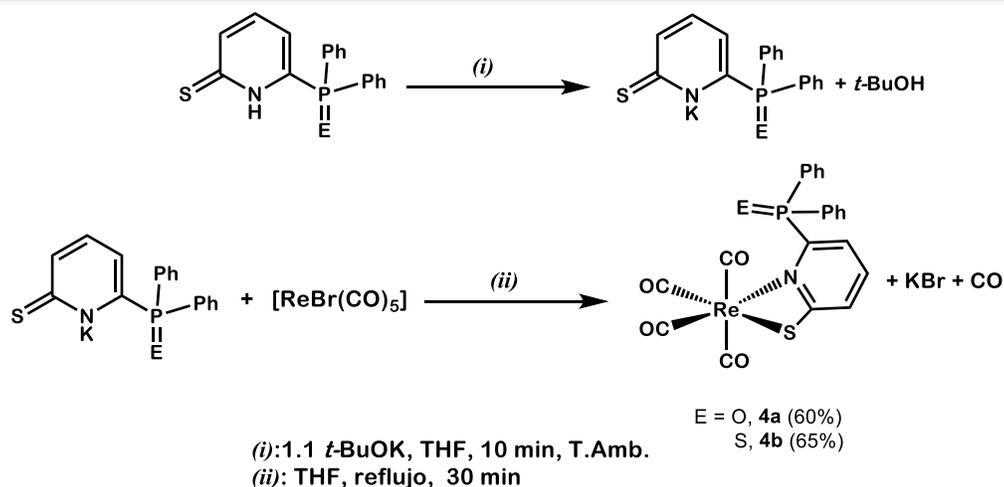
Fig. 6.10. Complejo dinuclear $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-S}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{-}\kappa^2\text{-N,S})]$.

La presencia del grupo fosfinoilo en el anillo piridínico produce un efecto estérico que dificulta la coordinación de los ligandos **2a** y **2b** con el centro metálico en condiciones de reacción suaves (reflujo de THF o etanol). En este caso se requiere una mayor temperatura (reflujo de tolueno) para acceder a la energía de activación necesaria para que la reacción proceda.

Debido a la imposibilidad de generar los aniones de los compuestos **2a** y **2b** *in situ*, se empleó una base fuerte para generarlos y posteriormente probar su reactividad frente a bromopentacarbonilrenio, como se muestra en la sección siguiente.

6.2.2. Reactividad de los aniones $[\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2]^-$; E = O **2a**⁻, S **2b**⁻ frente a $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$

Los aniones $[\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2]^-$; E = O **2a**⁻, S **2b**⁻ se generaron a partir de la reacción de los compuestos **2a** y **2b** con una base fuerte (*t*-BuOK), haciendo posible probar su reactividad frente a $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ para sintetizar selectivamente los complejos mononucleares tetracarbonilados $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-N,S}\}]$; E = O **4a**, S **4b**. La metodología consiste en dos pasos como se muestra en el Esquema 6.8.



Esquema 6.8. Síntesis de los complejos $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-N,S}\}]$; E = O **4a**, S **4b**.

Al añadir una disolución de los ligandos **2a** o **2b** a un Schlenk con un ligero exceso estequiométrico de *t*-BuOK, se observó un inmediato cambio de color de amarillo a naranja, denotando la formación de los aniones correspondientes. Una vez formados los aniones, las mezclas se canularon a un matraz que contenía una cantidad equimolar de $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ a temperatura de reflujo de THF, observando un cambio inmediato de naranja a amarillo pálido. Al finalizar el tiempo de reacción, se evaporó el disolvente a sequedad y la mezcla de reacción se separó mediante cromatografía en placa preparativa de gel de sílice usando como disolvente una mezcla de diclorometano-hexano en proporciones 1:1, se distinguieron dos productos. Primeramente se aislaron los complejos $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-N,S}\}]$; E = O **4a** (60%) , S **4b** (65%) con rendimientos moderados. Como producto minoritario se obtuvieron los complejos dinucleares $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}_2]$; E = O **5a**, S **5b**, en proporción baja. Los complejos **4a** y **4b** son sólidos amarillo claro, altamente solubles en disolventes halogenados y parcialmente solubles en disolventes poco polares como hexano. Son estables en estado sólido, sin embargo, en disolución descomponen en productos sin identificar después de varias horas sin atmósfera inerte.

En la Fig. 6.11, se muestra el seguimiento de reacción para la síntesis del complejo **4b** mediante espectroscopía de infrarrojo en la región de la vibración ν_{CO} .

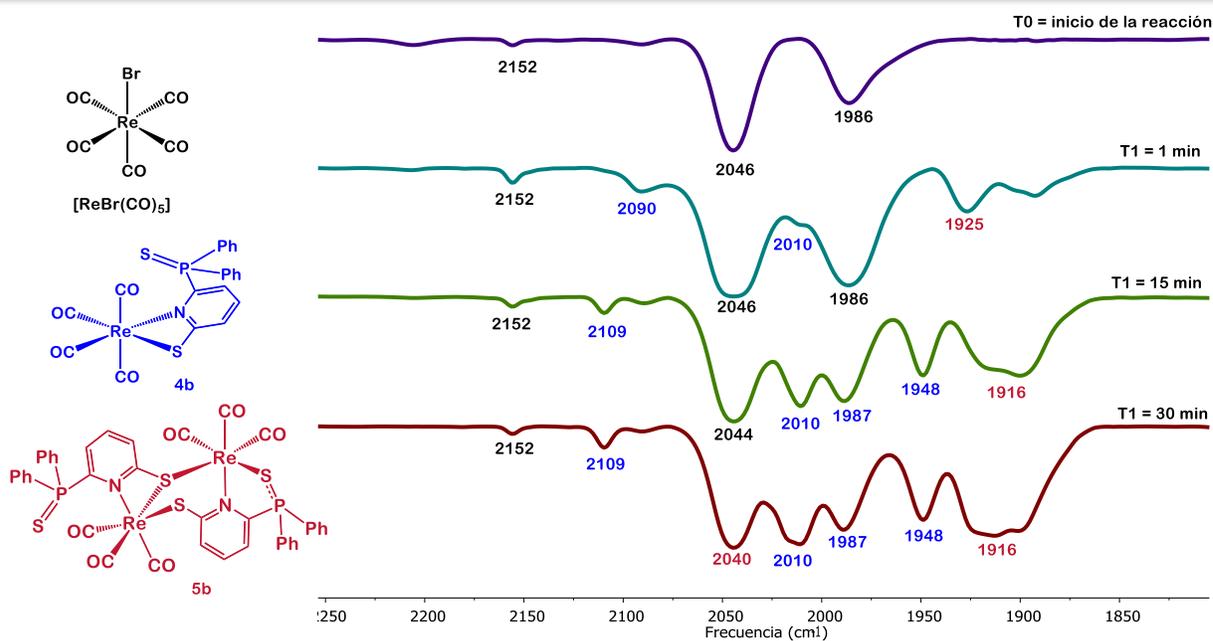


Fig. 6.11. Espectros de IR a diferentes tiempos de reacción de síntesis del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2]$ **4b**. Los espectros se adquirieron en disolución de THF en una celda de ZnSe.

El espectro correspondiente al tiempo de inicio de la reacción (**T0**) muestra el patrón de bandas característico del $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$: 2152, 2046 y 1989 cm^{-1} . Inmediatamente después de añadir el anión al medio de reacción (**T1**, 1 min) se observa la aparición de dos bandas correspondientes con el complejo tetracarbonilado mononuclear $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-N,S}\}]$; **4b**: 2090 y 2010 cm^{-1} . Así mismo, se observa la aparición de una señal débil en 1925 cm^{-1} , asociada al complejo dinuclear $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2]$ **5b**. Con el transcurso de la reacción, se observa el decrecimiento de las bandas correspondientes al $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ y el aumento de las bandas asociadas al complejo tetracarbonilado **4b**. a los 15 min de iniciada la reacción (**T1**) se observa claramente el patrón esperado para el complejo tetracarbonilado $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-N,S}\}]$ **4b**: 2109, 2010, 1987 y 1948 cm^{-1} , así mismo, se observa una clara disminución en la intensidad de las bandas del precursor organometálico. Sin embargo, también aumenta la intensidad de las bandas correspondientes al complejo dinuclear **5b** en 1916 cm^{-1} . Finalmente, transcurridos 30 min del tiempo de reacción, aún se puede distinguir el patrón de bandas del

bromopentacarbonilrenio, aunque con baja intensidad. A pesar de que se conserva el patrón de bandas del complejo mononuclear **4b** en 2109, 2010, 1987 y 1948 cm^{-1} , se advierte el incremento en intensidad de las bandas correspondientes al complejo dinuclear **5b**, infiriendo que una vez formado el complejo tetracarbonilado mononuclear, tiende a formar el complejo dimérico **5b**; por lo que se decidió detener la reacción a este tiempo.

Con el objetivo de adentrarnos más en el proceso de formación y reactividad de los aniones $[\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2]^-$; $\text{E} = \text{O}$ **2a**⁻, **S 2b**⁻ frente a $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ se llevaron a cabo experimentos a micro escala en tubo de resonancia magnética nuclear. La reactividad de los compuestos **2a** y **2b** resultaron similares, por lo que expondrá solamente la del compuesto **2a** a manera de ejemplo. En un tubo de resonancia se colocaron 0.05 g de los compuestos $\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{NH})\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ **2a** (0.161 mmol) y se disolvieron en 0.7 mL de THF- d_8 hasta obtener una disolución de color amarillo intenso; se procedió a adquirir los correspondientes espectros de RMN- ^1H y RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Posteriormente se añadió una cantidad equimolar de NaH (0.004 g, 0.16 mmol). Inmediatamente después de la adición de la base, se observó efervescencia debido a la salida de hidrógeno gas del medio de reacción, así como el cambio de color del medio de amarillo a naranja, indicativo de la formación del anión **2a**⁻. Se adquirieron nuevamente los espectros de RMN- ^1H y RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Se añadió una cantidad equimolar de $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ (0.065 g, 0.16 mmol) y se colocó el tubo en un baño de aceite mineral a 60°C por 30 min. Finalmente se adquirieron los espectros de RMN- ^1H y RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

En la Figura 6.12 se muestran los tres espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ correspondientes al experimento con el ligante **2a**.

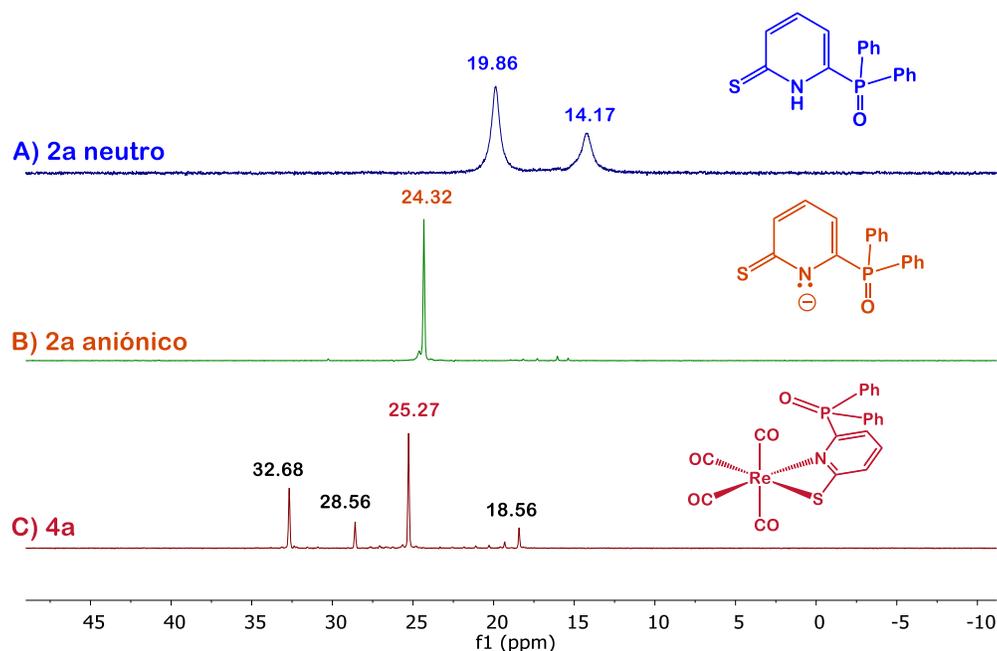
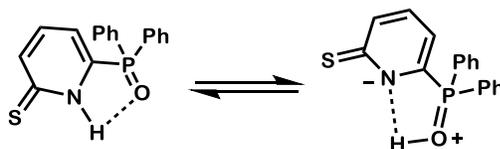


Fig. 6.12. Espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.7 MHz) en disolución de THF- d_8 . A) del ligante neutro **2a**. B) del ligante desprotonado **2a⁻**. C) después de reaccionar con $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$.

Como se observa en la figura anterior (Fig. 6.12 A) el espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ correspondiente al compuesto **2a** muestra dos señales anchas, una en 19.86 ppm y otra en 14.17 ppm. Se propone que el disolvente (THF- d_8) favorece un equilibrio tautomérico en el que el protón puede estar unido al grupo fosfinoilo, dando lugar a la señal adicional observada en el espectro de RMN- ^{31}P (Esquema 6.9).



Esquema 6.9. Posible equilibrio tautomérico del compuesto **2a** en THF- d_8 .

Cuando se desprotona el compuesto **2a** formando su correspondiente anión, se observa que en el espectro correspondiente de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Fig. 6.12 B) desaparecen ambas señales asociadas al compuesto **2a** y aparece una señal simple y fina en 24.32 ppm. Este comportamiento se explica por la desprotonación y la consecuente desaparición del equilibrio tautomérico propuesto del compuesto **2a**, generándose únicamente el anión **2a⁻**. Cabe resaltar que el desplazamiento químico del núcleo de

fósforo-31 sufre un ligero corrimiento a campo bajo, indicando un efecto de desprotección sobre el núcleo de fósforo-31.

Finalmente, al agregar una cantidad equimolar de al tubo de reacción, $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$, el espectro correspondiente (Fig. 6.12 C) muestra cuatro señales simples. La señal de mayor intensidad en 25.27 ppm corresponde al único núcleo de fósforo presente en el complejo metálico mononuclear $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-N,S}\}]$ **4a**. El desplazamiento químico sufre un ligero corrimiento a campo bajo en comparación a la señal asociada al anión **2a⁻**, producto de la coordinación del ligante al centro metálico a través del nitrógeno y el azufre del grupo tiona. Se observaron otras señales de menor intensidad en 32.68, 28.56 y 18.42 ppm, asignadas a compuestos minoritarios sin identificar.

Si bien la espectroscopía de $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ nos brinda información importante sobre la formación del anión de los compuestos **2a** y **2b**, la espectroscopía de $\text{RMN-}^1\text{H}$ confirma las observaciones hechas anteriormente. En la Figura 6.13 se muestran los tres espectros de $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ correspondientes al experimento con el ligante **2a**.

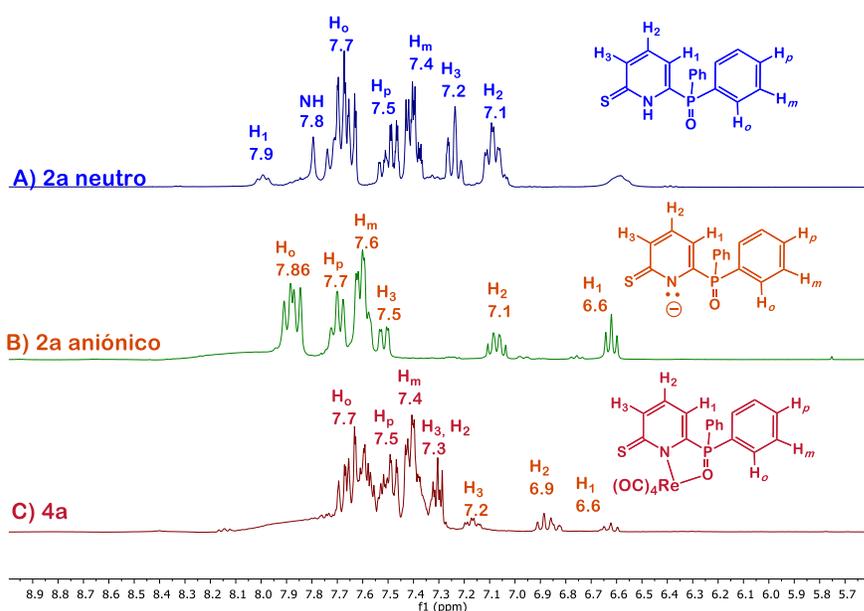


Fig. 6.13. Espectros de $\text{RMN-}^1\text{H}$ (121.7 MHz) en disolución de THF-d_8 . A) del ligante neutro **2a**. B) del ligante desprotonado **2a⁻**. C) después de reaccionar con $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$.

El espectro correspondiente al compuesto **2a** muestra las señales correspondientes a los protones de los fenilos y de la piridina que fueron descritas en la Sección 5.2.1.3, pag. 64. Destaca la presencia de la señal simple y ancha en 7.8 ppm, asociada al protón ácido unido al nitrógeno de la piridina. Al desprotonarse el compuesto **2a** (Fig. 6.13 B) se observa la definición de seis señales. A menor campo, como una señal doble de dobles, aparece en 7.86 ppm la señal asociada a los protones H_o de los sustituyentes fenilo. A continuación, en 7.7 ppm aparece una señal triple, asociada a los protones H_p y en 7.6 ppm aparece una señal triple dobleteada, asociada a los protones H_m de los fenilos. La desprotonación del complejo **2a** tiene un claro efecto en el desplazamiento químico de los protones de la piridina, que sufren un corrimiento a campo alto. En 7.5 ppm aparece la señal doble de dobles correspondiente al protón H_3 mientras que en 7.1 ppm aparece la señal del protón H_2 como una señal cuádruple. Finalmente se observa en 6.6 ppm la señal triple asociada al protón H_1 de la piridina, mostrando un claro efecto de protección al desprotonarse el ligante. Se propone que esto se debe a que al desprotonarse el compuesto **2a**, la carga negativa se localiza entre el grupo tiolato y el nitrógeno piridínico y no sobre todo el anillo aromático, por lo que los enlaces dobles del anillo se localizan, haciendo que los protones H_1 , H_2 y H_3 aparezcan a campo alto. Debe destacarse la ausencia de la señal simple en 7.8 ppm, que confirma la desprotonación del compuesto **2a**.

A diferencia con lo observado mediante espectroscopía de RMN- ^{31}P en donde no se detectó la presencia del anión **2a⁻** después de añadir el precursor organometálico, una vez que se llevó a cabo la reacción del anión de **2a** con $[ReBr(CO)_5]$ (Fig. 6.13, C), aún se observa la presencia de las señales correspondientes al anión en el espectro con una intensidad muy baja. Las señales de los protones de los sustituyentes fenilo como de los protones de la piridina aparecen a frecuencias similares, haciendo imposible su correcta asignación.

Una vez aislados los complejos $[Re(CO)_4\{S(C_5H_3N)P(E)Ph_2-\kappa^2-N,S\}]$ E = O **4a**, S **4b** se probó si en efecto son complejos intermediarios en la obtención de los complejos

Transcurridos 20 minutos del tiempo (T2) de reacción se observa que predomina el patrón de bandas correspondiente al complejo dinuclear, apareciendo dos bandas intensas en 2029 y 1911 cm^{-1} . Del patrón de bandas del complejo mononuclear tetracarbonilado **4b** solo están presentes las bandas en 2008, 1986 y 1938 cm^{-1} . A los 30 minutos (T3) únicamente se observa el patrón de bandas correspondiente al complejo dinuclear **5b**: 2029 y 1925 cm^{-1} , comprobando que efectivamente, el complejo tetracarbonilado $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-N,S}\}]$ **4b** es intermediario en la obtención del complejo dinuclear $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2]$ **5b**. Cabe destacar que el proceso de formación de los complejos dinucleares, a pesar de estar termodinámicamente favorecido, requiere de altas temperaturas para llevarse a cabo (reflujo de THF o tolueno), pudiendo atribuir este efecto a la presencia de los fosfinoilos, que presentan un impedimento estérico y dificultan la formación de las especies dinucleares e incrementan la energía necesaria para que el proceso se lleve a cabo.

Sabiendo que los complejos mononucleares tetracarbonilados $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-N,S}\}]$ E = O **4a**, S **4b** son intermediarios clave para la obtención de los complejos dinucleares $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}_2]$; E = O **5a**, S **5b**, tanto por la reacción *via* térmica con los ligandos neutros como por la reacción con los ligandos desprotonados, se realizaron estudios teóricos en colaboración con el Dr. José Enrique Barquera y la M. en C. Lydia Ledesma (ver Sección 8.6) para adentrarnos en el posible mecanismo de reacción de los complejos mononucleares **4a** y **4b**. Debido a que los compuestos **2a** y **2b** presentan una reactividad similar a pesar de que el calcógeno en el grupo fosfinoilo sea diferente, los cálculos de DFT se llevaron a cabo para el ligando $\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{NH})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$ **2b** en la reacción térmica (reflujo e tolueno) con $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$, para producir el complejo tetracarbonilado **4b**, basados en la estructura molecular obtenida por difracción de rayos X del complejo **5b**. Se calcularon los cambios en la energía (ΔE) en comparación con los compuestos de partida para dos posibles rutas de reacción que se muestran en la Figura 6.15.

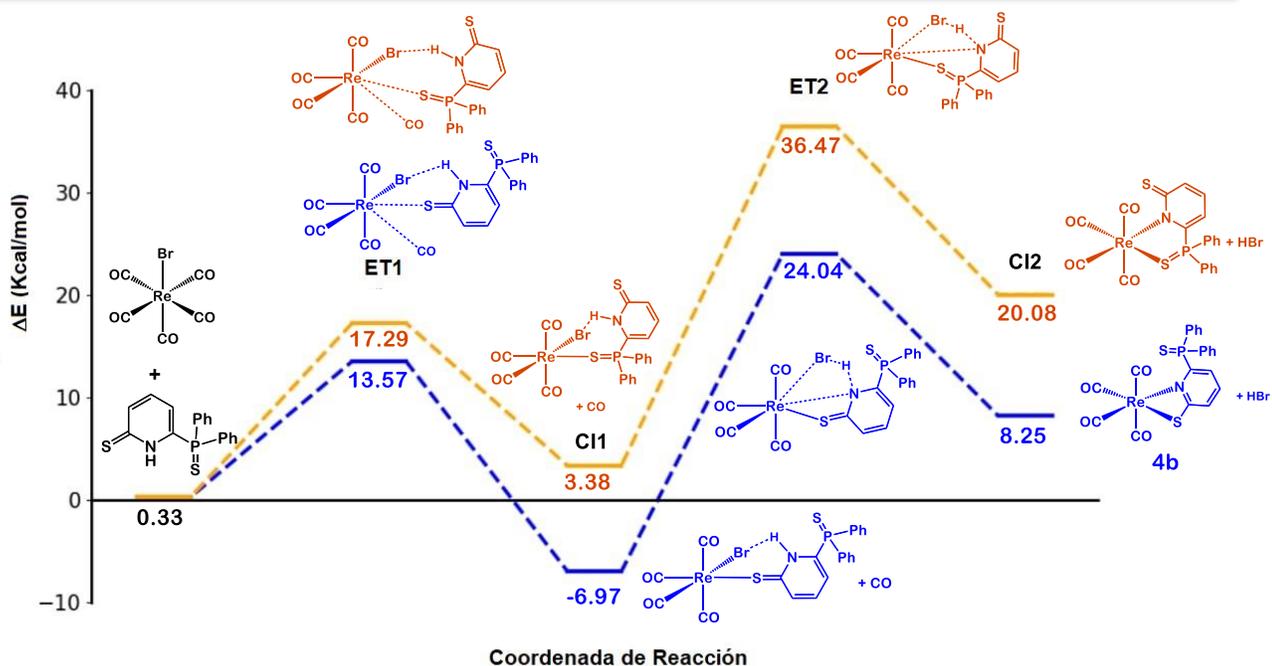


Fig. 6.15. Gráfico de Coordenada de reacción en función de ΔE (Kcal/mol) para dos rutas propuestas.

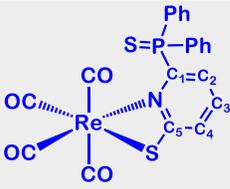
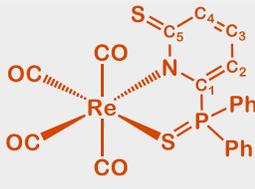
Como se muestra en la Figura 6.15, se propusieron dos rutas de reacción a partir de los reactivos $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ y el compuesto $\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{NH})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$ **2b**. La ruta amarilla inicia con la sustitución de uno de los carbonilos por el azufre del grupo fosfinoilo en **2b**, mientras que la ruta azul inicia con la sustitución de un carbonilo por el azufre del grupo tiona, produciendo los estados de transición **ET1**. Ambos estados de transición propuestos tienen una energía similar, con una diferencia de 3.72 Kcal/mol entre ellos; sin embargo, la energía del **ET1-amarillo** es mayor. La salida del carbonilo da lugar a los complejos intermediarios **CI1**, que son complejos octaédricos de 18 electrones donde ligante **2b** se coordina de manera neutra: **CI1-azul** mediante el grupo tiona y **CI1-amarillo** mediante el grupo fosfinoilo. En ambos casos se propone una interacción entre el protón ácido unido al nitrógeno de la piridina y el bromo unido al centro metálico. La energía asociada a estas especies muestra que el **CI1-azul** es más estable y se prefiere la coordinación al renio por parte del azufre de la tiona (-6.96 Kcal/mol) en comparación con la coordinación mediante el azufre del fosfinoilo **CI1-amarillo** (3.38 Kcal/mol).

Al seguir la reacción se propone el ataque intramolecular del nitrógeno de la piridina al renio con la salida de ácido bromhídrico, mediante el segundo estado de

transición **ET2**. Se propone que este proceso es concertado debido al medio poco polar empleado (tolueno). Este estado de transición es el de mayor energía en ambos procesos; la energía del **ET2-azul** es de 24.04 Kcal/mol, mientras que para el **ET2-amarillo** se obtuvo un valor de 36.47 Kcal/mol. Tras la salida de la molécula de ácido bromhídrico y la coordinación del nitrógeno piridínico al renio, se forman los intermediarios **CI2**. El complejo **CI2-amarillo** es un quelato tetracarbonilado con un anillo de cinco miembros formado por el renio, el nitrógeno piridínico, un átomo de carbono y el grupo fosfinoilo. Interesantemente, el **CI2-azul**, cuyo metalaciclo es de cuatro miembros, tiene un valor de $\Delta E = 8.25$ Kcal/mol, mientras que el **CI2-amarillo**, tiene un valor de $\Delta E = 20.08$ Kcal/mol. A pesar de que es bien sabido que los anillos de cinco miembros son más estables que los anillos de cuatro miembros, al tener estos últimos mayor tensión anular. El complejo **CI2-azul** (**4b**) se ve favorecido debido a la aromatización del anillo heterocíclico.

Para comprender mejor este resultado, se realizaron cálculos de la densidad electrónica ($\rho(\mathbf{r})$), que es una medida de la probabilidad de encontrar a un electrón en una locación específica; y de elipticidad (ϵ) en el punto crítico de enlace, que es un parámetro computado en el marco de los análisis de Átomos en Moléculas. Este parámetro provee mediciones cuantitativas de la anisotropía de la densidad electrónica en el punto crítico del enlace y está asociado con el carácter π de los enlaces, por lo que ha sido empleado como una medida de la deslocalización y aromaticidad de las moléculas^{19,20}. También se calcularon las corrientes de densidad y los índices de deslocalización, así como el índice de deslocalización-Para (*Para-Delocalization Index*, PDI). Estos valores se muestran en la Tabla 6.6.

Tabla 6.6. Índices de deslocalización DI para pares de átomos seleccionados, densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ y elipticidad ε en el punto crítico de enlace

Parámetros en unidades atómicas (u. a)	 CI2-azul (4b)	 CI2-amarillo
PDI	0.0788	0.0686
$\rho(\text{Re},\text{N})$	0.0721	0.0720
$\rho(\text{Re},\text{S})$	0.0677	0.0578
DI(Re,N)	0.4545	0.4766
DI(Re,S)	0.6120	0.5769
$\varepsilon(\text{Re},\text{N})$	0.2119	0.0781
$\varepsilon(\text{Re},\text{S})$	0.2079	0.0662
DI(Re,C2)	0.0091	0.0078
DI(Re,C3)	0.0070	0.0042

El índice de deslocalización Para (PDI) está asociado a la aromaticidad de una molécula. Entre mayor sea el valor del PDI asociado a una molécula, mayor será el grado de aromaticidad de la misma¹⁷. En este caso, se observa que el **CI2-azul (4b)** presenta un valor de PDI mayor que el **CI2-amarillo**, indicando el mayor grado de aromaticidad del primero. El valor de densidad electrónica $\rho(\text{Re}-\text{N})$ y el índice de deslocalización DI(Re-N) presenta valores similares para ambos complejos; no obstante, los valores de $\rho(\text{Re}-\text{S})$ y DI(Re-S) con el azufre del grupo tiolato en el **CI2-azul** son mayores a los valores correspondientes $\rho(\text{Re}-\text{S})$ y DI(Re-S) con el azufre del grupo fosfinoilo en el **CI2-amarillo**. Los valores de densidad electrónica y el índice de deslocalización DI están relacionados al orden de enlace: entre mayor sea su valor, mayor es el orden de enlace entre dos átomos^{17,18}. Finalmente, la elipticidad ε es un parámetro en el punto crítico de enlace es un parámetro asociado al carácter π del mismo^{19,20}. Entre mayor sea el valor de elipticidad, mayor es el carácter π . Los valores de $\varepsilon(\text{Re}-\text{N})$ y $\varepsilon(\text{Re}-\text{S})$ del **CI2-azul (4b)**

son mayores que los del **CI2-amarillo**, lo que indica que el complejo (**4b**) no solo hay interacciones σ entre el metal y el ligante, sino también interacciones π entre los orbitales d del metal y los orbitales π del ligante, extendiendo la deslocalización electrónica del anillo piridínico, hacia el metalaciclo de 4 miembros, esto se confirma con los valores de $DI(\text{Re-C2})$ y $DI(\text{Re-C3})$, que muestran una mayor interacción entre el centro metálico y los carbonos C2 y C3 del anillo heterocíclico a 3 y 4 enlaces de distancia respectivamente. Barquera²¹ realizó estudios sobre la densidad de corriente inducida $J(\mathbf{r})$, que provee información sobre la estructura electrónica de moléculas en un campo magnético \mathbf{B} . El cálculo del triple producto $\mathbf{B} \cdot \nabla \times J(\mathbf{r})$ o triple producto de la densidad de corriente inducida ($tpJ(\mathbf{r})$). Este valor escalar ha sido útil para el estudio de la aromaticidad de diferentes moléculas, a través de estudios topológicos. En la Fig. 6.16 se presenta los mapas de contorno para los anillos del sistema piridínico de los complejos **CI2-azul** y **CI2-amarillo**.

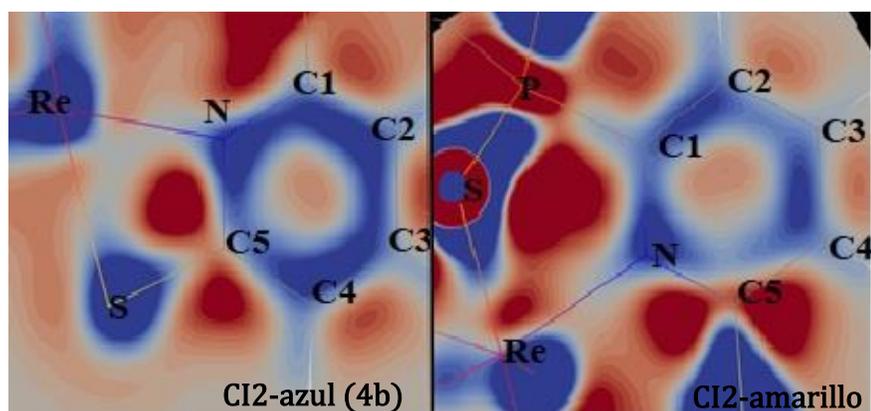
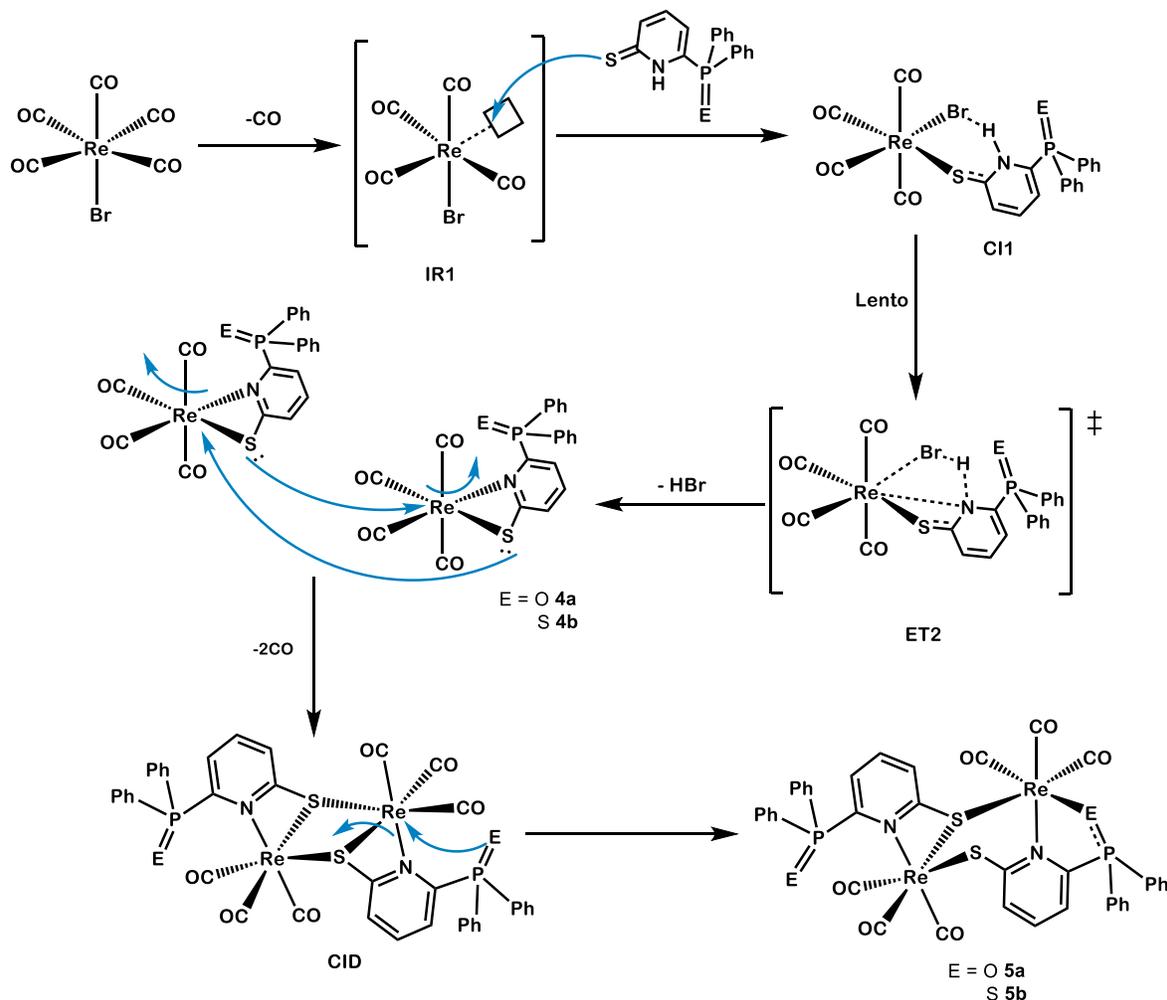


Fig. 6.16. Mapas del $tpJ(\mathbf{r})$ para los complejos **CI2-azul** (**4b**) y para el **CI2-amarillo** a 1 \AA del anillo piridínico. Código de color: $\leq -2.0 \times 10^{-4}$ u. a. (azul), 0.0 u. a. (blanco) and $\geq 2.0 \times 10^{-4}$ u. a. (rojo).

En la figura anterior, las regiones en azul representan regiones diatrópicas, correlacionadas con la aromaticidad de la molécula. En el caso del **CI2-azul** (**4b**) alrededor del anillo hay una región diatrópica que conecta a todo el anillo, sugiriendo aromaticidad. El **CI2-amarillo**, presenta tres regiones diatrópicas: una sobre el átomo de nitrógeno, y otras dos entre los átomos C1-C2 y C3-C4, sugiriendo que los enlaces π se encuentran localizados en estas posiciones.

Teniendo en cuenta las observaciones experimentales, así como los resultados teóricos obtenidos, se propone el siguiente mecanismo de reacción para la formación de los complejos $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}_2]$; $\text{E} = \text{O}$ **5a**, S **5b** (Esquema. 6.11).



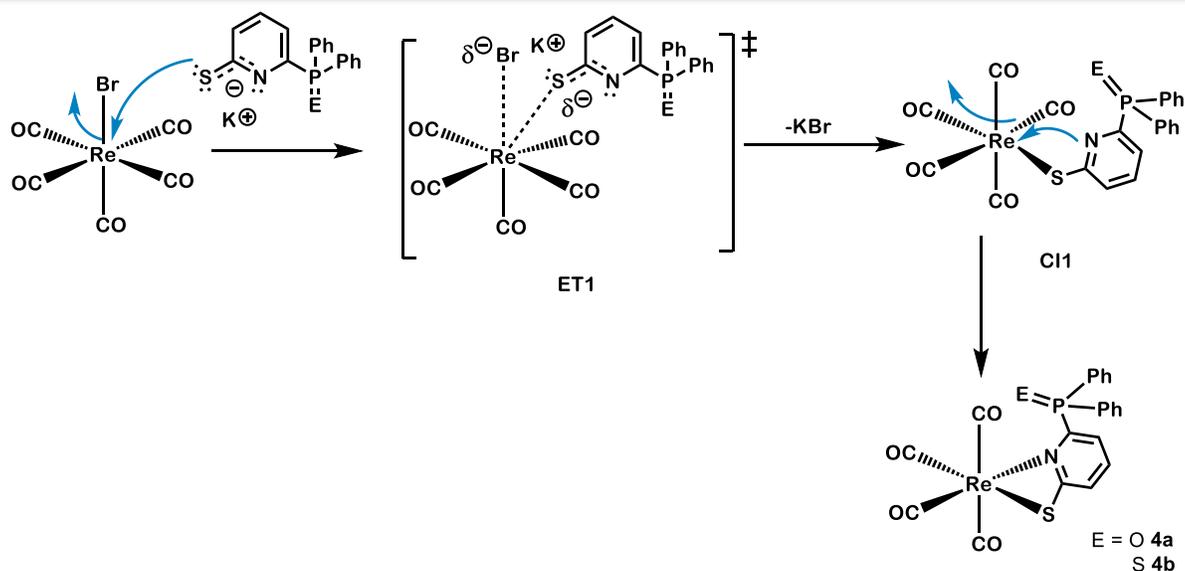
Esquema 6.11. Mecanismo de reacción propuesto para la reacción térmica entre los compuestos $\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{NH})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; $\text{E} = \text{O}$ **2a**, S **2b** con $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ para sintetizar los complejos dinucleares $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}_2]$; $\text{E} = \text{O}$ **5a**, S **5b**.

El **primer paso** de la reacción es la sustitución de uno de los carbonilos por el azufre de la tiona en los compuestos $\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{NH})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; $\text{E} = \text{O}$ **2a**, S **2b**. Con base en los reportes de la literatura^{4,5} se propone que bajo las condiciones de reacción dadas (reflujo de tolueno) este proceso se produce mediante un mecanismo disociativo, donde primeramente sale el carbonilo de la esfera de coordinación, dando lugar al Intermediario de Reacción (**IR1**) $[\text{ReBr}(\text{CO})_4]$, de 16 electrones y coordinativamente

insaturado, que rápidamente sufre el ataque del azufre del grupo tiona de los compuestos **2a** y **2b** para producir el Complejo Intermedio 1 (**CI1**), el cual se propone como un complejo octaédrico de 18 electrones; cabe resaltar que en este complejo se propone que ya existe una interacción entre el protón ácido de la piridina y el bromo unido al centro metálico. El **segundo paso** de la reacción consiste en el ataque intramolecular por parte del nitrógeno al centro metálico, produciendo el Estado de Transición 2 (**ET2**). Con la salida de ácido bromhídrico debido a la desprotonación del ligante **2a** o **2b** respectivamente se generan los complejos mononucleares tetracarbonilados $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{N},\text{S}\}]$; E = O **4a**, S **4b**. Se propone que este paso ocurre mediante un mecanismo de Intercambio Disociativo (I_d) debido a los requerimientos electrónicos del complejo metálico y al disolvente empleado (medio poco polar aprótico) que dificultaría la salida del bromuro para generar intermediarios con carga formal. Reportes de Darensbrough²² han demostrado que complejos carbonílicos transicionales de 18 electrones pueden sufrir sustituciones *via* mecanismos I_d dependiendo en gran medida de las condiciones de reacción empleadas, particularmente, del disolvente. Como se mencionó anteriormente, los estudios teóricos indican que el **ET2** es el de mayor energía, por lo que se propone que este es el paso determinante de la reacción.

El **tercer paso** del mecanismo implica la dimerización de los complejos mononucleares $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{N},\text{S}\}]$; E = O **4a**, S **4b** mediante el ataque nucleofílico de un par electrónico libre del grupo tiolato en estos complejos hacia otro centro metálico y la salida de un carbonilo, formando el Complejo Dinuclear Intermediario. Finalmente, el **cuarto paso** es el ataque nucleofílico de uno de los calcógenos de los fosfinoilos libres al centro metálico, rompiendo un anillo de cuatro miembros para generar los complejos finales dinucleares $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}_2]$; E = O **5a**, S **5b**.

Ahora bien, al llevarse a cabo bajo diferentes condiciones de reacción, la reacción entre las sales $\text{K}[\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2]$; E = O **2a**, S **2b** y el $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ procede mediante un mecanismo diferente, el cual se expone en el Esquema 6.12.



Esquema 6.12. Mecanismo de reacción propuesto para la reacción entre las sales $K[S(C_5H_3NH)P(E)Ph_2]$; $E = O$ **2a**, **S 2b** con $[ReBr(CO)_5]$ en THF para producir los complejos dinucleares $[Re(CO)_4\{S(C_5H_3NH)P(E)Ph_2\}]$; $E = O$ **4a**, **S 4b**.

Como primer paso de la reacción se propone la sustitución del bromo por el azufre del grupo tiona de los aniones $[S(C_5H_3NH)P(E)Ph_2]^-$; $E = O$ **2a**⁻, **S 2b**⁻ que al tener una carga formal negativa, aumenta su poder nucleofílico, para formar el Estado de Transición **ET1**, que tras la salida del bromuro, da lugar al Complejo Intermediario 1 (**CI1**). En este caso no se propone la salida de un carbonilo como primer paso debido a las condiciones de reacción empleadas (THF, reflujo) bajo las cuales no se observó este mecanismo disociativo.^{4,5,22} Se propone que este mecanismo procede mediante un mecanismo de Intercambio disociativo (I_d) siendo este proceso el paso determinante de la reacción. Resulta evidente que la reacción está favorecida termodinamicamente ya que la fuerza directriz de la misma es la formación de KBr como subproducto que precipita en el medio de reacción. El segundo paso consiste en la sustitución de uno de los carbonilos por el nitrógeno de la piridina para formar un anillo de cuatro miembros. (complejos $[Re(CO)_4\{S(C_5H_3NH)P(E)Ph_2-\kappa^2-N,S\}]$; $E = O$ **4a**, **S 4b**).

6.2.3. Caracterización Espectroscópica de los complejos $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2-\mathcal{N},\mathcal{S}\}]$; E = O **4a**, S **4b** y $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}_2]$; E = O **5a**, S **5b**

Tanto los complejos tetracarbonilados mononucleares $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2-\mathcal{N},\mathcal{S}\}]$; E = O **4a**, S **4b** como los complejos dinucleares $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}_2]$; E = O **5a**, S **5b** se caracterizaron mediante las espectroscopías convencionales.

6.2.3.1 Espectroscopía de Infrarrojo de los compuestos **4a**, **4b**, **5a** y **5b**

En la Tabla 6.7 se muestran los datos espectroscópicos obtenidos mediante espectroscopía de infrarrojo para los complejos **4a**, **4b**, **5a** y **5b** en la región de la vibración $\nu(\text{CO})$ tanto en disolución como en estado sólido (ATR).

Tabla 6.7. Datos espectroscópicos de IR de los complejos **4a**, **4b**, **5a** y **5b** en la región $\nu(\text{CO})$ en disolución de CH_2Cl_2 , celda de ZnSe y ATR. Las bandas intensidad fuerte.

Complejo	$\nu(\text{CO})$ disolución CH_2Cl_2 (cm^{-1})	$\nu(\text{CO})$ ATR (cm^{-1})
4a	2109*, 2010, 1987, 1945	2105*, 1979, 1961, 1936
4b	2110*, 2010, 1989, 1946	2100*, 1977, 1959, 1938
5a	2018, 1919	2010, 1917 [†] , 1895
5b	2018, 1920	2005, 1916 [†] , 1888

* La banda aparece con intensidad media.

† La banda aparece como un hombro.

Como se observa en la tabla anterior, los complejos tetracarbonilados $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2-\mathcal{N},\mathcal{S}\}]$; E = O **4a**, S **4b** presentan cuatro bandas, tanto en disolución como en ATR, siendo la que aparece a mayor frecuencia (2110 cm^{-1}) de intensidad media.

En la Fig. 6.17 se muestran los espectros de IR en disolución para estos complejos.

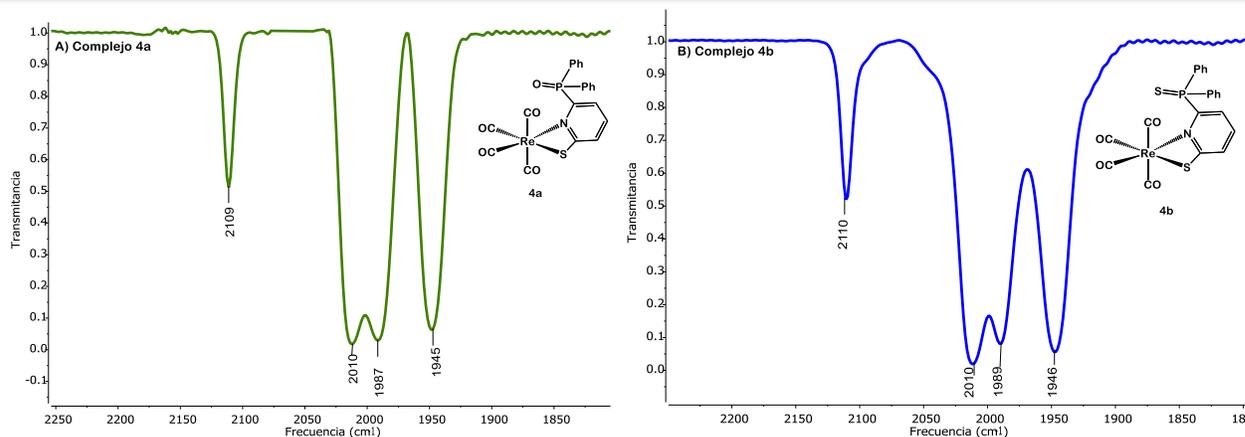


Fig. 6.17. Espectros de IR en disolución de CH_2Cl_2 en una celda de SeZn. A) del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{N},\text{S}\}]$ **4a**. B) del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{N},\text{S}\}]$ **4b**.

Para ambos complejos **4a** y **4b**, se observa un patrón de cuatro bandas correspondientes a las vibraciones de tensión del enlace C-O $\nu(\text{CO})$ de carbonilos terminales. La similitud de las frecuencias de vibración en las que aparecen las bandas para ambos complejos indica que el ambiente electrónico en el centro metálico es similar en ambos complejos.

Se sabe que complejos tetracarbonilados de fórmula *cis*- $[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2]$, cuyo grupo puntual es C_{2v} , presentan patrones de cuatro bandas atribuidos a los modos vibracionales $2\text{A}_1 + \text{B}_1 + \text{B}_2$ ²³. Sin embargo, al ser el C_s grupo puntual de los complejos **4a** y **4b**, el patrón de bandas de estos corresponde a los modos vibracionales $3\text{A}' + \text{A}''$.

Los experimentos en estado sólido (ATR) mostraron el mismo patrón de bandas, con un desplazamiento hacia menores frecuencias. Se propone que este efecto se debe a la ausencia de disolvente (CH_2Cl_2), sin embargo, el patrón de bandas se conserva, indicando que en estado sólido se tiene la misma estructura que en disolución.

En la Tabla 6.8 se muestran las bandas observadas por ATR para los complejos **4a** y **4b** en relación con los ligantes libres **2a** y **2b**.

Tabla 6.8. Datos espectroscópicos de IR de los compuestos **2a**, **2b** y los complejos **4a**, **4b** obtenidos por ATR. Las bandas a parecen con intensidad media.

	$\nu_{P=E}$ (cm^{-1})	ν_{N-H} (cm^{-1})	δ_{CNH} (cm^{-1})
2a	1189	3438	1568
2b	570	3450	1540
4a	1188	---	---
4b	577	---	---

La ausencia de las bandas asociadas a la vibración de tensión $\nu(\text{NH})$ y la vibración de distorsión $\delta(\text{CNH})$ indica la pérdida del protón debido a la coordinación del ligante a través del nitrógeno del heterociclo. Así mismo, se aprecia que las bandas asociadas a la vibración de tensión del enlace $\text{P}=\text{E}$ $\nu(\text{PE})$ aparecen a frecuencias similares, tanto para los ligantes libres **2a**, **2b** como para los complejos metálicos **4a**, **4b**; esto sugiere que efectivamente, el ligante 6-mercapto-2-difenilcalcogenofosfinoilpiridina se coordina al renio mediante el nitrógeno y el azufre del grupo tiona, mientras que el átomo de calcógeno del grupo fosfinoilo no se encuentra coordinado al centro metálico.

Ahora bien, los espectros vibracionales de los complejos dinucleares $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}_2]$; $\text{E} = \text{O}$ **5a**, S **5b** en la región de tensión $\nu(\text{CO})$ mostró un patrón de bandas más sencillo en comparación con los complejos mononucleares **4a** y **4b**. Se observan dos bandas en 2018 y 1920 cm^{-1} (Fig. 6.18).

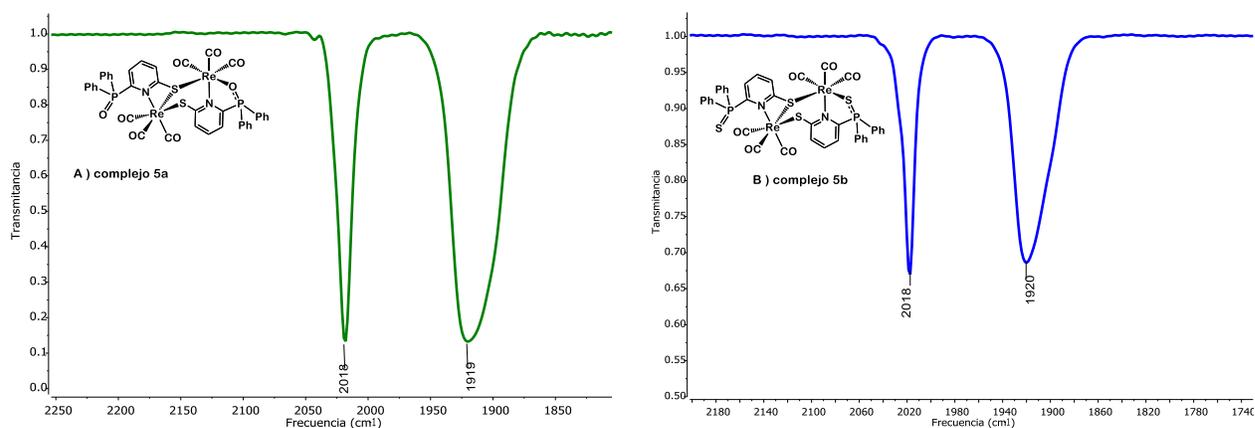


Fig. 6.18. Espectros de IR en disolución de CH_2Cl_2 en una celda de SeZn . A) del complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2]$ **5a**. B) del complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2]$ **5b**.

A pesar de la baja simetría del complejo metálico, el patrón de bandas asociado a los complejos **5a** y **5b** refleja una alta simetría. Se propone que, a través de un eje que atraviesa los dos átomos de renio (Fig. 6.19), los carbonilos de los fragmentos *fac*-Re(CO)₃ en los complejos dinucleares se disponen en una conformación eclipsada, adoptando una simetría local D_{3h}. Las bandas observadas en infrarrojo corresponden a los modos vibracionales A₂'' + E'.

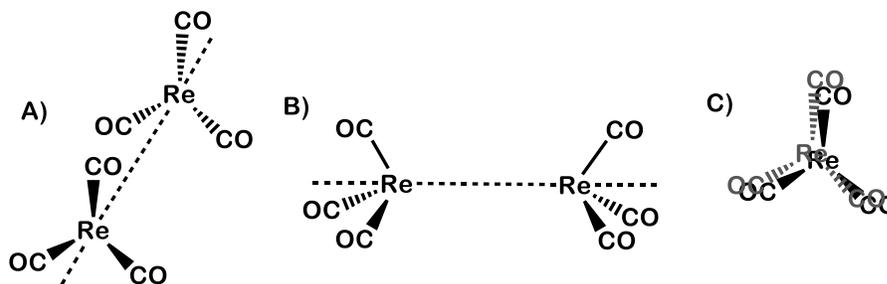


Fig. 6.19. Conformación eclipsada adoptada por los fragmentos *fac*-Re(CO)₃ en los complejos [Re₂(CO)₆{S(C₅H₃N)P(E)Ph₂}₂]; E = O **5a**, S **5b**. Nótese la simetría local D_{3h} de estos fragmentos.

Este patrón de bandas resulta interesante, ya que los reportes en la literatura del complejo dinuclear [Re₂(CO)₆{μ-S(C₅H₄N)-κ³-N,S}]₂²⁴ muestran un patrón de cinco bandas de tensión de carbonilos metálicos (2039, 2023, 1947, 1933 y 1917 cm⁻¹) asociadas a la estructura donde los ligandos 2-mercaptopiridinas se ubican en posición *syn*; dicha estructura fué confirmada por el análisis de difracción de Rayos X de monocristal (Fig. 6.20 A). En contraste, el patrón de bandas de los complejos **5a** y **5b** sugiere una estructura donde los ligandos 6-mercapto-2-difenilfosfinoilpiridina adoptan una conformación *anti* (Fig. 6.20 B).

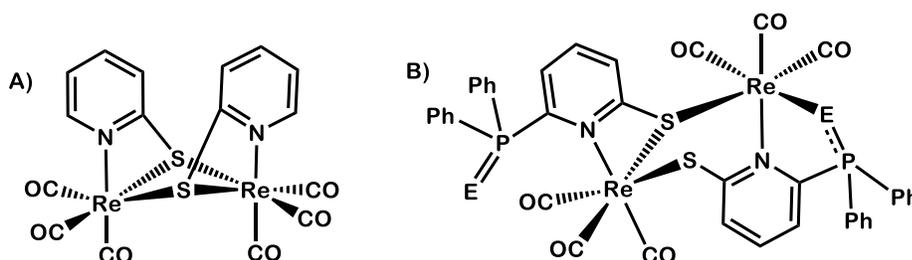


Fig. 6.20. Estructuras moleculares de A) el complejo [Re₂(CO)₆{μ-S(C₅H₄N)-κ³-N,S}]₂²⁴ B) los complejos [Re₂(CO)₆{S(C₅H₃N)P(E)Ph₂}₂]; E = O **5a**, S **5b**.

Resulta claro que el grupo fosfinoilo, presente en los ligantes 6-mercapto-2-difenilcalcogenofosfinoilpiridina **2a** y **2b** resultan determinantes en la conformación que adoptan los ligantes en los complejos metálicos **5a** y **5b**. La conformación *anti* propuesta para estos complejos es resultado del impedimento estérico impuesto por los grupos fosfinoilo.

Los espectros de los complejos $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}_2]$; E = O **5a**, S **5b** en estado sólido (ATR) presentan un patrón de bandas similar al observado en disolución, apareciendo un hombro en 1917 cm^{-1} para **5a** y 1916 cm^{-1} para **5b**. La aparición de este hombro en estado sólido se explica por la reducción de los grados de libertad de la molécula, fijando las posiciones de los carbonilos en los complejos. Consecuentemente, se espera que se desdoble la banda degenerada E' de los modos vibracionales $A_2'' + E$.

En la tabla 6.9 se muestran las bandas observadas por ATR para los complejos **5a** y **5b** en relación con los ligantes libres **2a** y **2b**.

Tabla 6.9. Datos espectroscópicos de IR de los compuestos 2a , 2b y los complejos 4a , 4b obtenidos por ATR. Las bandas a parecen con intensidad media.			
	$\nu_{\text{P=E}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{N-H}} (\text{cm}^{-1})$	$\delta_{\text{CNH}} (\text{cm}^{-1})$
2a	1189	3438	1568
2b	570	3450	1540
5a	1188 (débil), 1120	---	---
5b	585 (débil), 515	---	---

Al igual que con los complejos mononucleares **4a** y **4b**, la ausencia de las bandas asociadas a la vibración de tensión $\nu(\text{NH})$ y la vibración de distorsión $\delta(\text{CNH})$ indica la pérdida del protón debida a la coordinación del ligante a través del nitrógeno piridínico. En contraste con los complejos mononucleares, se observan dos bandas asociadas a la vibración de tensión del enlace P=E $\nu(\text{PE})$; las bandas a mayor frecuencia, que aparecen con baja intensidad (1188 cm^{-1} para **5a** y 585 cm^{-1} para **5b**) se asignaron las vibraciones P=E de los fosfinoilos no coordinados al centro metálico, mientras que las bandas que aparecen a menores frecuencias con intensidad media (1188 cm^{-1} para **5a** y 585 cm^{-1}

para **5b**) se asignaron a las vibraciones P=E de los grupos fosfinoilo coordinados al centro metálico. El corrimiento de las bandas del enlace P=E a menores frecuencias, tras la coordinación del calcógeno, se produce por el debilitamiento del enlace fósforo-calcógeno.

Las observaciones hechas mediante espectroscopía vibracional fueron confirmadas mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear que se expone a continuación.

6.2.3.2 Resonancia Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **4a**, **4b**, **5a** y **5b**

Los espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos mononucleares $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{N,S}\}]$; E = O **4a** y S **4b** se muestran en la Fig. 6.21. Ambos espectros muestran una señal simple asignada al núcleo de fósforo-31 presente en las moléculas.

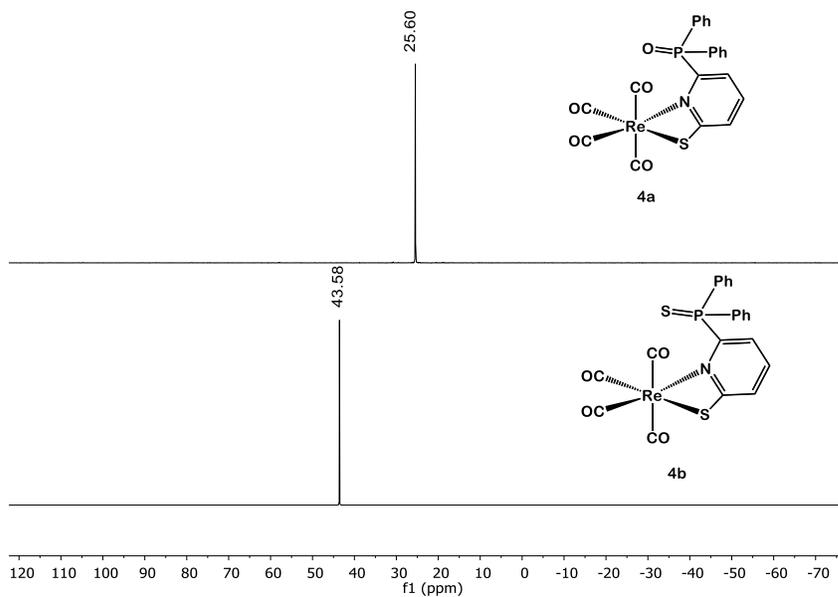


Fig. 6.21. Espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.7 MHz) de los complejos **4a** y **4b** en disolución de CDCl_3 .

Por otro lado, los espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para los complejos $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}_2]$ E = O **5a**, S **5b** presentan dos señales simples, asignadas a los dos núcleos de fósforo-31 no equivalentes en las moléculas (Fig. 6.22).

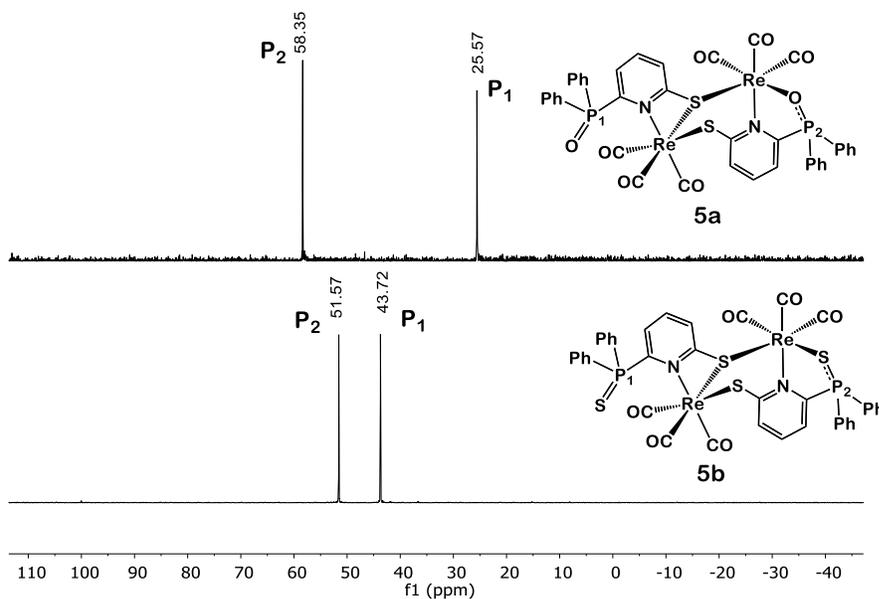
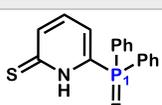
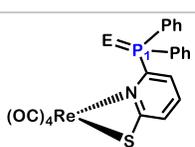
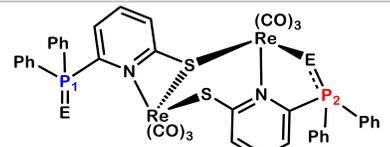


Fig. 6.22. Espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (121.7 MHz) de los complejos **5a** y **5b** en disolución de CDCl_3

En la Tabla 6.10 se presentan los datos de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos metálicos **4a**, **4b**, **5a** y **5b** en comparación con los ligantes libres **2a** y **2b**.

Tabla 6.10. Datos de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos 4a , 4b , 5a y 5b en comparación con los compuestos 2a y 2b en disolución de CDCl_3 .			
Compuesto		P ₁ : δ (ppm)	P ₂ : δ (ppm)
	E = O 2a	19.2	---
	E = S 2b	36.4	---
	E = O 4a	25.6	---
	E = S 4b	43.6	---
	E = O 5a	25.6	58.4
	E = S 5b	43.7	51.6

Al observar los datos en la tabla anterior, es notorio que la coordinación de los ligantes **2a** y **2b** al centro metálico hace que la señal correspondiente de fósforo-31 se desplace hacia campo bajo. El desplazamiento químico del núcleo de fósforo-31 de los fosfinoílos no coordinados asignados a los complejos **4a** y **4b** es similar al de los correspondientes aniones (ver Fig. 6.12) 24.3 ppm para **2a⁻** y 42.1 ppm para **2b⁻**; se propone, entonces, que esto es consecuencia de que la desprotonación del ligante para generar los aniones permite la deslocalización de la carga entre el nitrógeno y el azufre del grupo tiona, esto provoca que los enlaces π del anillo piridínico se localicen, teniendo el efecto de desprotección sobre el átomo de fósforo.

En el caso de los complejos dinucleares $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}_2]$ E = O **5a**, S **5b** se presentan dos señales; la primera a campo alto se asignó a los fósforos P₁ del ligante piridínico, en el que el grupo fosfinoilo está afuera de la esfera de coordinación del renio. El desplazamiento químico de este núcleo es semejante al del núcleo de fósforo del fosfinoilo no coordinado en los complejos **4a** y **4b**. La segunda señal, a campo bajo, corresponde a los fósforos P₂ correspondiente al núcleo de fósforo del grupo fosfinoilo coordinado al centro metálico. El corrimiento a campo bajo observado para estas señales en comparación con los ligantes libres ($\Delta\delta = 39.2$ ppm para **5a**; $\Delta\delta = 15.2$ ppm para **5b**) es efecto de la desprotección del fósforo-31 cuando el átomo de calcógeno se coordina al centro metálico. Dicho efecto es más pronunciado para el complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2]$ **5a**, ya que al coordinarse el oxígeno al centro metálico disminuye el orden de enlace P=O (el cual presenta un mayor carácter de doble enlace respecto al enlace P=S²⁵), y como consecuencia hay una mayor contribución de la estructura zwitteriónica (P⁺-O⁻), que se refleja en el desplazamiento químico de P₂ de **5a**. Esta observación se confirma con los datos obtenidos por espectroscopía vibracional, donde la banda del enlace $\nu(\text{P}=\text{O})$ del fosfinoilo coordinado al centro metálico aparece a menores frecuencias respecto a la banda $\nu(\text{P}=\text{O})$ del fosfinoilo libre indicando un debilitamiento del enlace P=O del fosfinoilo coordinado.

6.2.3.3 Resonancia Magnética Nuclear de ^1H de los complejos **4a**, **4b**, **5a** y**5b**

Los espectros de RMN- ^1H de los complejos $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-N,S}\}]$; E = O **4a** y S **4b** se muestran en las figuras 6.23 y 6.24 respectivamente. Al ser los espectros similares, se discutirán de manera conjunta.

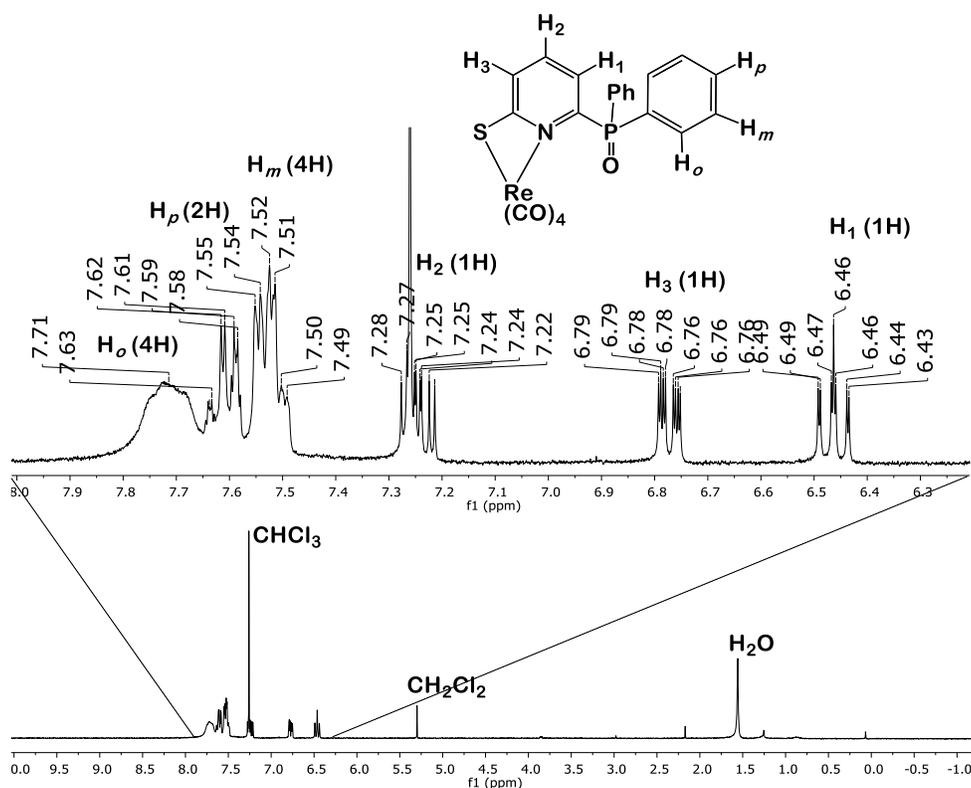


Fig. 6.23. Espectro de RMN- ^1H (300 MHz) del complejo **4a** en disolución de CDCl_3

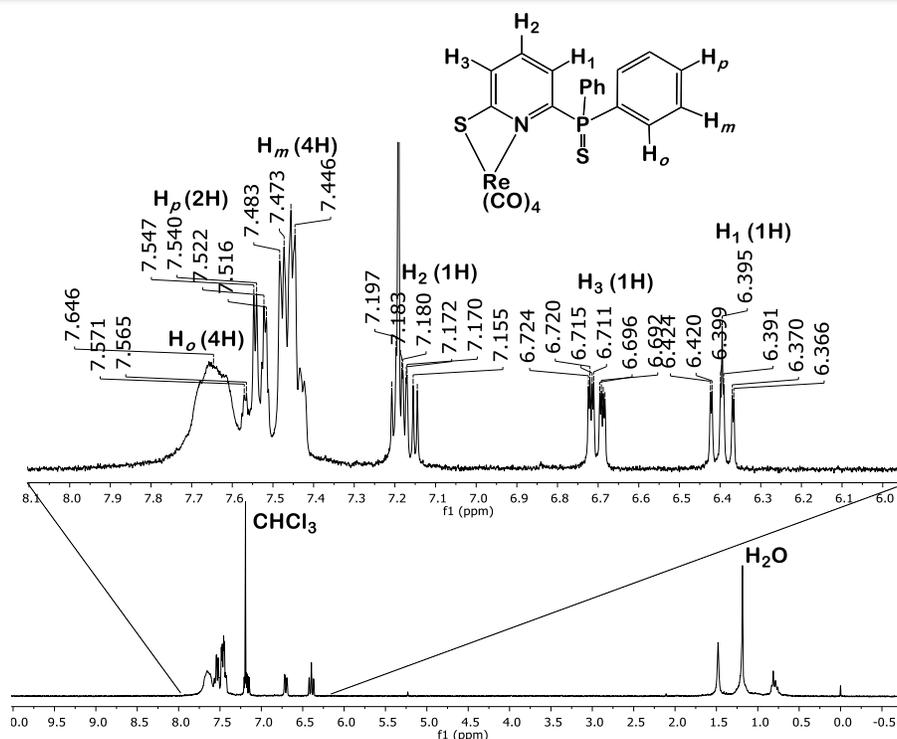


Fig. 6.24. Espectro de RMN- ^1H (300 MHz) del complejo **4b** en disolución de CDCl_3

A campo bajo, se puede observar una señal ancha centrada en 7.65 ppm (4H) asignada a los protones H_o de los sustituyentes fenilo. En 7.54 ppm (2H) aparece una señal triple de dobles, asignada a los protones H_p de los sustituyentes fenilo. La multiplicidad de esta señal se atribuye al acoplamiento de este protón con los vecinos H_m ($^3J_{\text{HmHp}} = 8$ Hz) y con los protones H_o ($^4J_{\text{HoHp}} = 2$ Hz). La señal asignada a los protones H_m aparece en 7.45 ppm (4H) con una multiplicidad triple de dobles, producto del acoplamiento con los protones vecinos H_o y H_p ($^3J_{\text{HoHm}} = ^3J_{\text{HmHp}} = 8$ Hz) y con el núcleo de fósforo-31 del grupo fosfinoilo ($^4J_{\text{HmP}} = 3$ Hz). A campo alto aparecen las señales asignadas a los protones del anillo heterocíclico; en 7.18 ppm (1H) se observa una señal doble de doble de dobles asignada al protón H_2 del anillo piridínico, cuya multiplicidad es debida al acoplamiento con los núcleos vecinos H_3 ($^3J_{\text{H}_2\text{H}_3} = 8$ Hz), H_1 ($^3J_{\text{H}_1\text{H}_2} = 7.5$ Hz) y con el núcleo de ^{31}P ($^4J_{\text{HmP}} = 3$ Hz). La señal asignada al protón H_3 aparece con una multiplicidad doble de doble de dobles centrada en 6.70 ppm (1H), este núcleo está acoplado a los protones H_1 ($^4J_{\text{H}_1\text{H}_3} = 1.2$ Hz), H_2 ($^3J_{\text{H}_2\text{H}_3} = 8$ Hz) y con el fósforo del grupo fosfinoilo ($^5J_{\text{PH}_3} = 3$ Hz). Finalmente, en 6.39 ppm (1H) aparece la señal asignada al

protón H₁ como un doble de doble de dobles, producto del acoplamiento con los protones vecinos H₃ ($^4J_{H_1H_3} = 1.2$ Hz), H₂ ($^3J_{H_1H_2} = 7.5$ Hz) y con el fósforo ($^3J_{PH_1} = 9$ Hz).

Al coordinarse los ligandos **2a** y **2b** al centro metálico, hay un efecto de protección sobre los núcleos de hidrógeno del anillo heterocíclico,

En las figuras 6.25 y 6.26 se muestran los espectros de RMN-¹H de los complejos dinucleares [Re₂(CO)₆{S(C₅H₃N)P(E)Ph₂}₂] E = O **5a**, S **5b**.

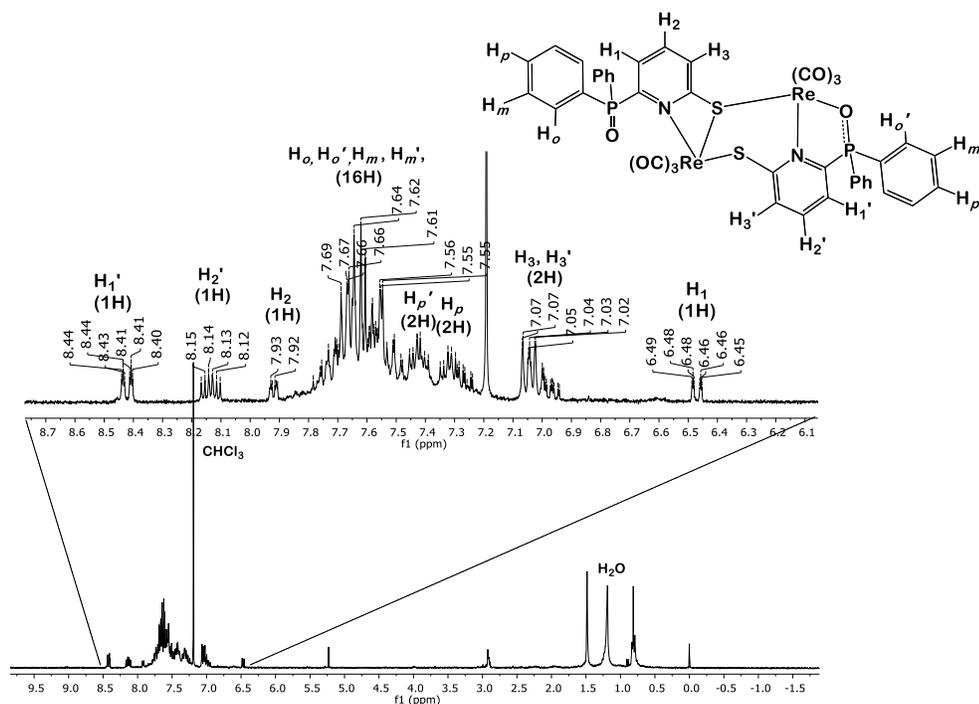


Fig. 6.25. Espectro de RMN-¹H (300 MHz) del complejo **5a** en disolución de CDCl₃

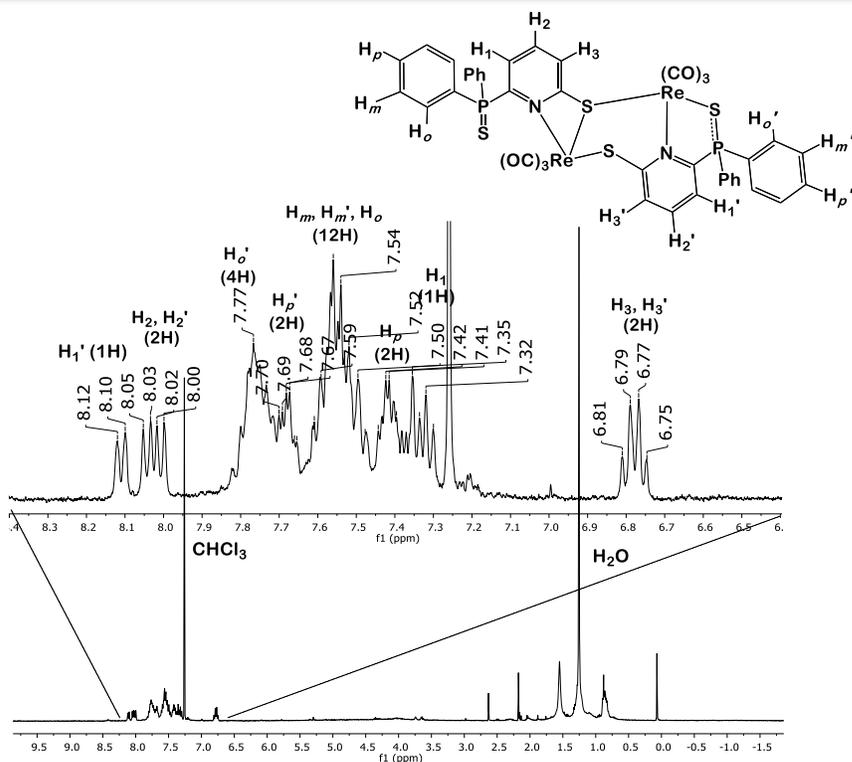


Fig. 6.26. Espectro de RMN- ^1H (300 MHz) del complejo **5b** en disolución de CDCl_3

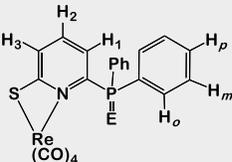
Como se observa en las figuras anteriores, se pueden apreciar dos patrones de señales, por un lado, las correspondientes al ligante piridínico donde el grupo fosfinoilo se encuentra libre y por otro, las señales asignadas al ligante con el grupo fosfinoilo coordinado. Dada la similitud entre los espectros, se discutirá la asignación del complejo **5a**.

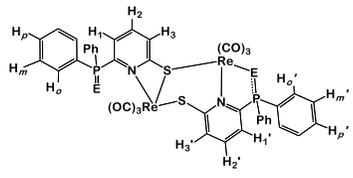
A campo bajo (Fig. 6.25), se observa la presencia de una señal doble de triples en 8.42 ppm (1H) asignada al protón $\text{H}_{1'}$ de la piridina con el grupo fosfinoilo coordinado, acoplado a los protones $\text{H}_{2'}$ ($^3J_{\text{H}_{1'}\text{H}_{2'}} = 8 \text{ Hz}$) y $\text{H}_{3'}$ ($^4J_{\text{H}_{1'}\text{H}_{3'}} = 1.5 \text{ Hz}$). Se propone que el acoplamiento entre el protón $\text{H}_{\text{o}'}$ y el núcleo de fósforo del grupo fosfinoilo coordinado se ve disminuido ($^3J_{\text{H}_{\text{o}'}\text{P}} = 1.5 \text{ Hz}$). A campo más alto se observa una señal triple de dobles en 8.13 ppm (1H) asignada al protón $\text{H}_{2'}$, acoplada a los protones $\text{H}_{1'}$ y $\text{H}_{3'}$ ($^3J_{\text{H}_{2'}\text{H}_{1'}} = ^3J_{\text{H}_{2'}\text{H}_{3'}} = 8 \text{ Hz}$) y al núcleo de fósforo-31 ($^3J_{\text{H}_{2'}\text{P}} = 3 \text{ Hz}$). En 7.92 ppm (1H) se advierte una señal doble de dobles, asignada al protón H_2 del ligante piridínico con el grupo fosfinoilo descoordinado, acoplada al protón H_1 y H_3 ($^3J_{\text{H}_1\text{H}_2} = ^3J_{\text{H}_3\text{H}_2} = 6 \text{ Hz}$) y al núcleo de fósforo-31 ($^3J_{\text{H}_2\text{P}} = 3 \text{ Hz}$). Entre 7.8 y 7.53 ppm aparecen las señales asignadas a los hidrógenos

aromáticos H_o , H_o' , H_m y H_m' (16H) como señales múltiples. En 7.51 ppm (2H) y 7.31 ppm (2H) aparecen las señales correspondientes a los hidrógenos H_p de los grupos fenilo. Se propone que la señal a campo bajo corresponde a los hidrógenos H_p' que pertenecen al grupo fenilo del grupo fosfinoilo que se encuentra coordinado; mientras que la señal a campo alto corresponde a los hidrógenos *para*, H_p , del ligante con el fosfinoilo libre H_p . Ambas señales aparecen como triples de dobles con constantes de acoplamiento con los protones *meta* H_m ($^3J_{HmHp} = 8$ Hz) y a los protones *orto* H_o ($^4J_{HoHp} = 3$ Hz). A campo alto, relativo a los hidrógenos H_p de los grupos fenilo antes discutidos, se encuentran dos señales, la primera es una señal triple de dobles en 7.31 ppm (2H), asignada a los protones H_3 y H_3' de los anillos piridínicos, cuyas constantes de acoplamiento son ($^4J_{H1H3} = ^3J_{H2H3} = 8$ Hz) y ($^3J_{H2P} = 3$ Hz). La última señal es un doble de triples centrado en 6.47 ppm (1H) asignado al protón H_1 del ligante con el grupo fosfinoilo no coordinado y que se encuentra acoplado a los protones vecinos H_3 y al núcleo de fósforo-31 ($^4J_{H3H1} = ^3J_{H2P} = 1.5$ Hz) y al protón H_2 ($^3J_{H1H2} = 8$ Hz).

En la Tabla 6.11 se resumen los datos espectroscópicos de RMN- 1H de los complejos **4a**, **4b**, **5a** y **5b**.

Tabla 6.11. Datos de RMN- 1H para los complejos **4a**, **4b**, **5a** y **5b** en $CDCl_3$

Complejos	H ₁ : δ (ppm/m) "J (Hz)	H ₂ : δ (ppm/m) "J (Hz)	H ₃ : δ (ppm/m) "J (Hz)	H _o : δ (ppm/m) "J (Hz)	H _m : δ (ppm/m) "J (Hz)	H _p : δ (ppm/m) "J (Hz)
 E = O 4a	6.46 (ddd) $^3J_{H1H2} = 7.5$ Hz $^3J_{H1P} = 9$ Hz $^4J_{H1H3} = 1.2$ Hz	7.24 (ddd) $^3J_{H1H2} = 7.5$ Hz $^3J_{H2H3} = 8$ Hz $^4J_{H2P} = 3$ Hz	6.77 (ddd) $^3J_{H2H3} = 8$ Hz $^5J_{H3P} = 3$ Hz $^4J_{H1H3} = 1.2$ Hz	7.71 (m)	7.53 (td) $^3J_{HmHp} = 8$ Hz $^3J_{HoHm} = 8$ Hz $^4J_{HmP} = 3$ Hz	7.61 (td) $^3J_{HmHp} = 8$ Hz $^4J_{HoHp} = 2$ Hz
E = S 4b	6.39 (ddd) $^3J_{H1H2} = 7.5$ Hz $^3J_{H1P} = 9$ Hz $^4J_{H1H3} = 1.2$ Hz	7.18 (ddd) $^3J_{H1H2} = 7.5$ Hz $^3J_{H2H3} = 8$ Hz $^4J_{H2P} = 3$ Hz	6.70 (ddd) $^3J_{H2H3} = 8$ Hz $^5J_{H3P} = 3$ Hz $^4J_{H1H3} = 1.2$ Hz	7.65 (m)	7.45 (td) $^3J_{HmHp} = 8$ Hz $^3J_{HoHm} = 8$ Hz $^4J_{HmP} = 3$ Hz	7.54 (td) $^3J_{HmHp} = 8$ Hz $^4J_{HoHp} = 2$ Hz

							
E = O 5a	H_n	6.47 (dt) $^3J_{H_1H_2}=8\text{Hz}$ $^3J_{H_1P}=1.5\text{ Hz}$ $^4J_{H_1H_3}=1.5\text{Hz}$	7.92 (dd) $^3J_{H_1H_2}=6\text{Hz}$ $^3J_{H_2H_3}=6\text{ Hz}$ $^4J_{H_2P}=3\text{ Hz}$	7.31 (td) $^3J_{H_2H_3}=8\text{ Hz}$ $^5J_{H_3P}=3\text{ Hz}$	7.80 - 7.53 (m)	7.80 - 7.53 (m)	7.31 (td) $^3J_{HmHp}=8\text{ Hz}$ $^4J_{HoHp}=3\text{ Hz}$
	H_{n'}	8.42 (dt) $^3J_{H_1H_2}=8\text{Hz}$ $^3J_{H_1P}=1.5\text{ Hz}$ $^4J_{H_1H_3}=1.5\text{Hz}$	8.13 (td) $^3J_{H_1H_2}=8\text{ Hz}$ $^3J_{H_2H_3}=8\text{ Hz}$ $^4J_{H_2P}=3\text{ Hz}$	7.31 (td) $^3J_{H_2H_3}=8\text{ Hz}$ $^5J_{H_3P}=3\text{ Hz}$	7.80 - 7.53 (m)	7.80 - 7.53 (m)	7.51 (td) $^3J_{HmHp}=8\text{ Hz}$ $^4J_{HoHp}=3\text{ Hz}$
E = S 5b	H_n	7.35 (dd) $^3J_{H_1H_2}=9\text{ Hz}$ $^3J_{H_1P}=18\text{Hz}$	8.02 (dd) $^3J_{H_1H_2}=6\text{Hz}$ $^4J_{H_2P}=3\text{ Hz}$	6.78 (q) $^3J_{H_2H_3}=6\text{ Hz}$	7.54 (m)	7.54 (m)	7.67 (td) $^3J_{HmHp}=8\text{ Hz}$ $^4J_{HoHp}=3\text{ Hz}$
	H_{n'}	8.11 (d) $^3J_{H_1P}=6\text{ Hz}$	8.02 (dd) $^3J_{H_1H_2}=6\text{Hz}$ $^4J_{H_2P}=3\text{ Hz}$	6.78 (q) $^3J_{H_2H_3}=6\text{ Hz}$	7.77 (m)	7.54 (m)	7.41 (td) $^3J_{HmHp}=8\text{ Hz}$ $^4J_{HoHp}=3\text{ Hz}$

6.2.3.4 Resonancia Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **4a**, **4b**, **5a** y **5b**

Los espectros de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **4a**, **4b**, **5a** y **5b** se obtuvieron en disolución de CDCl_3 . Los complejos **4a** y **4b** se adquirieron en un equipo de 300 MHz; mientras que los espectros de los complejos dinucleares **5a** y **5b** en un equipo de 500 MHz. En las Figuras 6.27 y 6.28 se muestran los espectros de los complejos mononucleares $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2-\mathcal{N},\mathcal{S}\}]$; E = O **4a**, S **4b**.

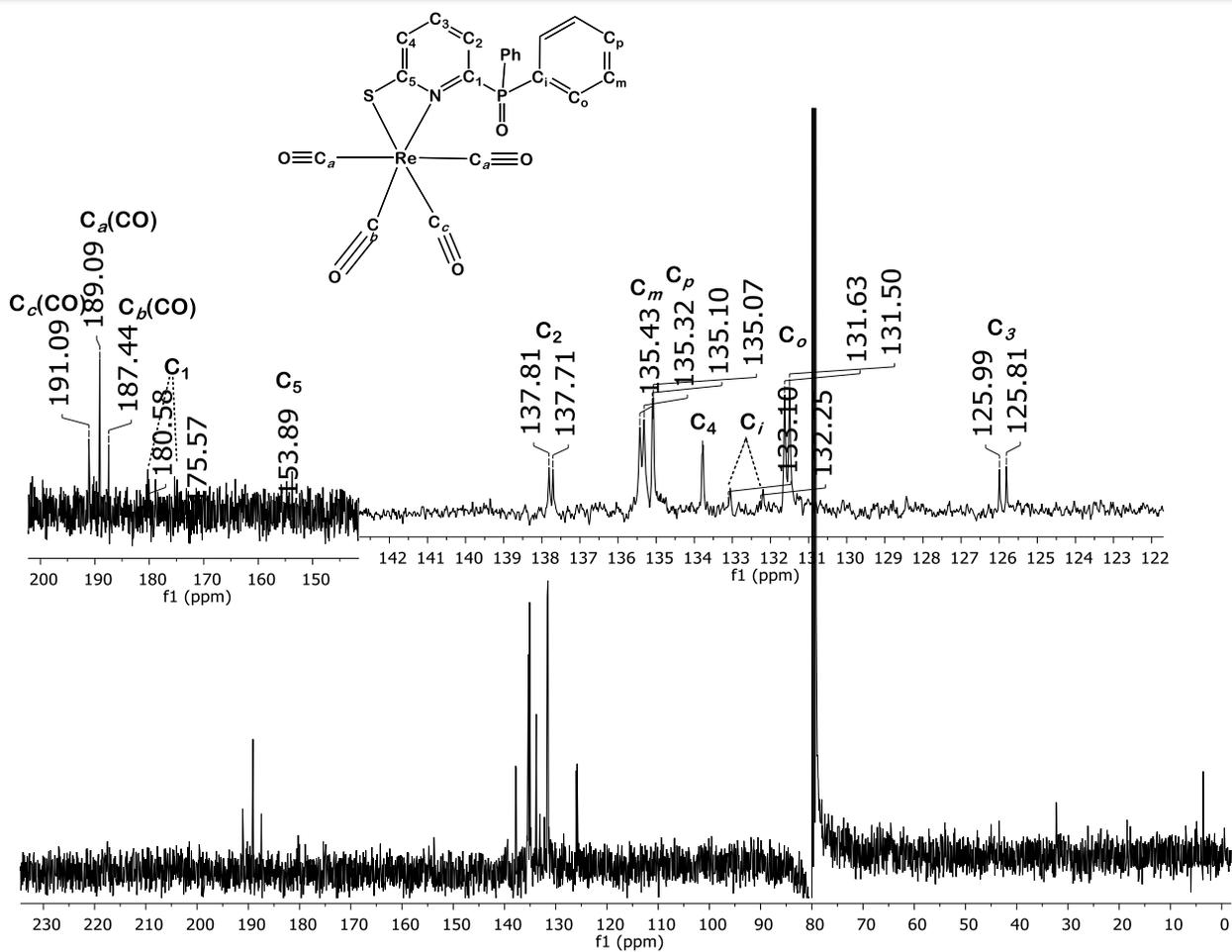


Fig. 6. 27. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.6 MHz) del complejo **4a** en disolución de CDCl_3

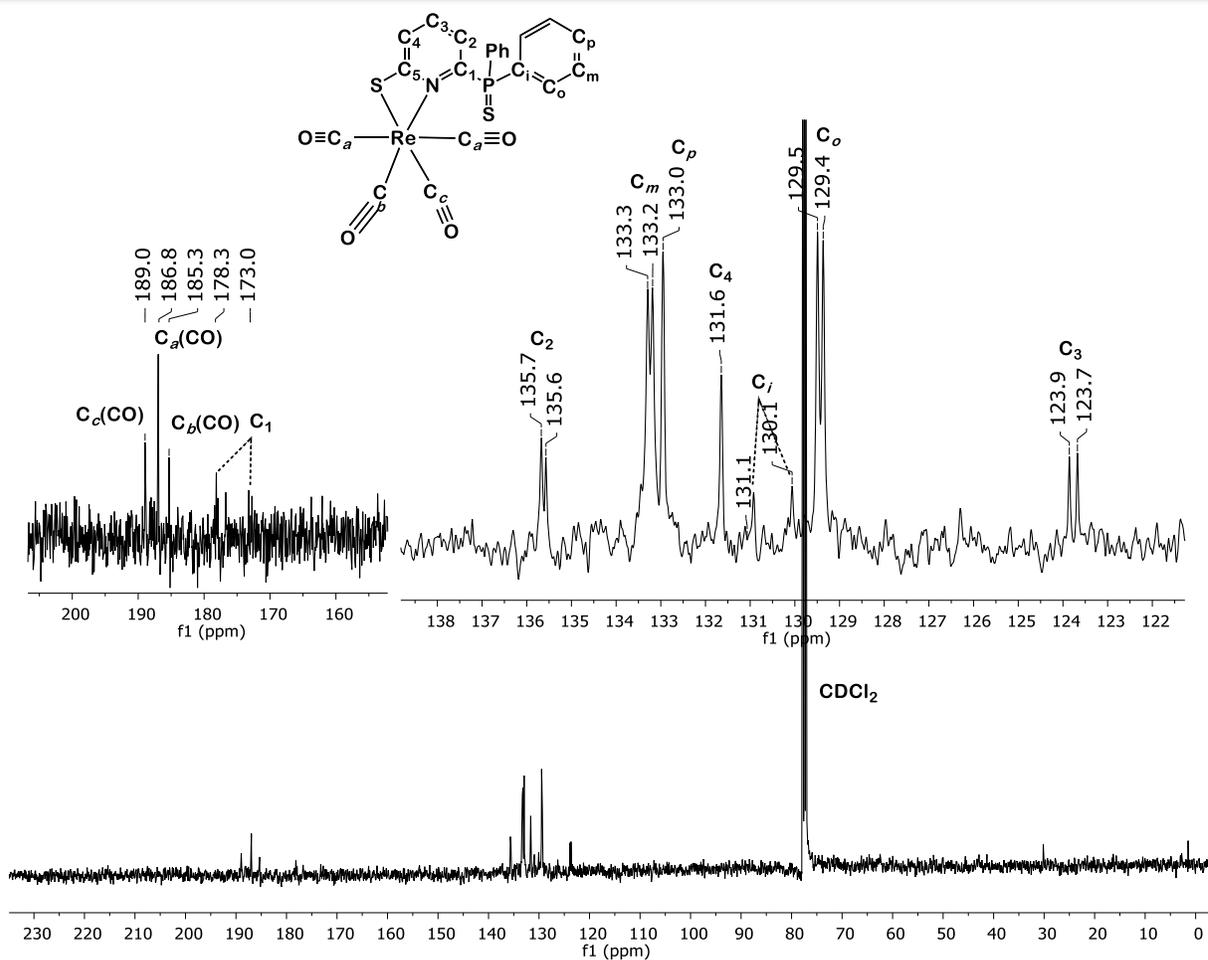


Fig. 6.28. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.6 MHz) del complejo **4b** en disolución de CDCl_3

Como se muestra en las figuras anteriores, a campo bajo aparecen tres señales asignadas a los núcleos de ^{13}C de los ligantes carbonilo. La señal más intensa, en 189.1 ppm para **4a** y 186.8 ppm para **4b**, corresponde a los carbonos magnéticamente equivalentes $\text{C}_a(\text{CO})$, ubicados en las posiciones axiales de los complejos correspondientes. Es sabido que la piridina al coordinarse a un centro metálico puede fungir como un ligante aceptor π^{26} , por lo que se propone que, al competir por la densidad electrónica del metal con el carbonilo en posición trans a ella, ejerce un efecto de desprotección sobre el núcleo de ^{13}C , por lo que la señal alrededor de 190 ppm se asigna al carbono C_b de carbonilo (CO). La señal correspondiente al carbono C_c de carbonilo (CO) se encuentra en 187 ppm para el complejo **4a** y 185 ppm para el complejo **4b**.

A continuación, aparece una señal doble alrededor de 175 ppm asignada al carbono C_1 del anillo piridínico. La constante de acoplamiento ($J_{C1P} = 150$ Hz), indica que es el carbono cuaternario base del grupo fosfinoilo. En 153 ppm aparece una señal simple de baja intensidad, asignada al carbono cuaternario C_5 , al que se encuentra unido el grupo tiolato. A campo más alto aparecen las señales correspondientes a los otros núcleos de carbono del heterociclo y de los sustituyentes fenilo: en 136.2 ppm se observa una señal doble (${}^2J_{C2P} = 10$ Hz) asignada al carbono C_2 de la piridina. En 132.8 ppm se aprecia la señal correspondiente al carbono C_m de los grupos fenilo como una señal doble (${}^3J_{CmP} = 11$ Hz) seguida de la señal correspondiente a sus carbonos C_p , que aparecen como una señal doble (${}^4J_{CpP} = 4$ Hz). En 131.2 ppm se observa una señal doble con una constante de acoplamiento ${}^4J_{C4P} = 2$ Hz, correspondiente al carbono C_4 de la piridina, mientras que en 130 ppm aparece la señal correspondiente a los carbonos C_i de los grupos fenilo que, al ser cuaternarios, son señales de baja intensidad con una constante de acoplamiento $J_{CiP} = 96$ Hz. En 128.9 ppm se advierte una señal doble intensa, asignada a los carbonos C_o de los sustituyentes fenilo (${}^2J_{CoP} = 13$ Hz). Finalmente, a campo alto, se observa una señal en 123.0 ppm correspondiente al carbono C_3 del anillo heterocíclico, con una constante de acoplamiento ${}^3J_{C3P} = 19$ Hz.

En las Figuras 6.29 y 6.30 se muestran los espectros de RMN- ${}^{13}C\{^1H\}$ de los complejos $[Re_2(CO)_6\{S(C_5H_3N)P(E)Ph_2\}_2]$ E = O **5a**, S **5b**.

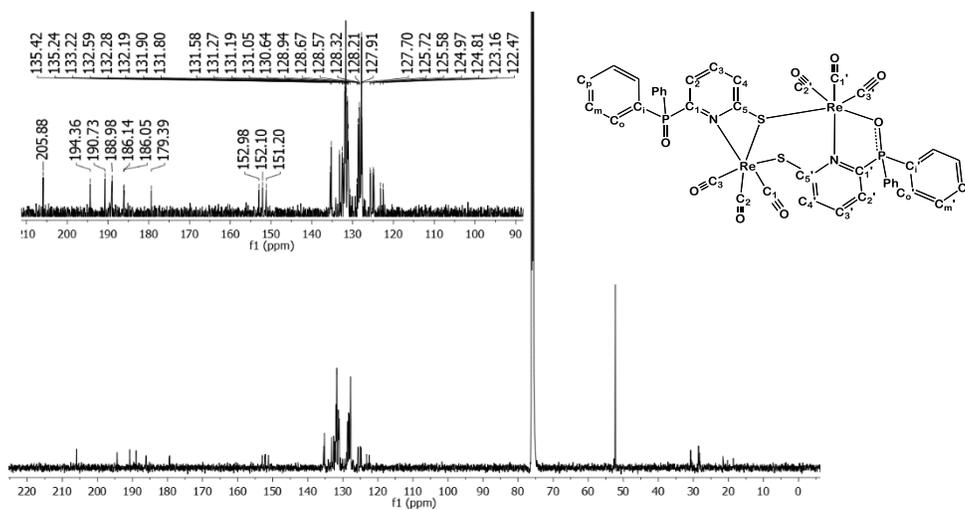


Fig. 6. 29. Espectro de RMN- ${}^{13}C\{^1H\}$ (126 MHz) del complejo **5a** en disolución de $CDCl_3$

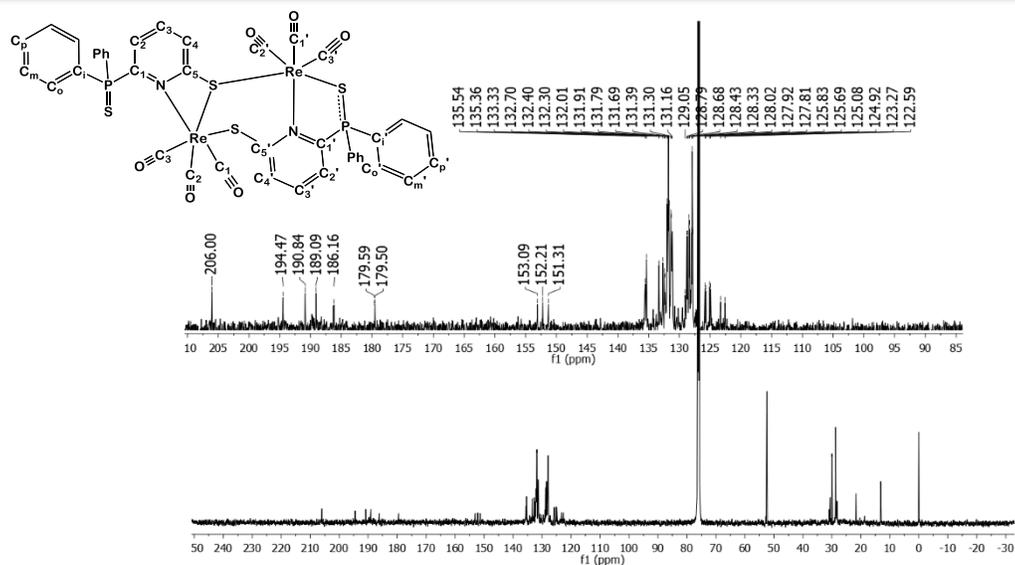


Fig. 6. 30. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (126 MHz) del complejo **5b** en disolución de CDCl_3

Tanto el complejo **5a** como el **5b** exhiben patrones de señales similares en sus espectros de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, por lo que se discutirá únicamente la asignación del espectro del complejo **5b**. En la Figura 6.31 se muestra una ampliación del Espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **5b** en la región donde aparecen las señales correspondientes a los carbonilos metálicos.

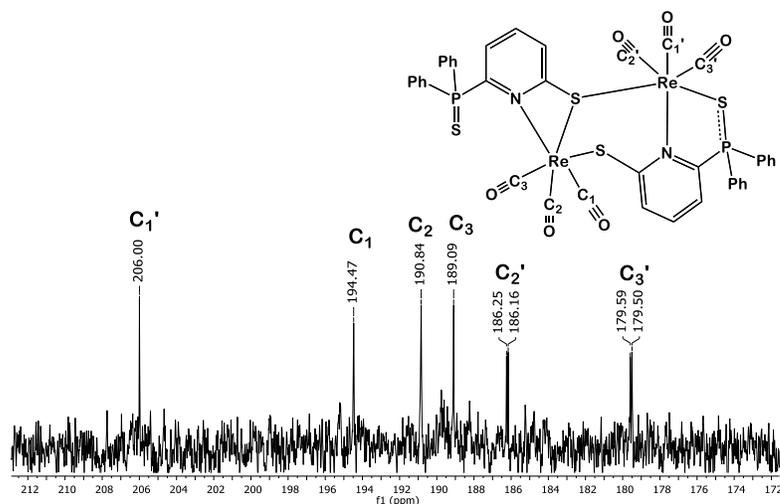


Fig. 6. 31. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (126 MHz) del complejo **5b** en la región de carbonilos metálicos

Se observan seis señales distintas, una para cada carbono presente en la molécula, que se pueden separar en dos grupos de tres señales: uno para el centro metálico con el grupo fosfinoilo no coordinado y otro para el centro metálico con el grupo fosfinoilo coordinado.

Las señales en 194.5, 190.8 y 190.0 ppm se asignan a los carbonos C₁, C₂ y C₃ respectivamente, por comparación con las asignaciones para el complejo **4b**, siendo la señal asignada al carbono C₁ la del núcleo de carbono del carbonilo en posición trans al nitrógeno piridínico pues, al competir por la densidad electrónica a través del centro metálico, sufre un efecto de desprotección.

En el caso del fragmento metálico con el fosfinoilo coordinado mediante el calcógeno al renio, se distinguen tres señales: la primera es una señal simple en 206 ppm asignada al carbono carbonílico C₁', en posición trans a la piridina. En este caso, se propone un efecto de desprotección más evidente debido a que el átomo de azufre del grupo fosfinoilo no es tan blando como el azufre de la tiona, lo cual se manifiesta en su menor poder nucleofílico al reaccionar con el centro metálico, por lo que, en su interacción con el renio, no será un donador σ tan efectivo como el grupo tiona y, al competir el carbonilo con el nitrógeno por la densidad electrónica, el efecto de desprotección sobre el mismo será mayor que el de los carbonilos trans a azufre. Por otro lado, a campo bajo aparecen dos señales dobles; una en 186.2 ppm y otra en 179.5. La señal a campo más bajo se asignó al carbono C₂', que se encuentra en posición trans al átomo de azufre del grupo fosfinoilo, mientras que la segunda se asignó al carbono C₃', en posición trans al azufre del puente tiolato. Al ser el tiolato un mejor donador σ y no ser aceptor π , favorece la retrodonación del carbonilo en posición trans a él, teniendo un efecto de protección sobre el átomo de carbono. Cabe destacar que ambas señales son dobles, con una constante de acoplamiento $^2J_{CP} = 12$ Hz.

Una vez analizados las señales asignadas a los carbonilos metálicos, se enfocará la atención en el análisis de las señales correspondientes a los anillos aromáticos en el complejo **5b**. En la Figura 6.32 se muestra una ampliación del espectro de RMN-¹³C{¹H} del complejo **5b** en la región correspondiente a carbonos aromáticos.

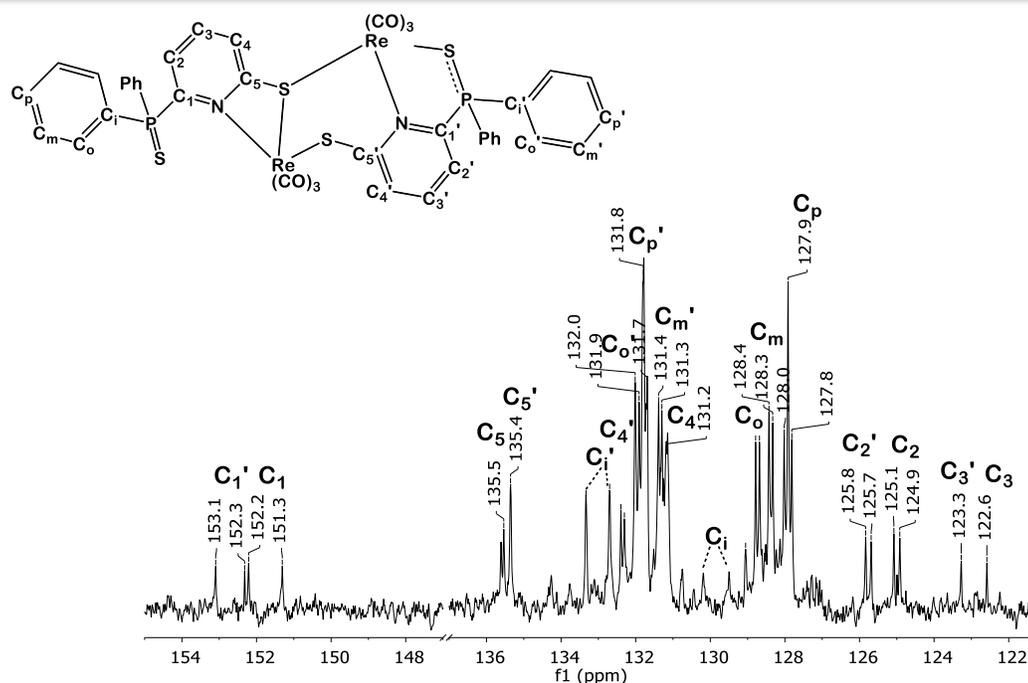


Fig. 6. 32. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (126 MHz) del complejo **5b** en la región de carbonos aromáticos.

En la figura anterior se distinguen por un lado las señales correspondientes a los carbonos de la piridina coordinada mediante el grupo fosfinoilo (C') y por otro, las señales correspondientes a la piridina con el grupo fosfinoilo libre (C); cabe resaltar que las señales para los carbonos de la piridina con el grupo fosfinoilo coordinado aparecen ligeramente a campo más bajo respecto a las del ligante con el grupo fosfinoilo libre. Esto se debe a que, debido a la coordinación del calcógeno al centro metálico, el orden de enlace P-S se ve disminuido, quedando más positivo el átomo de fósforo-31, y por efecto inductivo, favorece la desprotección de los núcleos de carbono cercanos a él.

A campo bajo se observan dos señales dobles. La primera en 152.6 ppm ($J_{\text{CP}} = 111$ Hz) se asignó al carbono C_1' unido al fósforo del grupo fosfinoilo coordinado. En 151.8 ppm aparece la señal asignada al C_1 del grupo fosfinoilo libre ($J_{\text{CP}} = 127$ Hz). Cabe destacar que, como se esperaba, la constante de acoplamiento J_{CP} es mayor en el grupo fosfinoilo libre en comparación con el grupo fosfinoilo coordinado.

En 135.6 ppm se advierte una señal doble, asignada al carbono C₅ que es base del grupo tiolato. La señal es un doblete con una constante de acoplamiento ${}^4J_{CP} = 10$ Hz mientras que la señal en 135.5 ppm que aparece como un singulete ancho, se asignó al carbono C_{5'}, del ligante con el fosfinoilo coordinado. A continuación, se advierte una señal doble de baja intensidad, asociada a los carbonos cuaternarios *ipso* C_{i'} de los sustituyentes fenilo, con una constante de acoplamiento $J_{CP} = 121$ Hz. En 132.3 se aprecia una señal doble, asignada al carbono C_{4'} (${}^3J_{CP} = 12$ Hz). Entre 132 y 131 ppm aparecen las señales de los carbonos de los fenilos del ligante con el fosfinoilo coordinado H_{o'} (131.9 ppm), H_{m'} (131.3 ppm) y H_{p'} (131.7 ppm). Todas ellas aparecen como señales dobles con constantes de acoplamiento (${}^2J_{CoP} = {}^3J_{CmP} = {}^4J_{CpP} = 13$ Hz). Al final de este grupo de señales, aparece una señal múltiple y ancha en 131.2 ppm, asignada al carbono C₄ de la piridina con el grupo fosfinoilo libre.

La señal para los carbonos cuaternarios *ipso* C_i de los fenilos del fosfinoilo libre aparece en 129.1 ppm como un doble de baja intensidad con una constante de acoplamiento $J_{CP} = 129$ Hz. A continuación, aparece otro grupo de señales correspondientes con los carbonos aromáticos de los fenilos del fosfinoilo libre H_o (128.7 ppm; ${}^2J_{CoP} = 13$ Hz), H_m (128.4 ppm; ${}^3J_{CmP} = 13$ Hz) y H_p (128.0 ppm; singulete ancho).

Finalmente, a campo alto se advierten cuatro señales; la señal doble en 125.7 ppm (${}^3J_{CP} = 19$ Hz) corresponde al carbono C_{2'} de la piridina con el fosfinoilo coordinado, mientras que la señal en 124.9 ppm (${}^3J_{CP} = 20$ Hz) corresponde al C₂ de la piridina con el fosfinoilo libre. De la misma manera se asignaron las señales en 123.3 y 122.6 ppm, correspondientes a los carbonos C_{3'} (piridina con el fosfinoilo coordinado) y C₃ (piridina con el fosfinoilo libre). Ambas señales son simples.

6.2.3.5 Espectrometría de Masas de los complejos **4a**, **4b**, **5a** y **5b**

Los espectros de masas de los complejos $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\mathcal{N},\mathcal{S}\}]$ **4b** y $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}_2]$; E = O **5a**, S **5b** se adquirieron mediante la técnica de MALDI-TOF. Para el compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2-\kappa^2-\mathcal{N},\mathcal{S}\}]$ **4a**, se obtuvo el espectro por la técnica de FAB(+).

En la Fig. 6.33 se muestran los espectros de masas de los complejos $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2-\mathcal{N},\mathcal{S}\}]$; E = O **4a**, S **4b** obtenidos experimentalmente y simulaciones del ion molecular esperado.

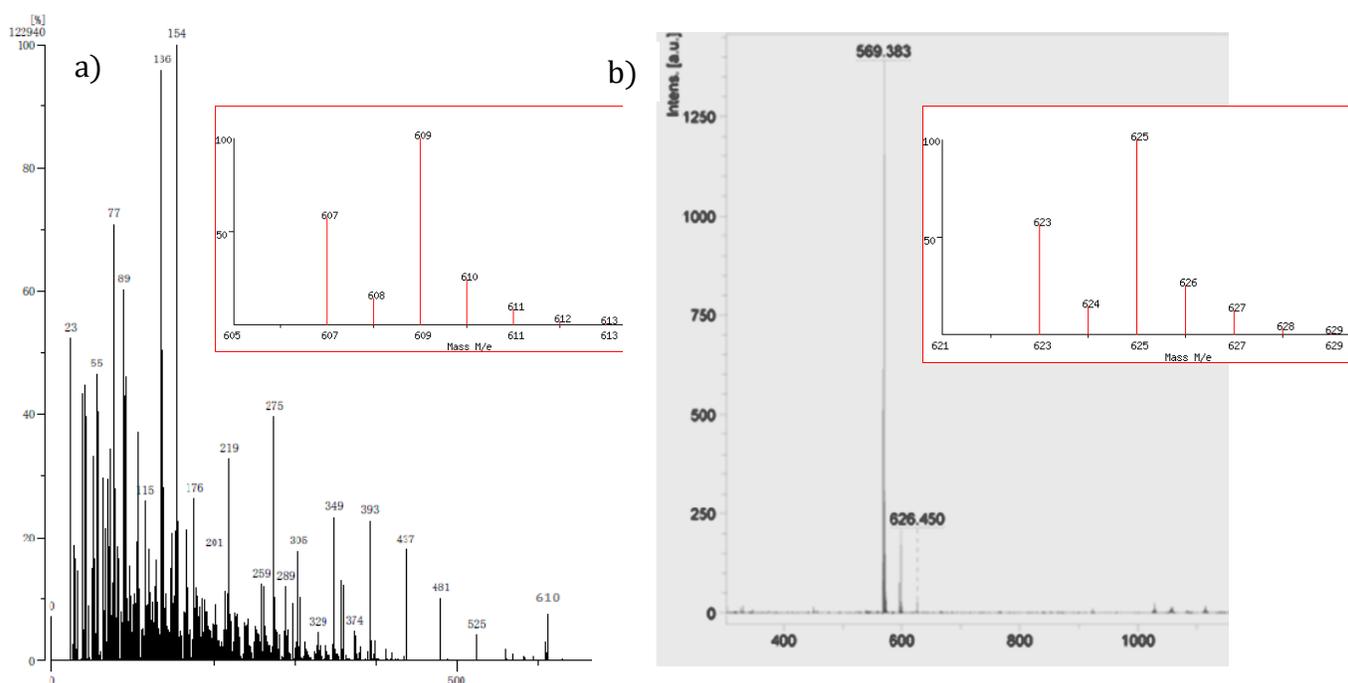
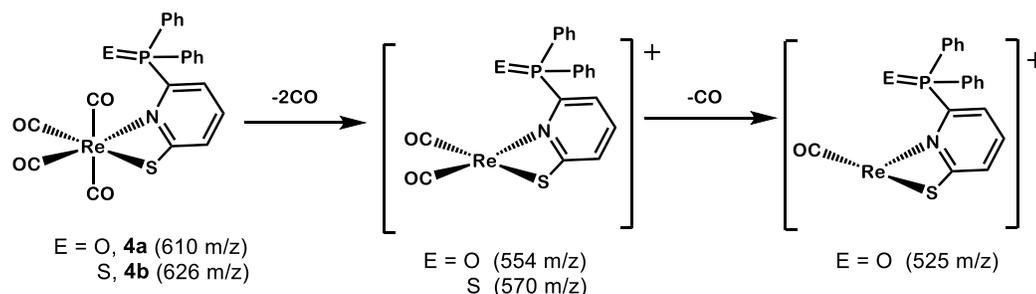


Fig. 6.33. Espectro de masas de a) el complejo **4a** obtenido por FAB(+) con la simulación del ion molecular. b) del complejo **4b** obtenido por MALDI-TOF, con la simulación del ion molecular.

Los complejos **4a** y **4b** mostraron patrones de fragmentación similares, mostrando el ion molecular $[\text{M}]^+$ en 610 m/z para **4a** y 626 m/z para **4b**; ambos fragmentos exhiben un patrón isotópico complejo debido a la presencia de los isótopos del renio: ^{185}Re (37.4%), ^{187}Re (62.6%). Además, para ambos complejos, se observa un ion $[\text{M}-2\text{CO}]^+$ correspondiente a la pérdida de dos carbonilos: $[\text{Re}(\text{CO})_2\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2\}]^+$ E = O **4a** (554 m/z); S **4b** (570 m/z), siendo éste el pico

base para el complejo **4b**. Se observó que el complejo **4a** pierde otro carbonilo para generar el ion $[M-3CO]^+$; $[ReCO\{S(C_5H_3N)P(O)Ph_2\}]^+$ que aparece en 525 m/z.

A partir de estas observaciones, se propuso el siguiente patrón de fragmentación para **4a** y **4b** (Esquema 6.13).



Esquema 6.13. Patrón de fragmentación propuesto para los complejos **4a** y **4b**.

Se propone la salida primeramente de los grupos carbonilo, dando lugar a los fragmentos observados. Este tipo de fragmentación es común para halopentacarbonilos de renio y manganeso¹⁰. Se propone la salida de los carbonilos en posición axial debido a la mutua labilización que ejercen por efecto trans. Así mismo, se propone que el enlace Re-C del carbonilo en el fragmento $[ReCO\{S(C_5H_3N)P(O)Ph_2\}]^+$ está fortalecido al tener un buen donador σ (azufre del tiolato) en posición trans a él, favoreciendo la retrodonación.

En la Fig. 6.35 se muestran los espectros de masas de los complejos $[Re_2(CO)_6\{S(C_5H_3N)P(E)Ph_2\}_2]$; $E = O$ **5a**, S **5b** obtenidos experimentalmente y simulaciones del ion molecular.

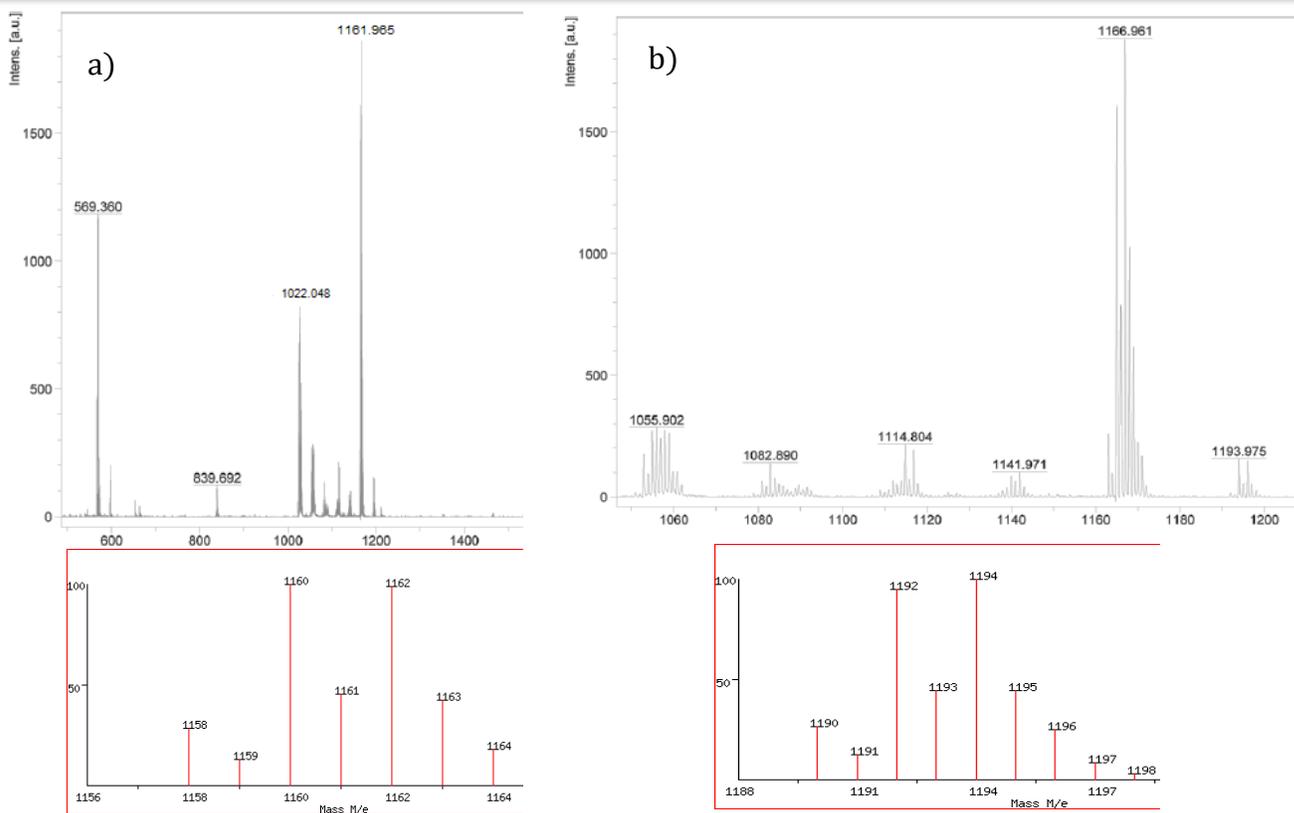
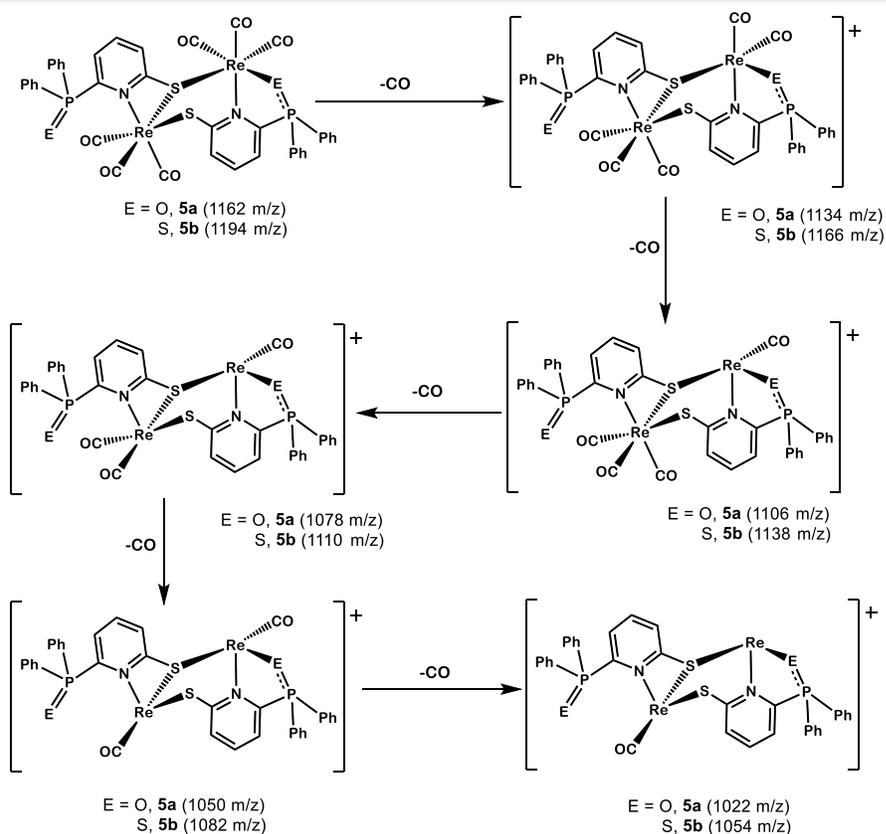


Fig. 6.34. Espectro de masas por MALDI-TOF de a) el complejo **5a** con la simulación del ion molecular. b) del complejo **5b** con la simulación del ion molecular.

Al igual que los complejos **4a** y **4b**, los complejos dinucleares **5a** y **5b** mostraron patrones de fragmentación similares, mostrando el ion molecular $[M]^+$ en 1162 m/z para **5a** y 1194 m/z para **5b**; ambos fragmentos exhiben un patrón isotópico complejo debido a la presencia de los isótopos del renio: ^{185}Re (37.4%), ^{187}Re (62.6%), comparable con el patrón simulado.

De la misma manera, ambos complejos exhiben la pérdida consecutiva de los seis carbonilos presentes en el complejo. En el Esquema 6.14 se muestra el patrón de fragmentación propuesto para estos complejos.



Esquema 6.14. Patrón de fragmentación propuesto para los complejos **5a** y **5b**.

Los complejos **5a** y **5b** se fragmentan mediante la pérdida consecutiva de carbonilos, comportamiento ya antes descrito en la literatura¹⁰. Se propone que los primeros carbonilos en perderse son aquellos que se encuentran labilizados por las piridinas en posición trans a ellos, mientras que los que permanecen en la esfera de coordinación son aquellos con los grupos tiolato en posición trans a los mismos.

6.2.3.6 Análisis Estructural del complejo **5b**

El complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2]$ **5b** cristalizó de una mezcla de diclorometano-hexano en proporción 1:1 por varios días a 4°C, obteniendo cristales adecuados para llevar a cabo el análisis por difracción de rayos X de cristal único. El complejo **5b** cristaliza en un sistema monoclinico con un grupo espacial $\text{P2}_1/\text{c}$ mostrando la inclusión de una molécula de diclorometano en la celda cristalina. En la Figura 6.35 se muestra la estructura molecular del complejo **5b**.

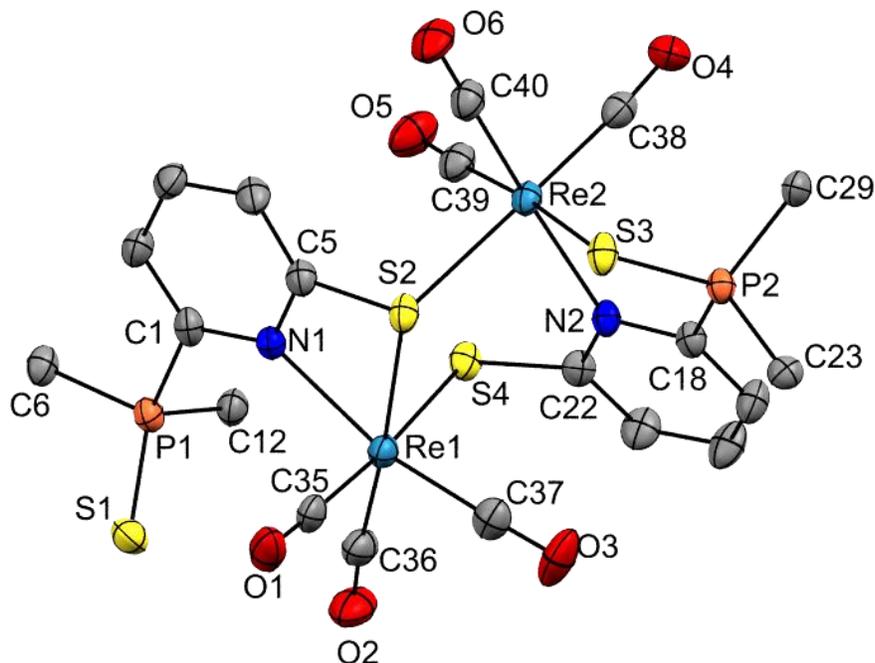


Fig. 6.35. Estructura molecular del complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2\}_2]$ **5b** con elipsoides al 50%. Sólo se muestran los carbonos *ipso* de los sustituyentes fenilo para mayor claridad.

Ambos átomos de renio adoptan una geometría pseudo-octaédrica, definida a partir de los ejes C37-Re1-N1 ($164.2(1)^\circ$), C36-Re1-S2 ($173.5(1)^\circ$), C35-Re1-S4 ($175.2(1)^\circ$), C40-Re2-N2 ($172.9(1)^\circ$), C38-Re2-S2 ($179.4(1)^\circ$) y C39-Re2-S3 ($173.8(1)^\circ$). Siendo la geometría octaédrica más distorsionada alrededor del centro metálico Re1, al formarse el anillo de cuatro miembros con el ligante piridínico. Como se muestra en la figura anterior, tanto los fragmentos *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ como los ligandos 6-mercaptop-2-difeniltiofosfioilpiridina adoptan una conformación *syn*. Esta observación permite establecer la concordancia estructural en estado sólido con los datos observados mediante espectroscopía de infrarrojo en estado sólido (ATR) y en solución. En la Fig. 6.36 se muestran el acomodo de los fragmentos *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ en la estructura en estado sólido.

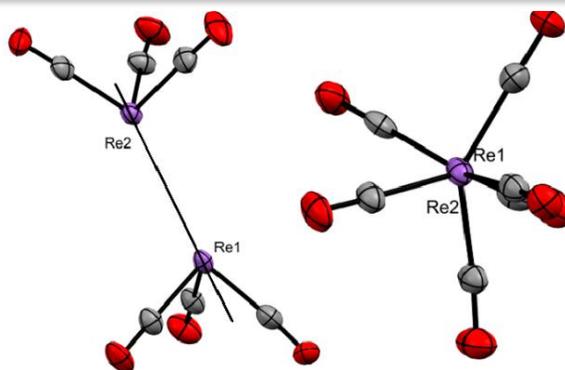


Fig. 6.36. Disposición de los fragmentos *fac*-Re^I(CO)₃

Se observa que al proyectar los fragmentos tricarbonilrenio a través del eje Re1-Re2, dos de los carbonilos se encuentran eclipsados. Esto se refleja en la espectroscopía en el infrarrojo en estado sólido (ATR) donde se observa un mayor número de bandas en contraste con los espectros de infrarrojo en disolución; dónde al tener la molécula más grados de libertad, se espera que adopte una conformación más simétrica, en concordancia con lo observado por espectroscopía de infrarrojo.

En la Tabla 6.9 se presentan distancias de enlace seleccionadas para el complejo 5b.

Tabla 6.9. Distancias de enlace seleccionadas para el complejo 5b.			
Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Re1-C35	1.912(4)	Re2-C38	1.917(4)
Re1-C36	1.919(3)	Re2-C39	1.923(3)
Re1-C37	1.904(3)	Re2-C40	1.904(3)
Re1-N1	2.250(2)	Re2-N2	2.251(2)
Re1-S2	2.504(1)	Re2-S2	2.524(1)
Re1-S4	2.514(1)	Re2-S3	2.530(1)
P1-S1	1.944(1)	P2-S3	1.987(1)

Como se observa en la tabla anterior, las distancias de enlace Re-C para ambos centros metálicos son iguales dentro del error experimental y presentan un valor promedio de 1.913 Å. La equivalencia de los enlaces Re-C sugiere que el ambiente electrónico alrededor de ambos centros metálicos es similar, a pesar de los diferentes modos de coordinación de los ligantes 6-mercapto-2-difeniltiofosfinoilpiridina

presentes en el complejo. Así mismo, se observa que las distancias de enlace Re1–N1 (2.250(2) Å) y Re2–N2 (2.251(2) Å) son iguales y un poco mayores que las esperadas para un enlace covalente Re–N ($\Sigma_{\text{cov}}(\text{Re},\text{N}) = 2.22 \text{ Å}$)¹², mientras que las distancias de enlace Re–S, a pesar de provenir de diferentes funcionalidades o modos de coordinación, presentan una distancia de enlace menor a la interacción covalente Re–S promedio ($\Sigma_{\text{cov}}(\text{Re},\text{S}) = 2.56 \text{ Å}$)¹². Por otro lado, las distancias de enlace P–S en este complejo son mayores que la distancia de enlace doble P–S en el compuesto Ph₂P(S)NHP(S)Ph₂, 1.936(1) Å²⁷, y menores que la distancia de enlace sencillo P–S del compuesto Ph₂P(=S)-S₂-P(=S)Ph₂, 2.139(1) Å²⁸; sin embargo, es claro que la distancia P1-S1 es menor que la distancia P2-S3. Esto es debido a la coordinación del S3 al átomo de Re2, que debilita al enlace fósforo-azufre en este fragmento. Esta observación es congruente con las observaciones hechas mediante espectroscopía de infrarrojo en estado sólido (ATR), (ver Sección 6.2.3.1, pag. 120).

Adentrándonos ahora en la conformación de los anillos presentes en el complejo **5b** (Fig. 6.37) podemos apreciar que hay cinco anillos fusionados: los dos anillos de la piridina, el metalaciclo de cuatro miembros Re1–N1–C5–S2, el metalaciclo de cinco miembros Re2–N2–C18–P2–S3 y un anillo de seis miembros formado por Re1–S2–Re2–N2–C22–S4.

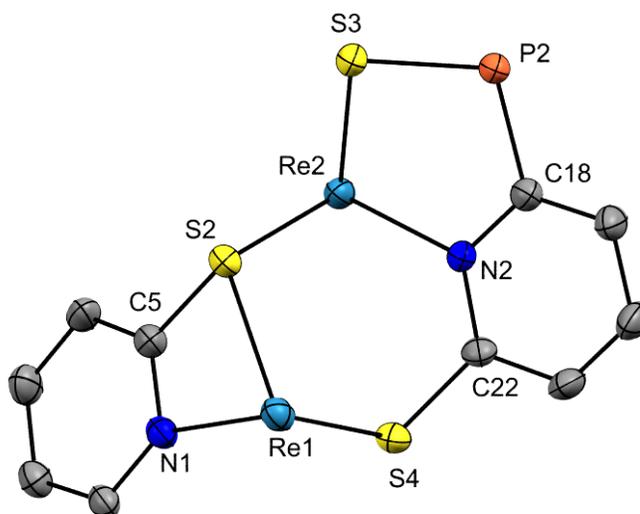


Fig. 6.37. Sistema de anillos fusionados en el complejo **5b**.

A partir de los ángulos de torsión $C1-N1-C5-C4 = -0.5^\circ$ y $C18-N2-C22-C21 = 6.1^\circ$ se infiere que los anillos aromáticos de las piridinas son planos. Por otro lado, el anillo de cuatro miembros (Fig. 6.38 A) también presenta una conformación plana. Este anillo presenta tensión anular, reflejada en el ángulo de enlace $N1-Re1-S2 = 65.59(6)^\circ$, ya que se preferiría un ángulo de 90° por el átomo metálico en una geometría octaédrica ideal.

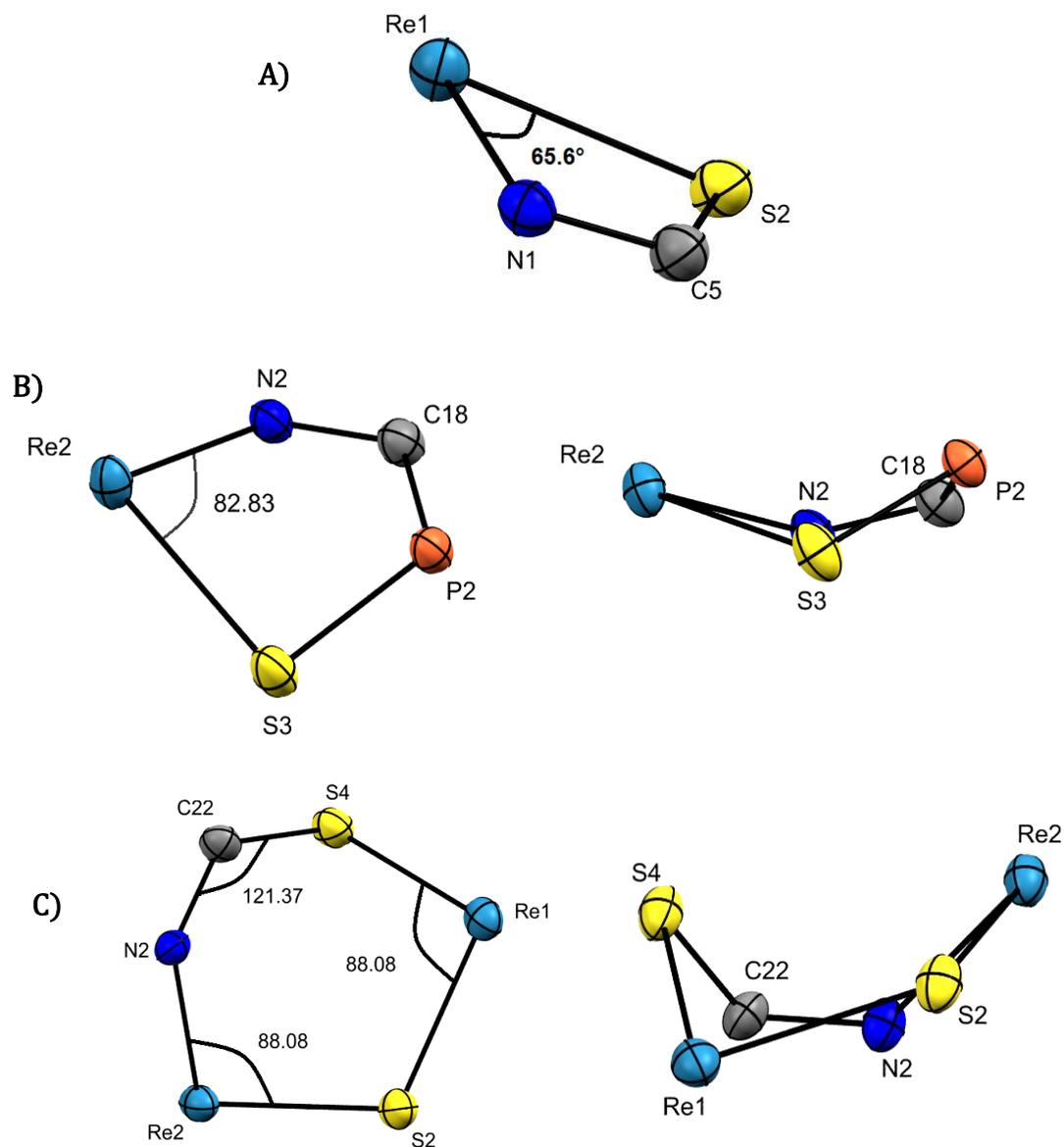


Fig. 6.38. Ángulos y conformaciones de los anillos en el complejo **5b**. A) anillo de cuatro miembros B) anillo de cinco miembros. C) anillo de seis miembros.

En el anillo de cinco miembros (Fig. 6.38 B) se advierte una menor tensión anular que en el anillo de cuatro miembros, reflejada en el ángulo de enlace $S3-Re2-N2 =$

82.83(6)°. El metalaciclo adopta una conformación de sobre torcido, con el átomo metálico en el ápice.

Finalmente, el metalaciclo de seis miembros (Fig. 6. 38 C) presenta ángulos de enlace S2-Re1-S4 y N2-Re2-S2 con una valor de 88.08(6)°, siendo el ángulo más cercano al ángulo ideal (90°) preferido por el centro metálico en una geometría octaédrica ideal. Así mismo se observa que el ángulo N2-C22-S4 = 121.4(2)°, es propio de una hibridación sp^2 del átomo de carbono. A pesar de que es el anillo más flexible, se propone que el anillo de seis miembros es el más estable, debido a que este metalaciclo es el que menor tensión anular presenta. Por otro lado, se observa que este metalaciclo adopta una conformación de bote torcido, con los átomos S4 y Re2 en las posiciones apicales.

6.3. Conclusiones

Se exploró la química de coordinación de los compuestos $\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; E = O **1a**, S **1b**, Se **1c** y $\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{NH})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; E = O **2a**, S **2b** frente al precursor organometálico $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$. Al reaccionar con bromopentacarbonilrenio, los compuestos **1a**, **1b** y **1c** producen invariablemente complejos mononucleares. Los compuestos **1a** y **1b** forman quelatos de cinco miembros (complejos **3a** y **3b**) debido a la coordinación del nitrógeno de la piridina para posteriormente sufrir un ataque nucleofílico del calcógeno del fosfinoilo. Solamente el compuesto **1c** muestra tener un mayor poder nucleofílico por parte del selenio en comparación con la piridina, al formarse el complejo catiónico $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2-\kappa\text{-Se}\}_3]^+$ en **3c**.

En contraste, la introducción del grupo tiona en el anillo piridínico enriquece la química de coordinación que presentan los compuestos **2a** y **2b**. Como se ha reportado en la literatura, la reactividad de estos compuestos se produce por la coordinación del nitrógeno de la piridina y del azufre del grupo tiona para producir los complejos dinucleares **5a** y **5b**. Sin embargo, la presencia del grupo fosfinoilo tiene efectos en la reactividad de los compuestos **2a** y **2b** como efectos estructurales en los complejos metálicos obtenidos. Los grupos fosfinoilo, independientemente del calcógeno presente, producen un impedimento estérico, que dificulta la reacción de los compuestos **2a** y **2b** frente al $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ haciendo que se requieran condiciones más drásticas de reacción

y permitiendo la detección de los complejos mononucleares intermediarios **4a** y **4b**. Incluso fue posible sintetizar selectivamente estos complejos mononucleares al llevar a cabo la reacción entre los aniones de **2a** y **2b** con bromopentacarbonilrenio y demostrar que, en efecto, son intermediarios en la síntesis de los complejos dinucleares **5a** y **5b**. Cabe destacar, que en los reportes de la reactividad de la 2-mercaptopiridina frente a carbonilos de renio, sólo se logra llegar a complejos mononucleares cuando en la esfera de coordinación ya ligante fuerte donador sigma.

Los efectos estructurales que ejercen los grupos fosfinoilos en los ligantes 6-mercapto-2-difenilcalcogenofosfinoilpiridinas se manifiestan en los complejos **5a** y **5b**. La reacción de 2-mercaptopiridina con diferentes carbonilos de renio, produce el complejo dinuclear no centrosimétrico $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\mu\text{-S}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{-}\kappa^3\text{-N,S}\}_2]$ donde tanto los grupos *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ como las 2-mercaptopiridinas adoptan una conformación *syn*. El impedimento estérico que imponen los fenilos en los complejos **5a** y **5b** hacen que los fragmentos *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ así como los ligantes piridínicos adopten una conformación *anti*, lo que se ve reflejado en la espectroscopía de infrarrojo y se comprobó mediante el análisis estructural del complejo **5b**. Interesantemente, se prefiere la coordinación únicamente de uno de los fosfinoilos presentes en el complejo, mientras que el otro fragmento permanece libre. Esto se atribuye a que la coordinación de ambos fosfinoilos tiene como consecuencia la formación de un anillo de 8 miembros, que resultaría menos favorecido debido su mayor tensión anular.

Referencias Capítulo 6

- (1) Salas-Martin, K. P.; Espinosa-López, I. A.; Reyes-Lezama, M.; Huerta-Salazar, E.; Ramírez-Palma, D.; Cortés-Guzmán, F.; García-Montalvo, V.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N. " Experimental and theoretical studies of new rhenium carbonyls containing 4,5-bis(chalcogenodiphenylphosphinoyl)-1,2,3-triazolates" *J. Organomet. Chem.* **2016**, *822*, 250–258.
- (2) Rodríguez-Palacios, R.; Reyes-Lezama, M.; Márquez-Pallares, L.; Lemus-Santana, A. A.; Sánchez-Guadarrama, O.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N. "Formation of carbonylrhenium cryptates with alkali metal cations: Coordination chemistry studies of $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{NP}(\text{E})\text{Ph}_2]^-$, E = O, S, Se towards $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ " *Polyhedron* **2010**, *29* (16), 3103–3110.
- (3) Zúñiga-Villarreal, N.; Germán-Acacio, J. M.; Lemus-Santana, A. A.; Reyes-Lezama, M.; Toscano, R. A. "Six-membered tetracarbonylmanganese(I) and -rhenium(I) metalacycles containing the $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]$ ligand: solution and solid state characterization" *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689* (17), 2827–2832.
- (4) Zingales, F.; Graziani, M.; Faraone, F.; Belluco, U. " Kinetic studies of group VII metals carbonyls-IV-dimerisation and substitution reactions of Mn(I) and Re(I) pentacarbonyl halides." *Inorg. Chim. Acta* **1967**, *1* (C), 172–176.

- (5) Brown, D. A.; Sane, R. T. "Kinetics of Substitution Reactions of Halogenopentacarbonyl Compounds of Rhenium and Manganese" *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor. Chem.* **1971**, No. 2088, 2088–2090.
- (6) Powell, P. *Principles of Organometallic Chemistry*, 2^o.; Springer, 1988.
- (7) Martell, A. E. "The Chelate Effect" en *Werner Centennial*; Advances in Chemistry; American Chemical Society, 1967; Vol. 62, pp 19–272.
- (8) Pearson, R. G. "Hard and Soft Acids and Bases" *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85* (22), 3533–3539.
- (9) Brisdon, B. J.; Edwards, D. A.; White, J. W. "The preparation and characterisation of tri- μ - halogenohexacarbonyl-dimetallate(I) anions of manganese and rhenium" *J. Organomet. Chem.* **1978**, *161* (2), 233–243.
- (10) Edgar, K.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Williams, I. G.; Wilson, J. M. " Mass spectra of inorganic molecules. Part III. Some Transition-metal Carbonyl Halide and Thiol Compounds" *J. Chem. Soc. (A)* **1967**, 379–382.
- (11) Herrick, R. S.; Ziegler, C. J.; Çetin, A.; Franklin, B. R. " Structure of the Triaquatricarbonylrhenium(I) Cation and Its Conjugate Base" *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, No. 12, 1632–1634.
- (12) Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Revés, M.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Alvarez, S. "Covalent radii revisited" *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2008**, No. 21, 2832–2838.
- (13) Allen, F. H.; Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A. G.; Taylor, R. " Tables of bond lengths determined by x-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds" *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, No. 12, 1–19.
- (14) Rodríguez-Palacios, R.; Reyes-Lezama, M.; Márquez-Pallares, L.; Lemus-Santana, A. A.; Sánchez-Guadarrama, O.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N. Formation of carbonylrhenium cryptates with alkali metal cations: Coordination chemistry studies of $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{NP}(\text{E})\text{Ph}_2]^-$, E = O, S, Se towards $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ " *Polyhedron* **2010**, *29* (16), 3103–3110.
- (15) Vassiliadis, V.; Triantis, C.; Raptopoulou, C. P.; Psycharis, V.; Terzis, A.; Pirmettis, I.; Papadopoulos, M. S.; Papagiannopoulou, D. " Synthesis, structural characterization and radiochemistry of "2 + 1" fac- $^{99\text{m}}\text{Tc}/\text{Re}(\text{CO})_3(\text{L})(2\text{-mercaptopyridine})$ complexes, where L is phosphine or isocyanide" *Polyhedron* **2014**, *81*, 511–516.
- (16) Meltzer, A.; Cargnelutti, R.; Hagenbach, A.; Schulz Lang, E.; Abram, U. "Tricarbonylrhenium(I) Complexes with N-Heterocyclic Thiones and Selenols" *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641* (15), 2617–2623.
- (17) Poater, J.; Fradera, X.; Duran, M.; Solà, M. "The delocalization index as an electronic aromaticity criterion: Application to a series of planar polycyclic aromatic hydrocarbons" *Chem. - A Eur. J.* **2003**, *9* (2), 400–406.
- (18) Outeiral, C.; Vincent, M. A.; Martín Pendás, Á.; Popelier, P. L. A. "Revitalizing the concept of bond order through delocalization measures in real space" *Chem. Sci.* **2018**, *9* (25), 5517–5529.
- (19) Bader, R. F. W.; Snee, T. S.; Cremer, D.; Kraka, E. "Description of Conjugation and Hyperconjugation in Terms of Electron Distributions" *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (15), 5061–5068.
- (20) Silva Lopez, C.; R. de Lera, A. "Bond Ellipticity as a Measure of Electron Delocalization in Structure and Reactivity" *Curr. Org. Chem.* **2011**, *15* (20), 3576–3593.
- (21) Barquera-Lozada, J. E. "Vorticity: Simplifying the analysis of the current density" *J. Comput. Chem.* **2019**, *40* (30), 2602–2610.
- (22) Darensbourg, D. J. "Mechanistic Pathways for Ligand Substitution Processes in Metal Carbonyls" *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *21* (C), 113–150.
- (23) Kraihanzel, C. S.; Cotton, F. A. "Vibrational Spectra and Bonding in Metal Carbonyls. II. Infrared Spectra of Amine-Substituted Group VI Carbonyls in the CO Stretching Region" *Inorg. Chem.* **1963**, *2* (3), 533–540.
- (24) Karim, M.; Bates, P. A.; Hursthouse, B. " A new type of Pyridine 2-thionato bridged: X-ray Crystall Structure of the Complex $[\text{Re}_2(\text{MepyS})_2(\text{CO})_6]$ where MepyS is the 6-methylpyridine-2-thionato ligand" *Polyhedron* **1988**, *7* (15), 1401–1403.
- (25) Carlson, R. R.; Meek, D. W. "Dipole Moments of Several Tertiary Phosphine Oxides, Sulfides, and Selenides and of Some Tertiary Arsine Oxides and Sulfides" *Inorg. Chem.* **1974**, *13* (7), 1741–1747.
- (26) Zakrzewski, J.; Delaire, J. A.; Daniel, C.; Cote-bruand, I. "W(CO)₅-pyridine p-acceptor complexes: theoretical calculations and a laser photolysis study" *New. J. Chem.* **2004**, *28*, 1514–1519.

- (27) Nöth, H. "Kristall- und Molekülstruktur von Imido-tetraphenyl-ditiophosphinsäure und Imido-tetraphenyl-diphosphinsäure" *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 1491–1498.
- (28) Gallacher, A. C.; Pinkerton, A. A "Structures of the bis(diarylthiophosphoryl) disulfides $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})]_2\text{S}_2$ and $[(\text{PhO})_2\text{P}(\text{S})]_2\text{S}_2$ and the question of P–S π bonding. *Acta Crystallogr. Sect. C* **1993**, *49*(10), 1793–1796.

7

CONCLUSIONES

Se llevó a cabo exitosamente la síntesis de las nuevas piridinas sustituidas con un grupo tiona y un grupo fosfinoilo $S(C_5H_3NH)P(E)Ph_2$; $E = O$ **2a** y **S 2b** con buenos rendimientos (90%) mediante la reacción de Sustitución Nucleofílica Aromática (S_NAr) del bromo en los compuestos $Br(C_5H_3N)P(E)Ph_2$; $E = O$ **1a** y **S 1b** usando Na_2S como nucleófilo. El compuesto $Br(C_5H_3N)P(Se)Ph_2$ **1c** sufre la sustitución tanto del bromo presente en el anillo heterocíclico como del selenio del grupo selenofosfinoilo. Esto se debe a la mayor contribución de la estructura canónica zwitteriónica en el enlace P-Se, haciendo al fósforo electrofílico; esta doble sustitución produce el compuesto **2b** y selenio rojo como subproducto. Es importante destacar que el fosfinoilo funge como activante del anillo piridínico a la reacción de S_NAr al ser un grupo electroattractor, esto se nota en los tiempos de reacción menores (5 h) en contraste con los reportados en la literatura (12 – 18 h) bajo condiciones de reacción similares (DMF, reflujo).

Se determinó tanto mediante espectroscopía de infrarrojo como de resonancia magnética nuclear que en los compuestos $S(C_5H_3NH)P(E)Ph_2$; $E = O$ **2a** y **S 2b**, el equilibrio tautomérico tiol-tiona se encuentra favorecido hacia el tautómero tiona, a pesar de la pérdida de aromaticidad del anillo heterocíclico.

Al igual que otros mercaptanos derivados de heterociclos nitrogenados, los compuestos **2a** y **2b** se oxidan en disolución y en presencia de aire y luz, para generar los correspondientes disulfuros **2a'** y **2b'**. La reacción de éstos con un agente reductor regenera los compuestos **2a** y **2b** cuantitativamente.

Se exploró la química de coordinación de los compuestos $\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; $\text{E} = \text{O}$ **1a**, **S 1b**, **Se 1c** frente a $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ produciéndose los complejos mononucleares $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2-\kappa^2\text{-N,E}\}]; \text{E} = \text{O}$ **3a**, **S 3b** y $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2-\kappa\text{-Se}\}_3]^+$ **3c**. Se observa una competencia entre los dos centros básicos presentes en la molécula (Nitrógeno vs. Calcógeno) por atacar al centro metálico: en el caso de los ligantes con oxígeno y azufre se prefiere la sustitución de un carbonilo en el renio por el nitrógeno piridínico, para posteriormente formar el anillo de cinco miembros debido a la sustitución de otro carbonilo por el calcógeno del fosfinoilo, siendo la fuerza directriz de este proceso el efecto quelato. En contraste, la reacción con el ligante **1c** muestra una clara preferencia por la coordinación del selenio al centro metálico para producir el complejo **3c**. Esto se debe al mayor poder nucleofílico y blandura del selenio en comparación con el nitrógeno de la piridina.

En contraste, los compuestos $\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{NH})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; $\text{E} = \text{O}$ **2a** y **S 2b** mostraron una reactividad más rica frente a $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$, al producir tanto los complejos mononucleares **4a** y **4b** como los complejos dinucleares **5a** y **5b**. En gran medida, la reactividad de estos compuestos se ve influenciada por la presencia del grupo fosfinoilo en la molécula. La reactividad de la 2-mercaptopiridina con varios precursores carbonílicos de renio, producen invariablemente el complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-S}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\kappa^2\text{-N,S})_2)]$. En comparación, la presencia del fosfinoilo en los ligantes **2a** y **2b**, ejerce un impedimento estérico que dificulta la reacción de estos con el precursor metálico, evitando que se formen los complejos diméricos de inmediato y haciendo posible detectar a los complejos intermediarios mononucleares **4a** y **4b**. Tanto los estudios teóricos como las observaciones experimentales sugieren que el paso determinante de la reacción con los ligantes neutros es la pérdida del protón del ligante, favorecida por la aromatización del anillo heterocíclico.

Estructuralmente, los complejos **4a** y **4b** mostraron que, sin importar el calcógeno presente en los ligantes **2a** y **2b**, se prefiere la coordinación del ligante por parte del azufre del grupo tiolato y del nitrógeno de la piridina formando un anillo de cuatro miembros. Si bien se esperarí que la formación de un anillo de cinco miembros

mediante el nitrógeno y el grupo fosfinoilo se viera favorecida al tener menor tensión anular, se prefiere la formación del anillo de cuatro miembros debido a la mayor estabilidad que tiene el ligante al aromatizarse el anillo heterocíclico.

El impedimento estérico de los fosfinoilos también se manifiesta en la estructura de los complejos dinucleares **5a** y **5b**, ya que favorece la conformación *anti* de los fragmentos *fac*-Re^I(CO)₃ y de los ligantes piridínicos en estos complejos, teniendo como resultado una estructura en la cual, en disolución, los fragmentos carbonilados adoptan una simetría local D_{3h} que se manifiesta en espectros de infrarrojo de estos complejos. La conformación *anti* también fue confirmada por la estructura de rayos X del complejo **5b**.

Al comparar la reactividad los compuestos **2a** y **2b** con la de otros ligantes con grupos fosfinoilo como los imidodifosfinatos y los 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazoles, resulta evidente que el grupo fosfinoilo presente en los compuestos **2a** y **2b** ve disminuida su reactividad debido a la competencia con el grupo tiona también presente en la molécula, que manifiesta su mayor poder nucleofílico al coordinarse primero al centro metálico, limitando al fosfinoilo a influir en la reactividad del ligante de una manera meramente estérica. En contraste, los grupos fosfinoilos, tanto en los imidodifosfinatos como en los 1,2,3-triazoles, al no tener un átomo donador con mayor poder nucleofílico en la molécula que compita con los calcógenos de los fosfinoilos, la coordinación se produce a través de estos.

Por otro lado, al comparar la reactividad de los compuestos **2a** y **2b** con la de los 2,6-bis(difenilfosfinoil)piridinas, resulta evidente que la introducción de un grupo funcional con un protón ácido en la estructura del ligante enriquece la reactividad de éste, haciendo posible que tenga una mayor variedad en sus modos de coordinación.

8

SECCIÓN EXPERIMENTAL

8.1 Consideraciones Generales

Todas las reacciones y manipulaciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno utilizando las técnicas convencionales de Schlenk y línea de vacío. Los disolventes empleados se secaron por los métodos descritos en la literatura¹: tolueno, THF y hexano fueron destilados y secados usando sodio/benzofenona; el CH₂Cl₂ fue destilado y secado con pentóxido de fósforo. El etanol 96% y la DMF grado RA fueron adquiridos de Tecsiquim S. A de C.V. y se usaron sin destilar. Los disolventes deuterados se adquirieron de Cambridge Isotope Laboratories, Inc.

Los reactivos 2,6-dibromopiridina, bromopentacarbonilrenio ([ReBr(CO)₅]), Clorodifenilfosfina (PPh₂Cl), azufre elemental y selenio gris, sulfuro de sodio nonahidratado (Na₂S·9H₂O) se adquirieron de Sigma-Aldrich (ahora Merck) y se trabajó con ellos sin purificación previa. Las disoluciones de peróxido de hidrógeno acuoso al 30% y *n*-butil-lito 2.5 M en hexano se adquirieron de Sigma-Aldrich. El compuesto 2-bromo-6-difenilfosfinopiridina (BrpyPPh₂) fue sintetizado mediante el procedimiento descrito por Breit y colaboradores.²

8.1.1 Instrumentación

a) Espectroscopía en el Infrarrojo

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron mediante las técnicas de disolución y ATR empleando un espectrofotómetro Bruker Alpha. Las frecuencias de las bandas se

reportan en número de onda (cm^{-1}). En el caso de los espectros en disolución se empleó una celda de ZnSe. Las intensidades relativas de las bandas se designan de acuerdo con las siguientes abreviaturas: (f) = fuerte, (m) = media, (d) = débil.

b) Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de resonancia magnética nuclear se obtuvieron en un equipo Bruker 300 MHz. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente usando CDCl_3 o CD_2Cl_2 como disolvente. Los desplazamientos químicos para los experimentos de ^1H y ^{13}C están referidos al disolvente residual como referencia interna y con una frecuencia de 300 MHz para ^1H y 75.6 MHz para ^{13}C . Para los experimentos de ^{31}P se usó como referencia externa H_3PO_4 al 85% y se empleó una frecuencia de 121.6 MHz. Únicamente los experimentos de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos **5a** y **5b** fueron adquiridos en un equipo Bruker 500 Ascend con una frecuencia de 125.8 MHz

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

c) Espectrometría de Masas

Los experimentos de espectrometría de masas se obtuvieron por la técnica DART(+) para los compuestos **1a-c** y **2a-b** en un equipo JEOL TheAccuTOF JMS-T100LC. Para los complejos metálicos, los espectros de masas se obtuvieron mediante la técnica de MALDI-TOF en un instrumento tipo FLEX-PC usando ácido 2,5-dihidroxibenzoico como matriz en todos los casos. El espectro de masas del complejo **5a** fue obtenido por la técnica de FAB(+) (Xenón a 3keV) con un espectrómetro Jeol JMS-SX102A con un voltaje de 10kV y como matriz alcohol *m*-nitrobencílico.

d) Difracción de Rayos X

Los análisis estructurales por difracción de rayos X de cristal único se midieron en un difractómetro de rayos X APEX II DUO marca Bruker. La fuente de radiación es Mo-K α ($\lambda=0.7103$ Å). En el caso de los compuestos **1b**, **2b'**, **3c** y **5b'** el experimento se llevó a cabo a 298 K, para **5b** el experimento se llevó a cabo a 150 K. En todos los casos hubo corrección por absorción (ver Anexo: Datos Cristalográficos). En el caso del compuesto **5b** se observó la inclusión de una molécula de diclorometano en la celda cristalina.

e) Análisis Elemental

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

f) Punto de fusión

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

8.2. 2-bromo-6-difenilcalcogenofosfinoilpiridina Br(C₅H₃N)P(E)Ph₂; E = O **1a**, S **1b**, Se **1c**

8.2.1. Síntesis de la 2-bromo-6-difenilfosfinoilpiridina (Br(C₅H₃N)P(O)Ph₂) **1a**

En un matraz de 50 mL equipado con un agitador magnético se colocaron 50 mL de diclorometano, 2-bromo-6-difenilfosfinopiridina (1.0 g, 2.92 mmol) y un exceso de H₂O₂ 30% (1 mL). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente por 30 min. Posteriormente, la mezcla fué secada con sulfato de sodio anhidro y la fase orgánica se evaporó, obteniéndose un líquido viscoso, determinando que se trataba del compuesto **1a**.

Compuesto 1a: Rendimiento; 0.899 g, 2.51 mmol (86%); $\nu_{\max}(\text{ATR})/\text{cm}^{-1}$ 1185s (ν_{PO}); RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ / ppm: 8.26 [dt, $^3J_{\text{HH}} = 8\text{Hz}$, $^3J_{\text{HP}} = 8\text{Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1\text{Hz}$,

H₃ py], 7.93 – 7.86 [m, 4H, H_o Ar], 7.64 [dt, ³J_{HH} = 8Hz, ⁴J_{HP} = 4 Hz; 1H, H₄ py], 7.93 – 7.86 [m, 4H, H_o Ar], 7.53 – 7.39 [m, 7H, H₅ py, H_{m,p} Ar]; RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃, 75.6 MHz): δ/ppm: 157.6 [d, J_{CP} = 107 Hz, C₁ py]; 141.9 [d, ³J_{CP} = 19 Hz, C₅ py]; 138.6 [d, ³J_{CP} = 11 Hz, C₃ py]; 132.4 [d, ²J_{CP} = 10 Hz, C_o Ar]; 131.7 [d, ⁴J_{CP} = 3 Hz, C₄ py]; 131.6 [s, C_i Ar]; 129.9 [d, ⁴J_{CP} = 2 Hz, C_p Ar]; 128.4 [d, ³J_{CP} = 13 Hz, C_m Ar] 127.7 [d, ²J_{CP} = 24 Hz, C₂ py]. RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃, 121.7 MHz): δ/ppm: 19.48 [s]; Anal. Elem. Calc. Para C₁₇H₁₃BrNOP·H₂O: C, 54.28; H, 4.02; N, 3.72; Exp: C, 55.06; H, 3.84; N, 3.73; EM (m/e): 358, [M+H]⁺ (⁷⁹Br); 360, [M+H]⁺ (⁸¹Br)

8.2.2. Síntesis de los compuestos 2-bromo-6-difenilfosfinoilpiridina Br(C₅H₃N)P(E)Ph₂; E = S **1b**, Se **1c**

En un matraz redondo de 100 mL equipado con un refrigerante y un agitador magnético, se añadieron 50 mL de tolueno, 2-bromo-6-difenilfosfinopiridina (1.0 g, 2.92 mmol) y azufre elemental (0.093 g, 0.365 mmol) o selenio gris (0.23g 2.92 mmol) respectivamente. La mezcla de reacción se calentó a temperatura de reflujo con agitación constante por 5 h. Posteriormente se evaporó el disolvente a sequedad y se añadió etanol frío, obteniéndose un sólido blanco en ambos casos, que fue lavado con etanol frío (2 x 5 mL).

Compuesto 1b: Rendimiento; 0.93 g, 2.48 mmol (85%); p. f. 109 – 111°C; ν_{max}(ATR)/cm⁻¹: 570 (vPS). RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ/ ppm: 8.58 [t, ³J_{HH} = 8Hz; 1H, H₃ py], 7.97 – 7.90 [m, 4H, H_o Ar], 7.70 [dt, ³J_{HH} = 8Hz, ³J_{HP} = 8Hz, ⁴J_{HH} = 4 Hz; 1H, H₄ py], 7.93 – 7.86 [m, 4H, H_o Ar], 7.55 – 7.42 [m, 7H, H₅ py, H_{m,p} Ar]; RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃, 75.6 MHz): δ/ppm: 157.6 [d, J_{CP} = 129 Hz, C₁ py]; 142.5 [d, ³J_{CP} = 20 Hz, C₅ py]; 138.6 [d, ³J_{CP} = 9 Hz, C₃ py]; 132.24 [s, C_p Ar]; 132.1 [d, ²J_{CP} = 9 Hz, C_o Ar]; 131.2 [d, J_{CP} = 105 Hz, C_i Ar]; 130.2 [s, C₄ py]; 128.5 [d, ³J_{CP} = 12 Hz, C_m Ar]; 127.3 [d, ²J_{CP} = 18 Hz, C₂ py] RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃, 121.7 MHz): δ/ppm: 36.30; Anal. Elem. Calc. para C₁₇H₁₃BrNSP·S: C, 50.26; H, 3.23; N, 3.45; Exp: C, 50.01; H, 3.30; N, 3.42; EM (m/e): 374, [M+H]⁺ (⁷⁹Br); 376, [M+H]⁺ (⁸¹Br).

Compuesto 1c: Rendimiento; 0.98 g, 2.34 mmol (80%); p. f. 110 – 113°C; ν_{max}(ATR)/cm⁻¹: 566 (vPSe). RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ/ ppm: 8.66 [dt, ³J_{HH} = 8Hz,

$^4J_{HP} = 1$ Hz; 1H, H_3 py], 7.95 – 7.86 [m, 4H, H_o Ar], 7.69 [dt, $^3J_{HH} = 8$ Hz, $^3J_{HP} = 8$ Hz, $^4J_{HP} = 4$ Hz; 1H, H_4 py], 7.93 – 7.86 [m, 4H, H_o Ar], 7.54 – 7.40 [m, 7H, H_5 py, $H_{m,p}$ Ar];]; RMN- $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 75.6 MHz): ν /ppm: 156.3 [d, $J_{CP} = 98$ Hz, C_1 py]; 141.8 [d, $^3J_{CP} = 18$ Hz, C_5 py]; 138.6 [d, $^3J_{CP} = 11$ Hz, C_3 py]; 132.9 [d, $^2J_{CP} = 11$ Hz, C_o Ar]; 131.7 [d, $^4J_{CP} = 4$ Hz, C_p Ar]; 130.9 [d, $J_{CP} = 78$ Hz, C_i Ar]; 129.6 [d, $^4J_{CP} = 3$ Hz, C_4 py]; 128.8 [d, $^2J_{CP} = 25$ Hz, C_2 py]; 128.4 [d, $^3J_{CP} = 12$ Hz, C_m Ar]; RMN- $^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 121.7 MHz): δ /ppm: 30.73 [s, $J_{SeP} = 743$ Hz]; Anal. Elem. Calc. $C_{17}H_{13}BrNSeP$: C, 48.48; H, 3.11; N, 3.33; Exp: C, 48.33; H, 3.07; N, 3.45; EM (m/e): 422, $[M+H]^+$ (^{79}Br); 424, $[M+H]^+$ (^{81}Br).

8.3. 6-mercapto-2-difenilcalcogenofosfinoilpiridina $S(C_5H_3NH)P(E)Ph_2$; E = O 2a, S 2b

8.3.1. Síntesis de las 6-mercapto-2-difenilcalcogenofosfinoilpiridinas $S(C_5H_3NH)P(E)Ph_2$; E = O 2a, S 2b

En un matraz redondo de 50 mL equipado con un agitador magnético y con un refrigerante, se añadieron 15 mL de DMF, 2-bromo-6-difenilcalcogenofosfinoilpiridina (0.5 g, E = O, 1.46 mmol; S, 1.33 mmol) y 3 equivalentes de $Na_2S \cdot 9H_2O$ (0.9 g, 4 mmol). La mezcla de reacción se llevó a temperatura de reflujo por 5 h y posteriormente se dejó enfriar y se dejó en agitación toda la noche. Se evaporó el disolvente a presión reducida, y se añadieron 50 mL de CH_2Cl_2 y 50 mL de agua, a dicha mezcla se agregó HCl concentrado hasta pH = 5 y se aisló la fase orgánica de color amarillo; se lavó con una disolución saturada de NaCl (2 x 25 mL) y se secó con Na_2SO_4 anhidro. Después de evaporar el disolvente, se obtuvieron los compuestos **2a** y **2b** como líquidos viscosos.

Compuesto 2a: Rendimiento; 0.41 g, 1.31 mmol (90%). $\nu_{max}(ATR)/cm^{-1}$: 1658s (δNH). RMN- 1H ($CDCl_3$, 400 MHz): δ / ppm: 8.41 [s (ancha) H_3 py]; 8.10 [s(ancha), 1H, NH py]; 7.75 [s(ancha), 4H, H_o Ar]; 7.58 [m(ancha), $^3J_{HH} = 1$ Hz, H_4 py]; 7.43 [m, 1H, H_5 py] 7.37 – 7.31 [m, 2H, H_p Ar] 7.22 – 7.18 [s(ancha), H_m Ar].; RMN- $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 75.6 MHz): δ /ppm: 157.5 [d, $J_{CP} = 24$ Hz, C_1 py]; 141.9 [d, $^3J_{CP} = 19$ Hz, C_5 py]; 139.8 [d, $^3J_{CP} = 10$ Hz, C_3 py]; 132.3 [d, $^2J_{CP} = 10$ Hz, C_o Ar]; 131.6 [d, $^4J_{CP} = 3$ Hz, C_4 py]; 131.4 [s, C_i Ar]; 128.6 [d, $^4J_{CP} = 3$ Hz, C_p Ar]; 128.2 [d, $^3J_{CP} = 13$ Hz, C_m Ar] 122.7 [d, $^2J_{CP} = 24$ Hz, C_2 py]; RMN- $^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 161.9 MHz): δ /ppm: 19.14 [s]. Anal. Elem. Calc. para

C₁₇H₁₄NOPS: C, 65.58; H, 4.53; N, 4.50; S, 10.30; Exp: C, 64.89; H, 4.37; N, 4.58; S, 9.40; EM (m/e): 312 [M+H]⁺.

Compuesto 2b: Rendimiento; 0.39 g, 1.21 mmol (91%). $\nu_{\max}(\text{ATR})/\text{cm}^{-1}$ 1658s (δ_{NH}); RMN-¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ /ppm: 8.41 [dt, ³J_{HH} = 8 Hz, ³J_{HP} = 8 Hz, ⁴J_{HH} = 1 Hz, 1H, H₃ py]; 8.01 [s(ancha), 1H, NH py]; 7.81 – 7.76 [m, 4H, H_o Ar]; 7.61 [dt, ³J_{HH} = 8 Hz, ⁴J_{HP} = 4 Hz, 1H, H₄ py]; 7.41 [ddd, ³J_{HH} = 8 Hz, ⁵J_{HP} = 3 Hz, ⁴J_{HH} = 1 Hz, 1H, H₅ py] 7.37 – 7.32 [m, 2H, H_p Ar] 7.22 – 7.17 [m, 4H, H_m Ar]; RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃, 100.6 MHz): δ /ppm: 158.9 [d, J_{CP} = 18 Hz, C₁ py]; 157.1 [s, C₅ py]; 155.9 [s, C₄ py]; 137.2 [d, ²J_{CP} = 10 Hz, C₂ py]; 132.3 [d, ³J_{CP} = 10 Hz, C_m Ar]; 131.5 [d, ⁴J_{CP} = 3 Hz, C_p Ar]; 128.16 [d, ²J_{CP} = 13 Hz, C_o Ar]; 126.4 [d, J_{CP} = 25 Hz, C_i Ar] 121.5 [d, ³J_{CP} = 3 Hz, C₃ py]. RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃, 161.9 MHz): δ /ppm: 36.56 [s]. Anal. Elem. Calc. para C₁₇H₁₄NPS₂: C, 62.37; H, 4.31; N, 4.28; S, 19.58. Exp: C, 62.29; H, 4.05; N, 4.30; S, 19.31; EM (m/e): 328 [M+H]⁺.

8.3.2. Reducción del compuesto disulfanediilbis(piridin-6,2-diil)-bis(difeniltiofosfionoilo) 2b'

En un matraz redondo de 50 mL equipado con un agitador magnético, se añadieron 15 mL de THF, disulfanediilbis(piridin-6,2-diil)-bis(difeniltiofosfionoilo) **2b'** (0.5 g, 0.77 mmol) y sodio metálico (0.1 g, 4.35 mmol). La mezcla de reacción se dejó en agitación por 12 h a temperatura ambiente, observándose un cambio de coloración de café claro a anaranjado brillante. Se removió el disolvente a presión reducida y se recuperó el sodio remanente. Posteriormente se añadieron 50 mL de CH₂Cl₂ y 50 mL de agua, a dicha mezcla se agregó HCl concentrado hasta pH = 5 y se aisló la fase orgánica de color amarillo; se lavó con una disolución saturada de NaCl (2 x 25 mL) y se secó con Na₂SO₄ anhidro. Después de evaporar el disolvente, se obtuvo el compuesto **2b** (Rendimiento; 0.47 g, 1.44 mmol, 93%).

8.4 Reactividad de los compuestos $\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; E = O **1a**, S **1b**, Se **1c**, frente a $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$

8.4.1. Síntesis de los complejos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2)]$; E = O **3a**, S **3b**

En un matraz redondo de 100 mL equipado con un refrigerante y un agitador magnético se agregaron 50 mL de tolueno seco y 0.1 g (0.025 mmol) de $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$. Se añadió una cantidad equimolar del correspondiente compuesto $\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$ (E = O, 0.065 g; S, 0.093g). La disolución se calentó a temperatura de reflujo y la reacción fue monitoreada mediante espectroscopía infrarroja en la región de carbonilos metálicos (2200 - 1700 cm^{-1}). Después de 60 minutos, se dejó enfriar la mezcla de reacción y se evaporó el disolvente a sequedad, obteniéndose un sólido café en ambos casos. Los compuestos **3a** y **3b** pudieron ser aislados mediante cromatografía en placa preparativa de gel de sílice con una mezcla CH_2Cl_2 /hexano (7:3) como eluyente.

Complejo 3a: Rendimiento; 0.012 g, 0.016 mmol (65%); p. f. 230 - 235 °C (se descompone); $\nu_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/\text{cm}^{-1}$: 2028s, 1924s, 1912s (CO); RMN- ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): δ /ppm: 8.11 [d, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 1H, H_3 py]; 8.03 [dd, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 12$ Hz, 2H, H_2 py]; 7.78 - 7.66 [m, 8H, H_o Ar]; 7.59 - 7.47 [m, 8H, H_m Ar]; 7.43 - 7.30 [m, 5H, H_3 py, H_p Ar] 6.78 [q, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 8$ Hz 2H, H_1 py] 7.22 - 7.17 [m, 4H, H_m Ar]; RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 121.7 MHz): δ /ppm: 58.4 [s]; EM (m/e): 628[M-Br] $^+$, 544[M-Br-3CO] $^+$, 465[M-3CO-2Br] $^+$.

Complejo 3b: Rendimiento; 0.013 g, 0.018 mmol (71%); p. f. 234 - 237°C (se descompone); $\nu_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/\text{cm}^{-1}$: 2027s, 1924s, 1904s (CO); RMN- ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): δ /ppm: 8.11 [d, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 1H, H_3 py]; 8.03 [dd, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 12$ Hz, 2H, H_2 py]; 7.78 - 7.66 [m, 8H, H_o Ar]; 7.59 - 7.47 [m, 8H, H_m Ar]; 7.43 - 7.30 [m, 5H, H_3 py, H_p Ar] 6.78 [q, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 8$ Hz 2H, H_1 py] 7.22 - 7.17 [m, 4H, H_m Ar]. ; RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 121.7 MHz): δ /ppm: 51.9[s]; MS (m/e): 644[M-Br] $^+$, 560[M-Br-3CO] $^+$, 481[M-3CO-2Br] $^+$.

8.4.2. Síntesis del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2)_3][\text{Re}_2(\text{CO})_3(\mu\text{-Br})_3]$ **3c**

En un matraz redondo de 100 mL equipado con un refrigerante y un agitador magnético se agregaron 50 mL de tolueno seco y 0.1 g (0.025 mmol) de $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$. Se añadió una cantidad equimolar del compuesto $\text{Br}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{Se})\text{Ph}_2$ (0.105 g). La disolución se calentó a temperatura de reflujo y la reacción fue monitoreada mediante espectroscopía infrarroja en la región de carbonilos metálicos ($2200 - 1700 \text{ cm}^{-1}$). Después de 60 minutos, se dejó enfriar la mezcla de reacción y se evaporó el disolvente a sequedad, obteniéndose un sólido café. El complejo **3c** pudieron ser aislados mediante cromatografía en placa preparativa de gel de sílice con una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$ (7:3) como eluyente. Dicho complejo cristalizó de una mezcla 1:1 de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$ por varios días a 4°C .

Complejo 3c: rendimiento; 0.028 g, 0.012 mmol (49%); p. f. $243 - 245^\circ\text{C}$ (se descompone); $\nu_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/\text{cm}^{-1}$: 2031s, 2015s, 1929s, 1908s (CO); RMN- ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): δ/ppm : 8.11 [d, $^3J_{\text{HH}} = 8 \text{ Hz}$, 1H, H_3 py]; 8.03 [dd, $^3J_{\text{HH}} = 8 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HP}} = 12 \text{ Hz}$, 2H, H_2 py]; 7.78 - 7.66 [m, 8H, H_o Ar]; 7.59 - 7.47 [m, 8H, H_m Ar]; 7.43 - 7.30 [m, 5H, H_3 py, H_p Ar] 6.78 [q, $^3J_{\text{HH}} = 8 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HP}} = 8 \text{ Hz}$ 2H, H_1 py] 7.22 - 7.17 [m, 4H, H_m Ar]. ; RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 121.7 MHz): δ/ppm : 36.5 [s]; MS (m/e): 692[M-2(Br{C₅H₃N}P(Se)Ph₂)]⁺.

8.5. Reactividad de los compuestos $\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{NH})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$; E = O **2a**, S **2b**, frente a $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$

8.5.1. Síntesis de los Complejos $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2)_2]$; E = O **5a**, S **5b**

En un matraz redondo de 100 mL equipado con un refrigerante y un agitador magnético se agregaron 50 mL de tolueno seco y 0.1 g (0.025 mmol) de $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$. Se añadió una cantidad equimolar del correspondiente compuesto $\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{NH})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$ (E = O, 0.077 g; S, 0.081g). La disolución se calentó a temperatura de reflujo y la reacción fue monitoreada mediante espectroscopía en el infrarrojo en la región de carbonilos metálicos ($2200 - 1700 \text{ cm}^{-1}$). Después de 30 minutos, se dejó enfriar la mezcla de reacción y se evaporó el disolvente a sequedad, obteniéndose un sólido amarillo en

ambos casos. Los compuestos **5a** y **5b** pudieron ser aislados mediante cromatografía en placa preparativa de gel de sílice con una mezcla CH₂Cl₂/hexano (7:3) como eluyente. El complejo **5b** cristalizó de una mezcla 1:1 de CH₂Cl₂/hexano a 4°C por varios días.

Complejo 5a: Rendimiento; 0.013 g, 0.011 mmol (85%); p. f. 230 – 235 °C (se descompone); $\nu_{\max}(\text{ATR})/\text{cm}^{-1}$: 2005s, 1916s, 1888s (CO) $\nu_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/\text{cm}^{-1}$: 2019s, 1920s, (CO); RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ/ppm : 8.11 [d, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 1H, H₃ py]; 8.03 [dd, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 12$ Hz, 2H, H₂ py]; 7.78 – 7.66 [m, 8H, H_o Ar]; 7.59 – 7.47 [m, 8H, H_m Ar]; 7.43 – 7.30 [m, 5H, H₃ py, H_p Ar] 6.78 [q, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 8$ Hz 2H, H₁ py] 7.22 – 7.17 [m, 4H, H_m Ar]; RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃, 126 MHz): δ/ppm : 205.9 [s, CO]; 195.1 [s, CO]; 191.0 [s, CO]; 189.0 [s, CO]; 185.9 [d, $^3J_{\text{CP}} = 10$ Hz, CO]; 180.0 [d, $^3J_{\text{CP}} = 11$ Hz, CO]; 153.6 [d, $J_{\text{CP}} = 100$ Hz, C₅ py]; 152.1 [d, $J_{\text{CP}} = 129$ Hz, C_{5'} py']; 135.7 [d, $^3J_{\text{CP}} = 10$ Hz, C_(S) py]; 135.3 [s, C_(S) py']; 132.7 [d, $J_{\text{CP}} = 121$ Hz, C_i Ar]; 132.3 [d, $^3J_{\text{CP}} = 12$ Hz, C₄ py]; 132.1 – 132.5 [m, C_o, C_m, C_p Ar]; 129.1 [d, $J_{\text{CP}} = 130$ Hz, C_{i'} Ar']; 128.9 [d, $^2J_{\text{CP}} = 12$ Hz, C_{o'} Ar']; 128.4 [d, $^3J_{\text{CP}} = 13$ Hz, C_{m'} Ar']; 127.9 [d, $^2J_{\text{CP}} = 29$ Hz, C₂ py]; 127.9 [s, C_{p'} Ar']; 125.54 [d, $^3J_{\text{CP}} = 20$ Hz, C₃ py]; 124.9 [d, $^3J_{\text{CP}} = 20$ Hz, C_{3'} py']; 123.1 [d, $^2J_{\text{CP}} = 86$ Hz, C_{2'} py']; RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃, 121.7 MHz): δ/ppm : 58.4 [s], 25.6 [s]; EM (m/e): 1161[M]⁺, 1133[M - CO]⁺, 1105[M - 2CO]⁺, 1077[M-3CO]⁺, 992[M-6CO]⁺.

Complejo 5b: Rendimiento; 0.013g g, 0.011 mmol (87%); p. f. 235 – 237°C (se descompone); $\nu_{\max}(\text{ATR})/\text{cm}^{-1}$: 2005s, 1916s, 1888s (CO) $\nu_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/\text{cm}^{-1}$: 2018s, 1920s, (CO); RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ/ppm : 8.11 [d, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 1H, H₃ py]; 8.03 [dd, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 12$ Hz, 2H, H₂ py]; 7.78 – 7.66 [m, 8H, H_o Ar]; 7.59 – 7.47 [m, 8H, H_m Ar]; 7.43 – 7.30 [m, 5H, H₃ py, H_p Ar] 6.78 [q, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 8$ Hz 2H, H₁ py] 7.22 – 7.17 [m, 4H, H_m Ar]. RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃, 126 MHz): δ/ppm : 205.9[s, CO]; 194.5 [s, CO]; 190.8 [s, CO]; 189.1 [s, CO]; 186.2 [d, $^3J_{\text{CP}} = 12$ Hz, CO]; 179.5 [d, $^3J_{\text{CP}} = 12$ Hz, CO]; 152.6 [d, $J_{\text{CP}} = 111$ Hz, C₅ py]; 151.8 [d, $J_{\text{CP}} = 127$ Hz, C_{5'} py']; 135.6 [d, $^3J_{\text{CP}} = 10$ Hz, C₁ py]; 135.3 [s, C_{1'} py']; 133.3 [d, $J_{\text{CP}} = 121$ Hz, C_i Ar]; 132.3 [d, $^3J_{\text{CP}} = 12$ Hz, C₄ py]; 132.0 – 131.4 [m, C_o, C_m, C_p Ar] 129.1 [d, $J_{\text{CP}} = 129$ Hz, C_{i'} Ar']; 128.7 [d, $^2J_{\text{CP}} = 13$ Hz, C_{o'} Ar']; 128.4 [d, $^3J_{\text{CP}} = 13$ Hz, C_{m'} Ar']; 127.9 [d, $^2J_{\text{CP}} = 26$ Hz, C₂ py]; 127.9 [s, C_{p'} Ar']; 125.7 [d, $^3J_{\text{CP}} = 19$ Hz, C₃ py]; 124.9 [d, $^3J_{\text{CP}} = 20$ Hz, C_{3'} py']; 122.9 [d, $^2J_{\text{CP}} = 86$ Hz, C_{2'} py']; RMN-

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 121.7 MHz): δ/ppm : 51.5 [s]; 43.7 [s]; MS (m/e): 1194[M]⁺, 1166[M - CO]⁺, 1138[M - 2CO]⁺, 110[M - 3CO]⁺, 1082[M - 4CO]⁺, 1054[M - 5CO]⁺, 1026[M - 6CO]⁺.

8.5.2. Síntesis de los complejos intermediarios $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2]$; E = O **4a**, S **4b**

En un Schlenk se preparó una disolución de los compuestos $\text{S}(\text{C}_5\text{H}_3\text{NH})\text{P}(\text{E})\text{Ph}_2$ (E = O, 0.077 g; S, 0.081 g; 0.025 mmol) en 20 mL de THF seco, dicha disolución fue canulada hacia otro Schlenk que contenía un agitador magnético y 1.1 equivalentes de *t*-BuOK (0.031 g, 0.0275 mmol). El color de la disolución cambió rápidamente de amarillo a anaranjado brillante. La mezcla de reacción se agitó por 10 min y posteriormente se canuló hacia un matraz redondo de 100 mL equipado con un refrigerante y un agitador magnético, que contenía una disolución de 0.1 g (0.025 mmol) de $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ en 30 mL de THF a temperatura de ebullición. La reacción fue monitoreada mediante espectroscopía infrarroja en la región de carbonilos metálicos (2200 - 1700 cm^{-1}). Después de 30 minutos, se dejó enfriar la mezcla de reacción y se filtró en celita para retirar las sales inorgánicas. El disolvente se evaporó a presión reducida, obteniéndose un sólido amarillo claro en ambos casos. La mezcla resultante se separó mediante cromatografía en placa preparativa de gel de sílice con una mezcla $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$ (7:3) como eluyente, obteniéndose los complejos **4a** y **4b** respectivamente como productos mayoritarios. Como productos secundarios se obtuvieron los complejos **5a** y **5b**.

Complejo 4a: Rendimiento; 0.01 g, 0.015 mmol (60%); p. f. 187 - 190 °C (se descompone); $\nu_{\text{max}}(\text{ATR})/\text{cm}^{-1}$: 2105m, 1979s, 1961s, 1936s (CO); $\nu_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/\text{cm}^{-1}$: 2109m, 2010s, 1987s, 1945s (CO); RMN- ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): δ/ppm : 8.01 [ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HP}} = 6\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1\text{ Hz}$, 1H, H_2 py], 7.87 - 7.80 [m, 4H, H_o Ar], 7.64 [ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HP}} = 8\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 4\text{ Hz}$, 1H, H_1 py], 7.55 - 7.49 [m, 2H, H_p Ar], 7.47 - 7.1 [m, 4H, H_m Ar] 7.13 [ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HP}} = 8\text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1\text{ Hz}$, 1H, H_3 py]; RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 75.6 MHz): δ/ppm : 189.0 [s, CO]; 185.9 [s, 2 CO]; 185.1 [s, CO]; 153.5 [d, $^3J_{\text{CP}} = 20\text{ Hz}$, C_1 py]; 149.5 [d, $J_{\text{CP}} = 157\text{ Hz}$, C_5 py]; 1353 [d, $^3J_{\text{CP}} = 10\text{ Hz}$, C_3 py]; 132.6 [d, $^3J_{\text{CP}} = 9\text{ Hz}$, C_m Ar]; 132.5 [d, $^4J_{\text{CP}} = 4\text{ Hz}$, C_p Ar]; 131.2 [s, C_4 py]; 130.3 [d, $J_{\text{CP}} = 100\text{ Hz}$, C_i Ar]; 129.1

[d, $^2J_{CP} = 13$ Hz, C_o Ar]; 122.9 [d, $^2J_{CP} = 20$ Hz, C₂ py]; RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl₃, 121.7 MHz): δ/ppm : 25.6 [s]; EM (m/e): 609[M]⁺, 553[M - 2CO]⁺.

Complejo 4b: Rendimiento; 0.01 g, 0.016 mmol (65%); m. p. 185 – 189 °C (se descompone); $\nu_{\text{max}}(\text{ATR})/\text{cm}^{-1}$: 2100m, 1977s, 1959s, 1938s (CO); $\nu_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/\text{cm}^{-1}$: 2110m, 2010s, 1989s, 1946s (CO); RMN- ^1H (CDCl₃, 300 MHz): δ/ppm : 8.01 [ancha, $^3J_{HH} = 7$ Hz, $^3J_{HP} = 6$ Hz, $^4J_{HH} = 1$ Hz, 1H, H₂ py], 7.87 – 7.80 [m, 4H, H_o Ar], 7.64 [ddd, $^3J_{HH} = 7$ Hz, $^3J_{HP} = 8$ Hz, $^3J_{HH} = 4$ Hz, 1H, H₁ py], 7.55 – 7.49 [m, 2H, H_p Ar], 7.47 – 7.1 [m, 4H, H_m Ar] 7.13 [ddd, $^3J_{HH} = 8$ Hz, $^3J_{HP} = 8$ Hz, $^4J_{HH} = 1$ Hz, 1H, H₃ py]; RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl₃, 75.6 MHz): δ/ppm : 188.5 [s, CO]; 186.5 [s, 2 CO]; 184.9 [s, CO]; 151.2 [d, 17 Hz, C₁ py]; 150.3 [d, $J_{CP} = 170$ Hz, C₅ py]; 135.2 [d, $^3J_{CP} = 10$ Hz, C₃ py]; 132.8 [d, $^3J_{CP} = 11$ Hz, C_m Ar]; 132.5 [d, $^4J_{CP} = 4$ Hz, C_p Ar]; 131.2 [d, $^4J_{CP} = 2$ Hz, C₄ py]; 130.0 [d, $J_{CP} = 100$ Hz, C_i Ar]; 128.7 [d, $^2J_{CP} = 13$ Hz, C_o Ar]; 123.3 [d, $^2J_{CP} = 20$ Hz, C₂ py]; RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl₃, 121.7 MHz): δ/ppm : 43.1 [s]; EM (m/e): 626[M]⁺, 570[M - 2CO]⁺.

8.6. Estudios Computacionales

Todos los cálculos fueron realizados con el nivel de teoría M06/Def2TZVP. Se compararon las distancias de enlace y ángulos del complejo **3b** con los valores de la estructura molecular obtenida por difracción de rayos X de monocristal. Las diferencias son menores al 3%, lo que indica que el método seleccionado es idóneo. Todas las estructuras fueron completamente optimizadas y se llevaron a cabo cálculos de frecuencias para asegurar que un verdadero mínimo o un estado de transición de primer orden fuera obtenido. Todos los cálculos fueron ejecutados en Gaussian 16³. Los índices de deslocalización y las propiedades en los puntos críticos del enlace fueron calculadas con el paquete de programas AIMALL⁴. Estos programas también fueron usados para calcular la densidad de corriente; el programa Paraview 5.2 se usó para calcular numéricamente los valores de $tpJ(r)$ como se ha descrito en la literatura^{5,6}.

Referencias Capítulo 8

- (1) Perrin, D. Amarengo, W. L. F. *Purifications of the Laboratory Chemicals*, 3^o Ed.; Pergamon Press: Oxford, Inglaterra, 1998.
- (2) Laungani, A. C.; Keller, M.; Slattery, J. M.; Krossing, I.; Breit, B. "Cooperative effect of a classical and a weak hydrogen bond for the metal-induced construction of a self-assembled β -turn mimic" *Chem. - A Eur. J.* **2009**, *15* (40), 10405–10422.
- (3) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R.; Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M.; Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P.; Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F.; Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D.; Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M.; Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O.; Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F.; Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T.; A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S.; S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W.; Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. F.; Gaussian 16 Revision B.01, (2016). 2016.
- (4) Keith, T. A. AIMALL, TK Gristmill software, Overland Park KS, USA. 2013.
- (5) Barquera-Lozada, J. E. "Vorticity: Simplifying the analysis of the current density" *J. Comput. Chem.* **2019**, *40* (30), 2602–2610.
- (6) Barquera-Lozada, J. E. "The vorticity of the current density tensor and 3D-aromaticity" *Int. J. Quantum Chem.* **2019**, *119* (8), 1–12.

DATOS CRISTALOGRAFICOS

Tabla 8.1. Datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto **1b**

<i>Código de Identificación</i>	1b
<i>Fórmula Empírica</i>	C ₁₇ H ₁₃ BrNPS
<i>Masa fórmula</i>	374.22
<i>Temperatura</i>	298(2) K
<i>Tamaño del cristal (mm)</i>	0.438 x 0.234 x 0.114
<i>Sistema Cristalino</i>	P-1
<i>Grupo Espacial</i>	Triclínico
<i>a (Å)</i>	8.1316(4)
<i>b (Å)</i>	9.1589(4)
<i>c (Å)</i>	10.9965(5)
<i>α (°)</i>	81.828(2)
<i>β (°)</i>	80.646(2)
<i>γ (°)</i>	87.695(2)
<i>V (Å³)</i>	799.76(6)
<i>Z</i>	2
<i>Tamaño de θ para la colección de datos (°)</i>	2.247 – 25.364
<i>Reflexiones Colectadas</i>	8707
<i>Reflexiones Independientes</i>	2916 (R _{int} = 0.0265)
<i>Bondad de ajuste en F²</i>	1.046
<i>Datos/Restricciones/Parámetros</i>	2916/0/190
<i>Índices Finales R [F² > 2σ (F²)]</i>	R ₁ = 0.0481, wR ₂ = 0.1133
<i>Índices R (todos los datos)</i>	R ₁ = 0.0672, wR ₂ = 0.1249

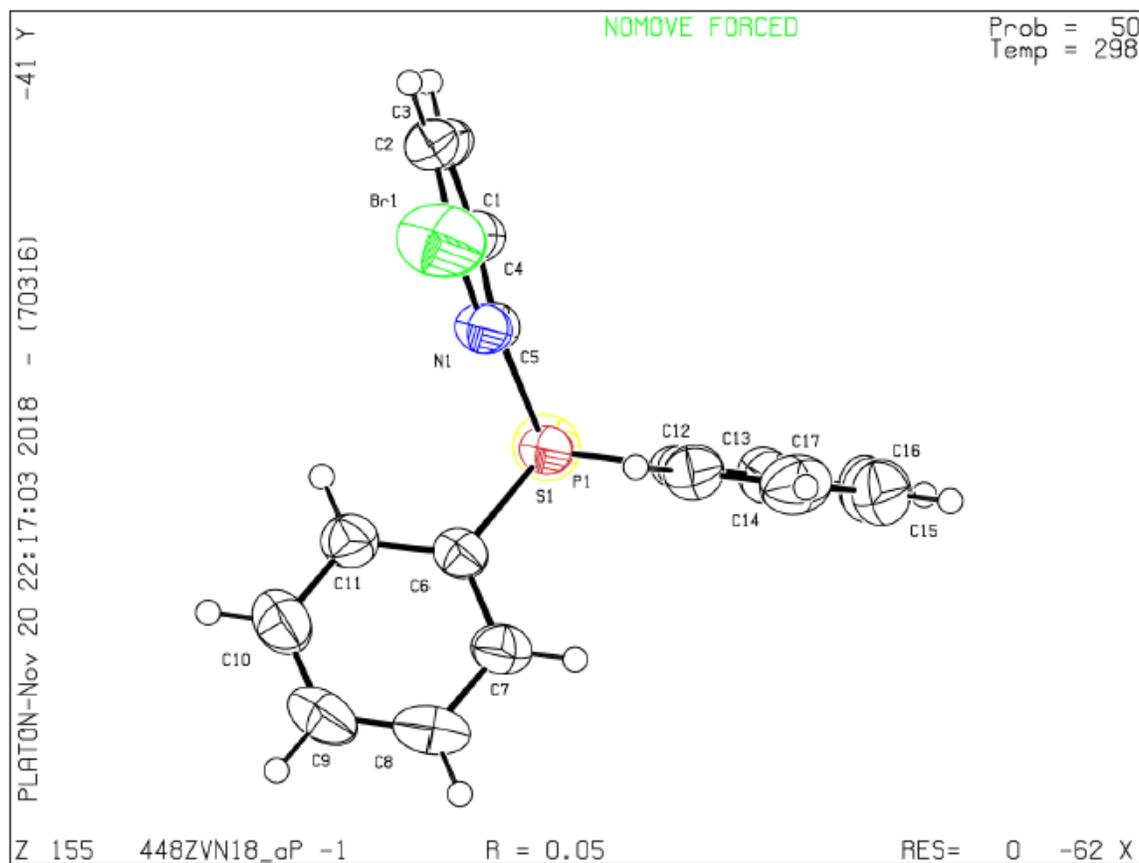


Fig. 8.1. Diagrama ORTEP del compuesto **1b** en elipsoides al 50%

Tabla 8.2. Datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto **2b'**

<i>Código de Identificación</i>	2b'
<i>Fórmula Empírica</i>	C ₃₄ H ₂₆ N ₂ P ₂ S ₄
<i>Masa fórmula</i>	652.75
<i>Temperatura</i>	298(2) K
<i>Tamaño del cristal (mm)</i>	0.240 x 0.180 x 0.140
<i>Sistema Cristalino</i>	Ortorrómbico
<i>Grupo Espacial</i>	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a (Å)</i>	11.5100(3)
<i>b (Å)</i>	14.0725(4)
<i>c (Å)</i>	19.5866(6)
<i>α (°)</i>	90
<i>β (°)</i>	90
<i>γ (°)</i>	90
<i>V (Å³)</i>	3172.53(16)
<i>Z</i>	4
<i>Tamaño de θ para la colección de datos (°)</i>	2.286 – 25.390
<i>Reflexiones Colectadas</i>	29663
<i>Reflexiones Independientes</i>	5805 (R _{int} = 0.0361)
<i>Bondad de ajuste en F²</i>	1.092
<i>Datos/Restricciones/Parámetros</i>	5805 / 0 / 379
<i>Índices Finales R [F² > 2σ (F²)]</i>	R ₁ = 0.0360, wR ₂ = 0.0715
<i>Índices R (todos los datos)</i>	R ₁ = 0.0469, wR ₂ = 0.0752

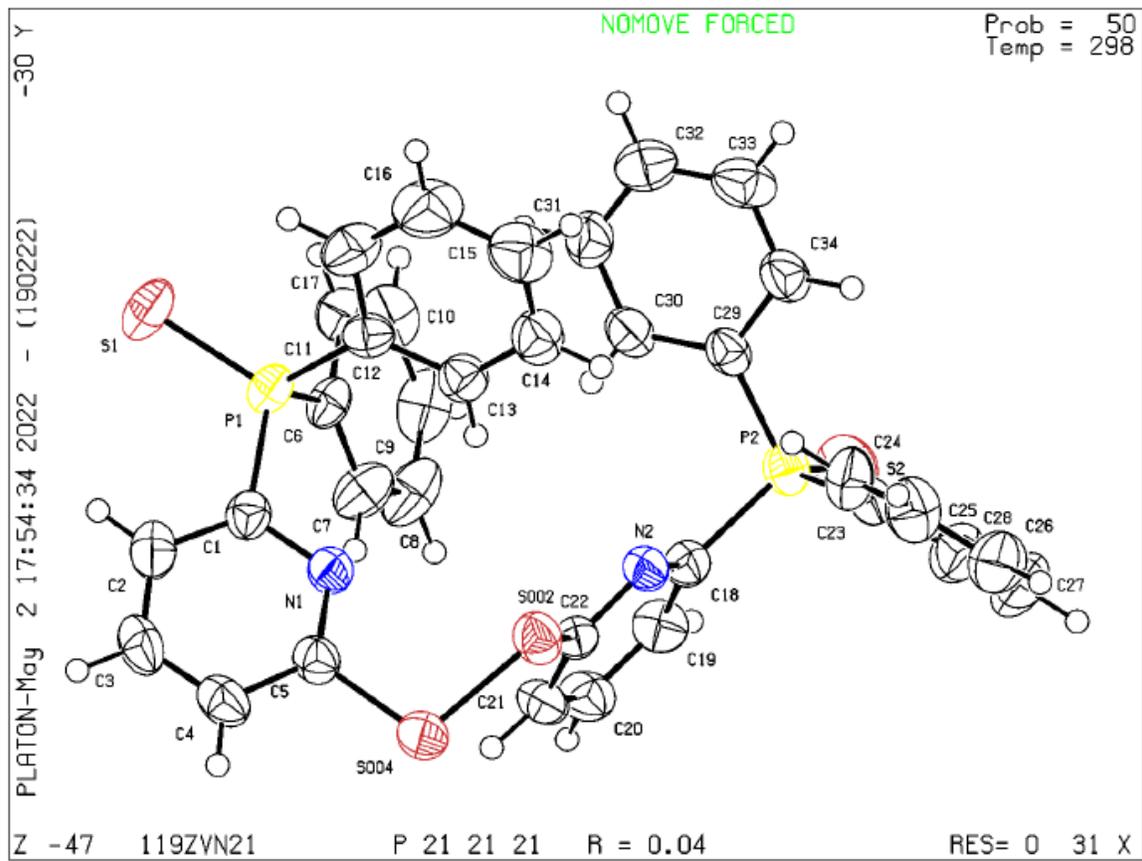


Fig. 8.2. Diagrama ORTEP del complejo **2b'** en elipsoides al 50%

Tabla 8.3. Datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto **3c**

<i>Código de Identificación</i>	3c
<i>Fórmula Empírica</i>	C ₆₀ H ₃₉ Br ₆ N ₃ O ₉ P ₃ Re ₃ Se ₃
<i>Masa fórmula</i>	1313.64
<i>Temperatura</i>	293(2) K
<i>Tamaño del cristal (mm)</i>	0.275 x 0.226 x 0.566
<i>Sistema Cristalino</i>	Hexagonal
<i>Grupo Espacial</i>	P6 ₃
<i>a (Å)</i>	15.7668(18)
<i>b (Å)</i>	15.7668(18)
<i>c (Å)</i>	16.7579(17)
<i>α (°)</i>	90
<i>β (°)</i>	90
<i>γ (°)</i>	120
<i>V (Å³)</i>	3607.8(9)
<i>Z</i>	3
<i>Tamaño de θ para la colección de datos (°)</i>	2.250 – 19.991
<i>Reflexiones Colectadas</i>	62194
<i>Reflexiones Independientes</i>	4318 (R _{int} = 0.3018)
<i>Bondad de ajuste en F²</i>	0.773
<i>Datos/Restricciones/Parámetros</i>	4318 / 1 / 238
<i>Índices Finales R [F² > 2σ (F²)]</i>	R ₁ = 0.0536, wR ₂ = 0.1190
<i>Índices R (todos los datos)</i>	R ₁ = 0.1638, wR ₂ = 0.1488

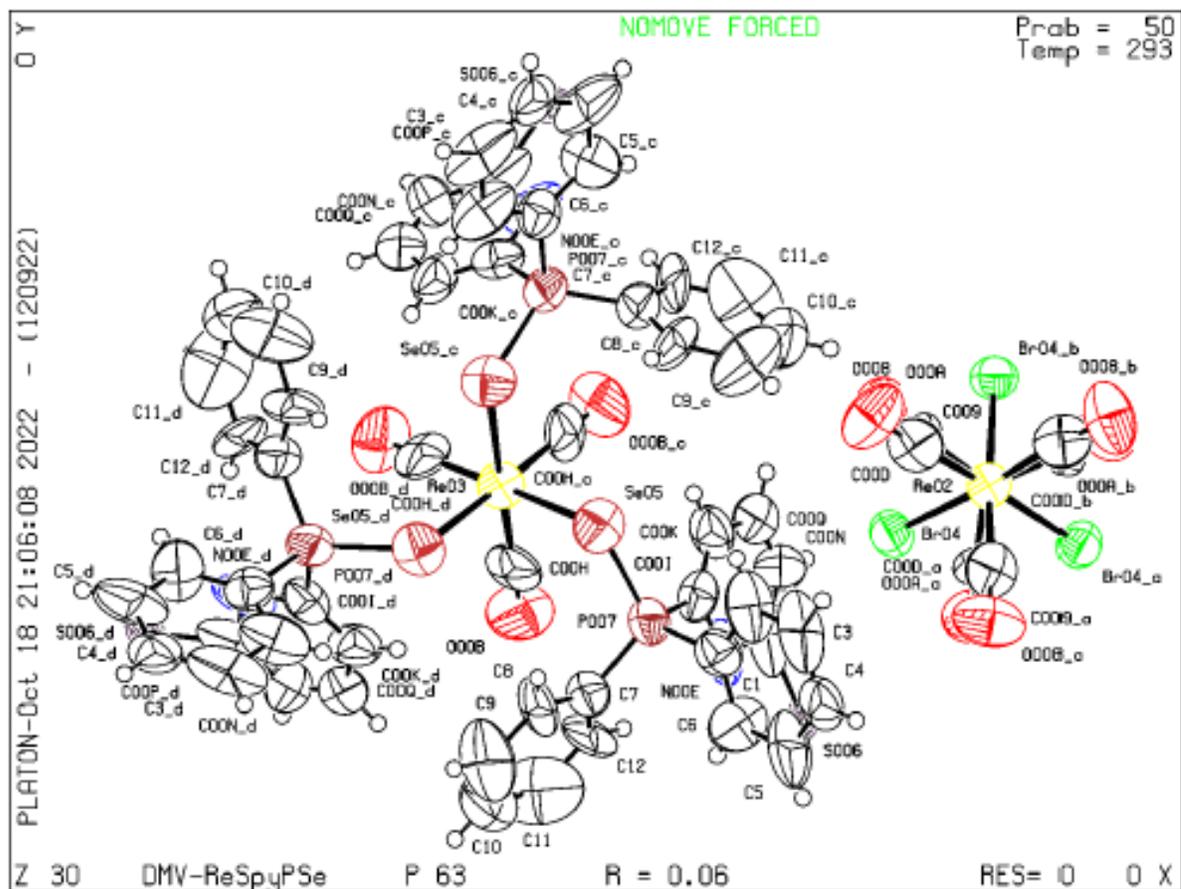


Fig. 8.3. Diagrama ORTEP del complejo 3c en elipsoides al 50%

Tabla 8.4. Datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto **5b**

<i>Código de Identificación</i>	5b
<i>Fórmula Empírica</i>	C _{41.37} H _{28.73} Cl _{2.73} N ₂ O ₆ P ₂ Re ₂ S ₄
<i>Masa fórmula</i>	1309.24
<i>Temperatura</i>	150(2) K
<i>Tamaño del cristal (mm)</i>	0.255 x 0.228 x 0.206
<i>Sistema Cristalino</i>	Monoclínico
<i>Grupo Espacial</i>	P2 _{1/c}
<i>a (Å)</i>	18.3892(8)
<i>b (Å)</i>	15.3649(7)
<i>c (Å)</i>	18.5792(8)
<i>α (°)</i>	90
<i>β (°)</i>	118.7551(12)
<i>γ (°)</i>	90
<i>V (Å³)</i>	4602.2(4)
<i>Z</i>	4
<i>Tamaño de θ para la colección de datos (°)</i>	2.193 - 25.423
<i>Reflexiones Colectadas</i>	64442
<i>Reflexiones Independientes</i>	8490 (R _{int} = 0.0441)
<i>Bondad de ajuste en F²</i>	1.101
<i>Datos/Restricciones/Parámetros</i>	8490 / 192 / 617
<i>Índices Finales R [F² > 2σ (F²)]</i>	R ₁ = 0.0204, wR ₂ = 0.0452
<i>Índices R (todos los datos)</i>	R ₁ = 0.0235, wR ₂ = 0.0465

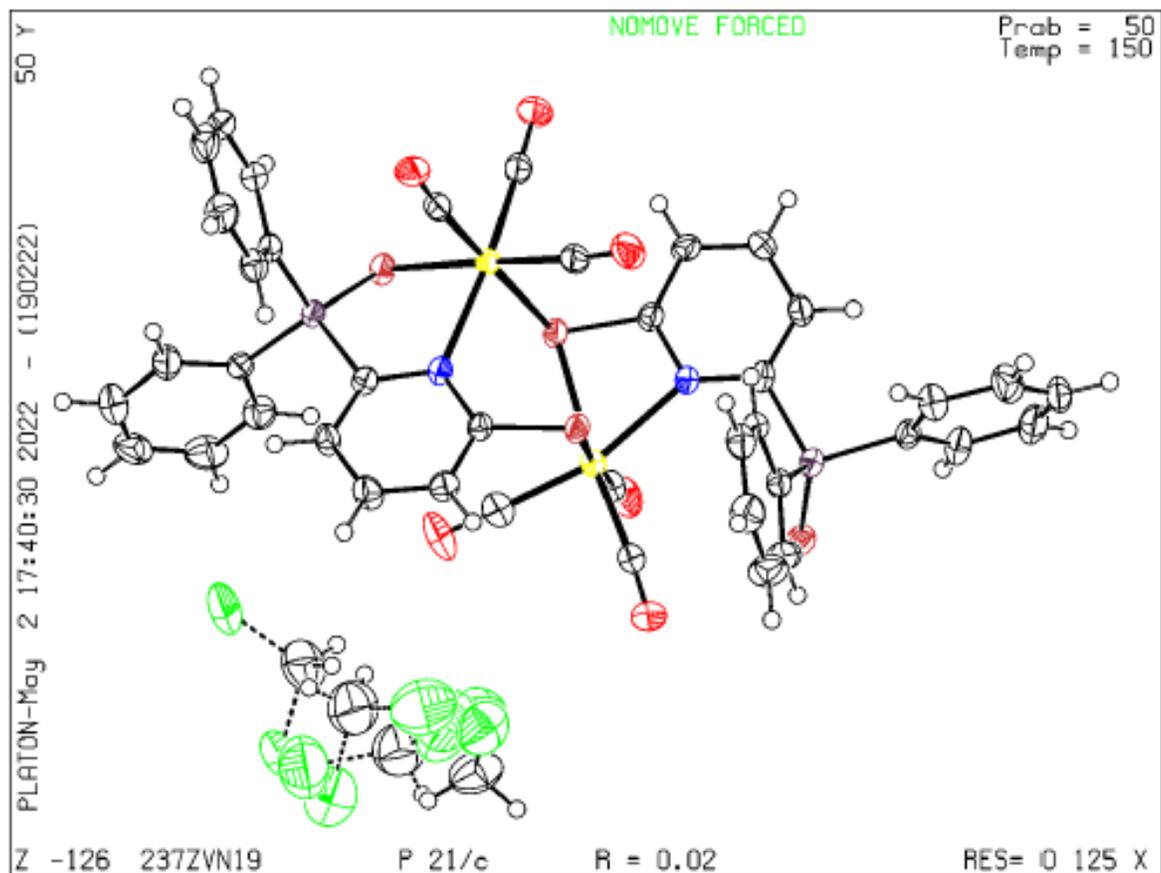


Fig. 8.4. Diagrama ORTEP del complejo **5b** en elipsoides al 50%

Publicación



Synthesis of 6-mercapto-2-phosphinoylpyridines and their rhenium carbonyl derivatives

David Martínez-Velázquez^a, Lydia Gabriela Ledesma-Olvera^a, Diego Martínez-Otero^b, José Enrique Barquera-Lozada^{a,*}, Noé Zúñiga-Villarreal^{a,*}

^a Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Circuito Exterior, 04510 Ciudad de México, Mexico

^b Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM Carr., Toluca-Atlaconulco km 14.5, Toluca, Edo. Méx. 50200, Mexico

1. Introduction

The coordination chemistry of *N*-Heterocyclic thiols toward transition metals of group 7 has been extensively studied, particularly, those of low-oxidation-state rhenium complexes. It has been observed that 2-mercaptopyridine reacts with rhenium carbonyl precursors affording mononuclear and dinuclear complexes wherein the mercaptopyridine behaves as a bidentate monoanionic ligand [1]. 2-mercaptopyridine has been widely used in cluster chemistry [2,3]. Upon coordination to rhenium carbonyls, some resulting complexes are likely to show Metal-Ligand Charge Transfers (MLCT) that have opened new doors in various research fields such as luminescence and redox-chemistry [4], e.g., Meyer and Siewert have recently reported that the $[\text{Re}(\text{S}^-\text{S}^-\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ complex, containing an S—S bond, undergoes a $2e^-$ reduction from disulfide to dithiolate, which upon protonation generates redox-active species wherein electrons and protons are stored in the ligand, making it a suitable candidate for Proton Coupled Electron Transfer processes [5]. Anion recognition studies are another interesting application recently reported for rhenium carbonyls containing the 4-mercaptopyridine ligand [6].

On the other hand, it is well known that the substituents in the heterocyclic ring modify the reactivity and the coordination chemistry of this type of ligands. The phosphinoyl group ($-\text{P}(\text{E})\text{R}_2$; E = O, S, Se and R = Alkyl or Aryl) is a common substituent in inorganic-skeleton ligands such as imidodiphosphinoyl acids and diphosphinoyltriazols, given their thermal stability, coordination versatility, and the ability to afford transition metal complexes of extended nuclearity [7].

Overall, it is evident that new research in areas of interest heavily relies on the design and coordination chemistry of new compounds.

Here we wish to report on the preparation of novel pyridine derivatives containing both thiol and phosphinoyl groups and their coordination chemistry toward bromopentacarbonylrhenium.

2. Experimental

All preparative work was conducted in an atmosphere of dry oxygen-free nitrogen, using conventional Schlenk techniques. Solvents were carefully dried: toluene, THF and hexane were dried and deoxygenated by distillation from sodium benzophenone ketyl. Dichloromethane was dried by distillation from phosphorus pentoxide. Deuterated solvents were used as bought from Cambridge Isotope Laboratories, Inc. and kept in anhydrous atmosphere. 2,6-dibromopyridine, chlorodiphenylphosphine, *n*-BuLi solution, elemental sulfur, gray selenium, $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, and $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ were acquired from Sigma-Aldrich (now Merck). 2-bromo-6-diphenylphosphinopyridine was synthesized according to the reported procedure [8]. IR spectra were obtained using a Bruker Alpha FT-IR spectrometer. Spectra in solution were obtained using a ZnSe cell ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) and spectra in the solid state were obtained by ATR ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$). ^1H (300 MHz), ^{13}C (75.6 MHz), ^{31}P (121.7 MHz) NMR spectra were recorded in chloroform-*d* solutions at room temperature using a Jeol GX300 instrument. Only ^{13}C experiments for **3a** and **3b** were obtained using a Bruker 500 Ascend apparatus (125.8 MHz). Chemical shifts are reported in ppm relative to residual solvent (for ^1H and ^{13}C), H_3PO_4 (85 % w aqueous solution for ^{31}P) referencing to $\delta = 0.0$. Elemental analyses were carried out in a Thermo Scientific-Flash 2000 analyzer using a Mettler Toledo-XP6 microbalance. DART(+) mass spectra for compounds **1a-c** and **2a-b** were obtained in JEOL The AccuTOF JMS-T100LC instrument. For complexes **3a-b** and **4b**, MALDI mass spectra were recorded using a microflex type FLEX-PC instrument with 2,5-dihydroxybenzoic acid as matrix in all cases. **3a** FAB(+) mass spectrum was recorded using a JEOL SX-102A instrument with *m*-nitrobenzyl alcohol as matrix. Melting points were determined on a Fisher-Johns apparatus and are uncorrected. Reaction times were monitored by FT-IR spectroscopy ($\nu(\text{CO})$ bands) using a ZnSe cell.

* Corresponding authors.

E-mail addresses: jebarque@unam.mx (J.E. Barquera-Lozada), zuniga@unam.mx (N. Zúñiga-Villarreal).

<https://doi.org/10.1016/j.ica.2022.121185>

Received 14 July 2022; Received in revised form 26 August 2022; Accepted 26 August 2022

Available online 5 September 2022

0020-1693/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

2.1. Synthesis of 2-bromo-6-diphenylphosphinoylpyridine (BrpyP(O)Ph₂) **1a**

In a 50 mL round-bottom flask equipped with a magnetic stirrer and containing 50 mL of dry dichloromethane, 2-bromo-6-diphenylphosphinopyridine (1.0 g, 2.92 mmol) and excess of 30 % aqueous H₂O₂ (1 mL) were added. The reaction mixture was stirred at room temperature for 30 min. The mixture was dried with anhydrous sodium sulphate. A whitish viscous liquid was recovered after removing the solvent under reduced pressure affording compound **1a**: Yield; 0.899 g, 2.51 mmol (86 %); $\nu_{\max}(\text{ATR})/\text{cm}^{-1}$ 1185 s (δ PO); ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ /ppm: 8.26 [dt, ³J_{HH} = 8 Hz, ³J_{HP} = 8 Hz, ⁴J_{HH} = 1 Hz, H₃ py], 7.93–7.86 [m, 4H, H_o Ar], 7.64 [dt, ³J_{HH} = 8 Hz, ⁴J_{HP} = 4 Hz; 1H, H₄ py], 7.93–7.86 [m, 4H, H_o Ar], 7.53–7.39 [m, 7H, H₅ py, H_{m,p} Ar]; ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 75.6 MHz): δ /ppm: 157.6 [d, J_{CP} = 107 Hz, C₁ py]; 141.9 [d, ³J_{CP} = 19 Hz, C₅ py]; 138.6 [d, ³J_{CP} = 11 Hz, C₃ py]; 132.4 [d, ²J_{CP} = 10 Hz, C_o Ar]; 131.7 [d, ⁴J_{CP} = 3 Hz, C₄ py]; 131.6 [s, C_i Ar]; 129.9 [d, ⁴J_{CP} = 2 Hz, C_p Ar]; 128.4 [d, ³J_{CP} = 13 Hz, C_m Ar] 127.7 [d, ²J_{CP} = 24 Hz, C₂ py]. ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 121.7 MHz): δ /ppm: 19.48 [s]; Anal. Calc. for C₁₇H₁₃BrNOP·H₂O: C, 54.28; H, 4.02; N, 3.72; Exp: C, 55.06; H, 3.84; N, 3.73; MS (m/e): 358, [M + H]⁺ (⁷⁹Br); 360, [M + H]⁺ (⁸¹Br).

2.2. Synthesis of 2-bromo-6-diphenylphosphinoylpyridine BrpyP(E)Ph₂; E = S **1b**, Se **1c**

In a 50 mL round-bottom flask equipped with a condenser, a magnetic stirrer and containing 50 mL of dry toluene, 2-bromo-6-diphenylphosphinopyridine (1.0 g, 2.92 mmol) and sulfur (0.093 g, 0.365 mmol) or gray selenium (0.23 g, 2.92 mmol) were added. The reaction mixture was stirred and heated under reflux for 5 h. An off-white solid was obtained after the solvent was eliminated under reduced pressure and ethanol was added. The solid material was washed with ethanol (2 × 5 mL) affording compound **1b**; E = S or **1c**; E = Se.

Compound 1b: Yield; 0.93 g, 2.48 mmol (85 %); m. p. 109–111 °C; $\nu_{\max}(\text{ATR})/\text{cm}^{-1}$: 570 (δ PS). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ /ppm: 8.58 [t, ³J_{HH} = 8 Hz; 1H, H₃ py], 7.97–7.90 [m, 4H, H_o Ar], 7.70 [dt, ³J_{HH} = 8 Hz, ³J_{HP} = 8 Hz, ⁴J_{HH} = 4 Hz; 1H, H₄ py], 7.93–7.86 [m, 4H, H_o Ar], 7.55–7.42 [m, 7H, H₅ py, H_{m,p} Ar]; ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 75.6 MHz): δ /ppm: 157.6 [d, J_{CP} = 129 Hz, C₁ py]; 142.5 [d, ³J_{CP} = 20 Hz, C₅ py]; 138.6 [d, ³J_{CP} = 9 Hz, C₃ py]; 132.24 [s, C_p Ar]; 132.1 [d, ²J_{CP} = 9 Hz, C_o Ar]; 131.2 [d, J_{CP} = 105 Hz, C_i Ar]; 130.2 [s, C₄ py]; 128.5 [d, ³J_{CP} = 12 Hz, C_m Ar]; 127.3 [d, ²J_{CP} = 18 Hz, C₂ py] ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 121.7 MHz): δ /ppm: 36.30 Anal. Calc. for C₁₇H₁₃BrNSP·S: C, 50.26; H, 3.23; N, 3.45; Exp: C, 50.01; H, 3.30; N, 3.42; MS (m/e): 374, [M + H]⁺ (⁷⁹Br); 376, [M + H]⁺ (⁸¹Br).

Compound 1c: Yield; 0.98 g, 2.34 mmol (80 %); m. p. 110–113 °C; $\nu_{\max}(\text{ATR})/\text{cm}^{-1}$: 566 (δ PSe). ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ /ppm: 8.66 [dt, ³J_{HH} = 8 Hz, ⁴J_{HP} = 1 Hz; 1H, H₃ py], 7.95–7.86 [m, 4H, H_o Ar], 7.69 [dt, ³J_{HH} = 8 Hz, ³J_{HP} = 8 Hz, ⁴J_{HP} = 4 Hz; 1H, H₄ py], 7.93–7.86 [m, 4H, H_o Ar], 7.54–7.40 [m, 7H, H₅ py, H_{m,p} Ar]; ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 75.6 MHz): δ /ppm: 156.3 [d, J_{CP} = 98 Hz, C₁ py]; 141.8 [d, ³J_{CP} = 18 Hz, C₅ py]; 138.6 [d, ³J_{CP} = 11 Hz, C₃ py]; 132.9 [d, ²J_{CP} = 11 Hz, C_o Ar]; 131.7 [d, ⁴J_{CP} = 4 Hz, C₄ py]; 130.9 [d, J_{CP} = 78 Hz, C_i Ar]; 129.6 [d, ⁴J_{CP} = 3 Hz, C_p Ar]; 128.8 [d, ²J_{CP} = 25 Hz, C₂ py]; 128.4 [d, ³J_{CP} = 12 Hz, C_m Ar] ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 121.7 MHz): δ /ppm: 30.73 [s, J_{SeP} = 743 Hz]; Anal. Calc. for C₁₇H₁₃BrNSeP: C, 48.48; H, 3.11; N, 3.33; Exp: C, 48.33; H, 3.07; N, 3.45; MS (m/e): 422, [M + H]⁺ (⁷⁹Br); 424, [M + H]⁺ (⁸¹Br).

2.3. Synthesis of 2-thio-6-diphenylphosphinoylpyridine HSpyP(E)Ph₂; E = O **2a**, S **2b**

A 50 mL round-bottom flask fitted with a condenser was charged with a magnetic stirrer, 15 mL of DMF, 2-bromo-6-diphenylphosphinopyridine (0.5 g, E = O, 1.46 mmol; S, 1.33 mmol) and 1.5 equivalents of Na₂S·9H₂O (0.3 mg) were added. After 5 h under reflux, the

reaction mixture was let to cool down and stirred overnight. The solvent was removed under reduced pressure and then 50 mL of CH₂Cl₂ and 50 mL of water were added. HCl was added until pH = 5 and the yellow organic phase was isolated, washed with a saturated NaCl solution (2 × 25 mL) and dried over anhydrous Na₂SO₄. After removing the solvent, **2a** and **2b** were afforded as yellow viscous liquids.

Compound 2a: Yield; 0.41 g, 1.31 mmol (90 %). $\nu_{\max}(\text{ATR})/\text{cm}^{-1}$: 1658 s (δ NH). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ /ppm: 8.41 [s (broad) H₃ py]; 8.10 [s(broad), 1H, NH py]; 7.75 [s(broad), 4H, H_o Ar]; 7.58 [m (broad), ³J_{HH} = 1H, H₄ py]; 7.43 [m, 1H, H₅ py] 7.37–7.31 [m, 2H, H_p Ar] 7.22–7.18 [s(broad), H_m Ar]; ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 75.6 MHz): δ /ppm: 157.5 [d, J_{CP} = 24 Hz, C₁ py]; 141.9 [d, ³J_{CP} = 19 Hz, C₅ py]; 139.8 [d, ³J_{CP} = 10 Hz, C₃ py]; 132.3 [d, ²J_{CP} = 10 Hz, C_o Ar]; 131.6 [d, ⁴J_{CP} = 3 Hz, C₄ py]; 131.4 [s, C_i Ar]; 128.6 [d, ⁴J_{CP} = 3 Hz, C_p Ar]; 128.2 [d, ³J_{CP} = 13 Hz, C_m Ar] 122.7 [d, ²J_{CP} = 24 Hz, C₂ py] ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 161.9 MHz): δ /ppm: 19.14 [s]. Anal. Calc. for C₁₇H₁₄NOPS: C, 65.58; H, 4.53; N, 4.50; S, 10.30; Exp: C, 64.89; H, 4.37; N, 4.58; S, 9.40; MS (m/e): 312 [M + H]⁺.

Compound 2b: Yield; 0.39 g, 1.21 mmol (91 %). $\nu_{\max}(\text{ATR})/\text{cm}^{-1}$: 1658 s (δ NH). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ /ppm: 8.41 [dt, ³J_{HH} = 8 Hz, ³J_{HP} = 8 Hz, ⁴J_{HH} = 1 Hz, 1H, H₃ py]; 8.01 [s(broad), 1H, NH py]; 7.81–7.76 [m, 4H, H_o Ar]; 7.61 [dt, ³J_{HH} = 8 Hz, ⁴J_{HP} = 4 Hz, 1H, H₄ py]; 7.41 [ddd, ³J_{HH} = 8 Hz, ⁵J_{HP} = 3 Hz, ⁴J_{HH} = 1 Hz, 1H, H₅ py] 7.37–7.32 [m, 2H, H_p Ar] 7.22–7.17 [m, 4H, H_m Ar]; ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ /ppm: 158.9 [d, J_{CP} = 18 Hz, C₁ py]; 157.1 [s, C₅ py]; 155.9 [s, C₄ py]; 137.2 [d, ²J_{CP} = 10 Hz, C₂ py]; 132.3 [d, ³J_{CP} = 10 Hz, C_m Ar]; 131.5 [d, ⁴J_{CP} = 3 Hz, C_p Ar]; 128.16 [d, ²J_{CP} = 13 Hz, C_o Ar]; 126.4 [d, J_{CP} = 25 Hz, C_i Ar] 121.5 [d, ³J_{CP} = 3 Hz, C₃ py]. ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 161.9 MHz): δ /ppm: 36.56 [s]. Anal. Calc. for C₁₇H₁₄NPS₂: C, 62.37; H, 4.31; N, 4.28; S, 19.58. Exp: C, 62.29; H, 4.05; N, 4.30; S, 19.31; MS (m/e): 328 [M + H]⁺.

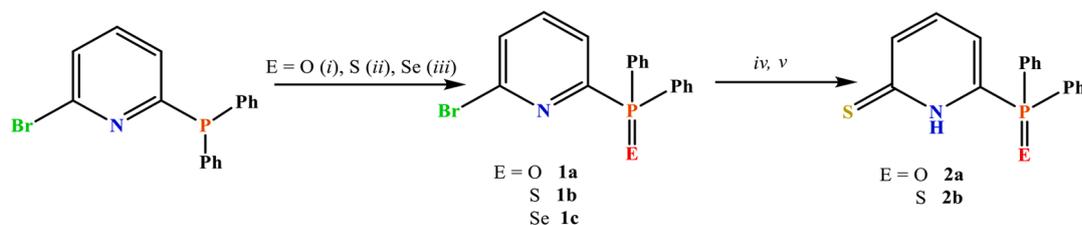
2.4. Synthesis of 2-thio-6-diphenylphosphinoylpyridine HSpyP(S)Ph₂ S **2b** from **2b'**

A 50 mL round-bottom flask was charged with a magnetic stirrer, 15 mL of THF, disulfanediybis(pyridine-6,2-diyl)bis(diphenylphosphine sulfide **2b'**) (0.5 g, 0.77 mmol) and 0.1 g, 4.35 mmol of sodium. The reaction mixture was stirred overnight, showing a change in color from light brown to bright orange. The solvent was removed under reduced pressure and the remaining sodium was recovered; then 50 mL of CH₂Cl₂ and 50 mL of water were added. HCl was added until pH = 5 and the yellow organic phase was isolated, washed with a saturated NaCl solution (2 × 25 mL) and dried over anhydrous Na₂SO₄. After removing the solvent, **2b** was afforded (Yield; 0.47 g, 1.44 mmol, 93 %).

2.5. Synthesis of complexes [Re₂(CO)₆(SpyP(E)Ph₂)₂]; E = O (**3a**), S (**3b**)

In a 100 mL round-bottom flask fitted with a condenser and charged with a magnetic stirrer, 50 mL of dry toluene and 0.1 g of ReBr(CO)₅ (0.025 mmol), an equimolar amount of the corresponding HSpyP(E)Ph₂ (E = O, 0.077 g; S, 0.081 g) were added. The solution was refluxed, and the reaction was monitored by IR spectroscopy (2200–1700 cm⁻¹). After 30 min the reaction was cooled and the solvent evaporated *in vacuo*, affording an off-yellow powder in both cases. **3a** and **3b** were isolated using silica chromatographic plates eluted with a mixture of dichloromethane/hexane (7:3) and crystallized from a mixture of dichloromethane/hexane (1:1) at 4 °C for several days.

Complex 3a: Yield; 0.013 g, 0.011 mmol (85 %); m. p. 230–235 °C (melts with decomposition); $\nu_{\max}(\text{ATR})/\text{cm}^{-1}$: 2005 s, 1916 s, 1888 s (CO) $\nu_{\max}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/\text{cm}^{-1}$: 2019 s, 1920 s, (CO); ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ /ppm: 8.11 [d, ³J_{HH} = 8 Hz, 1H, H₃ py]; 8.03 [dd, ³J_{HH} = 8 Hz, ⁴J_{HP} = 12 Hz, 2H, H₂ py]; 7.78–7.66 [m, 8H, H_o Ar]; 7.59–7.47 [m, 8H, H_m Ar]; 7.43–7.30 [m, 5H, H₃ py, H_p Ar] 6.78 [q, ³J_{HH} = 8 Hz, ³J_{HP} = 8 Hz 2H, H₁ py] 7.22–7.17 [m, 4H, H_m Ar]; ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 126



- i) CH_2Cl_2 , r. t; excess of H_2O_2 30%, 30 min, 86% yield; ii) 1:1/8 S_8 , toluene reflux, 5 h, 85% yield. iii) 1:1 gray Se, toluene reflux, 5 h, 80% yield; iv) 1:1.5 $\text{Na}_2\text{S}_9\text{H}_2\text{O}$, DMF reflux, 5 h; v) HCl, 90% yield of **2a**, 91% yield of **2b**.

Scheme 1. Synthetic route of ligands **2a** and **2b**.

MHz): δ/ppm : 205.9 [s, CO]; 195.1 [s, CO]; 191.0 [s, CO]; 189.0 [s, CO]; 185.9 [d, $^3J_{\text{CP}} = 10$ Hz, CO]; 180.0 [d, $^3J_{\text{CP}} = 11$ Hz, CO]; 153.6 [d, $J_{\text{CP}} = 100$ Hz, C_5 py]; 152.1 [d, $J_{\text{CP}} = 129$ Hz, C_5' py']; 135.7 [d, $^3J_{\text{CP}} = 10$ Hz, $\text{C}(\text{S})$ py]; 135.3 [s, $\text{C}(\text{S})'$ py']; 132.7 [d, $J_{\text{CP}} = 121$ Hz, C_i Ar]; 132.3 [d, $^3J_{\text{CP}} = 12$ Hz, C_4 py]; 132.1 – 132.5 [m, C_o , C_m , C_p Ar]; 129.1 [d, $J_{\text{CP}} = 130$ Hz, C_i' Ar']; 128.9 [d, $^2J_{\text{CP}} = 12$ Hz, C_o' Ar']; 128.4 [d, $^3J_{\text{CP}} = 13$ Hz, C_m' Ar']; 127.9 [d, $^2J_{\text{CP}} = 29$ Hz, C_2 py]; 127.9 [s, C_p' Ar']; 125.54 [d, $^3J_{\text{CP}} = 20$ Hz, C_3 py]; 124.9 [d, $^3J_{\text{CP}} = 20$ Hz, C_3' py']; 123.1 [d, $^2J_{\text{CP}} = 86$ Hz, C_2' py']; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 121.7 MHz): δ/ppm : 58.4 [s], 25.6 [s]; MS (m/e): 1161[M] $^+$, 1133[M - CO] $^+$, 1105[M - 2CO] $^+$, 1077[M - 3CO] $^+$, 992[M - 6CO] $^+$.

Complex 3b: Yield; 0.013 g, 0.011 mmol (87 %); m. p. 235 – 237 °C (melts with decomposition); $\nu_{\text{max}}(\text{ATR})/\text{cm}^{-1}$: 2005 s, 1916 s, 1888 s (CO) $\nu_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/\text{cm}^{-1}$: 2018 s, 1920 s, (CO); ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ/ppm : 8.11 [d, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 1H, H_3 py]; 8.03 [dd, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, $^4J_{\text{HP}} = 12$ Hz, 2H, H_2 py]; 7.78 – 7.66 [m, 8H, H_o Ar]; 7.59–7.47 [m, 8H, H_m Ar]; 7.43 – 7.30 [m, 5H, H_3 py, H_p Ar] 6.78 [q, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 8$ Hz, 2H, H_1 py] 7.22 – 7.17 [m, 4H, H_m Ar]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 126 MHz): δ/ppm : 205.9[s, CO]; 194.5 [s, CO]; 190.8 [s, CO]; 189.1 [s, CO]; 186.2 [d, $^3J_{\text{CP}} = 12$ Hz, CO]; 179.5 [d, $^3J_{\text{CP}} = 12$ Hz, CO]; 152.6 [d, $J_{\text{CP}} = 111$ Hz, C_5 py]; 151.8 [d, $J_{\text{CP}} = 127$ Hz, C_5 py']; 135.6 [d, $^3J_{\text{CP}} = 10$ Hz, C_1 py]; 135.3 [s, C_1' py']; 133.3 [d, $J_{\text{CP}} = 121$ Hz, C_i Ar]; 132.3 [d, $^3J_{\text{CP}} = 12$ Hz, C_4 py]; 132.0 – 131.4 [m, C_o , C_m , C_p Ar] 129.1 [d, $J_{\text{CP}} = 129$ Hz, C_i' Ar']; 128.7 [d, $^2J_{\text{CP}} = 13$ Hz, C_o' Ar']; 128.4 [d, $^3J_{\text{CP}} = 13$ Hz, C_m' Ar']; 127.9 [d, $^2J_{\text{CP}} = 26$ Hz, C_2 py]; 127.9 [s, C_p' Ar']; 125.7 [d, $^3J_{\text{CP}} = 19$ Hz, C_3 py]; 124.9 [d, $^3J_{\text{CP}} = 20$ Hz, C_3' py']; 122.9 [d, $^2J_{\text{CP}} = 86$ Hz, C_2' py']; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 121.7 MHz): δ/ppm : 51.5 [s]; 43.7 [s]; MS (m/e): 1194[M] $^+$, 1166[M - CO] $^+$, 1138[M - 2CO] $^+$, 110[M - 3CO] $^+$, 1082[M - 4CO] $^+$, 1054[M - 5CO] $^+$, 1026[M - 6CO] $^+$.

2.6. Synthesis of complexes $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{SpyP}(\text{E})\text{Ph}_2]$; E = O (**4a**), S (**4b**)

A solution of HSPyP(E)Ph₂ (E = O, 0.077 g; S, 0.081 g; 0.025 mmol) in 20 mL of dry THF was prepared in a Schlenk flask. The solution was cannulated to a separate Schlenk flask containing a magnetic stirrer and 1.1 equivalents of *t*-BuOK (0.031 g, 0.0275 mmol). The color of the solution changed from yellow to orange. The mixture was stirred for 10 min and cannulated to a 100 mL round-bottom flask fitted with a condenser and containing a magnetic stirrer and a boiling solution of 0.1 g (0.025 mmol) of ReBr(CO)₅ in 30 mL of dry THF. The reaction was monitored by FT-IR spectroscopy. After 30 min the reaction mixture was cooled and passed through a Celite column. After removing the solvent *in vacuo* an off-yellow powder was obtained. The resulting mixture of compounds was separated by silica gel chromatographic plates (eluted with a mixture of dichloromethane/hexane 7:3) affording **4a** or **4b** as major products and **3a** or **3b** as minor products respectively.

Complex 4a: Yield; 0.01 g, 0.015 mmol (60 %); m. p. 187 – 190 °C (melts with decomposition); $\nu_{\text{max}}(\text{ATR})/\text{cm}^{-1}$: 2105 m, 1979 s, 1961 s, 1936 s (CO); $\nu_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/\text{cm}^{-1}$: 2109 m, 2010 s, 1987 s, 1945 s (CO); $\nu_{\text{max}}(\text{ATR})/\text{cm}^{-1}$: ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ/ppm : 8.01 [ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1$ Hz, 1H, H_2 py], 7.87 – 7.80 [m, 4H, H_o Ar], 7.64 [ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4$ Hz, 1H, H_1 py], 7.55 – 7.49

[m, 2H, H_p Ar], 7.47 – 7.1 [m, 4H, H_m Ar] 7.13 [ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1$ Hz, 1H, H_3 py]; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 75.6 MHz): δ/ppm : 189.0 [s, CO]; 185.9 [s, 2 CO]; 185.1 [s, CO]; 153.5 [d, $^3J_{\text{CP}} = 20$ Hz, C_1 py]; 149.5 [d, $J_{\text{CP}} = 157$ Hz, C_5 py]; 1353 [d, $^3J_{\text{CP}} = 10$ Hz, C_3 py]; 132.6 [d, $^3J_{\text{CP}} = 9$ Hz, C_m Ar]; 132.5 [d, $^4J_{\text{CP}} = 4$ Hz, C_p Ar]; 131.2 [s, C_4 py]; 130.3 [d, $J_{\text{CP}} = 100$ Hz, C_i Ar]; 129.1 [d, $^2J_{\text{CP}} = 13$ Hz, C_o Ar]; 122.9 [d, $^2J_{\text{CP}} = 20$ Hz, C_2 py]; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 121.7 MHz): δ/ppm : 25.6 [s]. (m/e): 609[M] $^+$, 553[M - 2CO] $^+$.

Complex 4b: Yield; 0.01 g, 0.016 mmol (65 %); m. p. 185 – 189 °C (melts with decomposition); $\nu_{\text{max}}(\text{ATR})/\text{cm}^{-1}$: 2100 m, 1977 s, 1959 s, 1938 s (CO); $\nu_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/\text{cm}^{-1}$: 2110 m, 2010 s, 1989 s, 1946 s (CO); ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ/ppm : 8.01 [broad, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1$ Hz, 1H, H_2 py], 7.87 – 7.80 [m, 4H, H_o Ar], 7.64 [ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 4$ Hz, 1H, H_1 py], 7.55 – 7.49 [m, 2H, H_p Ar], 7.47 – 7.1 [m, 4H, H_m Ar] 7.13 [ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, $^3J_{\text{HP}} = 8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1$ Hz, 1H, H_3 py]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 75.6 MHz): δ/ppm : 188.5 [s, CO]; 186.5 [s, 2 CO]; 184.9 [s, CO]; 151.2 [d, 17 Hz, C_1 py]; 150.3 [d, $J_{\text{CP}} = 170$ Hz, C_5 py]; 135.2 [d, $^3J_{\text{CP}} = 10$ Hz, C_3 py]; 132.8 [d, $^3J_{\text{CP}} = 11$ Hz, C_m Ar]; 132.5 [d, $^4J_{\text{CP}} = 4$ Hz, C_p Ar]; 131.2 [d, $^4J_{\text{CP}} = 2$ Hz, C_4 py]; 130.0 [d, $J_{\text{CP}} = 100$ Hz, C_i Ar]; 128.7 [d, $^2J_{\text{CP}} = 13$ Hz, C_o Ar]; 123.3 [d, $^2J_{\text{CP}} = 20$ Hz, C_2 py]; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 121.7 MHz): δ/ppm : 43.1 [s]. MS (m/e): 626[M] $^+$, 570[M - 2CO] $^+$.

2.7. Crystal structure determinations

X-ray diffraction data were collected on a Bruker Smart Apex CCD diffractometer Mo K α ($\lambda = 0.7103$ Å) [9] at 298(2) K. The structures were solved using direct methods and standard difference map techniques and were refined by full-matrix least-squares procedures on F^2 and corrected for absorption with SADABS-2016/2 [10]. Structure solution refinement and data output were carried out with the SHELXL-2018/3 program package [11]. Non-hydrogen atoms were anisotropically refined. C–H hydrogen atoms were placed in geometrically calculated positions using the riding model. Crystallographic data for **1b**, **2b'**, and **3b** are presented in Table SM1.

2.8. Theoretical methods

All calculations were performed at the M06/Def2TZVP level of theory. We compared the calculated bond distances and angles of **3b** with the values of the X-ray molecular structure. The differences are less than 3 % (SM53, SM54 and SM55), indicating the suitability of the selected method. All structures were fully optimized, and frequency calculations were carried out to ensure that a true minimum or first order transition state was obtained. All calculations were executed in Gaussian 16 [12]. Delocalization indices and properties at the bond critical points were calculated with the AIMALL suite [13]. This program was also used to calculate the current density, and paraview 5.2 was used to calculate the $\text{tpJ}(\mathbf{r})$ numerically as previously described [14,15].

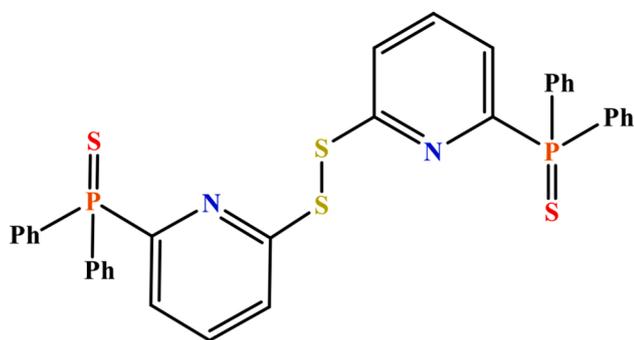


Fig. 1. Structure of compound 2b'.

3. Results and discussion

3.1. Synthesis

3.1.1. Synthesis of the ligands

The synthesis of **1a-c**, **2a** and **2b** was conducted according to Scheme 1.

The phosphorus atom in 2-bromo-6-diphenylphosphinopyridine can be easily oxidized affording **1a-c** in good yields according to Scheme 1. Compounds **1b** and **1c** were isolated as white solids by crystallization from ethanol (molecular structure of **1b** as determined by a single-crystal X-ray analysis is presented in Supplementary SM53); while **1a** was isolated as a viscous liquid. The sulfhydryl group was then introduced on the heterocyclic ring via a nucleophilic substitution reaction with Na₂S under DMF reflux for 5 h; and, after protonation, **2a** and **2b** were obtained as yellow oils. Interestingly, it has been reported sodium alkyl thiolates as source of sulfur to prepare aryl thiols from aryl halides and, in many cases, NaOH and long reaction times (12 h, DMF reflux for 2-mercaptopyridine) were required [16]; in the present case, activation

of the aromatic ring toward nucleophilic substitution with Na₂S can be ascribed to the electron-withdrawing nature of the phosphinoyl group in **1a** and **1b**. The selenium derivative **2c** could not be obtained using this methodology, since **1c** underwent sulfur substitution on both, the ring and the selenophosphinoyl moiety, affording thiophosphinoyl compound **2b** instead.

Spectroscopic characterization of **2a** and **2b** showed that, as expected, the thione tautomer was favored. The FT-IR spectra of **2a** and **2b** presented broad bands of medium intensity, ranging from 1662 to 1674 cm⁻¹, assigned to bending vibrations of the carbon–nitrogen–hydrogen bonds. The pyridine NH proton was also detected by ¹H NMR spectroscopy at 8.10 ppm for **2a** and 8.00 for **2b** as single broad signals in both cases. It is well known that 2-mercaptopyridine in polar solvents favor the thione tautomer, while non-polar solvents favor the thiol form. Of note, computational studies suggest that in non-polar solvents such as cyclohexane and benzene the thione tautomer is also favored [17].

When a solution of **2b** in a 1:1 mixture of hexane-dichloromethane was left for several days at ambient temperature, appropriate crystals for an X-ray analysis of (disulfanediy)bis(pyridine-6,2-diyl)bis(diphenylphosphine sulfide) **2b'** (Fig. 1) were afforded, i.e., compound **2b** underwent the typical oxidative coupling reaction of aromatic thiols in the presence of oxygen and light [17,18].

Reduction of the S–S bond of **2b'** to regenerate **2b** could be achieved by a two-step process: stirring **2b'** in THF overnight at room temperature in the presence of sodium; and secondly, treating with HCl in a H₂O/CH₂Cl₂ biphasic medium.

3.1.2. Synthesis of the carbonylrhenium(I) complexes **3a** and **3b**

Complexes **3a** and **3b** were prepared according to Scheme 2. ReBr(CO)₅ readily reacted with **2a** and **2b** at toluene reflux temperature as seen from a change in color, from yellow to orange, affording dinuclear complexes **3a** and **3b**, respectively. The reaction's monitoring by FT-IR spectroscopy showed that, as the corresponding bands of the carbonyl

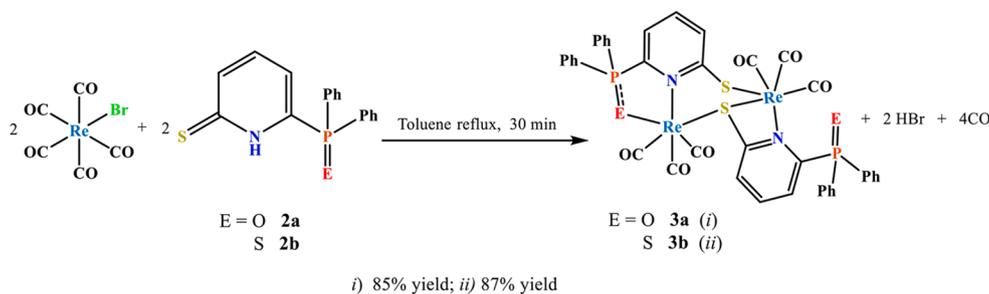
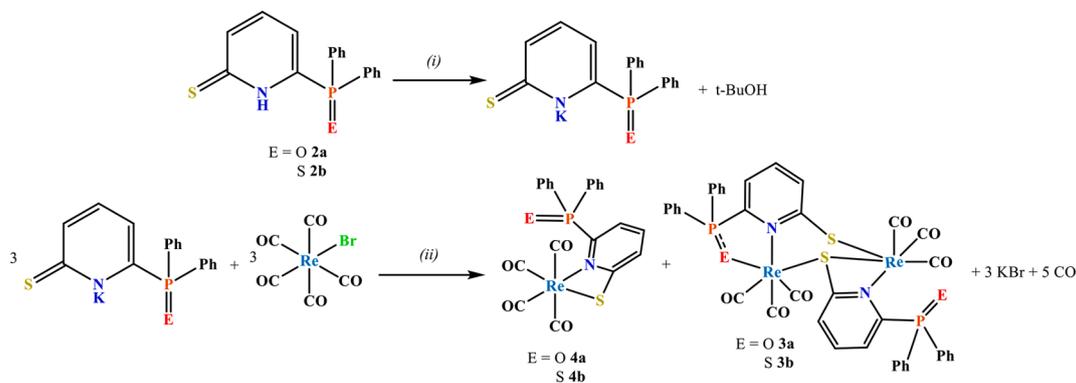
Scheme 2. Reactions of **2a** and **2b** towards ReBr(CO)₅.i) 1.1 eq *t*-BuOK, THF, r. t. 10 min; ii) THF, reflux, 30 min; **4a**, 60% yield; **4b**, 65% yield.Scheme 3. Reaction of deprotonated **2a** and **2b** towards ReBr(CO)₅.

Table 1IR $\nu(\text{CO})$ bands of complexes **3a** and **3b**. *All bands' intensities are strong.

Complex	$\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$ bands* in CH_2Cl_2		$\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$ bands* in ATR	
3a	2018	1919	2010 1917 [†]	1895
3b	2018	1920	2005 1916 [†]	1888

[†] Shoulders.

rhenium precursor disappeared, the bands of an intermediate complex started to increase in intensity and disappeared giving rise to the bands of the final complex (SM51). The $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of both **3a** and **3b** showed two singlets of similar intensity, pointing to the unequal coordination modes of two 2-thio-6-diphenylphosphinoylpyridine ligands. On the other hand, the IR spectra of both complexes exhibited a two-band pattern in the $\nu(\text{CO})$ region consistent with a *fac*-configured $\text{Re}^1(\text{CO})_3$ moiety (Section 3.3). Mass spectrometry of **3a** and **3b** supported their dinuclear nature, wherein there are two *fac*- $\text{Re}^1(\text{CO})_3$ fragments, each containing a 2-thiolate-6-diphenylphosphinoylpyridine ligand.

The presence of the diphenylphosphinoyl group in **2a** and **2b** affects their reactivity toward the rhenium carbonyl precursor; since, previous reports on the reaction of 2-mercaptopyridine with $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ in THF reflux showed that a mononuclear ionic complex $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{HSPy})_3]\text{Br}$ was obtained [1c]. When $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ and $\text{HSPyP}(\text{E})\text{Ph}_2$; E = O (**2a**) or S (**2b**) were added to a flask and heated either under THF or ethanol reflux, the starting materials were recovered unreacted, quite possibly due to the steric encumbrance of the diphenylphosphinoyl group of **2a** and **2b**.

3.1.3. Reaction of $[\text{SPyP}(\text{E})\text{Ph}_2]^-$ E = O, S toward $\text{ReBr}(\text{CO})_5$

To pinpoint the intermediate complex, detected by FT-IR spectroscopy, the reaction was conducted under milder conditions using a base to deprotonate the ligands. This two-stepped process is shown in Scheme 3.

When a THF solution of **2b** was added to potassium *tert*-butoxide, the solution rapidly changed from yellow to orange, indicating deprotonation of the ligand. Cannulating the reaction mixture to a solution of $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ in boiling THF afforded the corresponding mononuclear complex **4b** as distinguished by the color change from orange to pale yellow. IR monitoring of the reaction of **4b** showed that not only the mononuclear complex **4b** was present in the reaction mixture, but also the dinuclear complex **3b** (Experimental and SM52). Work-up of the reaction mixture using a silica gel chromatographic plate resulted in two compounds: the mononuclear tetracarbonylrhenium complex **4b** as major product and the dinuclear rhenium complex **3b**. An identical behavior was shown when the reaction was carried out with **2a** to afford **4a** (and **3a** for that matter). The FT-IR spectra of mononuclear complexes showed four $\nu(\text{CO})$ bands similar to analogous tetracarbonyl complexes previously reported [7]. The $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of the mononuclear complexes **4a**, **4b** showed only one signal assigned to a non-coordinated phosphinoyl moiety (analogous to those of complexes **3a** and **3b**). It is therefore proposed that a four-membered ring $\text{Re}-\text{N}-\text{C}-\text{S}$ is formed in the mononuclear complexes **4a** and **4b**.

To prove the intermediacy of **4a** and **4b** to the corresponding dinuclear complexes **3a** and **3b**, toluene solutions of **4a** or **4b** were heated at reflux temperature. IR monitoring showed that **3a** and **3b** were straightforwardly afforded within 30 min.

Table 2IR $\nu(\text{CO})$ bands of complexes **4a** and **4b**. *All bands' intensities are strong.

Complex	$\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$ bands* in CH_2Cl_2			$\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$ bands* ATR				
4a	2109 [†]	2010	1987	1945	2105 [†]	1979	1961	1936
4b	2110 [†]	2010	1989	1946	2100 [†]	1977	1959	1938

[†] The band appears with medium intensity.**Table 3** $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR data of complexes **1a-c**, and **2a** and **2b** in CDCl_3 .

Compound	$\delta(\text{ppm})$ P
1a	19.2
1b	36.3
1c	30.7 $J_{\text{SeP}} = 365$ Hz
2a	19.2
2b	36.4

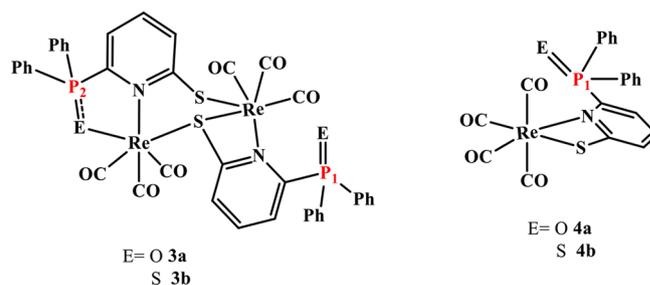


Fig. 2. Atom numbering for $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR assignments of complexes **3a**, **3b**, **4a**, and **4b**.

3.2. Infrared spectroscopy

Compounds **2a** and **2b** exhibit a broad band at 3450 cm^{-1} , assigned to the $\nu(\text{NH})$ vibration. Bands at 1568 cm^{-1} for **2a** and 1540 cm^{-1} for **2b** were assigned to $\delta(\text{CNH})$ vibrations.

3a and **3b** present two bands in CH_2Cl_2 in the $\nu(\text{CO})$ carbonyl region, Table 1. The vibration frequencies of both complexes are almost identical pointing to their similar electronic environments. The carbonyl band pattern arises from a local D_{3h} symmetry having the $A_2'' + E'$ vibration modes. The ATR spectra in the $\nu(\text{CO})$ carbonyl region of these complexes displayed a more complex band pattern due to the unfolding of the E' vibrational mode in the solid state. This behavior can be attributed to the flexibility of the rings' structures of **3a** and **3b**; which, in solution, allows of the molecule to adopt a symmetrical conformation.

It is important to note that the highly symmetrical IR carbonyl pattern in these complexes suggest an *anti*-configuration of the *fac*- $\text{Re}^1(\text{CO})_3$ moieties. Previous reports on dinuclear complexes containing 2-mercaptopyridine and two *fac*- $\text{Re}^1(\text{CO})_3$ moieties mention that the carbonyl groups lie in a *syn* arrangement that produces a $\nu(\text{CO})$ pattern of four bands [19].

The IR data of complexes **4a** and **4b** are presented in Table 2.

4a and **4b** exhibit a four-band pattern in CH_2Cl_2 and ATR in the $\nu(\text{CO})$ carbonyl region corresponding with the $3A' + A''$ vibration modes arising from the C_s local symmetry. The carbonyl group IR pattern is assigned to mononuclear complex containing four carbonyl ligands. The metal center of **4a** and **4b** possesses identical electronic environments irrespective of the chalcogen bonded to the phosphorus atom.

3.3. NMR spectroscopy

The $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR data of **1a-c**, **2a** and **2b** (Scheme 1) are shown in Table 3, Fig. 2.

Upon oxidation of the phosphorus atom of 2-bromo-6-

Table 4
 $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR data of complexes **3a**, **3b**, **4a**, and **4b** in CDCl_3 .

	Complex	
	P ₁	P ₂
3a	25.3 (s)	58.4 (s)
3b	43.1 (s)	51.6 (s)
4a	25.6 (s)	
4b	43.7 (s)	

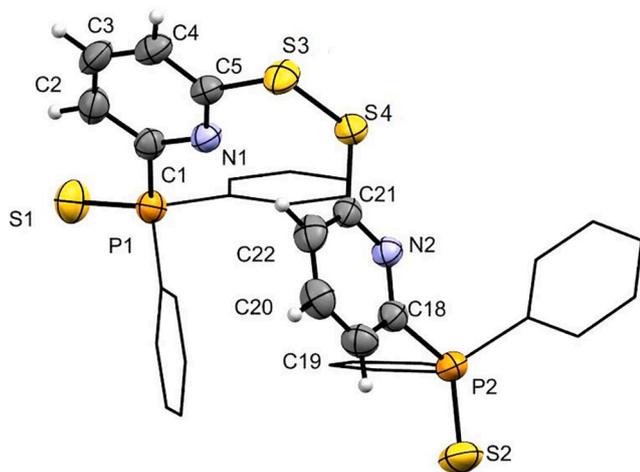


Fig. 3. Molecular structure of **2b'**. ORTEP drawing with 50% probability thermal ellipsoids. Phenyl groups are shown as wireframes for the sake of clarity.

diphenylphosphinopyridine, all $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR chemical shifts appear at lower field following the trend: $\text{S} > \text{Se} > \text{O}$. Such trend has been observed for several compounds containing phosphinoyl groups $\text{Ph}_2\text{P} = \text{E}$, $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ [20]. Remarkably, substitution of the thiol group for the bromine atom attached to the pyridine ring had no effect on the $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR chemical shifts.

The $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR data of complexes **3a**, **3b**, **4a**, and **4b** are shown in Table 4.

Coordination of the 2-thio-6-diphenylphosphinoylpyridine ligand causes all phosphorus atoms' chemical shifts to appear at lower field. **3a** and **3b** exhibit two singlets: The one at lower field (P_2) is assigned to the phosphinoyl group with the chalcogen coordinated to the metal center, while the signal at higher field is assigned to the phosphorus atom of the uncoordinated phosphinoyl moiety (P_1). The $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR signals were assigned by comparison with the free ligands. Phosphinoyl moiety coordination causes the $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR signals to remarkably shift to lower field, whereas coordination of the thiolate group brings about a comparatively slight shift to lower field.

In the case of **4a** and **4b**, the $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR spectra were crucial to determine the coordination mode of the ligand; since the chemical shifts assigned to the phosphinoyl groups of these complexes are analogous to those of uncoordinated phosphinoyl moieties of **3a** and **3b**. It was therefore concluded that in **4a** and **4b** the $[\text{SpyP}(\text{E})\text{Ph}_2]$ $\text{E} = \text{O}, \text{S}$ ligands are coordinated by the thiolate and the nitrogen atoms, forming a four-membered metallacycle leaving the phosphinoyl group uncoordinated.

3.4. Structural studies

3.4.1. Structure of compound **2b'**

Suitable crystals of **2b'** were obtained from a 1:1 mixture of hexane/dichloromethane at room temperature. The molecular structure of **2b'** is shown in Fig. 3.

C—C bond lengths in the pyridine rings (av. 1.377 Å) and N—C bond

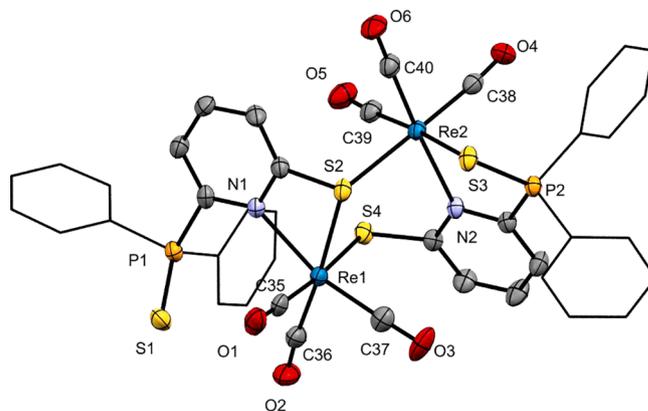


Fig. 4. Molecular structure of **3b**. ORTEP drawing with 50% probability thermal ellipsoids. Phenyl groups are shown as wireframes for the sake of clarity.

Table 5
 Selected bond lengths of complex **3b**.

Bond	Length [Å]	Bond	Length [Å]
Re(1)-C(35)	1.912(4)	Re(2)-C(38)	1.917(4)
Re(1)-C(36)	1.919(3)	Re(2)-C(39)	1.923(3)
Re(1)-C(37)	1.904(3)	Re(2)-C(40)	1.904(3)
Re(1)-N(1)	2.250(2)	Re(2)-N(2)	2.251(2)
Re(1)-S(2)	2.504(1)	Re(2)-S(2)	2.524(1)
Re(1)-S(4)	2.514(1)	Re(2)-S(3)	2.530(1)
P(1)-S(1)	1.944(1)	P(2)-S(3)	1.987(1)

Table 6
 Selected bond angles of complex **3b**.

Angle [°]	Angle [°]
N(1)-Re(1)-S(2) 65.59(6)	N(2)-Re(2)-S(2) 88.08(6)
N(1)-Re(1)-S(4) 85.51(6)	N(2)-Re(2)-S(3) 82.83(6)
S(2)-Re(1)-S(4) 88.08(3)	S(2)-Re(2)-S(3) 81.66(2)

lengths (av. N—C; 1.336 Å) fall in the expected range of aromatic pyridine compounds [21]. The S(3)–S(4) disulfide bond length, 2.019(1) Å, is comparable with those reported for similar aromatic disulfides [21].

On the other hand, the phosphorus atoms in the phosphinoyl groups adopt an sp^3 hybridization. Both P—S lengths (P(1)–S(1); 1.951(1) and P(2)–S(2); 1.948(1) Å) are equivalent within experimental error, and are longer than the P—S double bond of $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2$, 1.936(1) Å [22], and shorter than the P—S single bond of compound $\text{Ph}_2\text{P}(=\text{S})\text{-S}_2\text{-P}(=\text{S})\text{Ph}_2$, 2.139(1) Å [23].

Notwithstanding the presence of the voluminous phosphinoyl groups in the molecule, the dihedral angle C5–S3–S4–C21, 86.9°, is similar to those reported for other aromatic disulfides (90°) [21].

3.4.2. Structure of complex **3b**

Complex **3b** was crystallized from a 1:1 mixture of hexane/chloroform for several days. The geometry around the rhenium centers of **3b** is distorted octahedral with the carbonyl groups in a *fac* configuration (axial angles: 164.15(12) – 179.36(10)°). The molecular structure of **3b** and its atom numbering scheme are shown in Fig. 4. Both *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ moieties are disposed in an *anti*-conformation, in correspondence with the IR spectroscopic data in solution.

A similar dinuclear rhenium compound containing 2-mercaptopyridine has been reported wherein both *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ moieties adopt a *syn* configuration [19]; it is clear to see that the *anti*-configuration of the *fac*- $\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3$ moieties of **3b** is caused by the presence of the voluminous phosphinoyl groups of the pyridine rings.

Selected bond lengths and angles for **3b** are presented in Table 5 and

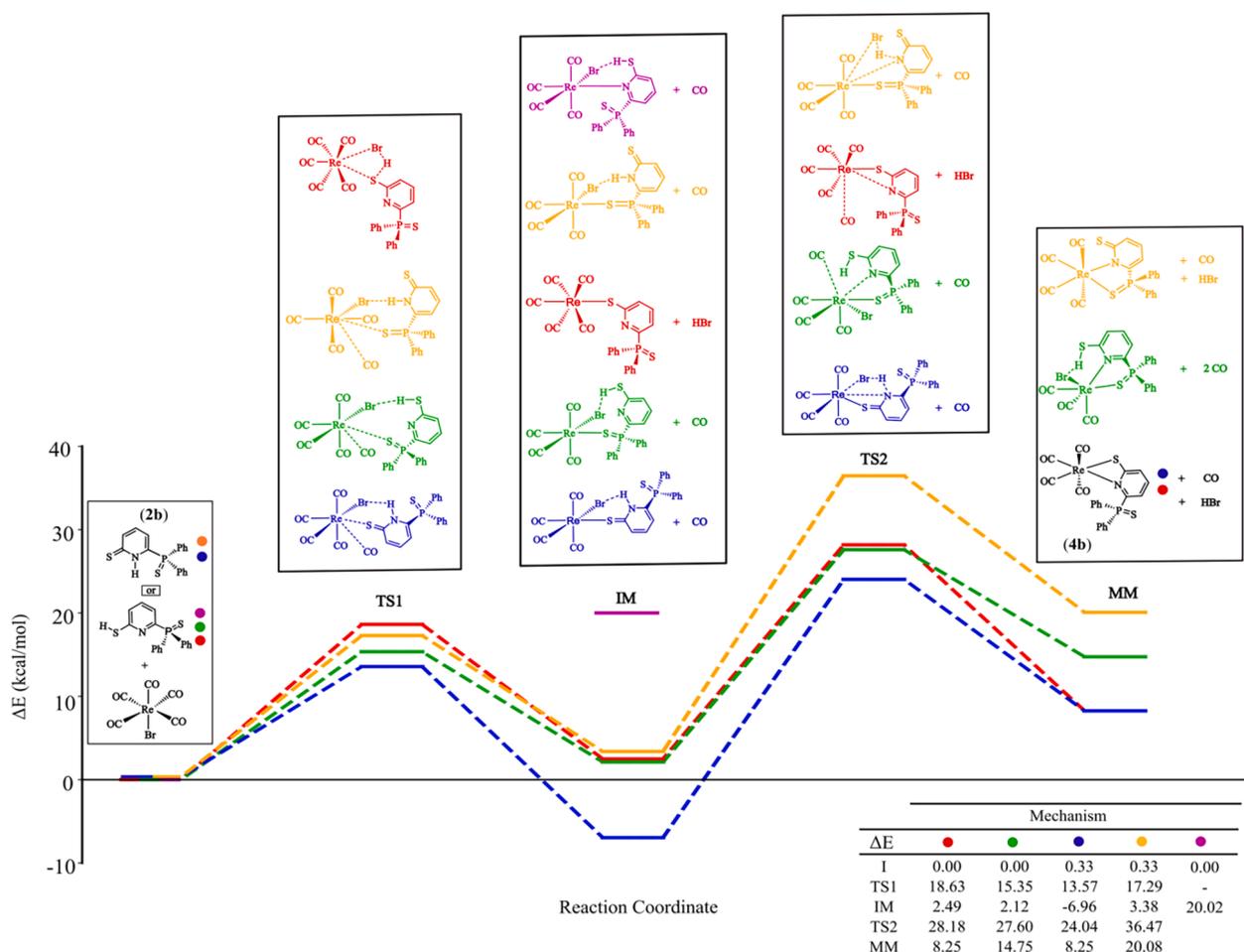


Fig. 5. Plausible reaction paths for the formation of monometallic species **4b** (blue color) and 5-MM (green and yellow colors). Blue- and yellow-colored paths start from thione **2b** tautomer. Red and green paths start from thiol **2b** tautomer. Thiol **2b** tautomer and bromopentacarbonylrhenium were used as reference for all energies. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

6.

All re-C(O) bonds are equivalent within experimental error, notwithstanding the different coordination fashions of both pyridine ligands. The re-N bond lengths are equivalent with an average value of 2.250 Å, which is slightly longer than an average covalent bond ($\Sigma_{\text{cov}}(\text{Re},\text{N}) = 2.22 \text{ \AA}$ [24]). Even though sulfur atoms S2, S4 and S3 stem from different functionalities and/or possess different coordination modes, all of them present re-S bond lengths that are slightly shorter than an average covalent bond ($\Sigma_{\text{cov}}(\text{Re},\text{S}) = 2.56 \text{ \AA}$ [24]).

A closer look at the phosphinoyl moieties in **3b** shows that both P—S bond lengths (P(1)—S(1), 1.944(1) and P(2)—S(3), 1.987(1) Å) fall between double and single P—S bond lengths as described for **2b**[†]. Nevertheless, coordination of the ligand by the phosphinoyl group makes the P(2)—S(3) bond length slightly longer than the uncoordinated-phosphinoyl group P(1)—S(1) bond length.

The N(1)—Re(1)—S(2) angle, 65.59(6)[°], corresponds to the four-membered ring, which is the most constrained metallacycle in **3b**. The torsion angle, Re(1)—N(1)—C(5)—S(2), -2.1(2)[°], reveals that the four-membered ring is fairly planar. A five-membered ring is formed with the other Re center, the pyridine nitrogen, and the phosphinoyl group. Such ring displays a twisted envelope conformation.

Finally, the sulfur atoms, S(2) (bridging both rhenium centers) and S(4), make up a six-membered ring displaying a twisted boat conformation wherein Re(2) and S(4) lie at the apices.

3.5. Computational studies

DFT calculations were performed to explore the intermedicity of the monometallic complex **4b** in the formation of the bimetallic complex **3b** (Fig. 5). First, we evaluated energy differences between thione-thiol tautomers of 2-thio-6-diphenylphosphinoylpyridine, **2b**. Both tautomers turned out to be isoenergetic (0.33 kcal/mol of difference), therefore, we tested both tautomers in our reaction mechanism analysis. The reaction may take place upon coordination of one of the three donor atoms available of the ligand: the S atom of the thione/thiol group, the S atom of the thiophosphinoyl group, and the N atom of the pyridine ring. Reaction *via* coordination by the N atom was discarded because it produces an intermediate of significantly high energy (Fig. 5, magenta color). The energy profiles of four plausible mechanisms are depicted in Fig. 5. The activation energy of the first step is low in all four cases, however, substitution of a thione/thiol S atom for a CO group is less energetically demanding than substitution for the Br atom. The TS1 wherein the Br atom is first substituted presents the highest energy value (Fig. 5, red color). On the other hand, the path wherein the thione S atom coordinates the metal is the most favorable (Fig. 5, blue color). The second step has a significantly larger activation energy than the first one. Of note, the path wherein the thione S atom is not coordinated to the metal is highly unfavorable (Fig. 5 yellow color). The path in blue color presents the lowest energy values of TS2 and TS1. In the second step, the low energy thione-Re intermediate undergoes N atom substitution for the Br atom producing the monometallic complex **4b**, a four-membered metallacycle (4-MM). The other possible monometallic intermediates

Table 7

Delocalization indices for selected atom pairs. $\rho(r)$ and ε at the bond critical point. Values in a.u.

	4-MM	Thiol 5-MM	Thione 5-MM
PDI	0.0788	0.0846	0.0686
$\rho(\text{Re},\text{N})$	0.0721	0.0599	0.0720
$\rho(\text{Re},\text{S})$	0.0677	0.0577	0.0578
DI(Re,N)	0.4545	0.4117	0.4766
DI(Re,S)	0.6120	0.5522	0.5769
$\varepsilon(\text{Re},\text{N})$	0.2119	0.0853	0.0781
$\varepsilon(\text{Re},\text{S})$	0.2079	0.1340	0.0662
DI(Re,C2)	0.0091	0.0067	0.0078
DI(Re,C3)	0.0070	0.0064	0.0042

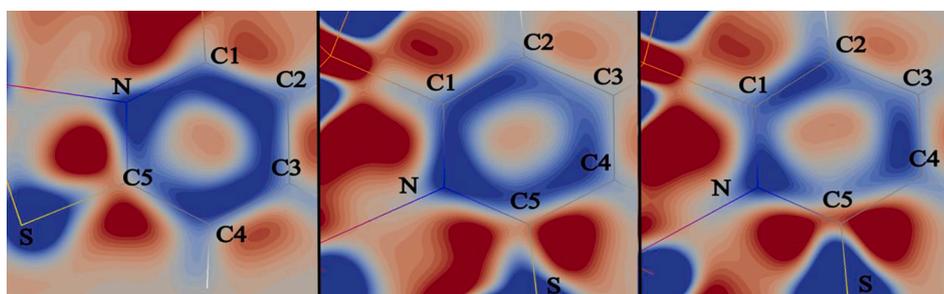


Fig. 6. $tpJ(r)$ maps of 4-MM (left), thiol 5-MM (center) and thione 5-MM (right) at 1 \AA from the pyridine ring plane. Color code: $\leq -2.0 \times 10^{-4}$ a.u. (dark blue), 0.0 a.u. (white) and $\geq 2.0 \times 10^{-4}$ a.u. (red). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

are five-membered metallacycles (5-MM), however, they present higher energy values (Figs. 5, 5-MM green and yellow colors).

It is well known that five-membered rings are less strained than four-membered rings, rendering the former energetically favored. However, in the present case, DFT calculations showed otherwise: the four-membered ring (4-MM) turned out to be energetically favored. Theoretical calculations and experimental evidence (Table 4, $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR data) match for complex **4b**, indicating the coordination preference of the thione S atom to the Re atom over the thiophosphinoyl S atom. To rationalize these results, we employed electron density ($\rho(r)$) and ellipticity (ε) at the bond critical points, delocalization indices (DI), and current density analysis (Table 7). The Para Delocalization Index (PDI) indicates the aromaticity of six-membered rings: a higher value points to higher aromaticity [21]. Complex thione 5-MM presents the lowest value. All analyses agree that the high energy of thione 5-MM complex stems from a loss of aromaticity of the pyridine ring. Moreover, the triple product of the current density ($tpJ(r)$) reveals that the complex with the lowest diatropicity (blue regions, Fig. 6) around the pyridine ring is also the thione 5-MM complex. The $tpJ(r)$ shows current density diatropic and paratropic regions that are usually correlated with aromaticity and antiaromaticity, respectively. Large connected diatropic regions (depicted in blue color) indicates aromaticity Fig. 6 [22]. On the other hand, 4-MM and thiol 5-MM complexes have a similar delocalization within the pyridine ring, PDIs values and $tpJ(r)$ maps are also similar. However, re-N and re-S bonds are stronger in the 4-MM intermediate, indicated by a larger electron density ($\rho(r)$) at the bond critical point and larger delocalization indices (DI) between the Re atom and N and S (thiol) atoms (Table 7). These two quantities have often been related with the bond order [23,24]. Additionally, these bonds also have the largest ellipticity values (ε), which indicate that the electron density in the bonding region has an elliptical shape, revealing an important π

character of the bond [25–29]. Such π bond character allows a better delocalization of the metal electrons across the ligand. This is confirmed by the DIs between Re and C atoms of the pyridine ring at three (DI(Re, C2)) and four bonds (DI(Re,C3)) (Table 7 and Fig. 6). Therefore, the 4-MM species is stabilized by a substantial π delocalization.

4. Conclusions

2-mercapto-6-diphenylphosphinoylpyridine SHpyP(E)Ph₂; E = O, S **2a** and **2b**, respectively, were successfully synthesized by means of a nucleophilic substitution on the heteroaromatic ring in good yields. The thione tautomer detected by NMR in both compounds turned out to be the preferred tautomeric form. DFT calculations for **2b** showed both tautomers to be isoenergetic. Both new pyridine derivatives are air sensitive and straightforwardly oxidize to the corresponding disulfides in solution over time. Regeneration from the disulfides to **2a** and **2b** was achieved by chemical reduction. Upon reaction of these compounds in their neutral form with a $\text{ReBr}(\text{CO})_5$, dinuclear complexes **3a** and **3b** were afforded; wherein two pyridine ligands are unevenly bound. This speaks for the ability of the mercaptophosphinoylpyridine ligand to adopt different coordination fashions. Despite the unsymmetrical coordination, the electronic environment around both metal centers is quite similar. The phosphinoyl group in the ligand enables the complexes to adopt an *anti*-conformation of the *fac*- $\text{Re}^1(\text{CO})_3$ moieties, contrasting with previous reports. We experimentally and theoretically pinpointed the intermediate mononuclear complex **4b**. The intermediacy of **4a** and **4b** to the dinuclear complexes **3a** and **3b**, respectively, was experimentally proved.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements

The authors thank Prof. V. García-Montalvo and Prof. M.C. Ortega-Alfaro for helpful discussions. E. Huerta-Salazar, R. Gaviño, B. Quiroz-García, LURM (Instituto de Química, UNAM) S. Hernández-Ortega, R. A. Toscano, L. Velasco-Ibarra, F. J. Pérez-Flores, M. P. Orta-Pérez for technical assistance (Instituto de Química, UNAM). DGTIC-UNAM for the computer time (project LANCAD-UNAM-DGTIC-304). We also thank Gladys E. Cortés, María M. Aguilar, and José D. Vázquez for computer support. N. Z.-V. gratefully acknowledges funding from DGAPA-UNAM (PAPIIT IN205218 and IN214220). J. B.-L. acknowledges funding from CONACyT (project CB-284373) and DGAPA-UNAM (PAPIIT IN208820). D. M.-V. and L. L.-O. deeply acknowledge Ph.D. stipends from CONACyT (grants 335844 and 817561, respectively).

Appendix A. Supplementary data

CCDC 2202450, 2172167 and 2172168 contain the supplementary crystallographic data for **1b**, **2b'**, and **3b**, respectively. These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>. Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.ica.2022.121185>.

References

- [1] (a) E. Raper, *Coord. Chem. Rev.* 61 (1985) 115; (b) E. Raper, *Coord. Chem. Rev.* 165 (1997) 475; (c) A. Meltzer, R. Cargnelutti, A. Hagenbach, E. Schulz Lang, U. Abram, Z. *Anorg. Allg. Chem.* 641 (2015) 2617–2623.
- [2] (a) V. Vassiliadis, C. Triantis, C. Raptopoulou, V. Psycharis, I. Terzis, I. Pirmettis, M. Papadopoulos, D. Papagiannopoulos, *Polyhedron* 81 (2014) 511–516; (b) B. Cockerton, A.J. Deeming, *Polyhedron* 13 (1994) 1945–1949.
- [3] S.G. Rosenfield, H.P. Berends, L. Gelmini, D.W. Stephan, P.K. Mascharak, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 2792–2797.
- [4] (a) J. Rohacova, O. Ishitani, *Dalt. Trans* 46 (2017) 8899–8919; (b) M. Proverbio, E. Quartapelle, M. Procopio, S. Mercurio, R. Panigati, M. Pennati, R. Ascagni, C. La Leone, M. Porta, Sugni, *Org. Biomol. Chem.* 17 (2019) 509–518; (c) J.H. Wang, M. Wolff, R. Eychenne, S. Mallet-Ladeira, E. Benoist, *Inorg. Chim. Acta* 466 (2017) 551–558; (d) C. Liu, Y. Si, S. Shi, G. Yang, X. Pan, *Dalton Trans.* 45 (2016) 7285–7293; (e) Z. Li, A.E. Pierri, P.J. Huang, G. Wu, A.V. Iretskii, P.C. Ford, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 6094–6104; (f) D.V. Aleksanyan, S.G. Churushova, V.V. Brunova, E.Y. Rybalkina, O.Y. Susova, A.S. Peregodov, Z.S. Klemenkova, G.L. Denisov, V.A. Kozlov, *J. Organomet. Chem.* 926 (2020) 121498, <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121498>; (g) A. Luengo, M. Redrado, I. Marzo, V. Fernández-Moreira, M.C. Gimeno, *Inorg. Chem.* 59 (2020) 8960–8970.
- [5] S. Hua, L.A. Paul, M. Oelschlegel, S. Dechert, F. Meyer, I. Siewert, *J. Am. Chem. Soc.* 143 (2021) 6238–6247.
- [6] B. Tzeng, I. Lin, W.H. Chen, G.H. Lee, *Inorg. Chem.* 60 (2021) 4764–4771.
- [7] (a) L. Capulín-Flores, O. Reyes-Camacho, M. Reyes-Lezama, H. Höpfl, N. Zúñiga-Villarreal, *J. Organomet. Chem.* 842 (2017) 59–66; (b) O. Sánchez-Guadarrama, M. Reyes-Lezama, H. Höpfl, N. Zúñiga-Villarreal, *J. Organomet. Chem.* 706–707 (2012), 135–139 and refs. therein; (c) R. Rodríguez-Palacios, M. Reyes-Lezama, L. Márquez-Pallares, A.A. Lemus-Santana, O. Sánchez-Guadarrama, H. Höpfl, N. Zúñiga-Villarreal, *Polyhedron* 29 (2010) 3103–3110; (d) J.M. Germán-Acacio, M. Reyes-Lezama, N. Zúñiga-Villarreal, *J. Organomet. Chem.* 691 (2006) 3223–3231; (e) Rösler, C. Silvestru, G. Espinosa-Pérez, I. Haiduc, R. Cea-Olivares, *Inorg. Chim. Acta* 241 (1996) 47–54; (f) N. Zúñiga-Villarreal, C. Silvestru, M. Reyes-Lezama, S. Hernández-Ortega, C. Álvarez Toledano, *J. Organomet. Chem.* 496 (1995) 169–174; (g) I. Haiduc, R. Cea-Olivares, R.A. Toscano, C. Silvestru, *Polyhedron* 18 (1995) 1067–1071.
- [8] A.C. Laungani, M. Keller, J.M. Slattery, I. Krossing, B. Breit, *Chem. Eur. J.* 15 (2009) 10405–10422.
- [9] SMART, Molecular Analysis Research Toll, Version 5.625, Bruker Analytical X-ray Systems, Madison, WI, 2001.
- [10] SADABS 2016/2: Krause, L., Herbst-Irmer, R., Sheldrick G.M., Stalke D., *J. Appl. Cryst.* 48 (2015) 3–10.
- [11] G.M. Sheldrick, *SHELXL-2018/3, Program for Crystal Structure Solution, University of Göttingen, Germany, 2018.*
- [12] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 16 Revision B.01*, (2016).
- [13] T.A. Keith, AIMAll, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2019.
- [14] J.E. Barquera-Lozada, *J. Comput. Chem.* 40 (2019) 2602–2610.
- [15] J.E. Barquera-Lozada, *Int. J. Quantum Chem.* 119 (2019) e25848.
- [16] (a) L. Testaferri, M. Tingoli, M. Tiecco, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 3099–3100; (b) L. Testaferri, M. Tiecco, M. Tingoli, D. Chianelli, M. Montanucci, *Synthesis* 9 (1983) 751–755; (c) J.E. Shaw, *J. Org. Chem.* 56 (1991) 3728–3729; (d) H. Xue, B. Jing, S. Liu, J. Chae, Y. Liu, Y. Synlett 28 (2017) 2272–2276.
- [17] D. Moran, K. Sukcharoenphon, R. Puchta, H.F. Schaefer III, P.V.R. Schleyer, C. D. Hoff, *J. Org. Chem.* 67 (2002) 9061–9069.
- [18] S. Stoyanov, I. Petkov, L. Antonov, T. Stoyanova, P. Karagiannidis, P. Aslanidis, *Can. J. Chem.* 68 (1990) 1482–1489.
- [19] (a) J.A. Cabeza, A. Llamazares, V. Riera, R. Trivedi, F. Grepioni, *Organometallics* 17 (1998) 5580–5585; (b) V. Vassiliadis, C. Triantis, C.P. Raptopoulou, V. Psycharis, A. Terzis, I. Pirmettis, M.S. Papadopoulos, D. Papagiannopoulos, *Polyhedron* 81 (2014) 511–516.
- [20] (a) S.O. Grim, E.D. Walton, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 1982–1987; (b) R.R. Carlson, D.W. Meeke, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 1741–1747.
- [21] (a) N. Raghavan, K. Seff, *Acta Crystallogr. B* 33 (1977) 386–391; (b) L. Higashi, M. Lundeen, K. Seff, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (26) (1978) 8101–8106.
- [22] H. Nöth, *Z. Naturforsch.* 37b (1982) 1491–1498.
- [23] A. Gallacher, A.A. Pinkerton, *Acta Crystallogr. C* 49 (1993) 1793–1796.
- [24] B. Cordero, V. Gómez, A.E. Patero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Álvarez, *Dalton Trans.* (2008) 2832–2838.
- [25] J. Poater, X. Fradera, M. Duran, M. Solà, *Chem. – Eur. J.* 9 (2003) 400–406.
- [26] R.F.W. Bader, M.E. Stephens, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 7391–7399.
- [27] C. Outeiral, M.A. Vincent, A.M. Pendás, P.L.A. Popelier, *Chem. Sci.* 9 (2018) 5517–5529.
- [28] R.F.W. Bader, T.S. Slee, D. Cremer, E. Kraka, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5061–5068.
- [29] C. Silva Lopez, A.R. de Lera, *Curr. Org. Chem.* 15 (2011) 3576–3593.