



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



REACTIVIDAD DEL TRICARBONILPENTADIENILMANGANESO FRENTE A BASES AZUFRADAS DE LEWIS DEL TIPO RSH Y R2S

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C A

P R E S E N T A :

MARISOL REYES LEZAMA

274281





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

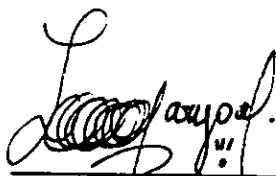
Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

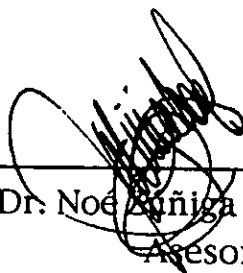
Jurado Asignado

Presidenta	Dra. Lena Ruíz Azuara.
Vocal	Quim. Ernestina Cervera Flores.
Secretario	Dr. Noé Zúñiga Villarreal.
Primer Suplente	Dr. Jesús Gracia Mora.
Segundo Suplente	Dr. Sylvain Bernès Flouriot.

La presente Tesis se realizó en el laboratorio 3 de la U. I. P. M. del Instituto de Química, UNAM.



Marisol Reyes Lezama.
Sustentante



Dr. Noé Zúñiga Villarreal.
Asesor

☞ Agradezco a Dios el permitirme llevar a feliz término este importante proyecto de mi vida ☞

☞ Agradezco no sólo la asesoría si no también el ejemplo de calidad humana y profesionalismo que el Dr. Noé Zúñiga Villarreal me dió; así como también la Gran Cátedra que él da, día a día, hora a hora y minuto a minuto de cómo vivir la vida con intensa felicidad ☞

Agradezco a todas las personas que de una u otra forma hicieron posible esta tesis; en especial a Catalina Vélez Díaz (Catita), Guadalupe Anaya (La Güerita), Abelardo Cuéllar (Abe) y a Luz del Carmen Zárraga Arias (Luz), por su gran ayuda en la biblioteca del Instituto de Química, UNAM. También deseo agradecer a los técnicos académicos; a Rocío Patiño Maya por los espectros de infrarrojo. En la espectrometría de Masas a Javier Pérez Flores y Luis Velasco Ibarra. La determinación de la estructura de Rayos-X fue posible gracias a la habilidad de Rubén Alfredo Toscano. Por último, pero de ninguna manera menos importante, agradezco la paciencia y habilidad de Isabel Chávez Uribe, Atilano Gutiérrez Carrillo y Beatriz Quiroz García por los experimentos de RMN.

CONTENIDO

I.	Introducción	1
II.	Antecedentes	5
	II. A. Compuestos monosustituídos del cimantreno	5
	II. A. 1. Reacciones del cimantreno frente a bases azufradas	6
	II. B. Reactividad del tricarbonilpentadienilmanganeso $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3]$	8
	II. B. 1. Reacciones del $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3]$ frente a aminas primarias H_2NR	8
	II. B. 2. Reacciones del $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3]$ frente a aminas secundarias HNR_2	10
	II. B. 3. Reacciones de $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3]$ frente a fosfinas secundarias HPR_2	10
III.	Objetivo	13
IV.	Sección experimental	14
V.	Reactividad del $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3]$ frente a mercaptanos RSH	16
	V. A. Método general de síntesis	16
	V. A. 1 Purificación de los compuestos	19
	V. B. Discusión de resultados	20
	V. B. 1. Espectrometría de Masas	20
	V. B. 2. Espectroscopía de Infrarrojo	22
	V. B. 3. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Protón ($\text{RMN-}^1\text{H}$)	26
	V. B. 4. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Carbono-13 ($\text{RMN-}^{13}\text{C}$)	35
	V. B. 5. Difracción de Rayos-X	43
	V. B. 5. 1. Procedimiento para la obtención de cristales	43
	V. B. 5. 2. Análisis de la estructura de Rayos-X	44
	V. B. 6. Mecanismo propuesto	48
VI.	Reactividad del $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3]$ frente a sulfuros R_2S	51

VI. A. Sección experimental	51
VI.B. Análisis de resultados	53
VII. Conclusiones	54
VIII. Referencias	56
IX. Apéndice	60
IX.A. Datos cristalográficos	60
IX.B. Artículo publicado	63

Surely to alchemy this right is due, that it may be compared to the husbandman whereof Aesop makes the fable; that, when he died, told his sons that he had left unto them gold buried underground in his vineyard; and they digged over all the ground, and gold they found none; but by reason of their stirring and digging the mould about the roots of their vines, they had a great vintage the year following: so assuredly the search and stir to make gold hath brought to light a great number of good and fruitful inventions and experiments.

Francis Bacon.

I. Introducción

1

A comienzos de la década de los cincuenta da inicio la etapa moderna de la química organometálica de los metales de transición. En 1951 dos grupos independientes; uno dirigido por Pauson en Inglaterra (que buscaba la síntesis del fulvaleno)^{1a} y otro, encabezado por Miller en Alemania (que trabajaba con hierro metálico y ciclopentadieno)^{1b}, obtuvieron un compuesto de color amarillo-naranja de fórmula $C_{10}H_{10}Fe$. Posteriormente, en 1952, los grupos de Fischer en Alemania^{2a} y Wilkinson en Inglaterra^{2b}, establecieron definitivamente la naturaleza de esta nueva sustancia. La determinación de la estructura por difracción de rayos-X de cristal único mostró que se trataba de una estructura tipo "sandwich" en la que el átomo de hierro se encuentra en medio de dos anillos

ciclopentadienilo; a su vez, este átomo de hierro está enlazado a los cinco átomos de carbono de cada uno de los dos anillos de cinco miembros.

Desde entonces el ligante ciclopentadienilo (Cp ó C_5H_5), ha jugado un papel muy importante dentro de la química organometálica de los metales de transición³, y rápidamente está ganando terreno en la química de los elementos representativos (bloques s y p)⁴. Algunas de las características por las que este ligante se destaca, es su capacidad para actuar como un ligante estabilizador de los compuestos que lo contienen⁵. Es capaz de interactuar covalentemente con un metal de diferentes formas de acuerdo a su hapticidad (η^5 , η^3 y η^1)⁶. La gran variedad de complejos ciclopentadienílicos que se han sintetizado hasta ahora, ha hecho que surjan diferentes propuestas para clasificar este tipo de compuestos; una de éstas es la que hace Okuda⁷, quien clasifica los compuestos pentadienílicos en tres categorías a saber, (a) metallocenos paralelos, como es el caso del ferroceno [η^5 -Fe(C_5H_5)₂] (figura 1A), (b) metallocenos angulares (figura 1B) y (c) metallocenos mixtos (figura 1C).

2

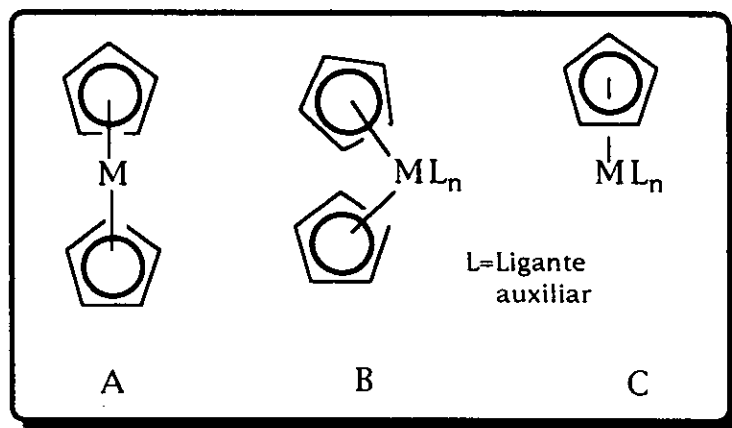


Figura 1

Un ejemplo de los metallocenos mixtos, es el tricarbonil-ciclopentadienilmanganeso [$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$] que se conoce comúnmente como cimantreno⁸, figura 2.

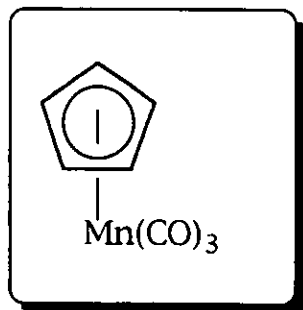


Figura 2

El estudio de reactividad de este compuesto muestra que en reacciones fotoquímicas frente a bases de Lewis neutras el ligante Cp no reacciona⁹. La reacción se lleva a cabo únicamente en el centro metálico: se sustituye uno de los grupos carbonilo por la base de Lewis empleada. El ligante ciclopentadienilo se comporta pues, como un ligante espectador. El análogo abierto del cimantreno es el tricarbonilpentadienilmanganeso [$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3$] figura 3.

3

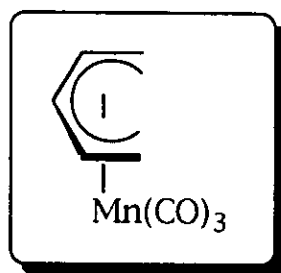


Figura 3

A diferencia del cimantreno, el tricarbonilpentadienilmanganeso, reacciona, bajo condiciones térmicas, frente a bases de Lewis neutras, adicionándose al

centro metálico¹⁰, o sustituyendo a los grupos carbonilo¹⁰, e inclusive, sobre el ligante pentadienilo¹¹.

Al igual que el ligante ciclopentadienilo, como se mencionó con anterioridad, el ligante pentadienilo puede unirse a un centro metálico presentando tres hapticidades: η^5 , η^3 y η^1 ; sin embargo, y si se toman en cuenta tanto su forma iónica como sus diferentes conformaciones, entonces se tiene que el ligante pentadienilo puede interaccionar con un centro metálico de catorce modos de enlace distintos (aunque algunos de ellos aún no han sido reportados); mientras que el ligante ciclopentadienilo presenta únicamente cuatro modos diferentes de enlace a un metal¹², como se muestra en la figura 4.

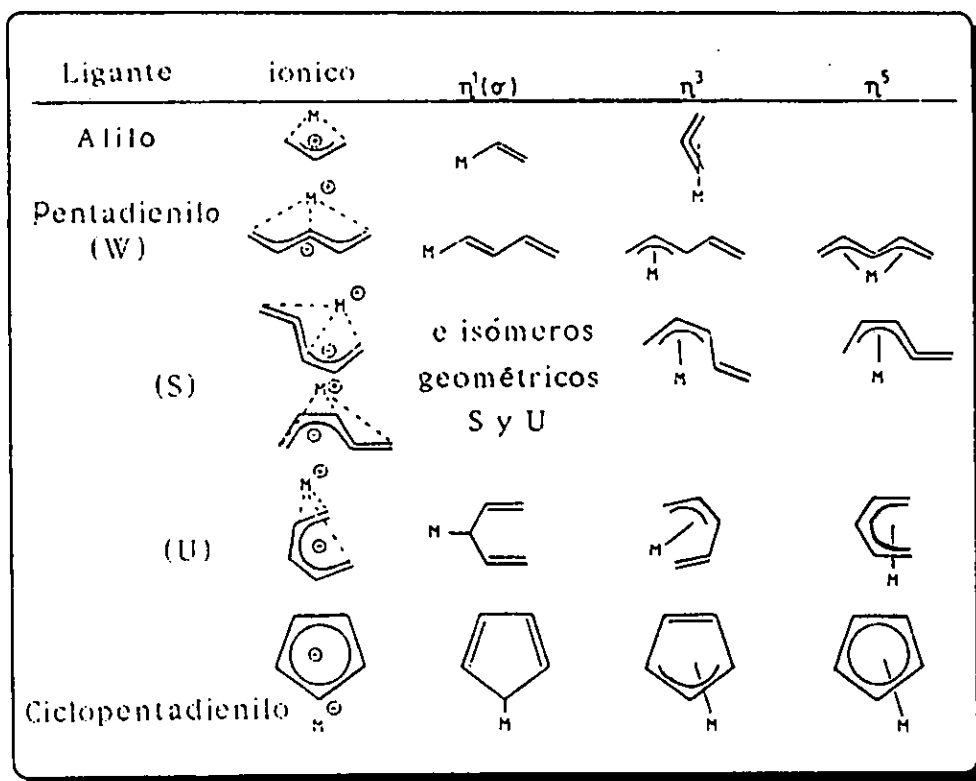


Figura 4

II. Antecedentes

II.A. Compuestos Monosustituidos del Cimatreno $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}]$, (L=base de Lewis)

5

Las reacciones fotoquímicas del cimatreno frente a bases neutras de Lewis, generan compuestos monosustituidos en los que se intercambia un grupo carbonilo por la base de Lewis $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$ L=base de Lewis]. Estas reacciones han sido estudiadas por Strohmeier y Müller¹³, quienes han desarrollado dos métodos experimentales para la obtención de estos compuestos: uno es el método directo que se lleva a cabo irradiando el cimatreno disuelto en tetrahidrofurano para generar un aducto de dieciséis electrones, como se muestra en la figura 5,

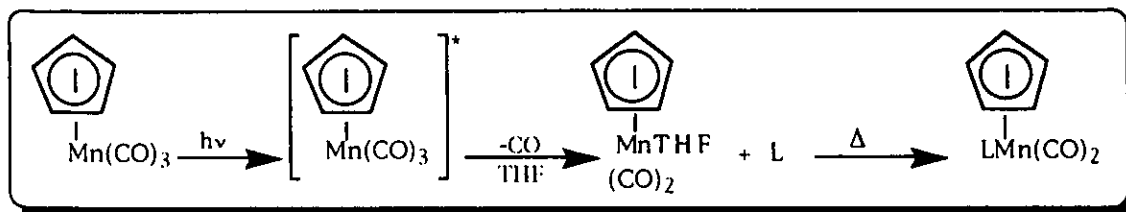


Figura 5

una vez formada esta especie, se le añade el ligante de interés, el cual se intercambia por la molécula de disolvente y se forma así el compuesto monosustituido. El otro método es el directo. En este caso se irradian juntos el cimantreno y la base de Lewis (tomando en cuenta que la base de Lewis debe ser fotoestable), para obtener la monosustitución. Utilizando el método directo se obtienen complejos descarbonilados como productos de descomposición. Esto hace que los rendimientos se vean disminuidos con respecto a los reportados para el caso del método indirecto.

6

II.A.1. Reacciones del Cimantreno frente a Bases Azufradas

Algunas bases de Lewis con las que se ha hecho reaccionar el cimantreno para obtener la especie monosustituida [$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2\text{L}$ L=base de Lewis], son aminas (L=NR₃) y fosfinas (L=PR₃)⁹, así como bases azufradas (L=SR₂)¹⁴. Las bases azufradas que han sido estudiadas son del tipo R₂S como el dietilsulfuro [S(CH₂-CH₃)₂], el tetrahidrotiofeno [SC₄H₈] y el ácido sulfhídrico [H₂S]. Con éste último no se logró aislar el compuesto monosustituido, únicamente se detectó por espectroscopía en el infrarrojo como un intermediario de

reacción. Otro tipo de bases que se han probado, son el tiofosfito $[(\text{PhS})_3\text{P}]^{15}$ con el que se obtiene el complejo de monosustitución como un radical, $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{SR}]^\bullet$, además las bases bifuncionalizadas HS-X-SH^{16} en las que el grupo X puede ser $-(\text{CH}_2)-$, $-(\text{CH}_2)_4$ o $1,3-\text{C}_6\text{H}_4-$, generan complejos bimetalícos, como se muestra en la figura 6.

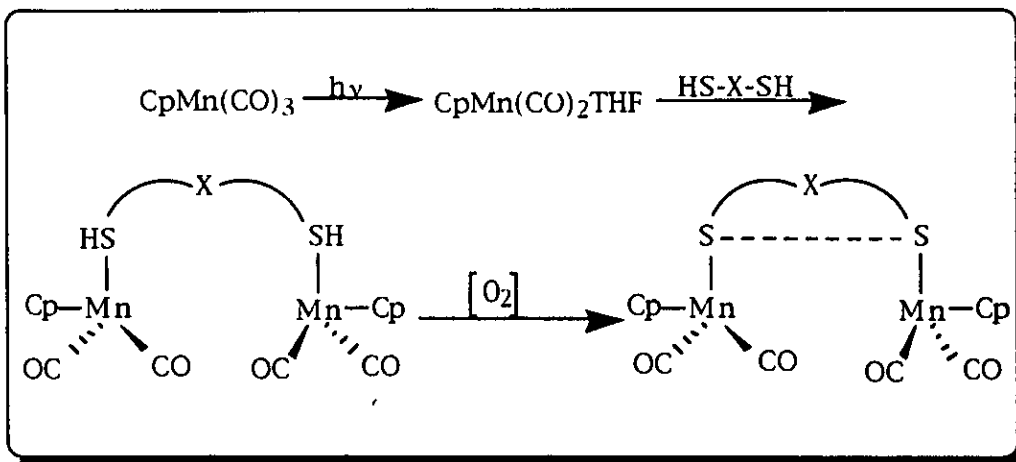


Figura 6

II.B. Reactividad del Tricarbonilpentadienil- manganeso [$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3$]

La síntesis del tricarbonilpentadienilmanganeso fue reportada en 1981¹⁷. Este compuesto es un sólido amarillo, sensible al aire y sublimable a temperatura ambiente, 25° C, a baja presión. Frente a bases neutras de Lewis reacciona térmicamente (incluso a temperatura ambiente), a diferencia del cimantreno, cuyos productos de monosustitución se preparan fotoquímicamente (como se mencionó en la sección II.A.). Las reacciones del [$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3$] frente a bases de Lewis neutras pueden clasificarse dentro del grupo de reacciones de complejos pentadienílicos neutros frente a nucleófilos neutros¹⁸. En lo concerniente a nucleófilos neutros se ha estudiado, en los últimos años las reactividades de las aminas y las fosfinas (primarias, secundarias y terciarias, en ambos casos) frente al tricarbonilpentadienilmanganeso. Estos estudios se resumen a continuación.

8

II.B.1. Reacciones del [$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3$] frente a Aminas Primarias H_2NR ^{11c}

La reacción del [$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3$] frente a la ciclohexilamina $\text{H}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})$, genera complejos isoméricos, como se muestra en la siguiente figura,

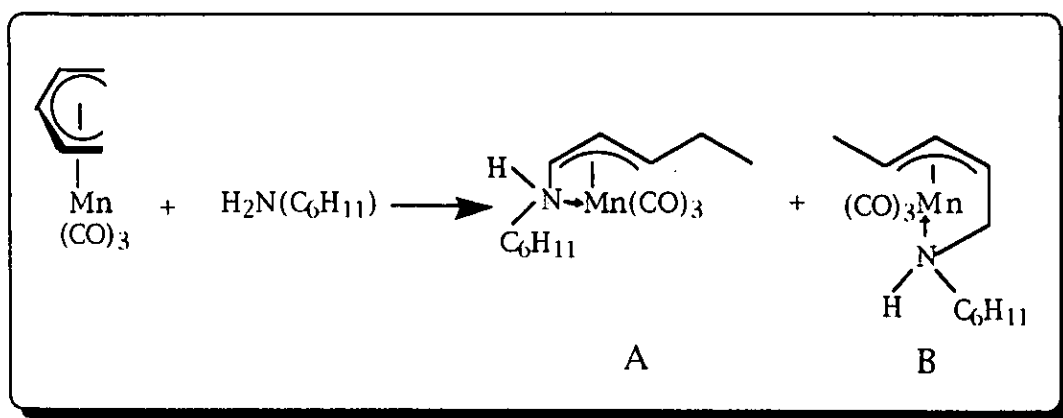


Figura 7

En estos isómeros un átomo de hidrógeno del grupo amino ($-\text{NH}_2$) se adiciona regioselectivamente al ligante pentadienilo y, al mismo tiempo, el átomo de nitrógeno se enlaza tanto al centro metálico como al ligante pentadienilo para generar el ligante aminopentenilo. Si la reacción se lleva a cabo con isopropil- o *ter*-butilamina se obtiene un solo producto de reacción (ver figura 8).

9

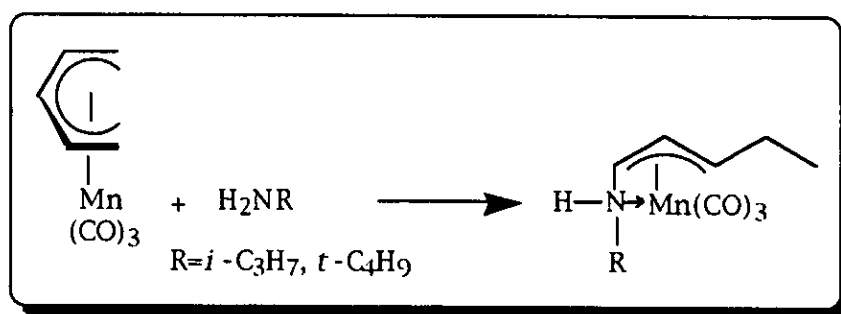


Figura 8

Cabe mencionar que las reacciones con aminas primarias, en general, se llevan a cabo bajo reflujo de ciclohexano, con exceso en la concentración molar de la amina primaria utilizada con respecto al complejo organometálico.

II.B.2. Reacciones del $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3]$ frente a Aminas Secundarias HNR_2 ^{11a}

Al reaccionar el $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3]$ frente a aminas secundarias se genera un solo compuesto, como se muestra en la figura 9,

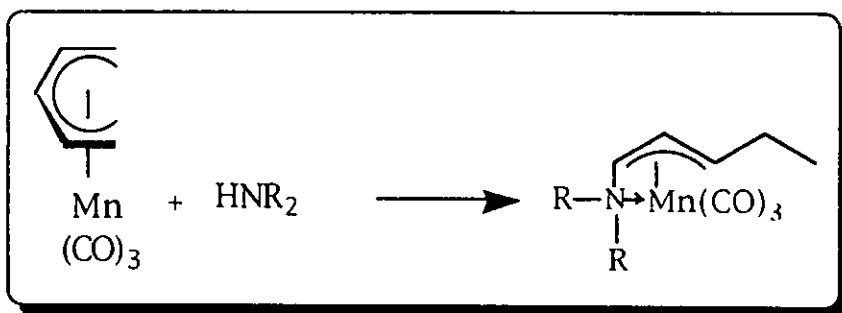


Figura 9

10

al igual que en las reacciones con las aminas primarias, con las aminas secundarias, tampoco se utilizan cantidades equimolares. Todas las aminas secundarias que reaccionaron presentan valores de pK_b menores que seis.

II.B.3. Reacciones del $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3]$ frente a Fosfinas Secundarias HPR_2 ^{11b}

La reacción con difenilfosfina, genera dos isómeros. El grupo fosfino ($-\text{PH}$) presenta el mismo comportamiento que el grupo amino, es decir, el átomo de fósforo se enlaza tanto al centro metálico como al ligante pentadienilo, generando, ahora, el grupo fosfapentenilo, como se observa en la figura 10.

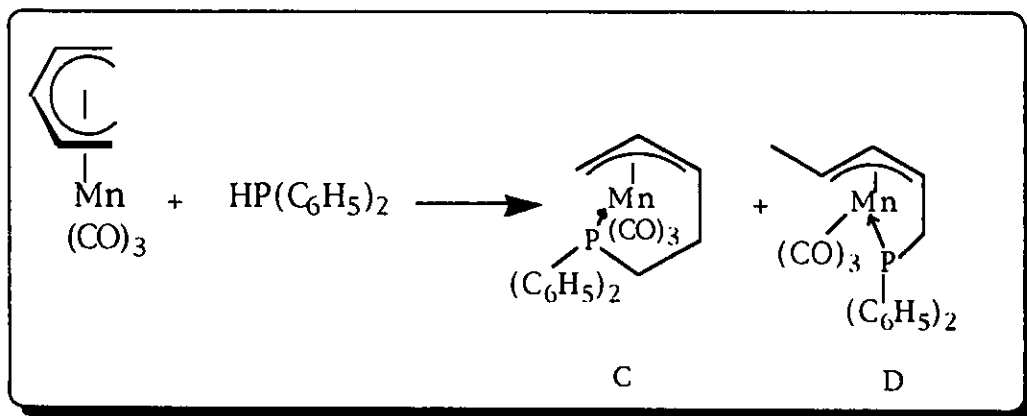


Figura 10

Esta reacción transcurre a temperatura ambiente (25°C) en un período de cinco horas con una relación equimolar, a diferencia de las condiciones utilizadas para las reacciones con aminas primarias y secundarias, anteriormente discutidas.

La regioselectividad en la formación de los complejos generados en las reacciones con las aminas primarias y secundarias (figura 7, 8 y 9) y con las fosfinas secundarias (figura 10), se puede explicar por diferentes deslocalizaciones electrónicas¹⁹; como se muestra en la figura 11.

11

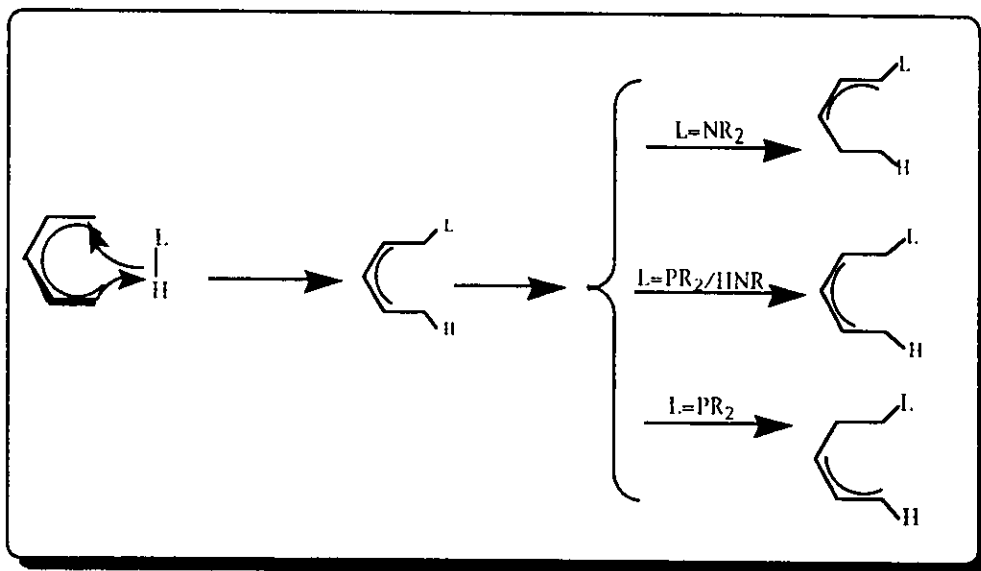


Figura 11

Es evidente, pues, que el átomo de hidrógeno de la función LH (L=nitrógeno o fósforo), juega un papel determinante en la formación de los complejos arriba mencionados, ya que éste da la pauta para la formación del enlace M-L-C generando tanto el sistema amino- como fosfapentenilo.

III. Objetivo

13

El objetivo de este trabajo es evaluar la reactividad del Tricarbonilpentadienilmanganeso, $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3]$, (compuesto 1) frente a bases azufradas del tipo SR_2 (sulfuros) y RSH (mercaptanos).

Fillet of a fenny snake
In the cauldron boil and bake;
Eye of newt, and toe of frog,
Wool of bat, and tongue of dog,
Adder's fork, and blind-worm's sting,
Lizard's leg and howlet's wing,
For a charm of powerful trouble,
Like a hell-broth, boil and bubble.

Macbeth IV.1. 12-19
William Shakespeare

14

IV. Sección Experimental

Todas las reacciones y manipulaciones se hicieron bajo atmósfera de nitrógeno, usando técnicas Schlenk. Los disolventes que se emplearon fueron purificados y secados de acuerdo a procedimientos descritos en la literatura²⁰, desoxigenándolos, al menos cuatro veces, con ciclos de vacío-nitrógeno. Los mercaptanos que se usaron son de Aldrich Company, Inc. y se trabajó con ellos sin mayor purificación. El tricarbonilpentadienilmanganeso (compuesto 1) se sintetizó de acuerdo con la literatura²¹.

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en los espectrofotómetros Nicolet 5SX, Magna Nicolet-IR 750 y Perkin Elmer 283B. Los experimentos de resonancia magnética nuclear de protón, de ^{13}C y los espectros en dos dimensiones, así como el experimento de NOE DIF se hicieron en un equipo Varian Unity 300, donde la frecuencia para ^{13}C es de 75 MHz, y para el ^1H es de 300 MHz. Algunos experimentos de resonancia magnética nuclear de protón se hicieron en un equipo Varian Unity 200, en el que la frecuencia para el ^1H es de 200 MHz. Los desplazamientos químicos están referidos al tetrametilsilano como referencia interna ($\delta=0$ ppm).

La espectrometría de masas, para el caso de la técnica por impacto electrónico, se realizó en el espectrómetro Jeol JMS-AX505HA a 70 eV. Para los experimentos por bombardeo de átomos rápidos (FAB⁺) se utilizó el equipo Jeol JMS-SX102A a un voltaje de 10 Kv.

15

Los estudios por difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro Nicolet P3/PC, mismo que usa una fuente de radiación de $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$). El programa que se utilizó para resolver las estructuras es SHELXTL PLUS versión para PC.

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Büchi para capilares y están sin corregir. Los análisis elementales se llevaron a cabo en los laboratorios Galbraith, Knoxville Tennessee, E.U.

V. Reactividad del [$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3$] frente a Mercaptanos RSH

V.A. Método General de Síntesis

El esquema general de las reacciones que se reportan en esta tesis aparece en la siguiente figura

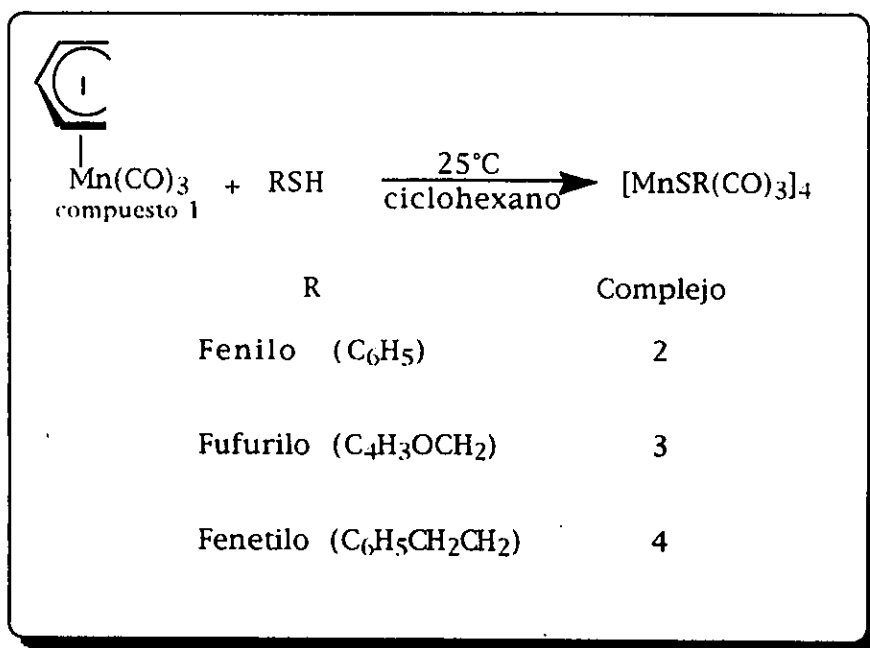


Figura 12

En un matraz redondo de 100 mL con salida lateral y agitación magnética se disolvieron 0.5 g (2.43 mmol) del compuesto 1 en 60 mL de ciclohexano a temperatura ambiente. El color de la solución resultó amarillo brillante. Al adicionar el mercaptano, el color de la solución cambió inmediatamente a rojo oscuro. Después de dos horas de reacción se formó un precipitado color ocre (este material presentó un punto de fusión mayor a 350°C y muy baja solubilidad en disolventes tanto polares como no polares, por lo que no se caracterizó). Una vez terminada la reacción dicho sólido se separó; a la solución resultante, se le retiró el disolvente bajo vacío.

17

Las cantidades que se usaron de cada uno de los mercaptanos y los rendimientos de reacción se muestran en la tabla 1.

Compuesto No.	Mercaptano	Cantidad usada (g)	Rendimiento (%)
2	Fenil mercaptano	0.28	21.0
3	Furfuril mercaptano	1.07	23.0
4	Fenetil mercaptano	0.33	24.0

Tabla 1

La reacción se mantuvo todo el tiempo bajo atmósfera de nitrógeno, para controlar el flujo, se acopló una trampa de aceite al sistema de reacción. Aparte del matraz el sistema de reacción consta de dos trampas conectadas en serie, su función es descomponer el mercaptano que no reaccionó (figura 13).

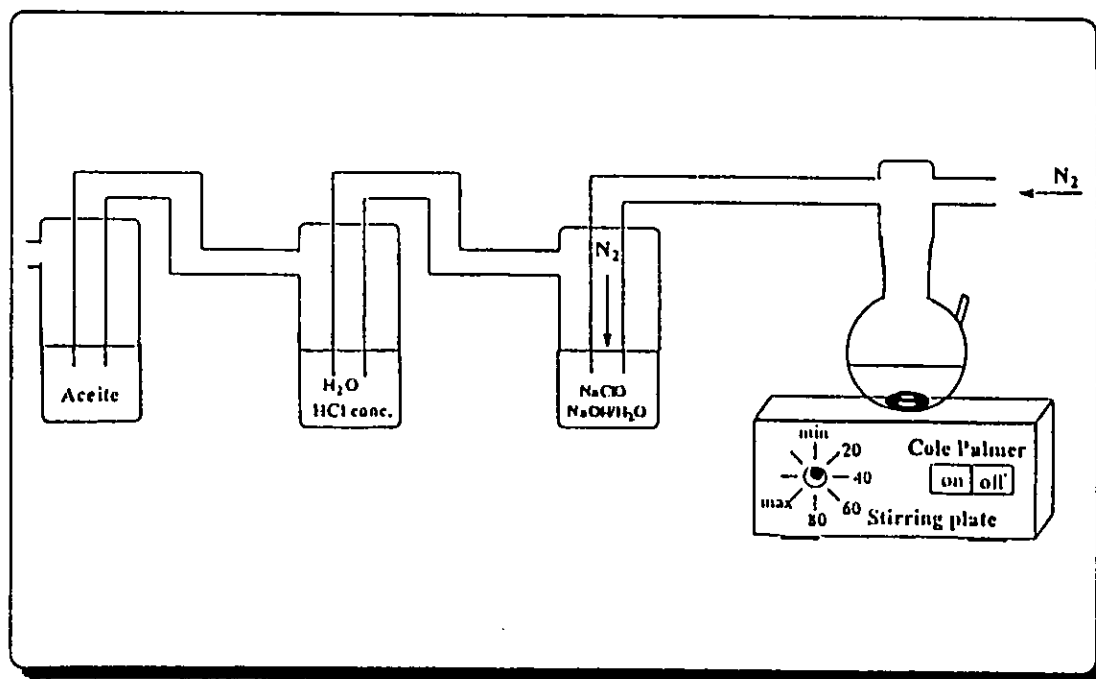


Figura 13

V.A.I. Purificación de los Compuestos

El compuesto 2 se purificó por recristalización de hexano y se obtuvo como un sólido color rojizo. El punto de fusión de este compuesto es 226°C, el reportado es 228°C²².

El compuesto 4 se recristalizó de acetona como un sólido rojizo, presentó un punto de fusión 182-186°C, el análisis elemental calculado para $C_{44}H_{36}O_{12}Mn_4S_4$ es: C, 47.8%; H, 3.3%, el encontrado C, 48.1%; H, 2.9%.

En el caso del compuesto 3 al retirar el disolvente de reacción se obtuvo un aceite color amarillo pálido. La purificación se llevó a cabo por recristalización de un sistema de disolventes; diclorometano/ciclohexano en una proporción 4:1. El punto de fusión del compuesto es 115-118°C.

El análisis elemental calculado para $C_{32}H_{20}O_{16}Mn_4S_4$, es C, 38.1%; H, 2.0%, el análisis que se encontró es C, 38.8%; H, 1.73%.

V.B. Discusión de Resultados

V.B.1. Espectrometría de Masas

Los pesos moleculares de los compuestos sintetizados se determinaron por espectrometría de masas con el experimento de FAB catiónico. Se estableció que se trata de moléculas tetraméricas que contienen doce grupos carbonilo, cuatro átomos metálicos y cuatro grupos -SR (R = fenilo, compuesto 2; furfurilo, compuesto 3; y fenetilo, compuesto 4).

El compuesto 2 presenta un fragmento en 992 m/e, que corresponde al ión molecular $[(\text{CO})_3\text{MnSC}_6\text{H}_5]_4^{+23}$. En la tabla 2 aparecen los principales fragmentos del compuesto 2 sintetizado en este trabajo.

Fragmentos	m/e	Fragmentos	m/e
$[(\text{CO})_{12}\text{Mn}_4\text{S}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$	992	$[(\text{CO})_9\text{Mn}_4\text{S}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$	908
$[(\text{CO})_7\text{Mn}_4\text{S}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$	852	$[(\text{CO})_6\text{Mn}_4\text{S}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$	824
$[(\text{CO})_5\text{Mn}_4\text{S}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$	796	$[(\text{CO})_4\text{Mn}_4\text{S}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$	768
$[(\text{CO})_3\text{Mn}_4\text{S}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$	740	$[(\text{CO})_2\text{Mn}_4\text{S}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$	712
$[(\text{CO})\text{Mn}_4\text{S}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$	684	$[\text{Mn}_4\text{S}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$	656
$[\text{Mn}_4\text{S}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$	579	$[\text{Mn}_3\text{S}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$	524
$[\text{Mn}_4\text{S}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$	501	$[\text{Mn}_3\text{S}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$	492
$[\text{Mn}_2\text{S}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$	469	$[\text{Mn}_4\text{S}_4(\text{C}_6\text{H}_5)]^+$	425
$[\text{Mn}_4\text{S}_3(\text{C}_6\text{H}_5)]^+$	393	$[\text{Mn}_4\text{S}_4]^+$	348
$[\text{Mn}]^+$	55		

Tabla 2

El patrón de fragmentación de los complejos 3 y 4 es semejante. En el caso del compuesto 3 el ión molecular $[(\text{CO})_3\text{MnSCH}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}]_4^+$ aparece en 1008 m/e y el del

compuesto 4, $[(\text{CO})_3\text{MnSCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]_4^+$, en 1103 m/e. Con base a las fragmentaciones observadas para este tipo de tetrámeros se establece un patrón de fragmentación general. Se inicia con la pérdida consecutiva de los grupos carbonilo (la fragmentación típica de los carbonilos metálicos²⁴). A continuación se lleva a cabo la pérdida consecutiva de algunos radicales orgánicos hasta llegar al fragmento $[\text{Mn}_4\text{S}_4\text{R}_2]^+$. A partir de aquí se generan dos rutas alternativas, no excluyentes, de fragmentación; en una se obtiene el esqueleto del tetrámero $[\text{Mn}_4\text{S}_4]^+$, mediante la pérdida de los dos últimos radicales orgánicos (este ión sigue fragmentándose hasta generar el ión $^{55}\text{Mn}^+$); en la otra ruta se da la pérdida de uno de los dos radicales orgánicos para dar el fragmento $[\text{Mn}_4\text{S}_3\text{R}]^+$, y a partir de éste se producen los iones particulares del radical orgánico. En la figura 14 se muestra el esquema general de fragmentación arriba establecido.

21

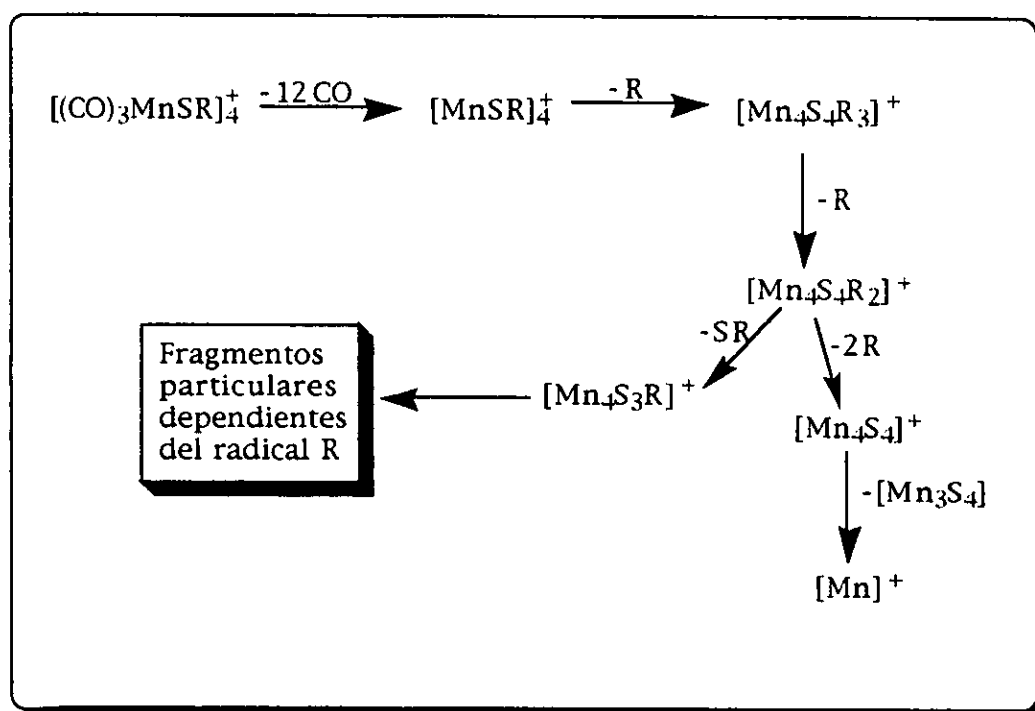
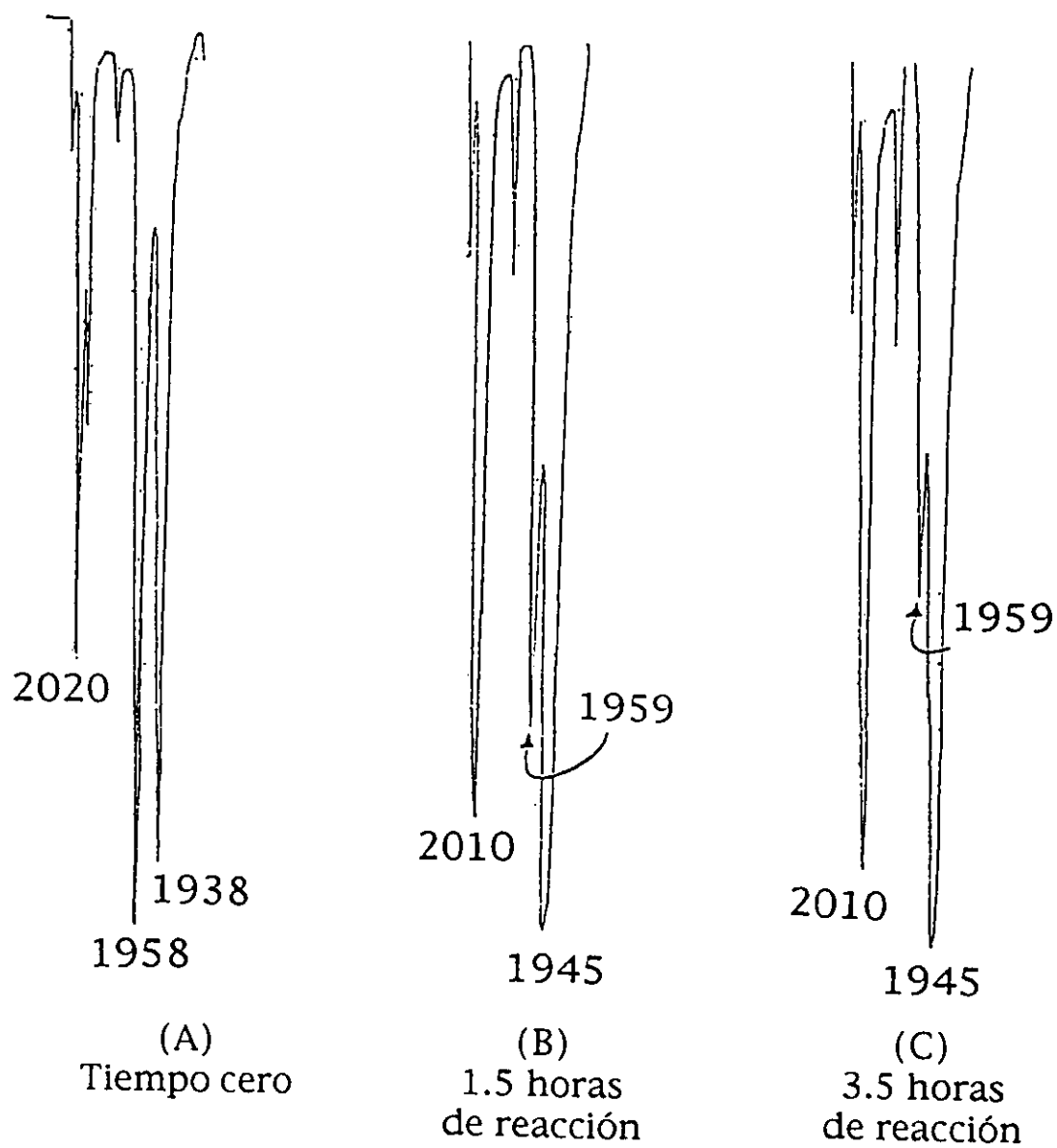


Figura 14

V.B.2. Espectroscopía de Infrarrojo

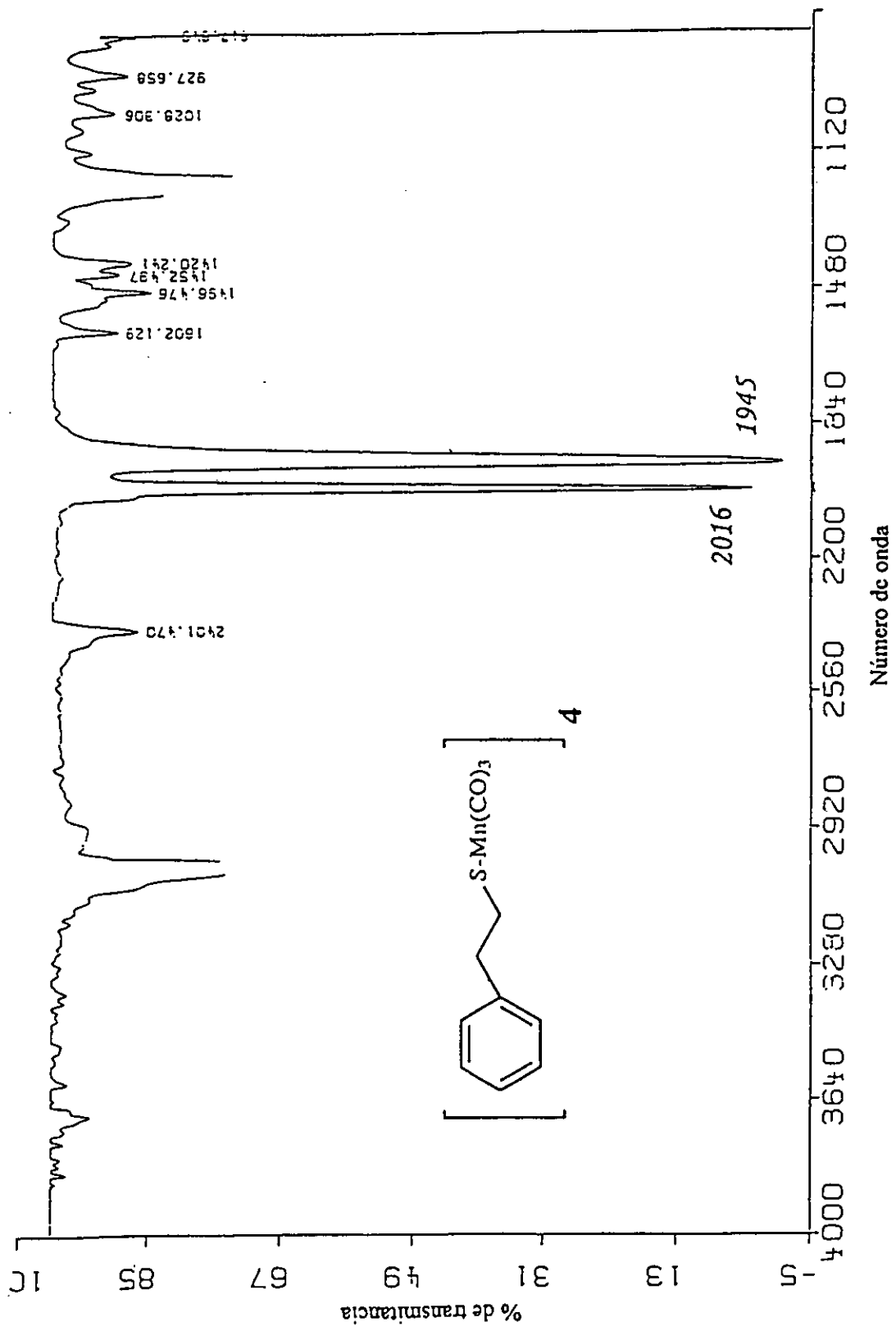
El seguimiento del avance de la reacción se llevó a cabo por espectroscopía de infrarrojo. Se tomaron muestras cada quince minutos (hasta que ya no hubo cambio en el patrón de las señales de los grupos carbonilo en la región de elongación ($\nu(\text{CO})$)).

En la figura 15 se muestran los espectros del seguimiento de reacción para el compuesto 4, a diferentes tiempos. En la figura 15(A), tiempo cero, aparecen las señales características del compuesto 1 en ciclohexano 2020, 1958 y 1938 cm^{-1} . Después de 1.5 horas de reacción [figura 15(B)], se observa la disminución en la intensidad de las bandas del compuesto 1 y la formación de dos bandas intensas en 2010 y 1945 cm^{-1} , que corresponden a la especie tetramérica $[(\text{CO})_3\text{MnSCH}_2\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5]_4$. El grupo de señales de la figura 15(C) corresponde a 3.5 horas de reacción. En éste se observa que continúan desapareciendo las señales características del compuesto 1 y se mantienen las señales en 2010 y 1945 cm^{-1} . La reacción se mantuvo por dos horas más durante las que no se observaron cambios en el patrón de señales con respecto al de la figura 15(C), por lo que se determinó que 3.5 horas es el tiempo de reacción total. Las bandas características del complejo 4 aislado aparecen en 2016 y 1945 cm^{-1} como se muestra en la figura 16.



Seguimiento de reacción por espectroscopía de infrarrojo $\nu(\text{CO})$ de 4, en ciclohexano.

Figura 15



Espectro de infrarrojo de 4, en hexano

Figura 16

Los tetrámeros restantes presentan comportamientos semejantes en sus seguimientos de reacción. En la tabla 3 se muestran los valores de las bandas de $\nu(\text{CO})$ de cada uno de los compuestos aislados.

Complejo No.	Bandas $\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$ (en hexano)
2	2025, 1952
3	2021, 1950
4	2016, 1945 todas las banda son intensas

Tabla 3

Cada uno de los compuestos sintetizados, como ya se mencionó en el discusión de la espectrometría de masas (sección V.B.1), contiene doce grupos carbonilo, los cuales se observan como dos señales por espectroscopía de infrarrojo. Esto muestra que en solución se tiene una molécula altamente simétrica.

25

La simetría local de los compuestos 2, 3 y 4 es C_{3v} (al igual que en el compuesto 1) con un arreglo tipo *fac*²⁵. Las bandas de los grupos carbonilo del compuesto 1 y de los compuestos 2, 3 y 4 aparecen básicamente en la misma región (1935-2025 cm^{-1}). Esto indica que la densidad electrónica en los átomos de manganeso de los tetrámeros, es semejante a la densidad electrónica del manganeso en el compuesto 1. De aquí se concluye que tanto el ligante pentadienilo (C_5H_7) como los tres grupos -SR enlazados a cada átomo de manganeso en

los tetrámeros sintetizado, presentan una acidez π de magnitud comparable.

V.B.3. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN-¹H)

La asignación de los protones de cada uno de los compuestos se hizo por experimentos de resonancia magnética nuclear en una y dos dimensiones, así como por comparación con los espectros de los ligantes libres.

En el espectro de RMN-¹H del fenil mercaptano²⁶ aparecen dos señales, una en 7.2 ppm, que integra para cinco protones correspondientes a los hidrógenos del anillo aromático. La otra señal que aparece en 3.4 ppm e integra para un protón, pertenece al hidrógeno del grupo sulfhidrilo del mercaptano (R-SH).

26

Una vez formado el tetrámero organometálico con puentes tiolato (μ^3 -RS), la señal del protón unido al azufre desaparece. En la figura 17 se muestra una expansión de la región aromática del espectro de protón del complejo 2 (donde R= fenilo). Como se observa los protones aromáticos del complejo 2, aparecen en dos grupos de señales. Ambos grupos de señales se encuentran desplazados a bajo campo con respecto al desplazamiento de los protones aromáticos en el ligante libre. La señal en 8.09 ppm es doble e integra para dos protones. Su constante de acoplamiento es de 7.5 Hz. Esta señal se asignó a los protones H1, de acuerdo a la numeración que aparece en la figura 17. La otra señal es una señal múltiple en 7.4-7.6 ppm, e

integra para tres hidrógenos, por lo que se asignó a los protones H2 y H3.

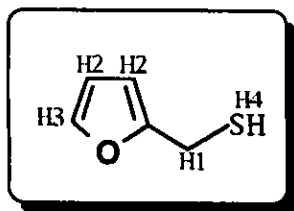
Los protones H1 (protones *orto*) del complejo 2 presentan una $\Delta\delta = -0.9$ ppm, mientras que los protones H2 y H3 (protones *meta* y *para*, respectivamente) presentan una $\Delta\delta$ de -0.3 ppm con respecto al desplazamiento reportado de los protones aromáticos en el fenil mercaptano. Las $\Delta\delta$'s se calculan de acuerdo con la siguiente fórmula,

$$\Delta\delta = (\text{DLL}-\text{DLE}) \text{ ppm}$$

DLL = Desplazamiento del ligante libre

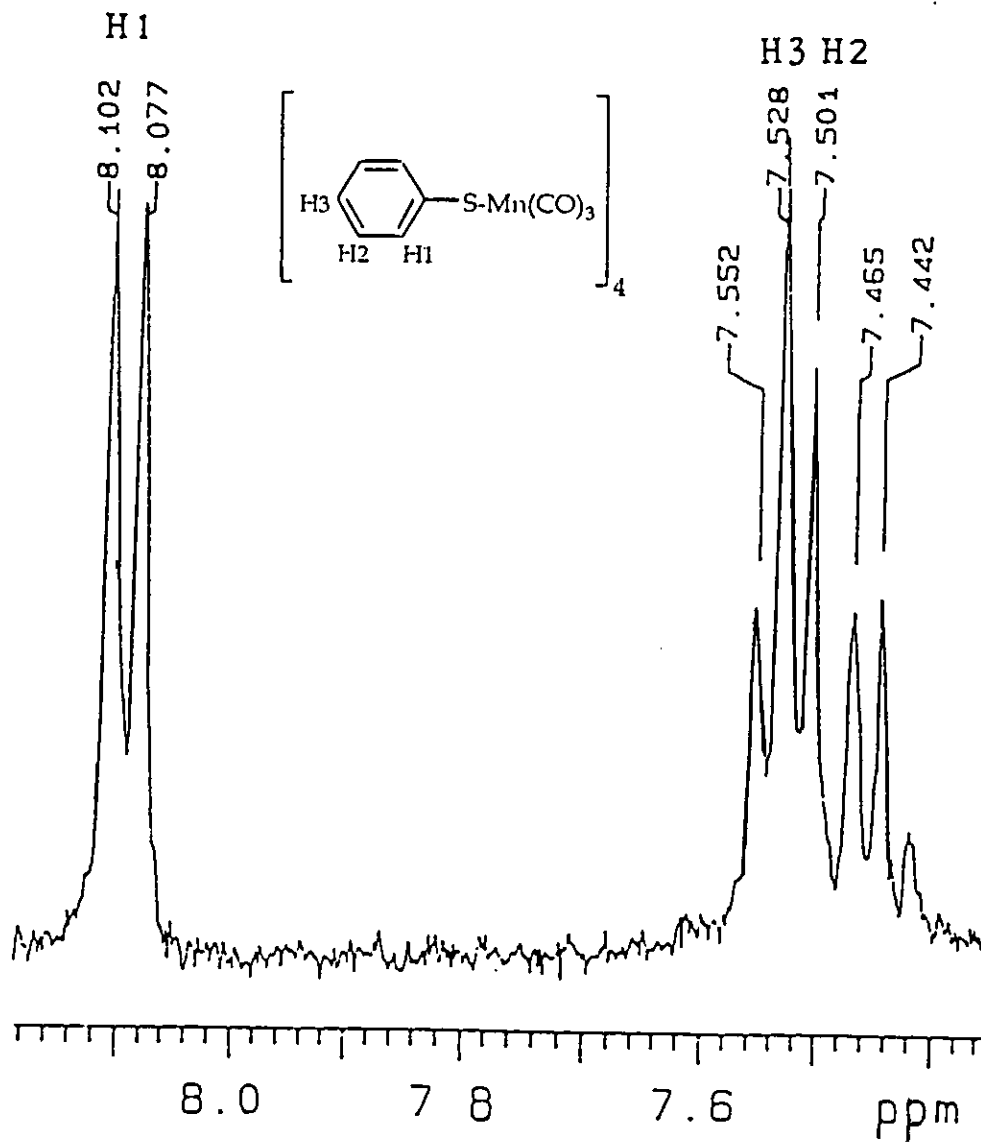
DLE = Desplazamiento del ligante enlazado

En el espectro del furfuril mercaptano²⁷ los protones metilénicos H1, de acuerdo a la numeración de la siguiente figura,



27

aparecen como una señal doble en 3.7 ppm ($J = 7.5$ Hz), pues están acoplados con el protón del grupo sulfhidriilo (protón H4). Los protones H2, pertenecientes al anillo furfurílico, aparecen en 6.19 ppm, como una señal múltiple. Esto se debe a su acoplamiento con los protones H3, también del anillo furfurílico. Estos últimos protones, los protones H3, aparecen alrededor de 7.3 ppm, como una señal múltiple. La señal correspondiente al protón H4, unido al azufre, es una señal triple centrada en 1.9 ppm, cuya constante de acoplamiento es de 7.5 Hz (el protón H4 está acoplado con los protones H1 a través del átomo de azufre).



28

Espectro de RMN-¹H de 2, región de protones aromáticos.
CDCl₃, 300 MHz

Figura 17

El espectro de resonancia magnética nuclear de protón del compuesto 3 se muestra en la figura 18. La inestabilidad de este complejo, en solución de cloroformo deuterado, se hizo patente por RMN de protón ya que se generaron impurezas que no fueron caracterizadas (marcadas con un asterisco en el espectro de la figura 18). Este comportamiento se acentuó con otros disolventes deuterados. La asignación de la estructura de este compuesto se hizo por comparación con el espectro del furfuril mercaptano reportado; como se indica a continuación. En primer lugar se observa, en la figura 18, el hidrógeno metilénico H1 en 3.7 ppm como una señal simple. Esto se puede explicar por la pérdida del acoplamiento con el hidrógeno del grupo -SH, el cual se pierde al enlazarse el mercaptano en cuestión con los átomos de manganeso. Por otro lado, los protones H2 aparecen como una señal múltiple de 6.1 a 6.35 ppm. Por último, el protón H3 aparece en 7.3 ppm mientras que la señal de mayor intensidad que aparece corresponde al cloroformo residual.

29

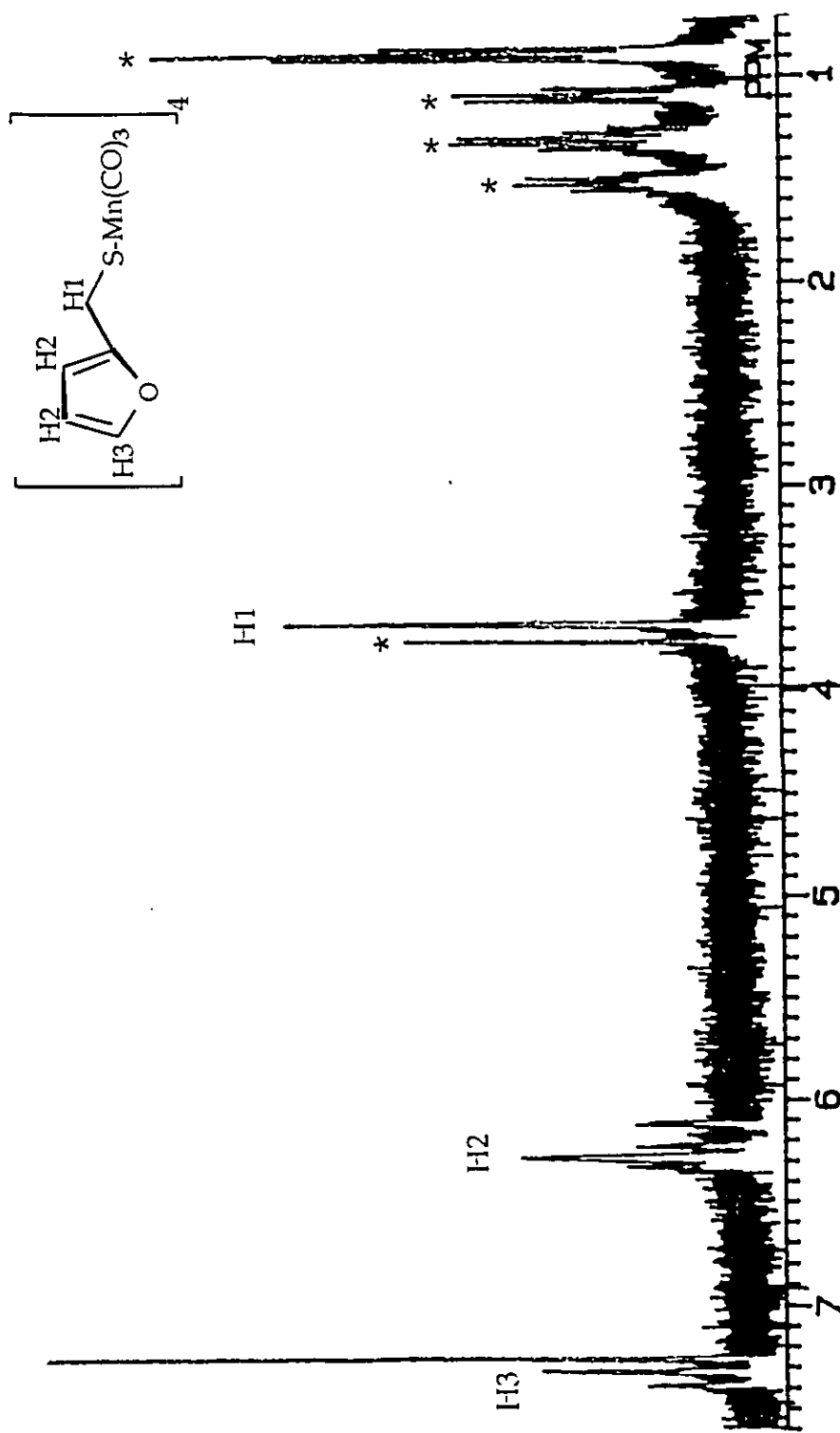
En la figura 19(A) se muestra el espectro de RMN-¹H del fenetil mercaptano (ligante libre). En este espectro se observan tres señales. La señal múltiple en 7.2-7.3 ppm corresponde a los protones aromáticos H3 (la numeración de los protones se hace de acuerdo con la estructura de la figura 19(A)). Los protones metilénicos H1 y H2 aparecen como una señal múltiple en 2.71-2.96 ppm. Por último, la señal que aparece a campo más alto pertenece al protón H4 unido al azufre en 1.37 ppm. Ésta es una señal triple con una constante de acoplamiento de 7.8 Hz. La asignación de los protones metilénicos se hizo a través del experimento de Correlación

Homonuclear ^1H - ^1H COSY, cuyo espectro se muestra en la figura 20. De esta figura se puede ver que el protón unido al azufre está acoplado con los protones metilénicos que aparecen a más alto campo (2.77 ppm), es decir, con los protones H1. Por lo tanto, la señal que aparece en 2.92 ppm corresponde a los protones H2.

El espectro de RMN- ^1H del compuesto 4, $[(\text{CO})_3\text{MnSCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]_4$, se muestra en la figura 19 (B). La señal de los protones aromáticos H3 aparece en 7.35 ppm. Los protones metilénicos H1 y H2 resuenan en 2.90 ppm y 3.18 ppm. Una vez formado el compuesto organometálico 4 se distinguen claramente dos señales para los protones metilénicos. Esto se debe a que pierden el acoplamiento con el protón del grupo sulfhidrilo. La asignación de las señales de los protones H1 y H2 se hizo por el experimento del Efecto Nuclear Overhauser Diferencial, NOE DIF, mostrado en la figura 21.

30

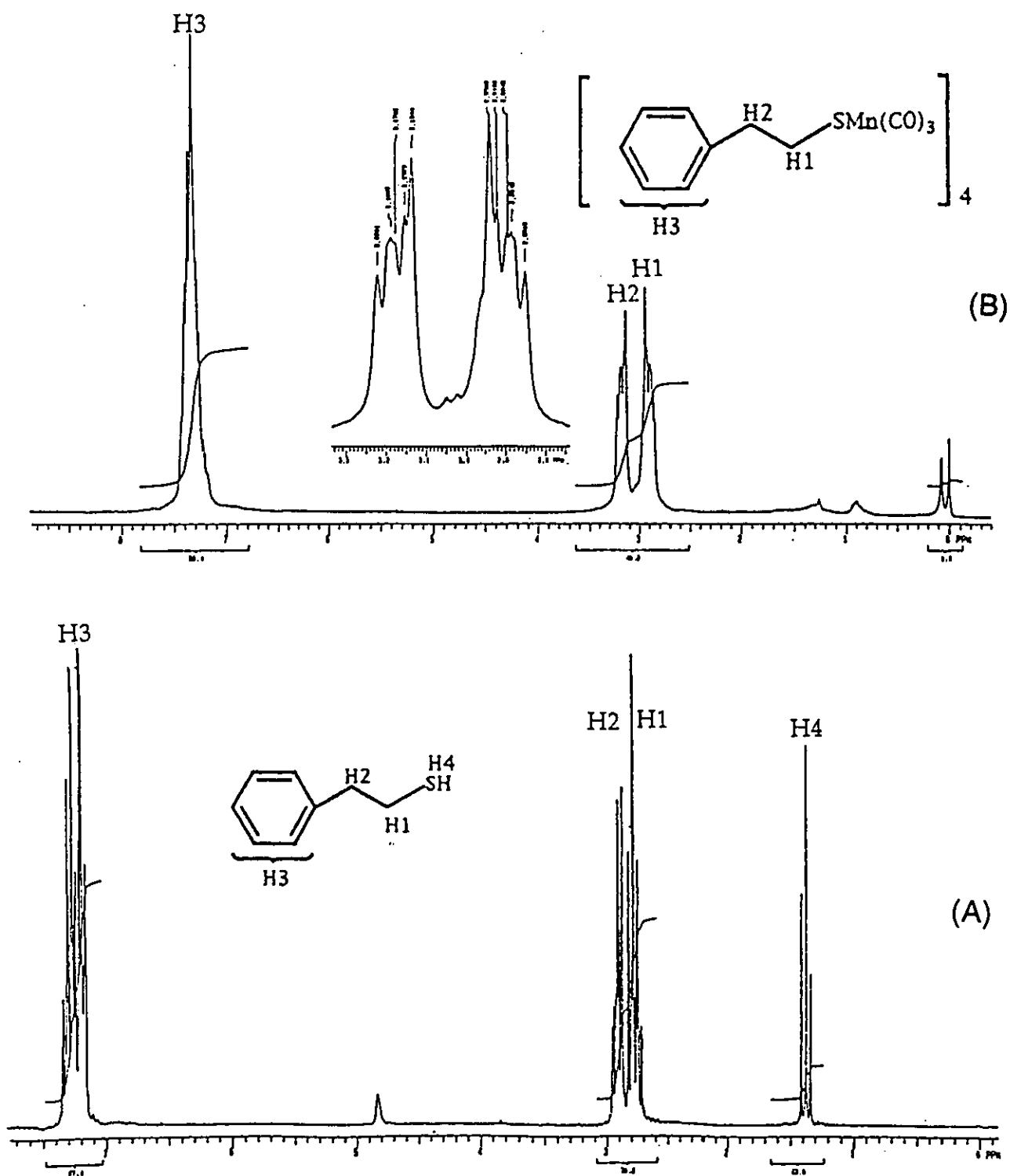
En la figura 21(D) se muestra la zona comprendida entre 2.4 y 8 ppm del espectro de RMN- ^1H del compuesto 4. En esta zona aparecen las señales de los protones metilénicos H1, H2 y los protones aromáticos H3. Para asignar los protones H1 y H2 se irradió la señal de protones aromáticos H3, en 7.35 ppm, tal y como se observa en la parte superior de la figura 21(C). La irradiación provoca el aumento en intensidad de la señal a 3.18 ppm, mostrando así la interacción de los protones H2 con los protones aromáticos H3, por lo que se determinó que los protones H2 son los que aparecen en 3.18 ppm. Para confirmar la asignación se irradiaron cada una de las señales de los protones metilénicos. En la figura 21(B), se muestra la irradiación sobre la señal en 3.18 ppm (protones H2).



Espectro de RMN- ^1H de 3. CDCl_3 , 200 MHz.

* ver texto.

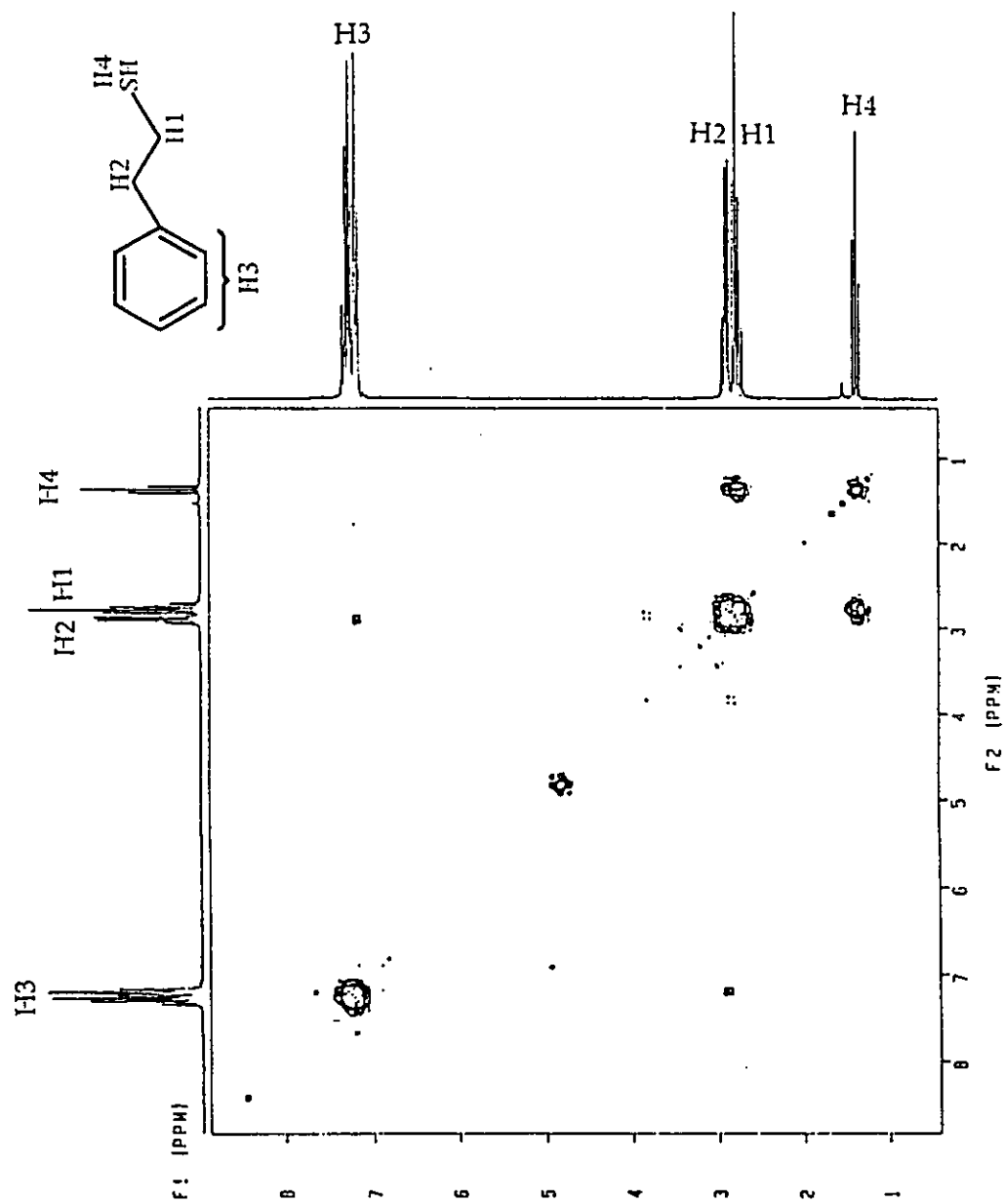
Figura 18



32

Espectros de RMN- ^1H .
 (A) fenetil mercaptano. CDCl_3 , 300 MHz.
 (B) complejo 4. CDCl_3 , 300 MHz.

Figura 19



COSY de fenetil mercaptano. CDCl_3 , 300 MHz.

Figura 20

En la figura 21(A) se presenta la irradiación sobre la señal a 2.90 ppm (protón H1). Analizando el efecto de estas irradiaciones se confirma que los protones H2 son los vecinos al anillo aromático y resuenan en 3.18 ppm, y que los protones H1 aparecen en 2.90 ppm, mientras que, por el valor del desplazamiento y las irradiaciones anteriormente mencionadas, los protones aromáticos H3 son los que aparecen en 7.35 ppm.

Al comparar el desplazamiento de las señales de los protones metilénicos H1 y H2 del complejo 4 con respecto a los protones metilénicos del ligante libre (protones H1 y H2 del fenetil mercaptano), se encuentra que, una vez formado el complejo metálico, dichas señales presentan una $\Delta\delta = -0.13$ ppm, para el caso de los protones H1 y de una $\Delta\delta = -0.26$ ppm para el caso de los protones H2 (en ambos casos el signo negativo de las $\Delta\delta$ en los desplazamientos indica que los protones H1 y H2 resuenan a campo menor en el ligante unido al metal con respecto al ligante libre).

Es interesante mencionar que los efectos de desprotección observados en los compuestos 2 y 4 no pueden ser atribuidos exclusivamente a efectos inductivos. En tal caso se esperaría que para el complejo 4 los protones H1 fueran los que se desplazaran a campo más bajo (recuérdese que el efecto inductivo se transmiten a través de enlaces y conforme éstos aumentan, aquél disminuye²⁸). En el caso del compuesto 4, entonces, los protones H2 son los que presentan una mayor $\Delta\delta$ negativo, lo cual no es atribuible a efectos inductivos. Por otro lado, se observa que los protones metilénicos H1 del tetrámero 3 permanecen en un desplazamiento idéntico al del ligante no

enlazado. Todo lo anterior podría explicarse por medio de la existencia de una corriente anisotrópica en el fragmento cúbico Mn_4S_4 ²⁹.

V.B.4. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Carbono-13 (RMN-¹³C)

En todos los casos las asignaciones de los espectros de RMN de ¹³C de los nuevos compuestos sintetizados en este trabajo se hicieron tomando como referencia las señales de los ligantes libres.

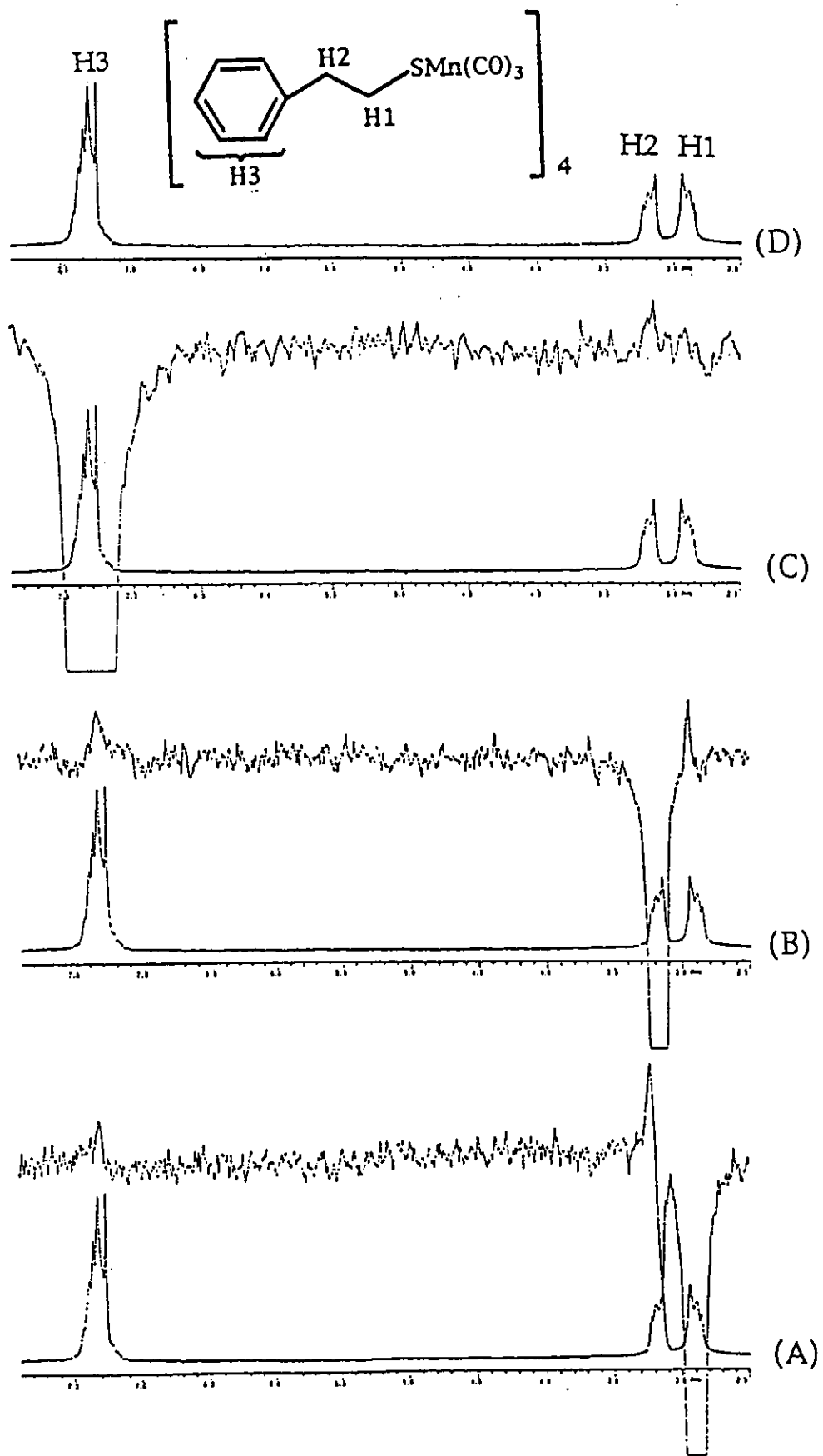
En la figura 22 se muestra el espectro de RMN de ¹³C del compuesto 2. Los desplazamientos de las señales de los carbonos aromáticos tanto en el ligante libre (fenil mercaptano)³⁰, como en el compuesto 2, son prácticamente iguales. En la tabla 4 se presentan los desplazamientos de los carbonos del ligante libre y del ligante en el compuesto organometálico, de acuerdo con la numeración de la figura 22.

35

Carbonos Compuesto 2.	Desplazamiento del ligante libre. (ppm).	Desplazamiento del ligante enlazado. (ppm). Figura 22	$\Delta\delta$ (ppm)*
C1 _{ipso}	130.7	132.7	-2.0
C2 _{orto}	129.3	131.0	-1.7
C3 _{meta}	128.9	129.7	-0.8
C4 _{para}	125.4	128,7	-3.3

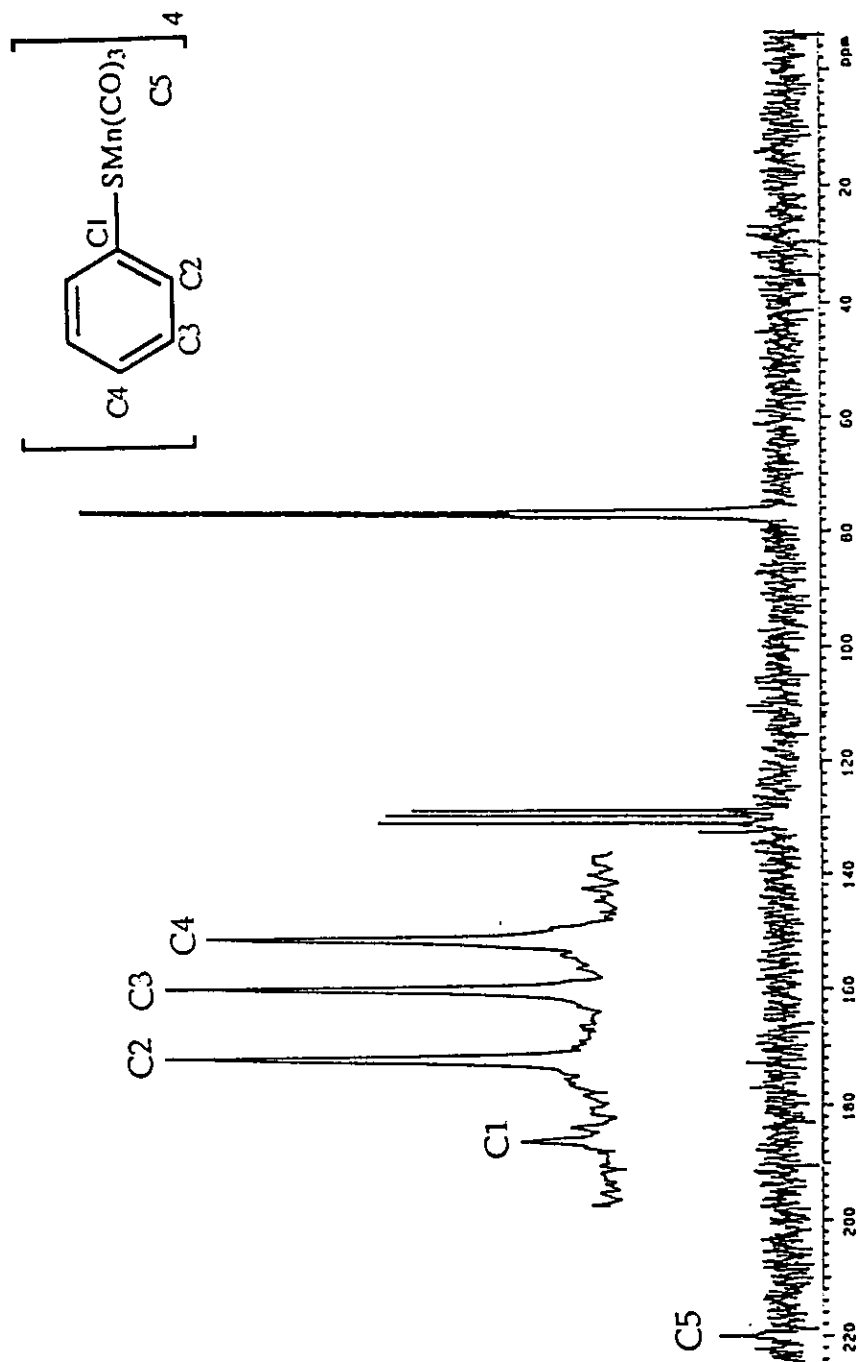
* Ver sección V.B.3 página 27 para el cálculo de $\Delta\delta$.

Tabla 4



NOE DIF de 4. CDCl_3

Figura 21



Espectro de RMN- ^{13}C de 2. CDCl_3 , 50 MHz.

Figura 22

En la tabla 5 aparecen los desplazamientos de las señales de RMN-¹³C del complejo 3 y del furfuril mercaptano³¹, de acuerdo con la numeración de la figura 23. La única señal de carbono que presenta un cambio radical en su desplazamiento es la del carbono C1, con una $\Delta\delta = -14.9$ ppm.

Carbonos Compuesto 3.	Desplazamiento del ligante libre. (ppm).	Desplazamiento del ligante coordinado. (ppm). Figura 24.	$\Delta\delta$ (ppm)*
C1	20.8	35.7	-14.9
C2	106.2	109.3	-3.1
C3	110.5	110.7	-0.2
C4	141.8	142.5	-0.7
C5	153.7	152.5	1.2

* Ver sección V.B.3 página 27 para el cálculo de $\Delta\delta$.

Tabla 5

38

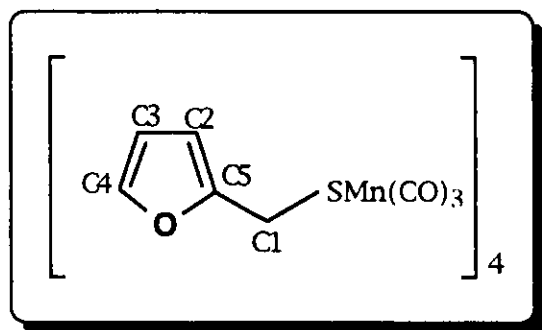


Figura 23

La asignación de las señales de los carbonos metilénicos del compuesto 4, se hizo por un experimento de Correlación Heteronuclear HETCOR. En la figura 24 se muestra el espectro de este experimento. La señal de los protones metilénicos H2 a campo más bajo (3.18 ppm), está correlacionada con la señal

de carbono que aparece a campo más alto; es decir, la señal en 37.2 ppm corresponde al carbono C2. La otra señal de carbono se correlaciona con la señal de protón H1 que aparece a más alto campo (2.90 ppm), por lo que se asignó la señal de C1 en 38.7 ppm, en este caso el carbono C1 presenta una $\Delta\delta = -12.7$ ppm, como se consigna a continuación:

Carbonos metilénicos. compuesto 4.	Desplazamiento del ligante libre. (ppm).	Desplazamiento del ligante coordinado. (ppm).	$\Delta\delta$ (ppm)*
C1	26.0	38.7	-12.7
C2	40.2	37.2	3.0

* Ver sección V.B.3. página 27 para el cálculo de $\Delta\delta$

Tabla 6

Los desplazamientos de las señales de carbono del anillo aromático aparecen en la tabla 7. En la figura 25 se muestran los espectros completos del fenetil mercaptano (ligante libre) (A) y del compuesto 4 (B).

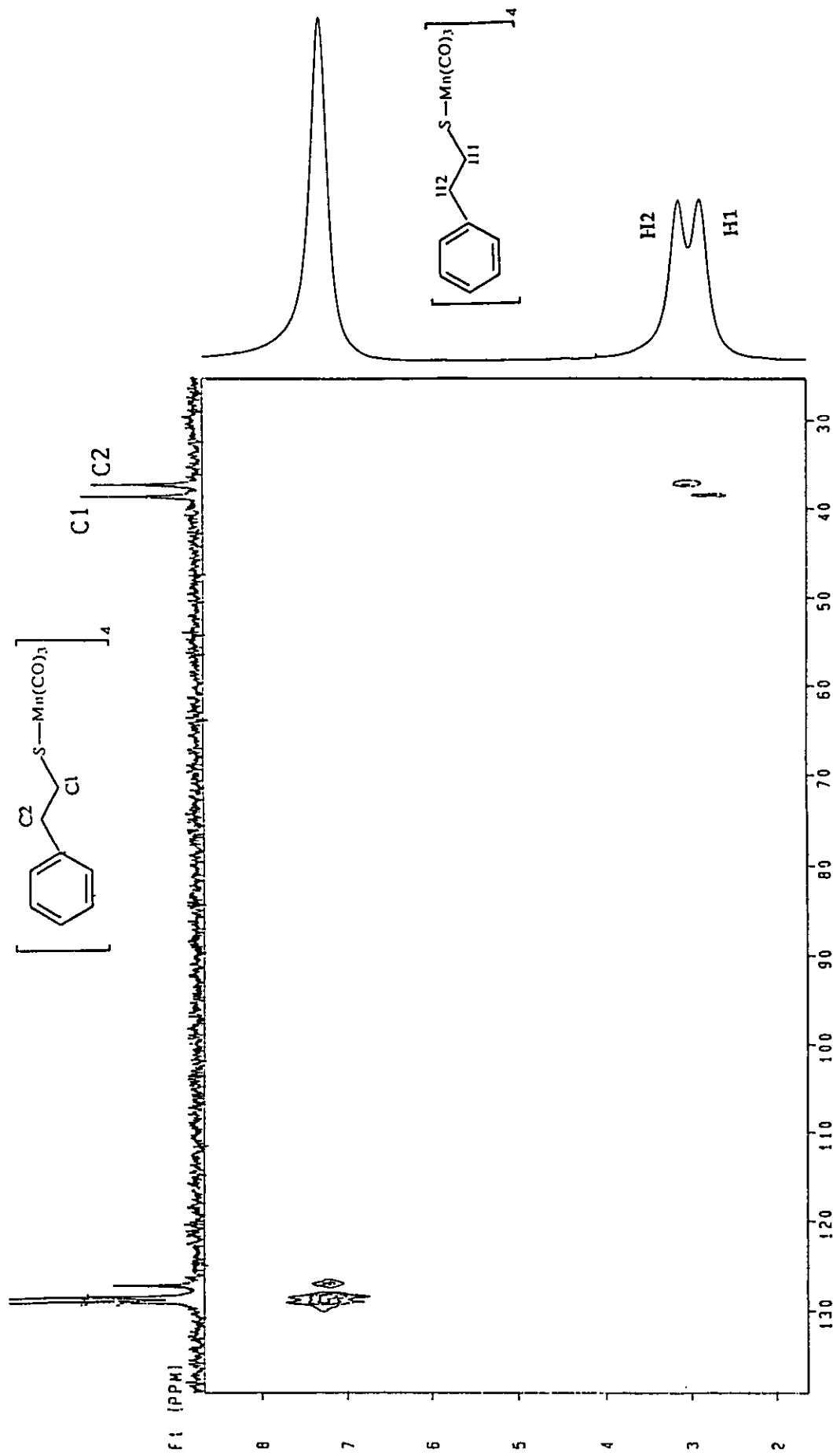
39

La señal de los grupos carbonilo de los compuestos sintetizados aparece alrededor de 220 ppm. Al bajar la temperatura a -50°C , se observó que el ancho de banda disminuyó de 16.2 a 2.4 Hz. Esto sugiere la existencia de un comportamiento dinámico.

Carbono Compuesto 4.	Desplazamiento del ligante libre. (ppm) Figur 25 (A)	Desplazamiento del ligante coordinado. (ppm). Figura 25 (B)	$\Delta\delta$ (ppm)*
C3 _{ipso}	139.8	138.4	1.4
C4 _{orto}	128.7	128.6	0.1
C5 _{meta}	128.5	129.1	-0.6
C6 _{para}	126.5	127.2	-0.7

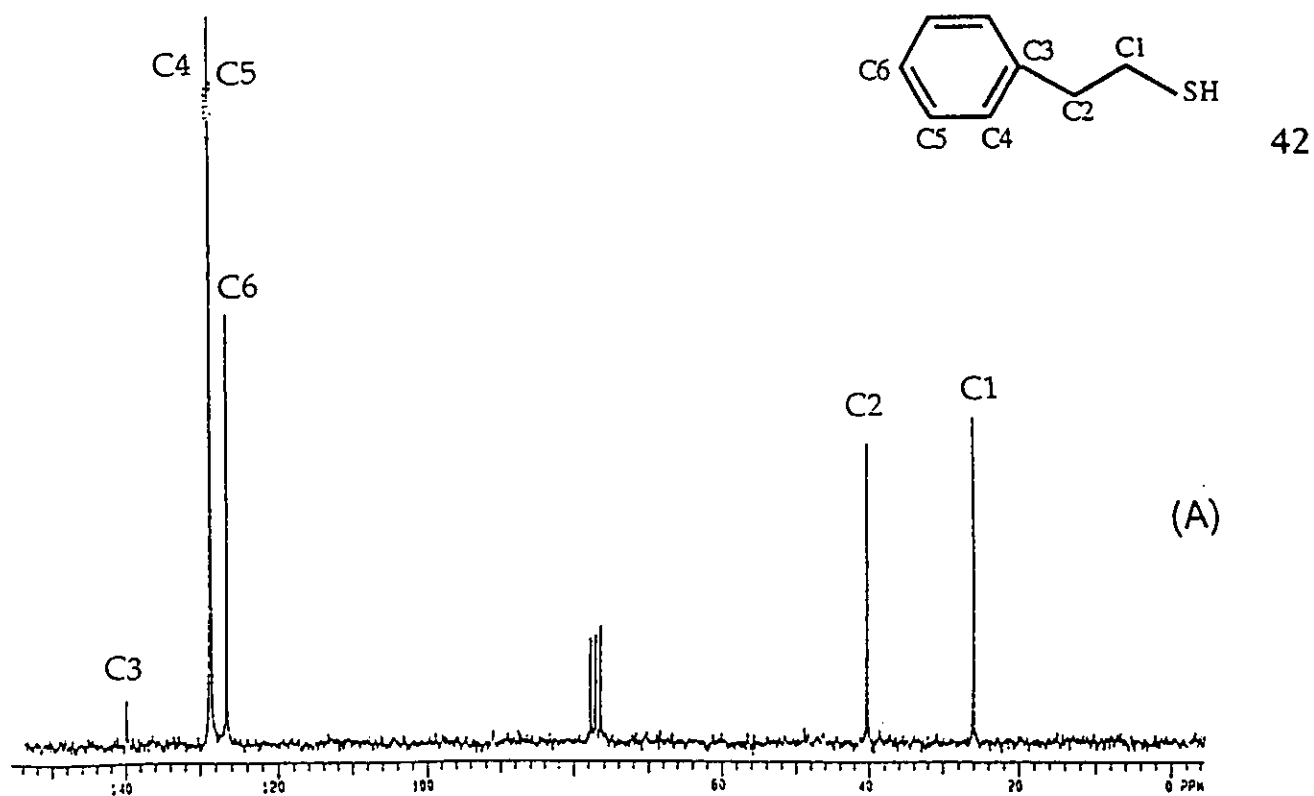
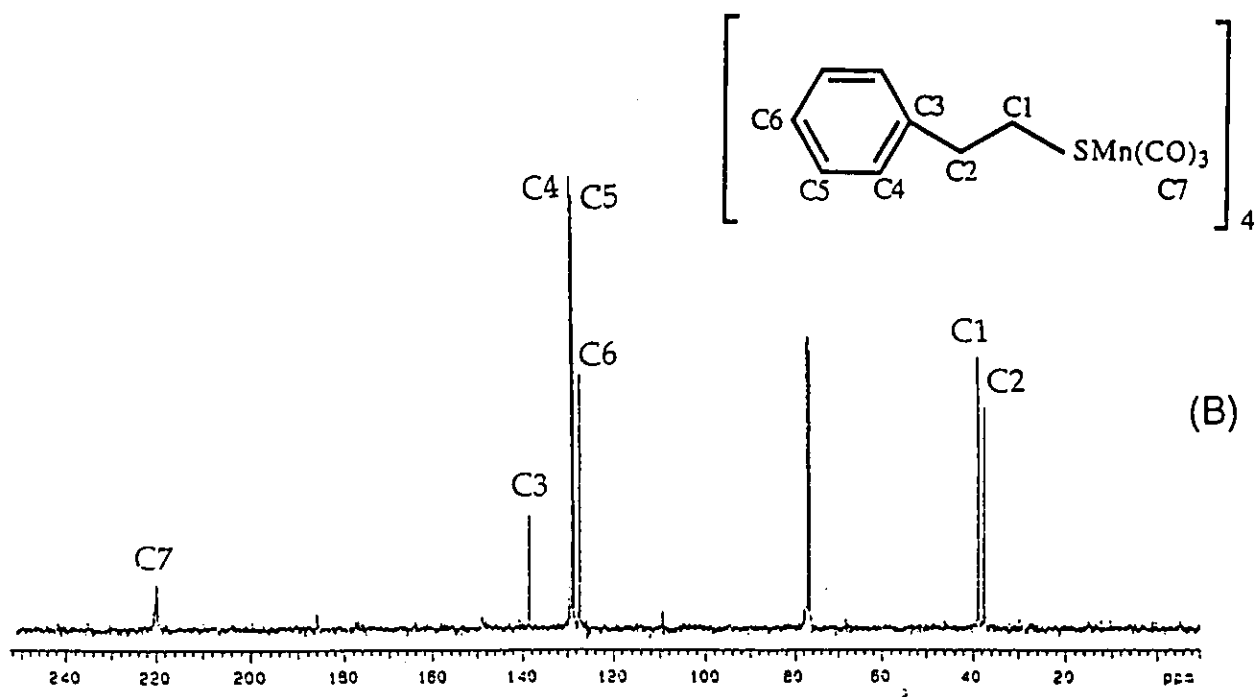
* Ver sección V.B.3. página 27 para el cálculo de $\Delta\delta$.

Tabla 7



HETCOR de 4. CDCl_3 .

Figura 24



Espectros de RMN-¹³C

(A) fenetil mercaptano. CDCl₃, 75 MHz.

(B) compuesto 4. CDCl₃, 75 MHz.

Figura 25

V.B.5. Difracción de Rayos-X

V.B.5.1. Procedimiento para la Obtención de Cristales

Para el compuesto 4 el primer sistema de cristalización probado fue acetona. El periodo de crecimiento de los cristales osciló entre 24 y 48 horas, a temperatura ambiente. El compuesto cristalizó como pequeñas agujas color naranja oscuro, las cuales al retirarlas del disolvente se opacaron rápidamente. Se repitió el proceso de cristalización, ahora manteniendo el sistema a -5°C . En estas condiciones se obtuvieron cristales en aproximadamente un mes. Estos nuevos cristales eflorcieron, pese a que se recubrieron con resina epóxica. Debido a esto se decidió eliminar la acetona como disolvente de cristalización. De aquí en adelante los sistemas probados consistieron en pares de disolventes. Un primer sistema utilizado fue aquél con una proporción 4:1, cuatro partes de diclorometano y una de otro disolvente. A continuación se enlistan los sistemas de cristalización que fueron utilizados.

43

Sistema de cristalización	Disolvente 1.	Disolvente 2.
A	Diclorometano	Hexano
B	Diclorometano	Ciclohexano
C	Diclorometano	Dimetilformamida
D	Diclorometano	Benceno

Tabla 7

Estos sistemas de cristalización se utilizaron para todos los compuestos sintetizados. El tiempo de cristalización, en todos los casos, fue de dos meses y medio, aproximadamente, a -5°C . El compuesto 4 cristalizó únicamente en los sistemas A y B. En el caso del compuesto 2, sólo crecieron cristales en el sistema B. El compuesto 3 cristalizó en todos los sistemas. Los cristales del sistema B de este último compuesto, resultaron ser los más adecuados para el análisis por difracción de rayos X de monocristal.

V.B.5.2. Análisis de la Estructura de Rayos-X

La estructura determinada por difracción de rayos-X del compuesto 3 se muestra en la figura 26. Como se observa es una especie tetramérica. Aquí pues, se confirma que tanto en solución como en estado sólido los compuestos del tipo $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{SR}]_4$ poseen la misma estructura.

44

La geometría del compuesto 3 es la de un cubo distorsionado. Todas las distancias de enlace Mn-S son iguales dentro del error experimental $[2.366(4)\text{Å}]$. La distorsión que se observa en la estructura cúbica de este compuesto con respecto a un cubo regular, radica fundamentalmente en la diferencia del valor de los ángulos internos S-Mn-S y Mn-S-Mn; para un cubo regular el valor es de 90° ; mientras que en la estructura del compuesto 3, el valor promedio de los ángulos S-Mn-S es de $77.8(1)^{\circ}$ y el valor promedio de los ángulos Mn-S-Mn es de $101(1)^{\circ}$.

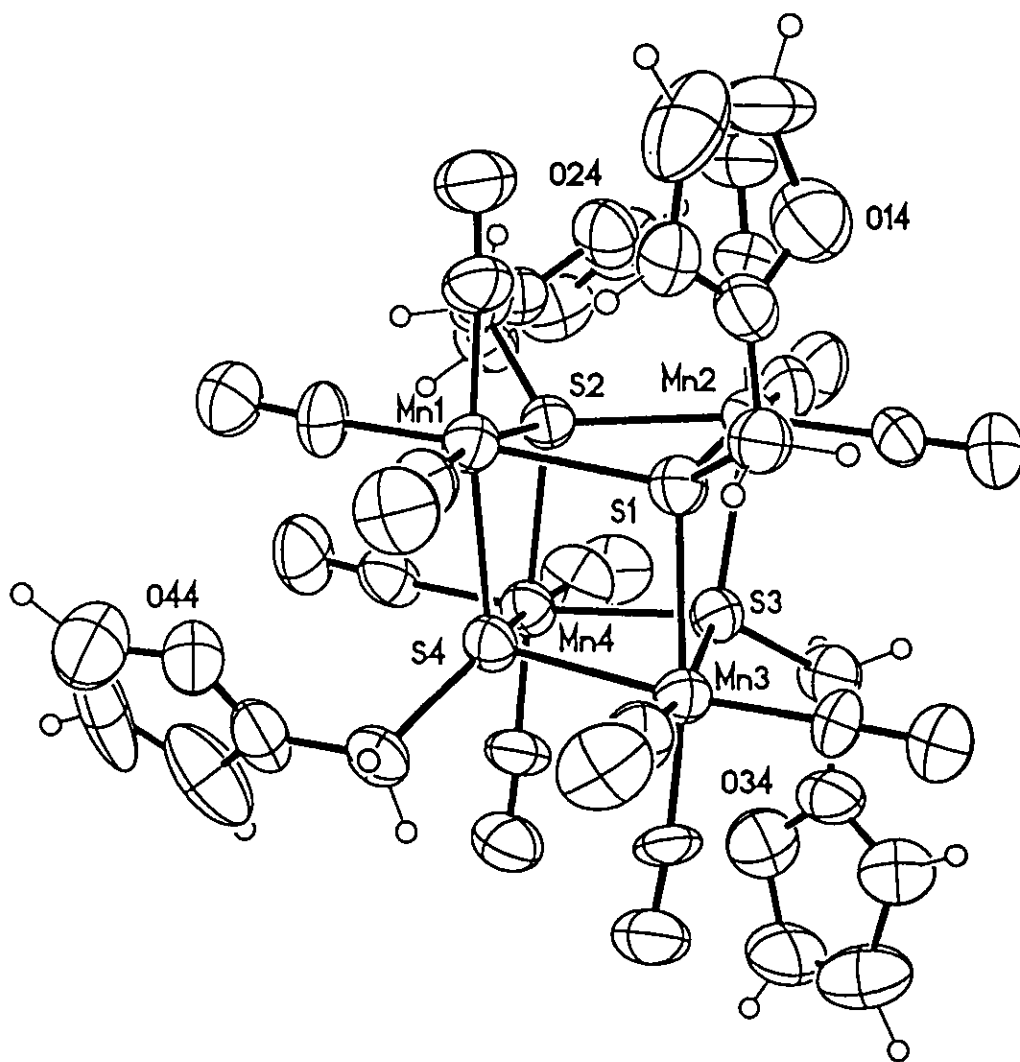
Las distancias entre los átomos de manganeso dentro de la estructura varían entre 3.625 y 3.676 Å. Este valor es mayor al observado en distancias de enlace Mn-Mn en compuestos como $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ³², en el que la distancia entre los centros metálicos es de 2.923(3) Å. En el caso del compuesto $[\text{Mn}(\mu\text{-H})(\text{CO})_4]_3$ ³³ el valor de la distancia entre los metales es de 3.11(2)Å, por lo que se establece que en la especie tetramérica bajo estudio no hay un enlace formal entre los átomos de manganeso. La distancia de enlace entre los átomos Mn-S oscila entre 2.351(4)Å y 2.385(4)Å. Este valor es muy cercano al valor de la suma de los radios covalentes de los átomos de manganeso (1.39 Å) y azufre (1.02 Å)³⁴, es decir, 2.41Å.

Los átomos de azufre en el compuesto forman, cada uno, cuatro enlaces por lo que no presentan ningún par electrónico libre. Los cuatro enlaces formados por el azufre, se pueden visualizar formalmente como dos enlaces de coordinación con dos centros metálicos y dos enlaces covalentes, uno con un tercer átomo de manganeso y el otro, a su vez, con el radical orgánico. En la tabla 7 aparecen los valores de las distancias de enlace entre los átomos de Mn-S.

45

Distancias de enlace (Å) con su desviación estándar para átomos seleccionados del complejo 3			
Mn(1)-S(1)	2.367(4)	Mn(2)-S(1)	2.385(4)
Mn(1)-S(2)	2.374(4)	Mn(2)-S(1)	2.360(4)
Mn(1)-S(4)	2.370(4)	Mn(2)-S(1)	2.359(4)
Mn(4)-S(2)	2.366(4)	Mn(3)-S(1)	2.353(4)
Mn(4)-S(3)	2.382(4)	Mn(3)-S(3)	2.358(4)
Mn(4)-S(4)	2.366(4)	Mn(3)-S(4)	2.351(4)

Tabla 7



Estructura de Rayos-X de 3 con numeración atómica

Figura 26

El valor promedio de los ángulos de enlace alrededor de cada átomo de azufre es 108.99° , cercano a 109.5° , es decir, los átomos de azufre de la molécula presentan una hibridación sp^3 . En la siguiente tabla se muestran los valores de los ángulos de enlace para algunos átomos seleccionados.

Ángulos de enlace (Å) con su desviación estándar para átomos seleccionados del complejo 3			
S(1)-Mn(1)-S(2)	78.4(4)	S(1)-Mn(3)-S(3)	77.7(1)
S(1)-Mn(1)-S(4)	77.3(1)	S(1)-Mn(3)-S(4)	78.7(1)
S(2)-Mn(1)-S(4)	77.1(1)	S(3)-Mn(3)-S(4)	78.9(1)
S(1)-Mn(2)-S(2)	78.3(1)	S(2)-Mn(4)-S(3)	77.4(1)
S(1)-Mn(2)-S(3)	77.0(1)	S(2)-Mn(4)-S(4)	77.3(1)
S(2)-Mn(2)-S(3)	78.0(1)	S(3)-Mn(4)-S(4)	78.0(1)
Mn(1)-S(1)-Mn(2)	99.8(1)	Mn(2)-S(3)-Mn(3)	102.0(2)
Mn(1)-S(1)-Mn(3)	101.3(1)	Mn(2)-S(3)-Mn(4)	100.9(1)
Mn(2)-S(1)-Mn(3)	101.4(1)	Mn(3)-S(3)-Mn(4)	99.7(1)
Mn(1)-S(2)-Mn(2)	100.3(1)	Mn(1)-S(4)-Mn(3)	101.3(1)
Mn(1)-S(2)-Mn(4)	101.8(1)	Mn(1)-S(4)-Mn(4)	101.7(1)
Mn(2)-S(2)-Mn(4)	101.3(1)	Mn(3)-S(4)-Mn(4)	100.3(1)
Mn(1)-S(1)-Mn(18)	120.0(4)	Mn(2)-S(3)-Mn(38)	111.6(5)
Mn(2)-S(1)-Mn(18)	119.5(5)	Mn(3)-S(3)-Mn(38)	118.8(5)
Mn(3)-S(1)-Mn(18)	111.8(5)	Mn(4)-S(3)-Mn(38)	120.8(5)
Mn(1)-S(2)-Mn(28)	111.6(5)	Mn(1)-S(4)-Mn(48)	119.8(5)
Mn(2)-S(2)-Mn(28)	119.7(4)	Mn(3)-S(4)-Mn(48)	112.1(4)
Mn(4)-S(2)-Mn(28)	119.8(5)	Mn(4)-S(4)-Mn(48)	118.6(5)

Tabla 8

Los átomos alrededor del centro metálico presentan una geometría pseudooctaédrica. Los átomos de manganeso están, cada uno, enlazados a tres grupos tiolato y a tres grupos carbonilo, $RS_3-Mn(CO)_3$. La simetría local de cada átomo metálico es C_{3v} .

El valor de las distancias intermoleculares más cortas entre átomos de $C \cdots O$ (carbono del fragmento orgánico con oxígeno de carbonilo) es de 3.038 \AA ; entre átomos $O \cdots O$ (dos átomos de oxígeno de carbonilos de diferentes moléculas) de

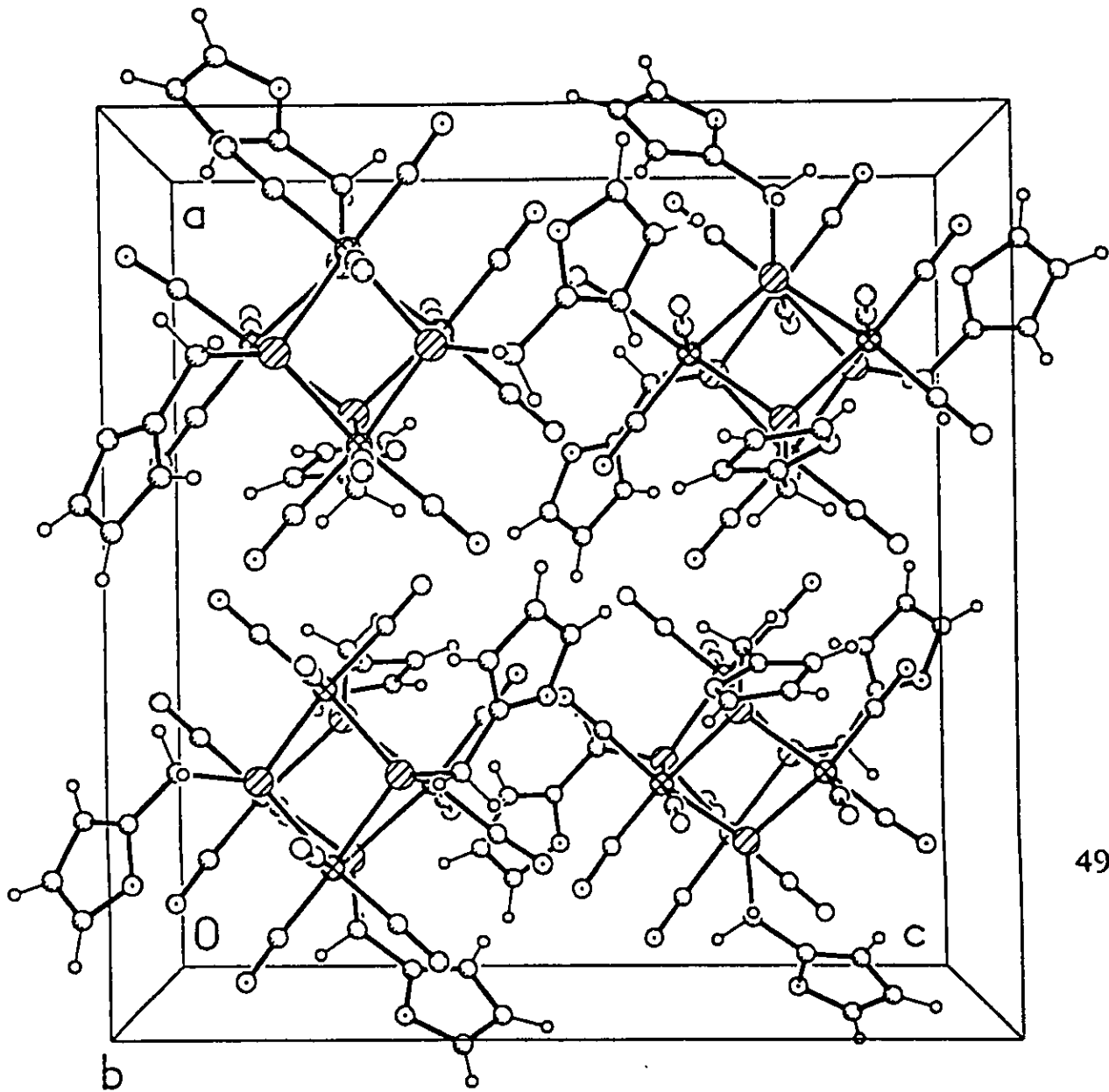
3.050 Å y para C...C (dos átomos de carbono del fragmento orgánico de diferentes moléculas) de 3.521Å. Estos valores determinan, pues, que las fuerzas de enlace intermoleculares que existen son del tipo van der Waals. En la figura 27 se muestra la celda unitaria del compuesto 3.

La estructura de rayos-X de cristal único que se reporta en este trabajo, es la primera que se obtiene para una especie tetramérica de manganeso con grupos organotiolato. Este tipo de compuestos fueron originalmente considerados como especies triméricas³⁵. Los estudios de espectrometría de masas por impacto electrónico y análisis por espectroscopia de infrarrojo sugerían que en realidad se trataba de especies tetraméricas cúbicas³⁶, sin embargo, no se había logrado comprobar la naturaleza cúbica de los tetrámeros por análisis de rayos-X de cristal único.

48

V.B.6. Mecanismo Propuesto

En la figura 28 se ilustra el mecanismo de reacción propuesto para la formación de las especies tetraméricas. Como primer paso se postula la adición oxidativa del mercaptano, a través del enlace S-H, al centro metálico del complejo 1. Este tipo de proceso ha sido observado para la formación de varios compuestos con la consiguiente formación del enlace metal-azufre³⁷. Esto provoca el cambio de hapticidad del ligante pentadienilo¹⁰, de η^5 a η^3 , de forma que el compuesto organometálico se mantiene como una especie de 18 electrones $[(CO)_3MnSR(\eta^3-C_5H_7)(H)]$.



Celda Unitaria de 3

Figura 27

En seguida se plantea la migración del átomo de hidrógeno a una posición terminal del ligante orgánico con cambio de hapticidad de η^3 a η^4 . De esta forma se genera el 1,3-pentadieno coordinado³⁸. Por último, se propone la descoordinación del 1,3-pentadieno (compuesto volátil), con la subsecuente formación del heterocubano. El 1,3-pentadieno se detectó por espectroscopía de RMN-¹H^{1c}.

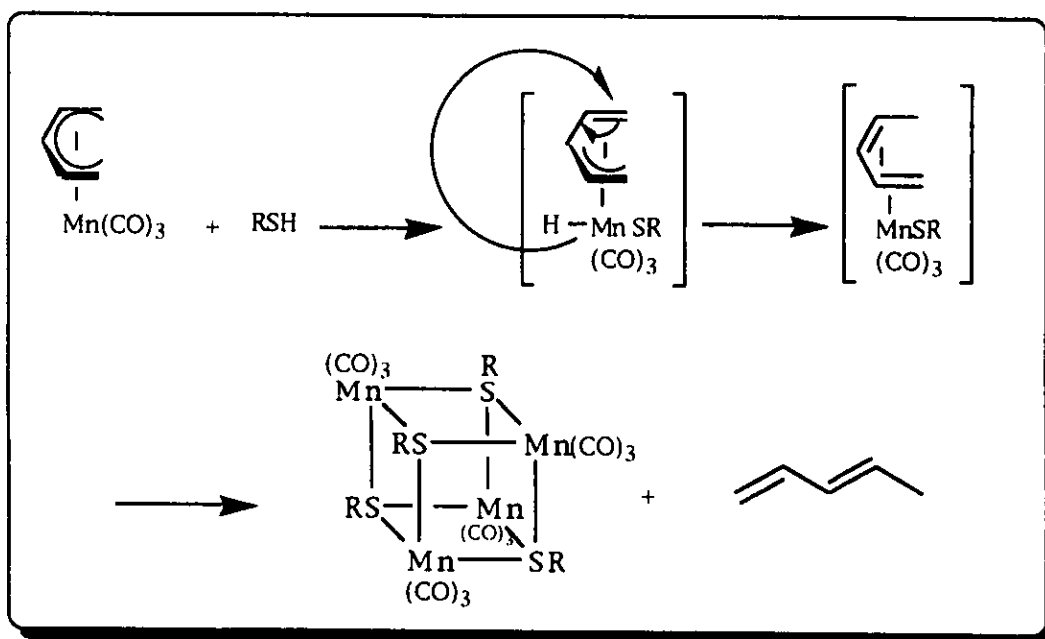


Figura 28

VI. Reactividad del $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3]$ frente a Sulfuros R_2S

VI.A. Sección Experimental

En la figura 29 se muestra el esquema general de las reacciones estudiadas en este trabajo.

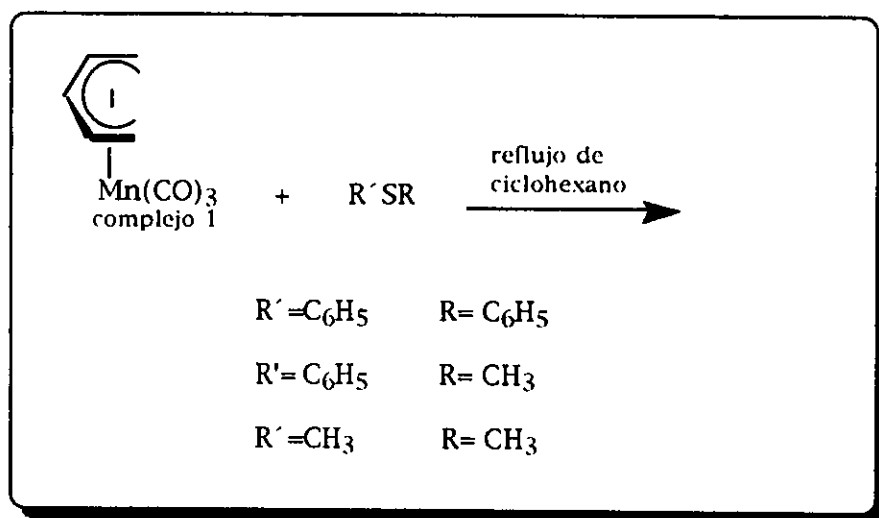


Figura 29

En un matraz redondo de 250 mL con salida lateral y agitación magnética se disolvió 0.5 g (2.43 mmol) del compuesto 1, en 60 mL de ciclohexano, se le adicionó una cantidad equimolar (0.451 g, 0.4042 mL) de difenil sulfuro (C_6H_5)₂S. El color de la solución del compuesto 1 en ciclohexano era amarillo brillante, y al adicionar el sulfuro no hubo cambio en la coloración.

52

El seguimiento de reacción por espectroscopía de infrarrojo mostró que después de una hora de reacción a temperatura ambiente (25°C), el patrón de bandas de $\nu(\text{CO})$, del compuesto 1 (2020, 1958, 1938 cm^{-1}), no presentó ningún cambio, por lo que se utilizó temperatura (reflujo de ciclohexano). Pasadas dos hora de reflujo, no se observó cambio en el patrón de señales, por lo que se adicionó un equivalente más de difenil sulfuro. La reacción se mantuvo por 7.5 horas durante las cuales se aumentaron siete equivalentes del sulfuro, sin observar cambio en el patrón de $\nu(\text{CO})$. Se retiró el disolvente bajo presión reducida y se obtuvo un aceite

color amarillo naranja oro que se purificó utilizando una columna de alúmina eluyendo con hexano desgásificado.

Se recuperó un aceite amarillo brillante. El espectro de infrarrojo de dicho aceite, mostró las bandas características del complejo 1 en hexano, de igual forma, por espectrometría de masas se detectaron los picos correspondientes al tricarbonil-pentadienilmanganeso $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3]^{17}$. Se repitió la reacción utilizando el metil fenil sulfuro $[\text{H}_3\text{CSC}_6\text{H}_5]$ y el dimetil sulfuro $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, se emplearon las mismas condiciones de reacción que para el caso del difenil sulfuro y de igual forma no se detectó reacción alguna.

VI.B. Análisis de Resultados

La reactividad del compuesto 1 frente a aminas primarias, aminas secundarias y fosfinas secundarias puede visualizarse, al menos parcialmente, como comparable a lo observado en la reacción con mercaptanos. En todos los casos el átomo de hidrógeno del grupo LH (L = N, P ó S, para el caso presente), juega un papel determinante en la formación del producto de reacción, pues participa activamente en la generación de los grupos aminopentenilo, fosfapentenilo y el 1,3-pentadieno, respectivamente. Por otro lado, la formación del enlace L-C (para el caso de L = N y P) rige la generación de los ligantes amino- y fosfapentenilo en compuestos mononucleares. En el caso presente, se puede sugerir, que la afinidad del átomo de azufre por el centro metálico es la fuerza motriz para la formación de las especies tetraméricas.

Science is not an abstraction; but as a product of human endeavour it is inseparably bound up in its development with the personalities and fortunes of those who dedicate themselves to it.

Emil Fischer

VII. Conclusiones

54

-Se estableció la reactividad del $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3]$, frente a mercaptanos (RSH). Se concluye que el átomo de hidrógeno del grupo -SH, es determinante para la formación de los grupos tiolato y, por ende, de la especies tetraméricas.

-Se sintetizaron y caracterizaron los complejos tetraméricos $[\text{MnSR}(\text{CO})_3]_4$, donde R = fenilo, complejo 2; furfurilo, complejo 3 y fenetilo, complejo 4. Complejos que son estables en estado sólido, al aire y a temperatura ambiente (25°); por un largo periodo de tiempo.

-Se encontró mayor reactividad en el ligante pentadienilo (C_5H_7) frente a las bases azufradas del tipo RSH con respecto a la reactividad del ligante ciclopentadienilo (C_5H_5) con este mismo tipo de bases. En las reacciones con el cimantreno [$\eta^5-C_5H_5Mn(CO)_3$] únicamente se logra el intercambio de uno de los grupos carbonilo por el grupo azufrado; el ligante ciclopentadienilo permanece inerte.

-La determinación de la estructura por rayos-X de cristal único del complejo 3, confirmó la existencia de la especie tetramérica en estado sólido, ya establecida por estudios de espectroscopía de infrarrojo y espectrometría de masas.

-Al determinar la naturaleza tetramérica de la especie 3, se dio fin a la controversia existente desde 1965³⁵. Ya que se pensaba que este tipo de compuestos eran especies triméricas.

55

-La síntesis para la obtención de los compuestos tetraméricos reportada en este trabajo, es un nuevo método en el que se utilizan condiciones relativamente suaves con respecto a las reportadas en la literatura para la generación de heterocubanos.

-Se determinó que el tricarbonilpentadienilmanganeso [$\eta^5-C_5H_7Mn(CO)_3$] no reacciona frente a sulfuros (R_2S) en condiciones de reflujo de ciclohexano en cantidades equimolares, así como tampoco con exceso de base azufrada.

VIII. Referencias

- 1.a) Miller, S. A.; Tebboth, J. A. y Tremaine, J. F. *J. Chem. Soc.* 1952, 632.
- b) Kealy, T. J. y Pauson, P. J. *Nature (London)* 1951, 168, 1039.
- 2.a) Fisher, E. O. y Pfab, W. *Z. Naturforsch.* 1952, 7B, 377.
- b) Willkinson, G.; Rosenblum, M.; Whiting, M.C. y Woodward, R.B. *J. Am. Chem. Soc.* 1952, 74, 2125.
3. Pruchnik, F. P. "Organometallic Chemistry of the Transition Elements", 1ª edición. Plenum Press, New York, N. Y, 1990, capítulos 9 sección 12, pp. 538 a 554.
4. Pearson, A. J. "Comprehensive Organometallic Chemistry", Pergmon Press; New York, N. Y, 1994 Vol. 1, capítulo 15.
5. Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G. "Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry"; 1ª edición. University Science Books Mill Valley C. A. 1987.
6. Casey, C. P.; O'Connor, J. M.; Jones, W. D.; Haller, K. J. *Organometallics* 1983, 2, 535.
7. Okuda, J. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 1993, 418.
8. Fisher, E. O.; Jira, R. *Z. Naturforsch.* 1954, 9b, 618.
9. Caulton, K. G. *Coord. Chem. Rev.* 1981, 38, 1.
10. Paz-Sandoval, M. A.; Powell, P.; Drew, M. G. B. y Perutz, R. N. *Organometallics*, 1984, 3, 1026.

- 11.a) Zúñiga-Villarreal, N.; Paz-Sandoval, M. A.; Joseph-Nathan, P. y Esquivel, R. *Organometallics* 1991, 10, 2616.
- b) Ma. Paz-Sandoval, Patricia Juárez Saavedra, Noé Zúñiga Villarreal, Ma. Jesús Rosales Hoz, y Pedro Joseph-Nathan. *Organometallics*. 1992, 11(7), 2469.
- c) Paz-Sandoval, M. A.; Sánchez-Coyotzi, R. y Zúñiga-Villarreal, N. *Organometallics* 1995, 14, 1044.
12. Powell, P. *Adv. Inorg. Chem.* 1986, 26, 125.
13. Strohmeier, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1964, 3, 730.
14. Strohmeier, W. y Gutenberger, J. F. *Chem. Ber.* 1964, 97, 1871.
15. Gorshunov, I. Yu.; Milyukov, V. A.; Sinyashin, O. G.; Morozov, V. I.; Batyeva, E. S.; Ginzburg, A. G.; Sokolov, V. I. *Izv. Akad. Nauk, Ser khim.* 1993, 3, 614. *Chem. Abstr.* 1996. 124:56196q.
16. Braunwarth, H.; Lau, P.; Huttner, G.; Minelli, M.; Günauer, D.; Zsolnai, L.; Jibril, I. y Evertz, K. *J. Organomet. Chem.* 1991, 411, 383.
17. Seyferth, D.; Goldman, W. E. y Pornet, J. *J. Organomet. Chem.* 1981, 208, 189.
18. Zúñiga-Villarreal, Noé. Coloquio "La Química de los Cúmulos y la Química Organometálica". Academia Mexicana de Química Inorgánica y Departamento de Química del Cinvestav. 1994, pp. 43.
19. Zúñiga-Villarreal, N. Tesis de Doctorado, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional. México 1991.

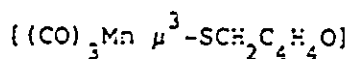
20. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. "Purification of Laboratory Chemicals". 3ª edición. Pergamon Press; Oxford Inglaterra 1998.
21. Paz-Sandoval, M.A. Tesis de Doctorado, Universidad de Londres, 1983.
22. Osborne, A. G. y Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc(A)* 1966, 1143.
23. Ahmad, M y Knox, G. R. *Chem. Commun.* 1967, 3, 138.
24. Litzow, M. R.; Spldig, T. R. "Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds" Elsevier London, 1973, 1ª edición. Capítulo II, sección 4, pp 475-500.
25. Elschenbroich, C. y Salzer, A. "Organometallics a Concise Introduction" 2ª edición revisada pp 231, Weinheim República Federal Alemana, 1992.
26. Pouchert, C. J. "The Aldrich Library of NMR Spectra". 2ª edición, volumen 1, pp 415(A). Milwaukee Wisconsin 1983.
27. Pouchert, C. J. "The Aldrich Library of NMR spectra". 2ª edición, volumen 3, pp 20(B). Milwaukee Wisconsin 1983.
28. March, Jerry. "Advanced Organic Chemistry", 3ª edición. Wiley: New York, 1985, pp. 16, 17 y 18.
29. Abel, E. W. y Crosse, B. C. *J. Chem. Soc(A)*. 1966, 1141.
30. "Standard spectra, Sadtler Research Laboratories NMR-¹³C Collection"; Researcher, Editors and Publishers: 1981-1988, 72C.

31. "Standard spectra, Sadtler Research Laboratories NMR ^{13}C Collection"; Researcher, Editors and Publishers: 1981-1988, 1531C.
32. Almenningen, A.; Jacobsen, G. G. y Seip, H. M. *Acta Chem. Scand.* 1969, 23, 685.
33. Kirtley, S. W.; Olsen, J. P. y Bau, R. *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 4532.
34. Cotton, A. F. y Richardson, D. C. *Inorg. Chem.* 1966, 5, 1851.
35. Abel, E. W.; Cross, B. C. y Brady, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 87, 4397.
36. Johnson, F. G. B.; Pollick, J. P.; Williams, I. G.; y Wojcicki, A. *Inorg. Chem.* 1968, 7, 831.
- 37.a) D. Swenson, N.C. Baenziger, y D. Coucouvanis. *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 1932.
- b) D. Killops y S. A. R. Knox. *J. C. S. Dalton.* 1978, 1260.
- c) N. G. Connelly y G. A. Johnson. *J. C. S. Dalton.* 1978, 1375.
- 38.a) Brookhart, M.; Lamanna, W. y Pinhas A. R. *Organometallics* 1983, 2, 638.
- b) Brookhart, M. y Lukacs, A. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 4161.

IX. Apéndice

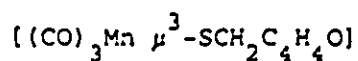
IX.A. Datos Cristalográficos

STRUCTURE DETERMINATION SUMMARY (MNSCUBE)



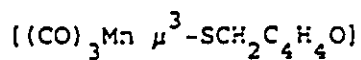
Crystal Data

Empirical Formula	$\text{C}_{32} \text{H}_{20} \text{Mn}_4 \text{O}_{16} \text{S}_4$
Color; Habit	Yellow-orange, plates
Crystal size (mm)	0.42 x 0.22 x 0.03
Crystal System	Monoclinic
Space Group	$P2_1/c$
Unit Cell Dimensions	$a = 17.671(7) \text{ \AA}$ $b = 12.959(4) \text{ \AA}$ $c = 17.163(7) \text{ \AA}$ $\beta = 90.33$
Volume	$3930(3) \text{ \AA}^3$
Z	4
Formula weight	1008.5
Density(calc.)	1.704 Mg/m^3
Absorption Coefficient	12.827 mm^{-1}
F(000)	2016



Solution and Refinement

System Used	Siemens SHELXTL PLUS (PC Version)
Solution	Direct Methods (SIR92)
Refinement Method	Full-Matrix Least-Squares
Quantity Minimized	$\sum w(F_o - F_c)^2$
Absolute Structure	N/A
Extinction Correction	$\chi = 0.00088(15)$, where $F^v = F_o [1 + 0.002\chi F^2 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$
Hydrogen Atoms	Riding model, fixed isotropic U
Weighting Scheme	$w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0024F^2$
Number of Parameters Refined	506
Final R Indices (obs. data)	R = 7.22 %, wR = 8.62 %
R Indices (all data)	R = 11.49 %, wR = 10.25 %
Goodness-of-Fit	1.30
Largest and Mean Δ/σ	0.103, 0.005
Data-to-Parameter Ratio	5.1:1
Largest Difference Peak	0.53 eÅ ⁻³
Largest Difference Hole	-0.55 eÅ ⁻³
Solved by:	R. A. Toscano



Data Collection

Diffractometer Used	Siemens P3/F
Radiation	CuK α ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$)
Temperature (K)	293
Monochromator	Ni-filter
2 θ Range	3.0 to 105.0 $^\circ$
Scan Type	$\omega/2\theta$
Scan Speed	Variable; 3.91 to 29.30 $^\circ$ /min. in ω
Scan Range (ω)	2.00 $^\circ$ plus K α -separation
Background Measurement	Stationary crystal and stationary counter at beginning and end of scan, each for 0.5% of total scan time
Standard Reflections	3 measured every 97 reflections
Index Ranges	-18 $\leq h \leq 18$, -13 $\leq k \leq 0$ 0 $\leq l \leq 17$
Reflections Collected	4684
Independent Reflections	4490 ($R_{\text{int}} = 3.25\%$)
Observed Reflections	2579 ($F > 4.0\sigma(F)$)
Absorption Correction	Face-indexed numerical
Min./Max. Transmission	0.1025 / 0.3203

IX.B. Artículo Publicado

Organometallic alkylthiolate-bridged manganese cubanes

Marisol Reyes-Lezama, Rubén A. Toscano, Noé Zúñiga-Villarreal *

Instituto de Química, UNAM, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacan 04510, Mexico

Received 14 June 1995; in revised form 8 December 1995

Abstract

The thermal reaction of tricarbonyl- η^5 -pentadienylmanganese **1**, with mercaptans RSH leads to the corresponding tetramers $[\text{MnSR}(\text{CO})_3]_4$ (R = phenyl **2**, furfuryl **3**, and phenethyl **4**). Synthetic and spectroscopic aspects, as well as the single crystal X-ray structure of **3**, are discussed.

Keywords: Manganese; Thiolates; Cubanes; Pentadienyl complexes

1. Introduction

The alkylthiolate-bridged manganese heterocubanes $[\text{MnSR}(\text{CO})_3]_4$ were first synthesized by Abel et al. in 1965. The synthetic method consisted in the reaction of bromopentacarbonylmanganese with bis(thioalkyl)dialkyltin or monofunctional $\text{R}_3\text{SnSR}'$ at temperatures above 70°C [1]. Since then a number of synthetic routes for these manganese tetramers have appeared in the literature. For example, the reaction of bromopentacarbonylmanganese with benzenethiol in boiling cyclohexane for 3 h was found to give the corresponding tetramer in 22% yield [2]. Decacarbonyldimanganese and alkyl thiocyanates were reacted under toluene reflux to give manganese tetramers in low yield [3]. The interaction of bromopentacarbonylmanganese with an excess of methyl- or phenylthiotrimethylsilane at 50°C for 30 min and then above 70°C leads to the tetrameric species in 70% and 55% yield respectively [4]. Abel and coworkers described the following two additional synthetic methods for the manganese tetramers: (1) reaction between bromotricarbonyl-2,5-dithiahexanemanganese and an excess of methylthiotrimethyltin under 1,2-dimethoxyethane reflux for 3 h to give the methylthiolate-manganese heterocubane in 60% yield [5]; (2) reaction of benzenethiol with the trimeric species $[\text{MnOEt}(\text{CO})_3]_3$ at 20°C in hexane for 4 h, to give the tetramer,

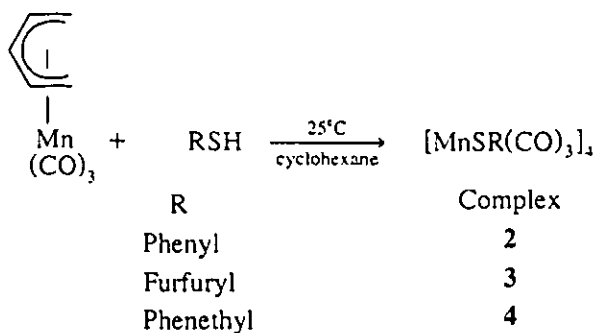
$[\text{MnSPh}(\text{CO})_3]_4$ in 10% yield [6]; this tetramer has also been synthesized photochemically from $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ and S_2Ph_2 in equimolar amounts irradiating 12 h at 25°C in pentane [7]. These tetrameric manganese complexes were originally formulated as trimeric. However, electron impact mass spectrometry [8] and IR spectra studies [9] established their tetrameric nature in vapor phase and in solution respectively. To our knowledge no crystal structure of the alkylthiotricarbonylmanganese tetramers has previously been reported [10].

2. Results and discussion

In an effort to extend our studies on the reactivity of the tricarbonylpentadienylmanganese complex **1**, $\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3$, towards neutral Lewis bases [11], we turned our attention to electron donor sulfur compounds. The reaction of complex **1** in equimolar amounts with phenyl, furfuryl, and phenethyl mercaptan, at 25°C in cyclohexane produced the tetrameric species $[\text{MnSR}(\text{CO})_3]_4$ as shown in Scheme 1.

The isolated complexes are air-stable for long periods of time in the solid state. Solutions of these complexes change color from yellow-orange to deep green in about 72 h at 25°C. Dialkylsulfides do not react with complex **1** under the same reaction conditions. No reaction took place even in boiling cyclohexane. This suggests that the SH function plays a key role in the tetramer formation (vide infra). Either the addition of an

* Corresponding author.



Scheme 1.

excess of mercaptan or an increase in temperature were found to result in a slight increase in reaction yield and generation of new unidentified species. The crude products could be purified by crystallization. The stability of the reported tetramers is indicated by their reluctance to react with tertiary phosphines at cyclohexane reflux temperature.

IR monitoring of the reaction mixtures showed the gradual formation of the tetramers and the consumption of complex 1 through change in ratio of the $\nu(\text{CO})$ bands for complex 1 (2025, 1958, 1938 cm^{-1} , cyclohexane). The reactions were stopped when no further changes in the spectra were observed (3.5 h in all cases). IR monitoring was not helpful in detecting any intermediate species. We have reported that a detailed proton NMR study of the reaction of complex 1 with benzyl mercaptan in C_6D_6 revealed formation of 1,3-pentadiene immediately after addition of the mercaptan and formation of the corresponding tetramer. After 6 h at 33°C the consumption of 1 was complete [11c]. On the basis of these observations, and without evidence for the formation of any transient intermediates in these reactions, we presume that the sulfhydryl group adds the metal center across the S–H bond to generate an $[\text{MnSR}(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{H})(\text{CO})_3]$ species, in which the hydride saturates an η^3 -pentadienyl ligand to form 1,3-pentadiene leaving the terminal SR group free to interact (as a formal five-electron donor) with three $-\text{Mn}(\text{CO})_3$ groups after loss of 1,3-pentadiene. This results in the formation of tetrameric species in which there are 18 electrons around each metal center. This contrasts with the behavior of primary and secondary amines as well as secondary phosphines where the LH function ($\text{L} = \text{N}, \text{P}$) leads to the formation of an L–C covalent bond giving amino- and phosphinopentenyl adducts respectively [11].

Positive FAB mass spectra of all the complexes show that the primary fragmentation pattern involves the loss of 12 carbonyl groups; the molecular ion M^+ fragment appears with low intensity and the base peak corresponds to the fragment $\text{M}^+ - 3\text{CO}$.

Proton NMR spectroscopy indicates the hydrogen

loss of the SH group. In the case of complex 2, coordination to the metal center is reflected in the downfield shift of the phenyl protons with respect to the free ligand (see Experimental section) whereas for the other complexes such a shift is not to be seen, with the alkyl or aryl protons appearing at the same frequency as in the free ligands. Sulfur coordination to the manganese was observed in carbon-13 NMR spectra by the chemical shift of the methylene groups. In the case of complex 3, the methylene group shifts downfield ($\delta\Delta = 14.9$ ppm), whereas the methylene group attached to the sulfur atom of complex 4 shifts 11.2 ppm downfield with respect to the free ligand. The methylene group adjacent to the phenyl substituent exhibits a slight upfield shift ($\delta\Delta = 1.5$ ppm). The methylene groups assignments in complex 4 were made based on NOE DIF experiments; the metal carbonyl groups appear as a broad signal (linewidth, 16.5 Hz) around 220 ppm, indicating free rotation of the three carbonyl groups at 25°C . This dynamic behavior is still observed at -50°C in the carbon-13 NMR spectrum, in which the carbonyl groups' signal sharpens (linewidth, 2.4 Hz).

The IR spectra of the dodecacarbonyl complexes 2, 3, and 4 exhibit two active carbonyl stretching modes (see Experimental section). In the case of complex 2 the reported bands [2,7] match well with those of the present work. It has been proposed that the tetrameric structures in the solid state and in solution are the same [9c]. This has been established for the rhenium complex $[\text{ReSCH}_3(\text{CO})_3]_4$ which has been studied by X-ray crystallography [12]. There are two examples of crystallographically characterized tetranuclear manganese carbonyls: (1) the complex $\text{Mn}_4(\text{CO})_{15}\text{S}_4$ in which two disulfide ligands link the four manganese atoms where each achieves an approximate octahedral ligand arrangement [13a]; (2) a cubane-type tetranuclear complex with $\text{Mn}(\text{CO})_3$ units at one set of vertices and fluoro or hydroxy groups at the other set [13b].

In our hands, suitable crystals for X-ray analysis of complex 3 were grown from a dichloromethane–cyclohexane solution (4:1). The molecular structure is shown in Fig. 1. The fractional atomic coordinates for all non-hydrogen atoms are given in Table 1, whereas selected bond distances and angles are given in Table 2.

The structure predicted in solution is the same as that shown in Fig. 1 for the solid state. Each sulfur atom is equidistant from three manganese atoms resulting in μ_3 -bridges. All of the Mn–S bond distances are equal within experimental error (average 2.366(4) Å). This, along with the S–Mn–S ($77.8(1)^\circ$) and the Mn–S–Mn ($101.0(1)^\circ$) average bond angles, indicates a distorted cubane-like structure in which there are two sets of atoms arranged tetrahedrally; one set consists of four manganese atoms and the other of four sulfur atoms. The Mn–Mn distances (3.625–3.676 Å) are longer than the corresponding average Mn–Mn bond distance in

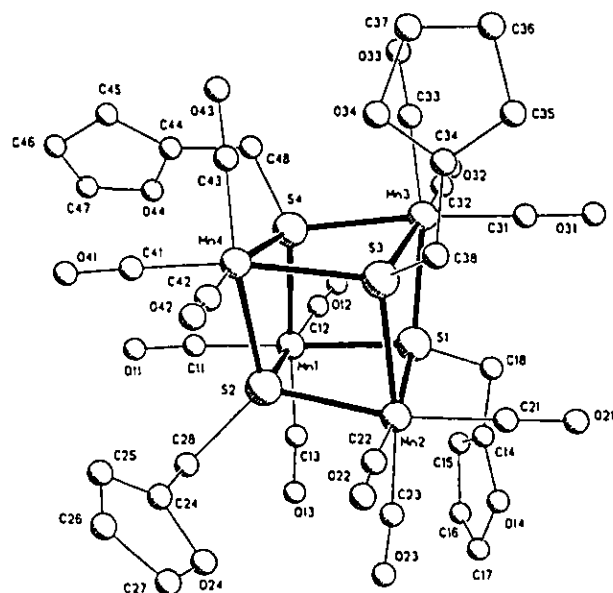


Fig. 1. Molecular structure and atom numbering scheme for complex 3. Hydrogen atoms omitted for clarity.

$[\text{Mn}(\mu_2\text{-H})(\text{CO})_4]_3$, 3.111(2) Å, in which the hydrogen atoms bridge two manganese atoms [14]. This confirms the prediction of the lack of interaction among the manganese atoms in the $[\text{MnSR}(\text{CO})_3]_4$ species. Each $\text{S}_3\text{-Mn}(\text{CO})_3$ unit can be regarded as a distorted octahedron. The angles around each sulfur atom suggest sp^3 -hybridization.

3. Experimental section

All manipulations were carried out under an atmosphere of nitrogen by Schlenk tube techniques. Microanalyses were performed by Galbraith Laboratories, Inc., Knoxville, TN. IR spectra were recorded on a Nicolet FT-IR 55X spectrometer. NMR experiments were performed on a Varian VXR 300S spectrometer, ^1H (300 MHz) and ^{13}C (75.4 MHz). The chemical shifts are reported in ppm relative to tetramethylsilane. FAB(+) mass spectra were recorded on a JEOL SX-102A instrument. Melting points were determined in capillary tubes in a Büchi apparatus and are uncorrected.

Cyclohexane, hexane, dichloromethane, tetrahydrofuran, and diethyl ether were purified and dried prior to use by standard methods [15]. Tricarbonylpentadienylmanganese was synthesized according to the literature [16]. The mercaptans were purchased from Aldrich and were used without further purification.

3.1. General procedure for preparation of the $[\text{MnSR}(\text{CO})_3]_4$ tetramers

Tricarbonylpentadienylmanganese 1, (0.5 g, 2.54 mmol), was dissolved in 60 cm^3 of deoxygenated cyclo-

hexane. An equimolar amount of mercaptan was added (phenyl mercaptan, 0.34 g; furfuryl mercaptan, 0.28 g and phenethyl mercaptan, 0.34 g). The reaction mixture

Table 1
Positional parameters ($\times 10^4$) with their estimated standard deviations and temperature factors ($\text{\AA} \times 10^3$) for complex 3

	x	y	z	U
Mn(1)	2350(1)	1278(2)	6293(1)	75(1)
C(11)	2140(9)	2611(11)	6410(10)	99(7)
O(11)	1974(6)	3461(8)	6468(7)	125(5)
C(12)	3033(8)	1496(11)	5531(9)	91(6)
O(12)	3454(6)	1591(9)	5045(7)	127(6)
C(13)	1572(8)	1209(12)	5626(10)	93(7)
O(13)	1056(6)	1223(9)	5222(7)	119(5)
O(14)	1458(10)	-1634(9)	4959(8)	138(7)
O(14)	2119(9)	-1146(14)	4886(12)	91(8)
C(15)	2128(10)	-558(13)	4295(13)	96(8)
C(16)	1446(21)	-678(19)	3913(14)	176(18)
C(17)	1036(14)	-1261(21)	4322(17)	161(14)
C(18)	2713(8)	-1266(10)	5466(8)	92(6)
S(1)	2578(2)	-520(3)	6361(2)	75(1)
Mn(2)	1608(1)	-1009(2)	7248(1)	76(1)
C(21)	1808(7)	-2363(11)	7106(9)	88(6)
O(21)	1949(6)	-3209(8)	6998(7)	126(5)
C(22)	982(9)	-1292(11)	8026(10)	98(7)
O(22)	566(6)	-1527(8)	8515(8)	127(6)
C(23)	805(8)	-978(12)	6579(9)	95(7)
O(23)	283(6)	-896(9)	6193(7)	130(6)
O(24)	-230(7)	490(9)	8043(7)	119(6)
C(24)	251(8)	1278(13)	8108(11)	87(7)
C(25)	227(10)	1686(13)	8791(13)	110(8)
C(26)	-288(13)	1113(19)	9225(13)	135(11)
C(27)	-564(10)	412(18)	8747(16)	136(11)
C(28)	718(7)	1508(10)	7416(9)	88(6)
S(2)	1615(2)	802(2)	7389(2)	71(1)
Mn(3)	3657(1)	-574(2)	7171(1)	72(1)
C(31)	3840(8)	-1941(11)	7089(9)	95(7)
O(31)	3971(6)	-2785(8)	7053(7)	120(5)
C(32)	4292(8)	-301(11)	6375(10)	96(7)
O(32)	4692(6)	-98(10)	5888(7)	134(6)
C(33)	4385(7)	-429(11)	7908(9)	82(6)
O(33)	4855(5)	-277(8)	8345(7)	114(5)
O(34)	3580(10)	-1120(11)	9833(11)	159(8)
C(34)	3442(11)	-1773(18)	9279(13)	106(9)
C(35)	4013(13)	-2399(15)	9176(10)	108(8)
C(36)	4570(13)	-2128(13)	9712(14)	149(13)
C(37)	4284(16)	-1367(19)	10123(14)	154(13)
C(38)	2732(8)	-1754(11)	8826(8)	94(6)
S(3)	2663(2)	-747(2)	8073(2)	71(1)
Mn(4)	2493(1)	1016(2)	8422(1)	75(1)
C(41)	2247(7)	2346(12)	8522(9)	92(7)
O(41)	2058(6)	3196(8)	8586(7)	127(5)
C(42)	1896(9)	697(14)	9207(10)	112(8)
O(42)	1560(7)	440(10)	9741(7)	141(6)
C(43)	3284(8)	1126(12)	9064(9)	90(6)
O(43)	3787(6)	1233(9)	9464(7)	124(5)
O(44)	3603(8)	3638(13)	6910(14)	185(10)
C(44)	3890(10)	3128(14)	7478(14)	106(9)
C(45)	3905(13)	3732(22)	8134(13)	170(13)
C(46)	3594(16)	4633(24)	7807(27)	264(32)
C(47)	3475(23)	4574(40)	7047(32)	353(43)
C(48)	4074(6)	2052(10)	7326(9)	87(6)
S(4)	3266(2)	1151(2)	7303(2)	70(1)

was stirred at 25°C until monitoring of the reaction showed no further change in the IR $\nu(\text{CO})$ pattern (3.5 h). A precipitate appeared after 1 h and was filtered off at the end of the reaction period. The solvent was removed under reduced pressure to give a solid residue. The crude products were purified by crystallization.

Complex 2 was crystallized from hexane (0.13 g, yield 21%); m.p. 226 °C (dec). IR (hexane), $\nu(\text{CO})$: 2025s, 1952s cm^{-1} . ^1H NMR (CDCl_3): 7.4–7.6m ($\text{H}_{\text{m,p}}$); 8.1d ($J = 7.5$ Hz), (H_o). ^{13}C NMR (CDCl_3): 129.7 C_o ; 131.0 C_m ; 128.7 C_p ; 132.7 C_i ; 220 (CO). MS (m/e): 992, 908, 852, 824, 796, 768, 740, 712, 684, 656, 579, 524, 501, 492, 469, 425, 393, 348, 55.

Complex 3 was crystallized from a 4:1 dichloromethane–cyclohexane mixture (0.14 g, yield 23%); m.p. 115–118°C. Anal. Found: C, 38.3; H, 1.73. $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{Mn}_4\text{O}_{16}\text{S}_4$. Calc. C, 38.1; H, 2.0%. IR (hexane), $\nu(\text{CO})$: 2021s, 1950s cm^{-1} . ^1H NMR (CDCl_3): 3.7s (CH_2); 6.3m [$-\text{CH}_2-(\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{O})$]; 7.3m [$-\text{CH}_2-(\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{O})$]. ^{13}C NMR (CDCl_3): 55.5 [$-\text{CH}_2-(\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-)$]; 109.3 [$-\text{CH}_2-(\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-)$]; 110.7 [$-\text{CH}_2-(\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-)$]; 142.5 [$-\text{CH}_2-(\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-)$]; 152.5 [$\text{CH}_2-(\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-)$]; 220 (CO). MS (m/e): 1008, 924, 812, 784, 756, 728, 700, 672, 591, 504, 429, 397, 348, 81, 55. Suitable crystals for X-ray analysis were obtained from a saturated solution in a 4:1 dichloromethane–cyclohexane mixture by leaving the crystals grow at about 4°C for a period of approximately 2 months.

Complex 4 was crystallized from acetone (0.16 g, yield, 24%); m.p. 182–186°C. Anal. Found: C, 48.1; H, 2.9. $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{Mn}_4\text{O}_{12}\text{S}_4$. Calc. C, 47.8; H, 3.3%. IR (hexane), $\nu(\text{CO})$: 2016s, 1945s cm^{-1} . ^1H NMR (CDCl_3): 2.87–2.93m ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$), 3.15–3.21m ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$); 7.3–7.4m (Ph). ^{13}C NMR (CDCl_3): 37.2 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$; 38.7 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$; 128.6 C_o ; 129.1 C_m ; 127.2 C_p ; 138.4 C_i ; 119.8 (CO). MS (m/e): 1103, 1020, 908, 880, 852, 824, 796, 768, 691, 663, 608, 576, 487, 455, 404, 348, 105, 55.

3.2. Single-crystal X-ray diffraction studies

Crystal data $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{Mn}_4\text{O}_{16}\text{S}_4$; $M = 1008.5$; monoclinic; $a = 17.671(7)$ Å; $b = 12.959(4)$ Å; $c = 17.163(7)$ Å; $\beta = 90.33(3)^\circ$; $V = 3930(3)$ Å³; $Z = 4$; $D_c = 1.704$ g cm^{-3} ; $F(000) = 2016$; space group $P2_1/c$; Cu K α radiation, $\lambda = 1.54178$ Å; $\mu(\text{Cu K}\alpha) = 12.83$ mm^{-1} ; crystal size $0.42 \times 0.22 \times 0.08$ mm^3 ; crystal color, yellow-orange; habit, plates.

The X-ray data collection was carried out on a Nicolet P3/F four-cycle diffractometer with a Ni-filter for 4684 reflections in the ω - 2θ mode, of which 4490 were independent ($R_{int} = 3.28\%$) and 2579 observed reflections ($F > 4.0\sigma(F)$) were used in the full-matrix least squares refinement [17]. Intensity data were corrected for Lorentz and polarization effects and an absorption correction based on a face indexed crystal was also applied. The structure was solved by direct methods. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically.

Table 2

Selected bond distances (Å) and bond angles (deg) with their estimated standard deviations for complex 3

Bond distances					
Mn(1)–S(1)	2.367(4)	Mn(2)–S(1)	2.385(4)	Mn(3)–S(1)	2.353(4)
Mn(1)–S(2)	2.374(4)	Mn(2)–S(2)	2.360(4)	Mn(3)–S(3)	2.358(4)
Mn(1)–S(4)	2.370(4)	Mn(2)–S(3)	2.359(4)	Mn(3)–S(4)	2.351(4)
		Mn(4)–S(2)	2.366(4)		
		Mn(4)–S(3)	2.382(4)		
		Mn(4)–S(4)	2.366(4)		
Bond angles					
S(1)–Mn(1)–S(2)	78.4(4)	S(1)–Mn(3)–S(3)	77.7(1)		
S(1)–Mn(1)–S(4)	77.3(1)	S(1)–Mn(3)–S(4)	78.0(1)		
S(2)–Mn(1)–S(4)	77.1(1)	S(3)–Mn(3)–S(4)	78.9(1)		
S(1)–Mn(2)–S(2)	78.3(1)	S(2)–Mn(4)–S(3)	77.4(1)		
S(1)–Mn(2)–S(3)	77.0(1)	S(2)–Mn(4)–S(4)	77.3(1)		
S(2)–Mn(2)–S(3)	78.0(1)	S(3)–Mn(4)–S(4)	78.0(1)		
Mn(1)–S(1)–Mn(2)	99.8(1)	Mn(2)–S(3)–Mn(3)	102.0(2)		
Mn(1)–S(1)–Mn(3)	101.3(1)	Mn(2)–S(3)–Mn(4)	100.9(1)		
Mn(2)–S(1)–Mn(3)	101.4(1)	Mn(3)–S(3)–Mn(4)	99.7(1)		
Mn(1)–S(2)–Mn(2)	100.3(1)	Mn(1)–S(4)–Mn(3)	101.3(1)		
Mn(1)–S(2)–Mn(4)	101.7(1)	Mn(1)–S(4)–Mn(4)	101.7(1)		
Mn(2)–S(2)–Mn(4)	101.3(1)	Mn(3)–S(4)–Mn(4)	100.3(1)		
Mn(1)–S(1)–C(18)	120.0(4)	Mn(2)–S(3)–C(38)	111.6(5)		
Mn(2)–S(1)–C(18)	119.5(5)	Mn(3)–S(3)–C(38)	118.8(5)		
Mn(3)–S(1)–C(18)	111.8(5)	Mn(4)–S(3)–C(38)	120.8(5)		
Mn(1)–S(2)–C(28)	111.6(5)	Mn(1)–S(4)–C(48)	119.8(5)		
Mn(2)–S(2)–C(28)	119.7(4)	Mn(3)–S(4)–C(48)	112.1(4)		
Mn(4)–S(2)–C(28)	119.1(5)	Mn(4)–S(4)–C(48)	118.6(5)		

cally. Hydrogen atoms were placed at idealized positions and included in the structure factor calculation with fixed isotropic thermal parameters ($U = 0.08 \text{ \AA}^2$). The final R values are $R = \sum |F_o - F_c| / \sum |F_o| = 7.22\%$ and $R_w = [\sum w(|F_o - F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2} = 8.62\%$ ($R = 11.49\%$ and $R_w = 10.25\%$ for all data) with weights $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0024F^2$; goodness-of-fit, 1.30. The residual electron density from a final difference Fourier synthesis was in the range of $0.53, -0.55 \text{ e \AA}^{-3}$.

Acknowledgements

N.Z.-V. wishes to acknowledge Dr. M. Angeles Paz-Sandoval (CINVESTAV) for helpful discussions and Dr. Cecilio Alvarez for providing the facilities to do this work.

References

- [1] (a) E.W. Abel, B.C. Crosse and D.B. Brady, *J. Am. Chem. Soc.*, **87** (1965) 4397. (b) E.W. Abel and B.C. Crosse, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1141.
- [2] A.G. Osborne and F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1143.
- [3] B.F.G. Johnson, P.J. Pollick, I.G. Williams and A. Wojcicki, *Inorg. Chem.*, **7** (1968) 831.
- [4] C.R. Jenkins, *J. Organomet. Chem.*, **15** (1968) 441.
- [5] E.W. Abel, A.M. Atkins, B.C. Crosse and G.V. Hutson, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 687.
- [6] E.W. Abel, G. Farrow and I.D.H. Towle, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1979) 71.
- [7] P. Jaitner, *J. Organomet. Chem.*, **210** (1981) 353.
- [8] (a) K. Edgar, B.F.G. Johnson, J. Lewis, I.G. Williams and J.M. Wilson, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 379. (b) M. Ahmad, G.R. Knox, F.J. Preston and R.I. Reed, *Chem. Commun.*, (1967) 138.
- [9] (a) P.S. Braterman, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 2907. (b) P.S. Braterman, *Chem. Commun.*, (1968) 91. (c) E.W. Abel, P.J. Hendra, R.A.N. McLean and M.M. Qurashi, *Inorg. Chim. Acta*, **3** (1969) 77.
- [10] (a) C.E. Holloway and M. Melnik, *J. Organomet. Chem.*, **396** (1990) 129. (b) M.D. Clerk and M.J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1991) 1607.
- [11] (a) N. Zúñiga-Villarreal, M.A. Paz-Sandoval, P. Joseph-Nathan and R.O. Esquivel, *Organometallics*, **10** (1991) 2616. (b) M.A. Paz-Sandoval, P. Juárez Saavedra, N. Zúñiga-Villarreal, M.J. Rosales Hoz, P. Joseph-Nathan, R.D. Ernst and A.M. Arif, *Organometallics*, **11** (1992) 2467. (c) M.A. Paz-Sandoval, R. Sánchez Coyotzi, N. Zúñiga-Villarreal, R.D. Ernst and M.A. Arif, *Organometallics*, **14** (1995) 1044.
- [12] (a) W. Harrison, W.C. Marsh and J. Trotter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1972) 1009. (b) E.W. Abel, W. Harrison, R.A.N. McLean, W.C. Marsh and J. Trotter, *Chem. Commun.*, (1970) 1531.
- [13] (a) V. Kullmer, E. Rottinger and H. Vahrenkamp, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1977) 782; *Z. Naturforsch. Teil B*, **34** (1979) 224. (b) E. Horn, M.R. Snow and P.C. Zeleny, *Aust. J. Chem.*, **33** (1980) 1659.
- [14] S.W. Kirtley, J.P. Olsen and R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (1973) 4532.
- [15] D.D. Perrin and W.L.F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon, Oxford, 3rd. edn., 1988.
- [16] M.A. Paz-Sandoval, P. Powell, M.G.B. Drew and R.N. Perutz, *Organometallics*, **3** (1984) 1026.
- [17] Siemens SHELXTL PLUS, Release 4.0 for Siemens R3 Crystallographic Research System, 1989 (Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc. Madison, WI).