



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE COMPUESTOS DE MANGANESO(I)
CON BASES NITROGENADAS Y AZUFRADAS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U Í M I C A

PRESENTA:

KARLA PATRICIA SALAS MARTIN



MÉXICO, D.F

2008



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 Ruiz Azuara
Vocal	Dr. Rafael Moreno Esparza
Secretario	Dr. Noé Zúñiga Villarreal
1er. Suplente	Dra. Marisol Reyes Lezama
2°. Suplente	Dra. Verónica García Montalvo

La presente Tesis se realizó en el laboratorio **3** del edificio **C** del Instituto de Química, UNAM.

Asesor: Noé Zúñiga Villarreal

Supervisor Técnico: Marisol Reyes Lezama

Sustentante: Karla Patricia Salas Martin

Agradezco primero a Dios por que me ha permitido concluir este ciclo tan importante en mi vida, gracias por darme la sabiduría y la paciencia para poder llegar hasta aquí.

También quiero agradecer a mi familia por todo el apoyo y el amor que he recibido de ellos, gracias papá por todos los consejos y el amor que me das y gracias a ti mamá por que siempre me has apoyado en todo, me enseñaste la gran fortaleza que se tiene que tener en la vida y que pase lo que pase siempre hay que seguir adelante.

Gracias a mi hermano, que siempre ha sido un ejemplo a seguir, ya que me ha enseñado con su forma de ser que nunca hay que dejar los sueños y siempre hay que luchar hasta el final.

Gracias a Fernandita mi hermana, que es la que me enseña día con día cómo vivir con la inocencia de la niñez y nunca dejar de disfrutar la vida.

Agradezco a todos mis compañeros de laboratorio ya que han hecho que ese lugar sea como una segunda casa.

Al Dr. Noé Zúñiga: Le agradezco el apoyo incondicional que he recibido, gracias por que cada día con sus actos me permite conocer cómo seguir una vida con intensidad, constancia y cariño, le agradezco por todas las veces que me ha escuchado y me ha enseñado la química de la vida. También le agradezco por implementar la hora del té en el laboratorio.

A la Dra. Marisol Reyes: Que es una persona a la que admiro mucho por que inyecta cada día toda la chispa de emoción, alegría y amabilidad en el laboratorio, gracias por todo lo que me has apoyado y por enseñarme cómo trabajar paso a paso siempre con un toque de felicidad.

Gracias a Pau, Isaac y Jorge por ser mis confidentes y haberme demostrado que un compañero de laboratorio puede ser un gran amigo. Los quiero mucho y les agradezco mucho su amistad.

Gracias a Luci, Nidis y Richard que también formaron una parte importante en el laboratorio y a clemen por cuidar de nuestro laboratorio.

Les agradezco su amistad, su ayuda, su confianza y su compañía a Jess (super), Bruno, Elisa, Elizabeth, Paulina, Alejandra, Jimena, Mariana, Adriana Licon, Alan y Uriel por estar conmigo en momentos cruciales para finalizar esta etapa de mi vida.

También les agradezco a todas las personas que a lo largo de mis estudios en la Facultad de Química me dieron la oportunidad de compartir con ellos momentos de confianza, de risas, de silencio, de paz, de amor, de tristezas y de felicidad.

Gracias a todos los químicos, Miriam, Fabiola, Fátima, Mariana, Angel, Sergio Tau, Esteban, Rodrigo, Alejandro (charangas), Gina, Kawa, Victor, Rebeca, Danielito, Lumivito, Daniel (Inge), Ariel, Beto, Adrian, Zapata, Ehecatl, Ahmed, María, Ernesto, Chucho, Ferny, Fran, Karen, Moi, Ariel, Paola y Ajax.

Gracias Beto por la amistad que me has brindado, sin esperar nada, espero que siempre sigas siendo tan buena persona y tan buen laboratorista.

Quiero agradecer a los maestros que dejaron enseñanzas importantes en mi vida, a la Profra. Lena Ruíz, Profra. Erika Martin, Prof. Sigfrido Escalante, a la Profra. Ma. Del Pilar Cañizares y al Prof. Gustavo Ávila

Agradezco a todos los técnicos que hicieron posible esta tesis a Isabel Chávez Uribe por la Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear, agradezco a Simón Hernández por la determinación de las estructuras de rayos-X, a Luis Velasco Ibarra por la Espectrometría de Masas, a Rocío Maya Patiño por la espectroscopia de infrarrojo y a Gladis Cortés Romero por su ayuda en el área de cómputo.

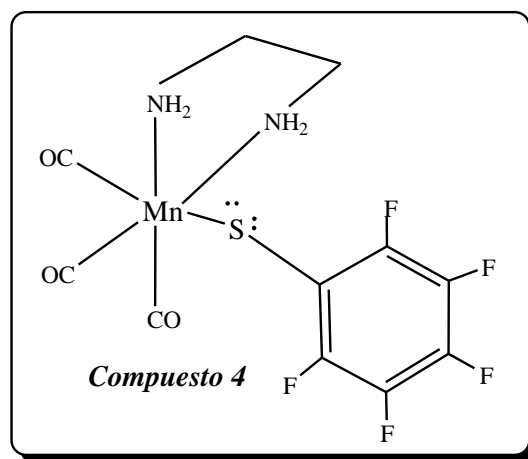
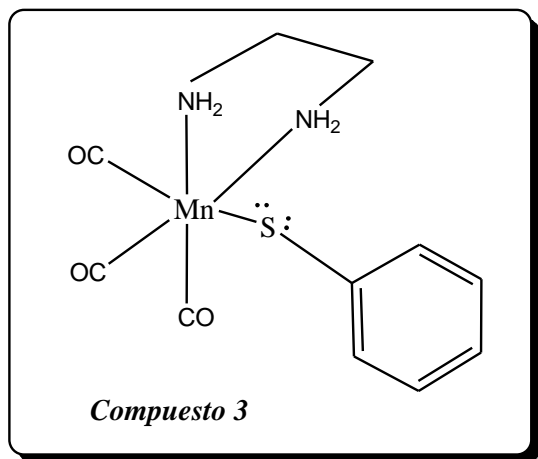
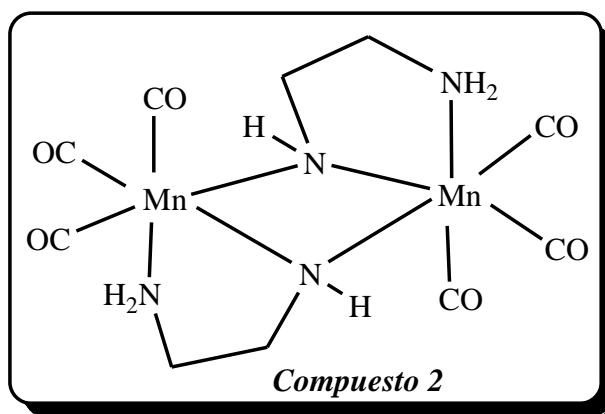
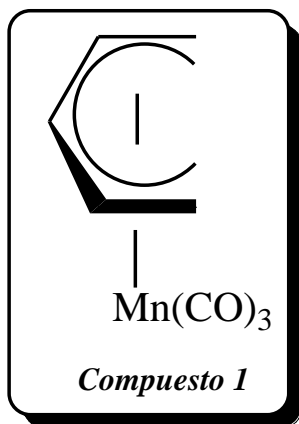
Agradezco a todos los trabajadores del almacén a Arturo, Erika y Manolo, a los trabajadores del taller y a todos los que me ayudaron en biblioteca del Instituto de Química

De manera especial quiero agradecer a Mari Toña, Emilia, Priscila y Chucho por su amabilidad y por que han hecho que mi estancia en el Instituto sea mucho más agradable.

Índice

1. Introducción.....	1
2. Antecedentes.....	4
3. Objetivos.....	14
4. Sección experimental.....	16
4.1. Equipos.....	17
4.2. Método de síntesis y caracterización.....	19
4.2.1. Método general de purificación.....	22
5. Resultados y análisis.....	23
5.1. Resultados y análisis del Compuesto 2 $[Mn(CO)_3(HN(CH_2)_2NH_2)_2]$	24
5.1.1. Espectrometría de masas	25
5.1.2. Espectroscopía de Infrarrojo	25
5.1.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón (RMN- 1H) y de carbono (RMN- ^{13}C)	27
5.1.4. Difracción de rayos-X.....	32
5.1.5. Mecanismo propuesto para la formación del Compuesto 2	35
5.2. Resultados y análisis del Compuesto 3 $[Mn(CO)_3(H_2N(CH_2)_2NH_2)(S(C_6H_5))]$ y del Compuesto 4 $[Mn(CO)_3(H_2N(CH_2)_2NH_2)(S(C_6F_5))]$	36
5.2.1. Espectrometría de masas	37
5.2.2. Espectroscopía de Infrarrojo	38
5.2.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón (RMN- 1H).....	42
5.2.4. Difracción de rayos-X.....	48
5.2.5. Mecanismo propuesto para la formación del Compuesto 3 $[Mn(CO)_3(H_2N(CH_2)_2NH_2)(S(C_6H_5))]$	53
5.2.6. Mecanismo propuesto para la formación del Compuesto 4 $[Mn(CO)_3(H_2N(CH_2)_2NH_2)(S(C_6F_5))]$	54
6. Conclusiones.....	55
7. Datos cristalográficos.....	57
8. Referencias.....	65

Relación de Complejos



Introducción

1. Introducción

El estudio de los compuestos organometálicos de los metales de transición es una de las áreas más activas dentro de la Química actual¹. Las formas de enlace, así como de reactividad, de los compuestos organometálicos de transición han servido como base para importantes avances, tanto en investigación básica como aplicada.

El ligante ciclopentadienilo juega un papel muy importante dentro de la química organometálica de los elementos de transición por su capacidad para conferir estabilidad a los complejos de los que forma parte². De los complejos mixtos del tipo $[\text{CpM}(\text{CO})_n]$; (Cp = ciclopentadienilo; M = metal de transición) el ciclopentadieniltricarbonilmanganeso $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3]$, comúnmente conocido como cimantreno, fue uno de los primeros complejos sintetizados³, (*Figura 1*).

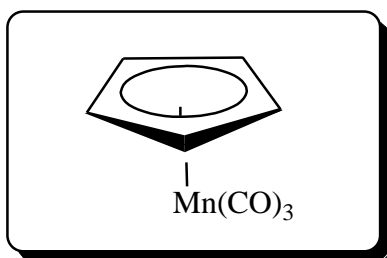


Figura 1. Estructura del cimantreno

El cimantreno sufre reacciones fotoquímicas de sustitución con bases de Lewis⁴. 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 ciclopentadienilo se comporta como un ligante espectador, es decir, no juega un papel activo en las reacciones de sustitución al centro metálico.

Las reacciones de sustitución del $[\text{CpMn}(\text{CO})_3]$ frente a diversas bases de Lewis han sido estudiadas detalladamente⁴, observándose que se forman las especies monosustituídas $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}]$ donde L es una base de Lewis. El interés de estos estudios se basa, principalmente, en la naturaleza del ligante L, el cual forma un aducto con el fragmento coordinativamente insaturado $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$ (16

electrones), mismo que presenta una gran afinidad por bases de Lewis o ligantes con un electrón disponible (grupo alquilo, H, etc.).

La reactividad del ciclopentadieniltricarbonilmanganeso frente a bases de Lewis nitrogenadas ha sido probada con amoníaco⁵, con aminas aromáticas como la anilina⁶ y la piridina⁷, con aminas terciarias como la trimetilamina⁵ y la trietilamina⁵, con aminas secundarias como la pirrolidina⁸, 2,5-dimetilpirrolidina⁵, dimetilamina⁸, α -picolina⁸, y la piperidina⁸ y con aminas primarias como la n-propilamina⁸, n-hexilamina⁸ y la n-butilamina⁹. La síntesis de estos compuestos, se lleva a cabo por método directo el cual consiste en irradiar el cimantreno disuelto en tetrahidrofurano para generar un aducto de dieciséis electrones, 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 un compuesto monosustituído del tipo $[(CpMn(CO)_2L)]$. Los disolventes que se utilizaron fueron tetrahidrofurano, metanol/agua, benceno y heptano. En todos los casos se usó un exceso de amina sobre el complejo de manganeso: para las aminas terciarias la relación molar fue de 11:1; mientras que para las aminas secundarias fluctuó entre 18:1 (dimetilamina) y 4:1 (2,5- dimetilpirrolidina), en lo que respecta a las aminas primarias la relación molar fue de 13:1. El único caso donde se reporta el uso del método indirecto, donde el $[CpMn(CO)_2(THF)]$ se genera fotoquímicamente para sustituir el THF por la n-butilamina térmicamente, se usó una relación molar 3.5:1⁹.

Con respecto a los ligantes aminados bifuncionales se han sintetizado complejos con piperazina⁵, trietiléndiamina⁵, o-feniléndiamina⁹ y pirazina¹⁰. Los complejos aislados mononucleares o dinucleares, $[CpMn(CO)_2L]$ y $[CpMn(CO)_2]_2L$; dependen de las condiciones de reacción: los complejos mononucleares se han obtenido usando excesos de amina alrededor de 3.3 mol de amina por mol del $[CpMn(CO)_3]$.

Antecedentes

2. Antecedentes

Debido al interés que ha despertado el ligante ciclopentadienilo^{2,11,12} es importante estudiar su similar abierto el ligante pentadienilo, ya que estos dos ligantes pueden enlazarse a un centro metálico de forma iónica y además tienen otras tres formas de enlace como: η^1 , η^3 , η^5 , sin embargo en el caso del ligante pentadienilo además de enlazarse de estas maneras puede adquirir diferentes conformaciones, con esto se tiene que el ligante pentadienilo puede enlazarse a un átomo metálico de catorce diferentes maneras las que se presentan en la **Figura 2**¹³.

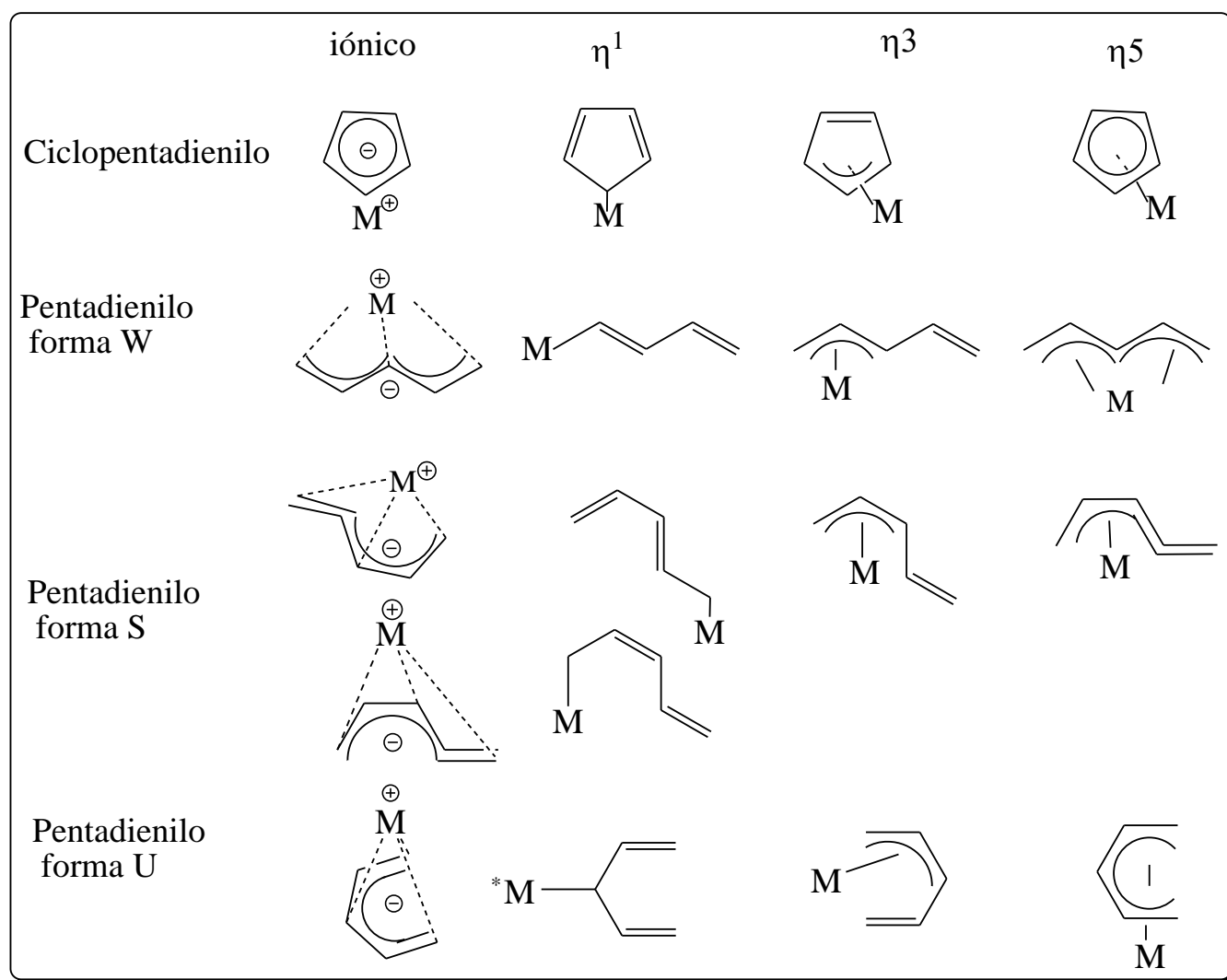


Figura 2. Modos de enlace del pentadienilo y del ciclopentadienilo

Los modos de enlace mostrados en la **Figura 2** han sido observados experimentalmente (excepto el que está marcado con *). Con respecto a la reactividad de complejos pentadienílicos con metales de transición, se sabe que una de las reacciones más estudiadas es el ataque nucleofílico¹⁴. No obstante, la reactividad de los complejos pentadienílicos en donde el ligante pentadienilo se pierde ha sido poco explorada. En la literatura se han encontrado estudios de la reactividad del $[(\eta^5\text{-}2,4\text{-}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_7)(\text{Co}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2)]$, cuando se le incorporan ligantes al centro metálico; el ligante 2,4-dimetilpentadienilo va sufriendo diversos cambios de hapticidad hasta que se desprende como 2,4-dimetilpentadieno¹⁵. En la **Figura 3** se muestran algunas reacciones del $[(\eta^5\text{-}2,4\text{-}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_7)(\text{Co}[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2)]$, en las cuales se observa la pérdida del ligante pentadienilo.

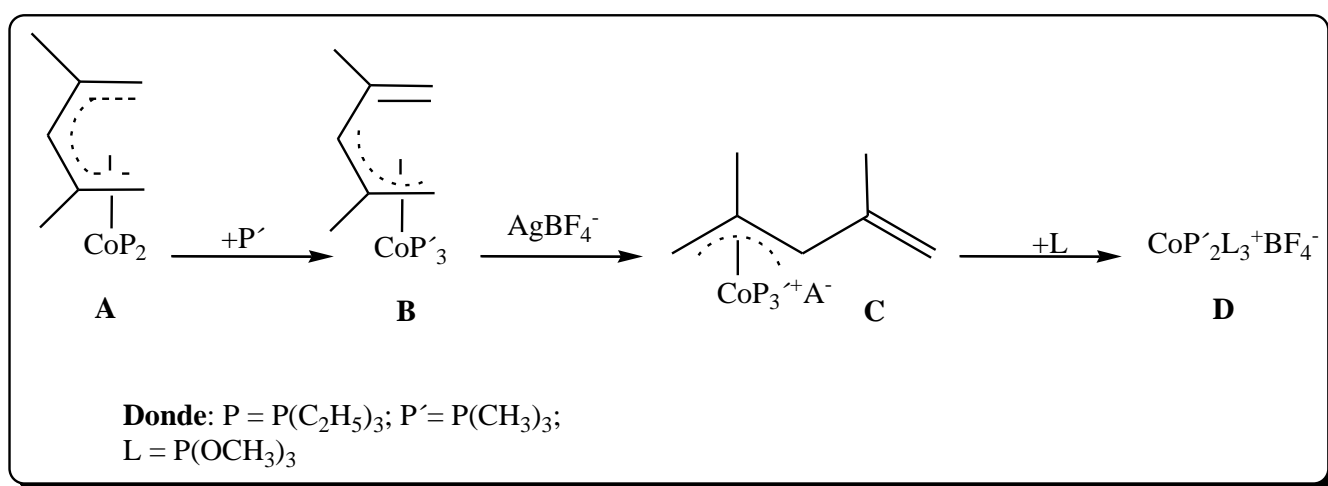


Figura 3. Reacción de pérdida de pentadienilo

De acuerdo a la reacción presentada en la **Figura 3** se sabe de la literatura que el compuesto **B** se obtiene a partir del compuesto **A**. La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente con una relación molar 1:3 de compuesto **A** y de P' respectivamente. Cuando se forma el compuesto **B** el ligante 2,4-dimetilpentadienilo pasa de η^5 a η^3 . El compuesto **C** se forma al adicionar tetrafluoroborato de plata al compuesto **A** en relación equimolar. El ligante 2,4-dimetilpentadienilo cambia su conformación de U a W. Finalmente gracias a que se coordina un último ligante L al centro metálico se pierde el ligante 2,4-dimetilpentadienilo.

Lo que nos interesa recalcar es la pérdida del ligante pentadienílico para generar un nuevo compuesto metálico, ya que en la investigación que se desarrolla a lo largo de esta tesis se trabaja con el compuesto η^5 -tricarbonilpentadienilmanganeso en presencia de bases azufradas y nitrogenadas, donde la incorporación de los ligantes al centro metálico se lleva a cabo por eliminación del ligante pentadienilo. A continuación se reporta un poco más acerca de la reactividad del compuesto η^5 -tricarbonilpentadienilmanganeso.

El análogo abierto del cimantreno es el tricarbonilpentadienilmanganeso [η^5 -(C₅H₇)Mn(CO)₃] (*Figura 4*).

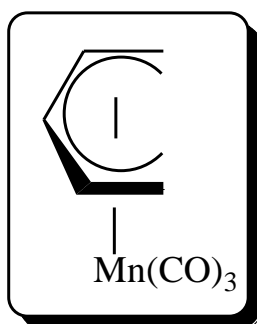


Figura 4. Tricarbonilpentadienilmanganeso [η^5 -(C₅H₇)Mn(CO)₃]

A diferencia del cimantreno, el tricarbonilpentadienilmanganeso [η^5 -(C₅H₇)Mn(CO)₃], (sintetizado en 1981¹⁶), reacciona en condiciones térmicas con bases de Lewis neutras, adicionándose al átomo de manganeso¹⁷ o sustituyendo a los grupos carbonilo¹⁷ e, inclusive, al ligante pentadienilo^{14b, 18,19}.

En lo concerniente a nucleófilos neutros se ha estudiado en los últimos años la reactividad de fosfinas, aminas y mercaptanos. El tricarbonilpentadienilmanganeso reacciona frente a fosfinas terciarias y fosfitos (PR₃, P(OR)₃)²⁰. En dichas reacciones un grupo carbonilo se intercambia por un ligante fosforado y el ligante pentadienilo se mantiene como un ligante hapto cinco (pasando por un intermediario con hapticidad de tres). Se sabe que los compuestos hexacoordinados llevan a cabo reacciones de sustitución mediante un mecanismo disociativo²¹, sin embargo, en el caso de las fosfinas terciarias como se muestra en la *Figura 5*, se forma el complejo con la fosfina unida a través de un mecanismo asociativo; esto sucede debido a que el ligante pentadienilo cambia de η^5 a η^3 , donde el η^3 -pentadienilo ocupa sólo dos sitios de coordinación.

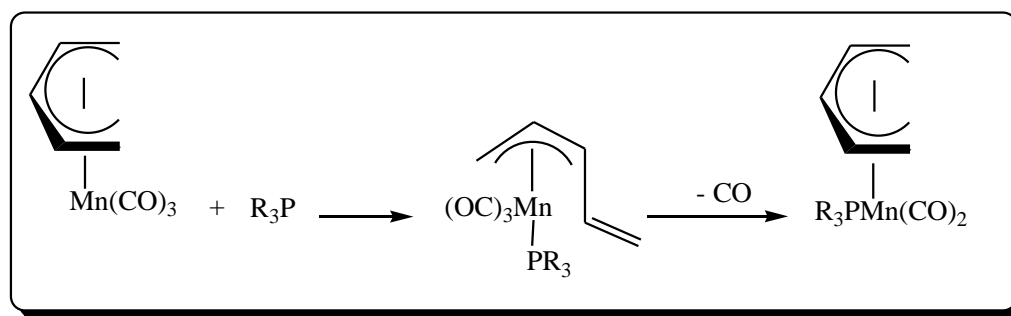


Figura 5. Reacción de sustitución de fosfinas terciarias

La reacción de la **Figura 5** se lleva a cabo en condiciones térmicas y largos tiempos de reacción, por ejemplo, si el grupo R del ligante fosforado (PR_3) es un grupo metilo, el tiempo es de 4 h, si $\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_5$ es de 11 h; para $\text{R} = -\text{OCH}_2\text{CH}_3$ el tiempo de reacción es de 19 h.

La reacción entre $[\eta^5-(\text{C}_5\text{H}_7)\text{Mn}(\text{CO})_3]$ y aminas primarias como la ciclohexilamina, empleando un exceso de amina, con una relación estequiométrica 1:6, genera isómeros de coordinación mostrados en la **Figura 6**.

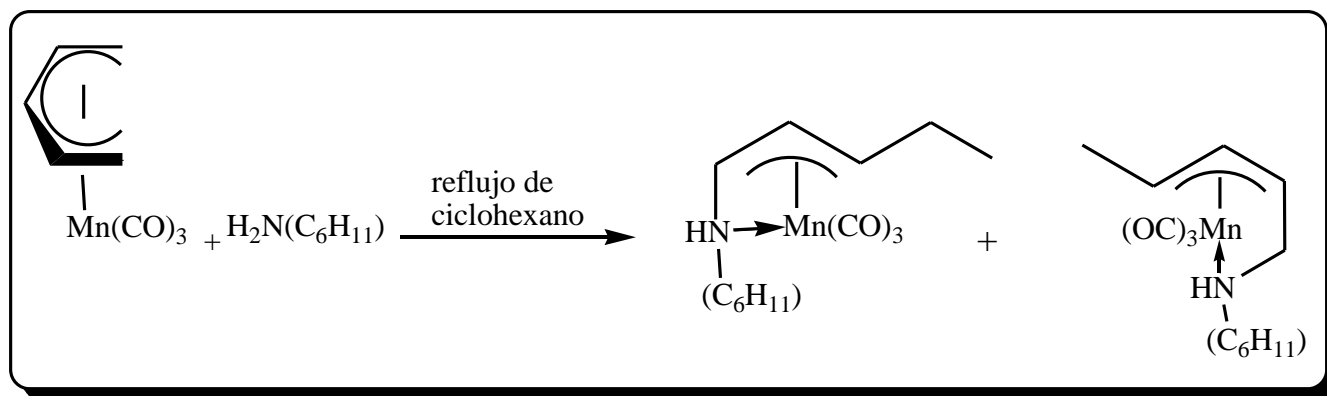


Figura 6. Reacción de sustitución de aminas primarias

En estos isómeros, un átomo de hidrógeno del grupo amino ($-\text{NH}_2$) se adiciona regioselectivamente al ligante pentadienilo y 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 7**).

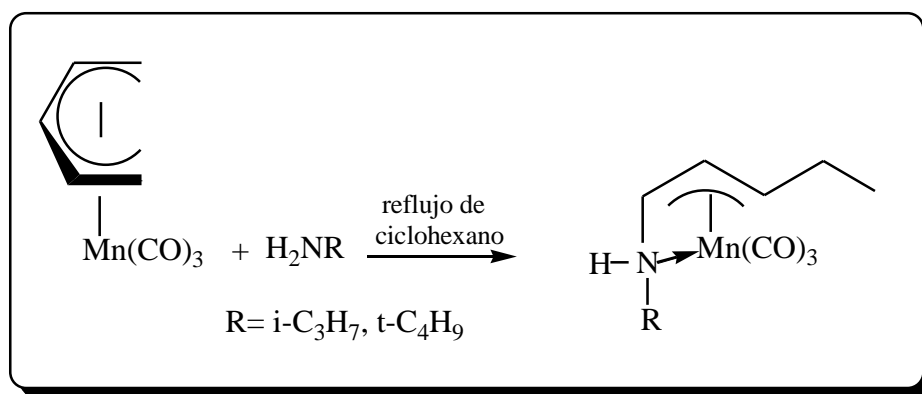


Figura 7. Reacción del $[\eta^5-(C_5H_7)Mn(CO)_3]$ con isopropil- y *ter*-butilamina

Las reacciones con aminas primarias, en general, se hacen con reflujo de ciclohexano y exceso molar de la amina con respecto al compuesto organometálico.

Al reaccionar el $[\eta^5-(C_5H_7)Mn(CO)_3]$ con aminas secundarias se genera el tipo de compuesto mostrado en la **Figura 8**.

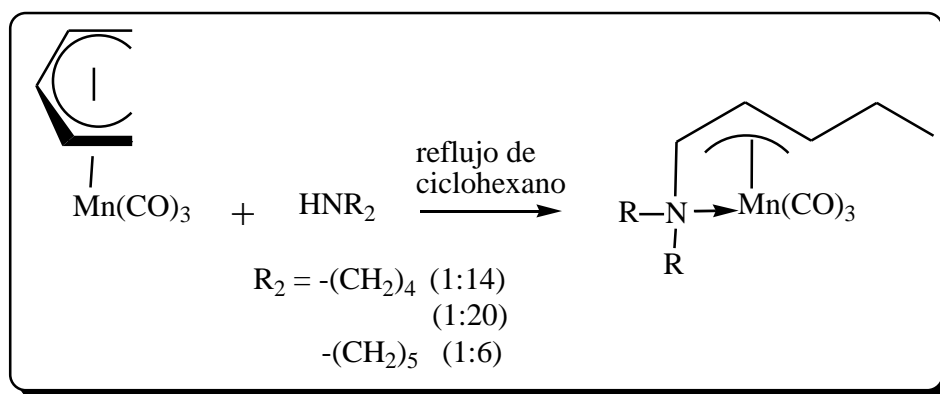


Figura 8. Reacción del $[\eta^5-(C_5H_7)Mn(CO)_3]$ con aminas secundarias

Por otro lado, la reacción con fosfinas secundarias, como la difenilfosfina, genera dos isómeros. El grupo -PH permite que el átomo de fósforo se enlace tanto al centro metálico como al ligante pentadienilo, generando el grupo fosfapentenilo, mostrado en la **Figura 9**.

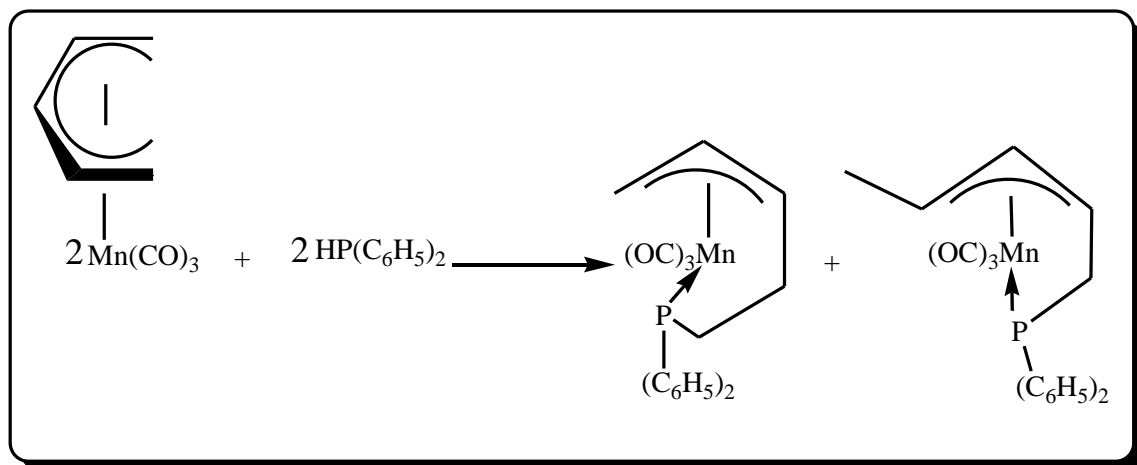


Figura 9. Reacción del $[\eta^5-(C_5H_7)Mn(CO)_3]$ con difenilfosfina

La regioselectividad en la formación de complejos con las aminas primarias y secundarias (**Figuras 6, 7, 8**), se puede explicar por la adición del ligante al pentadienilo originando las diferentes deslocalizaciones electrónicas²², como se muestra en la siguiente figura.

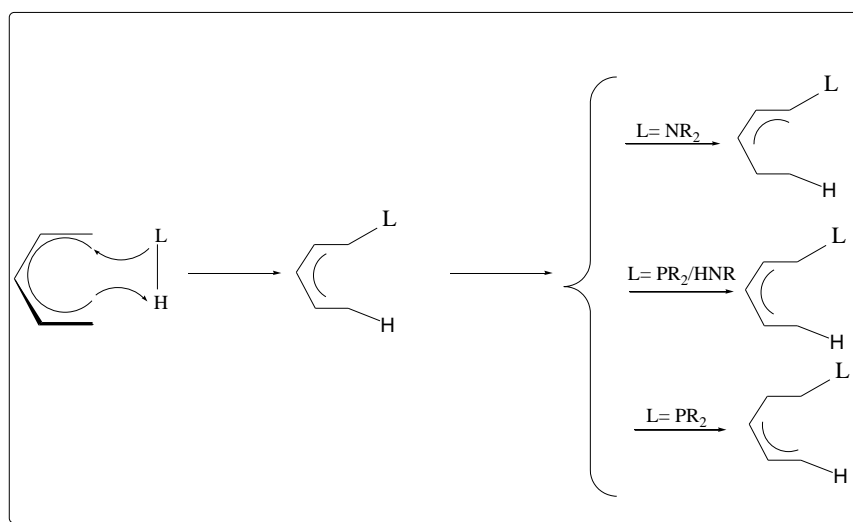


Figura 10. Regioselectividad del ligante L-H al ligante pentadienilo

En la **Figura 10** se muestra la regioselectividad en la formación de los complejos generados en las reacciones con aminas y fosfinas se puede explicar gracias a que el átomo de hidrógeno de la función LH (L = N o P) juega un papel determinante en la formación de los complejos con aminas y fosfinas, ya que éste da la pauta para la formación del enlace M-L-C tanto en el sistema amino- como fosfapentenilo.

En las reacciones con fosfinas secundarias, aminas primarias y aminas secundarias se conserva el fragmento $-\text{Mn}(\text{CO})_3$; la coordinación del átomo de fósforo o nitrógeno al manganeso propicia un cambio de hapticidad del ligante pentadienilo, de η^5 a η^3 , para formar el sistema alílico; asimismo el heteroátomo (P o N) se enlaza simultáneamente al ligante pentadienilo.

Por otro lado, el tricarbonylpentadienilmanganeso reacciona frente a mercaptanos, a temperatura ambiente y cantidades equimolares^{23,24}, para generar 1,3-pentadieno y formar un complejo organometálico tetranuclear en el que se forman puentes tiolato enlazados a tres centros metálicos. Cada átomo de manganeso conserva sus tres grupos carbonilo ver **Figura 11**.

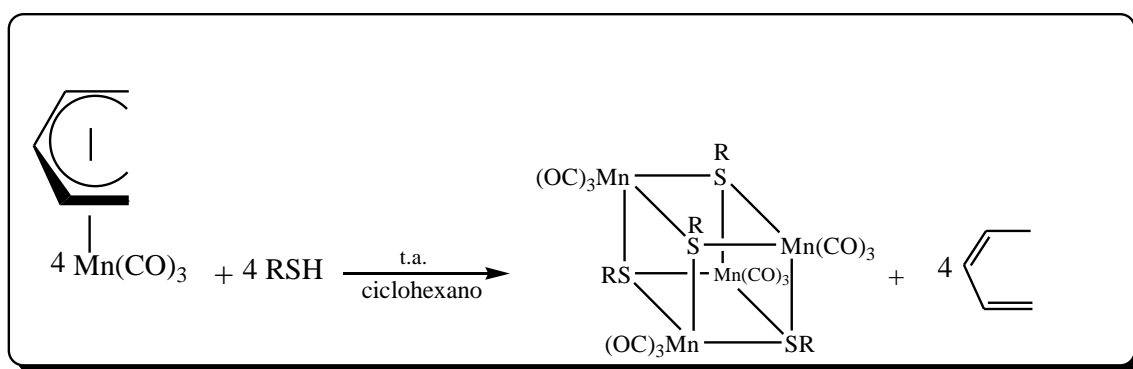


Figura 11. Reacción del $[\eta^5\text{-(C}_5\text{H}_7\text{)Mn(CO)}_3]$ frente a una base azufrada

El mecanismo propuesto para la formación de estas especies tetraméricas se presenta en la **Figura 12**.

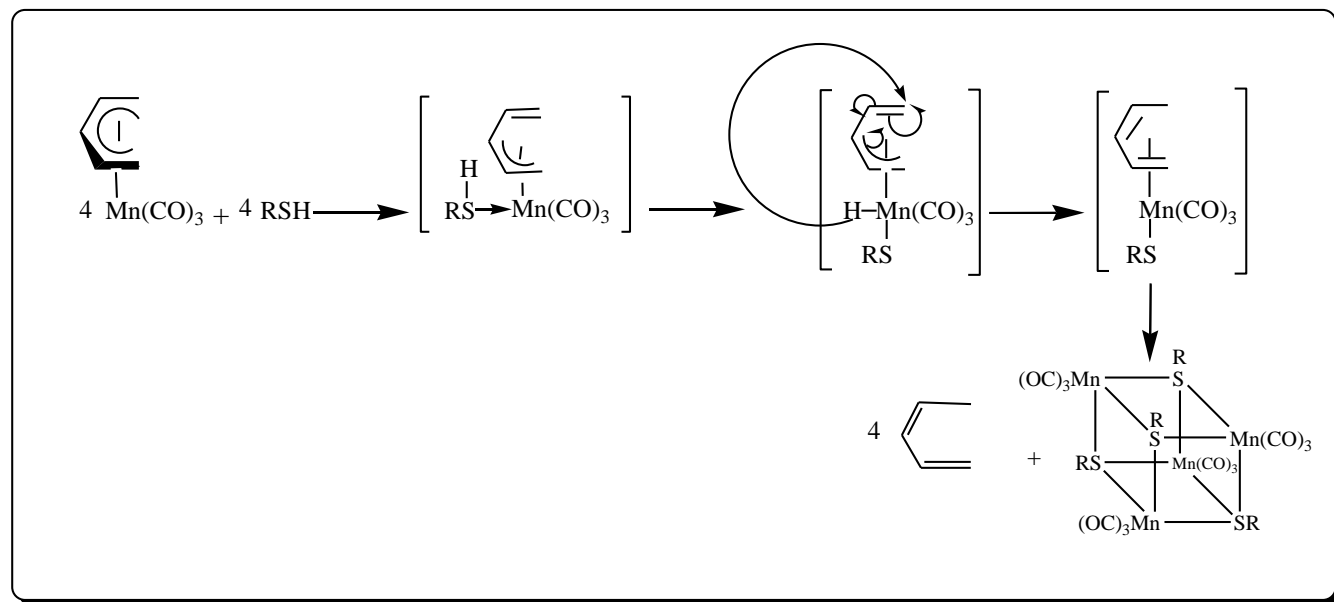


Figura 12. Mecanismo de formación de especies tetraméricas

En primer lugar se propone una coordinación del mercaptano al centro metálico, seguido de una adición oxidante del mercaptano coordinado a través del enlace S-H. Este tipo de proceso ha sido observado para la formación de varios compuestos con la posterior formación del enlace metal-azufre^{25,26,27}. Esto provoca que el ligante pentadienilo cambie de hapticidad de η^5 a η^3 , de manera que el compuesto organometálico se mantiene como una especie de 18 electrones $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{SR}(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{H})]$.

En seguida se propone 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 *cis*-1,3-pentadieno (compuesto volátil que ha sido detectado mediante espectroscopía de RMN- ^1H ¹⁹) con la subsecuente formación del heterocubano²⁴.

Se han sintetizado compuestos dinucleares del tipo $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SR})_2(\text{PR}'_3)_2]$ a partir del η^5 -tricarbonilpentadienilmanganeso con diferentes fosfinas²⁸ y fosfitos (ver **Figura 13B**). El tiempo de reacción varía dependiendo de la fuerza básica relativa de la fosfina y del mercaptano; por ejemplo, los tiempos más cortos de reacción se obtuvieron con la base azufrada fenil mercaptano.

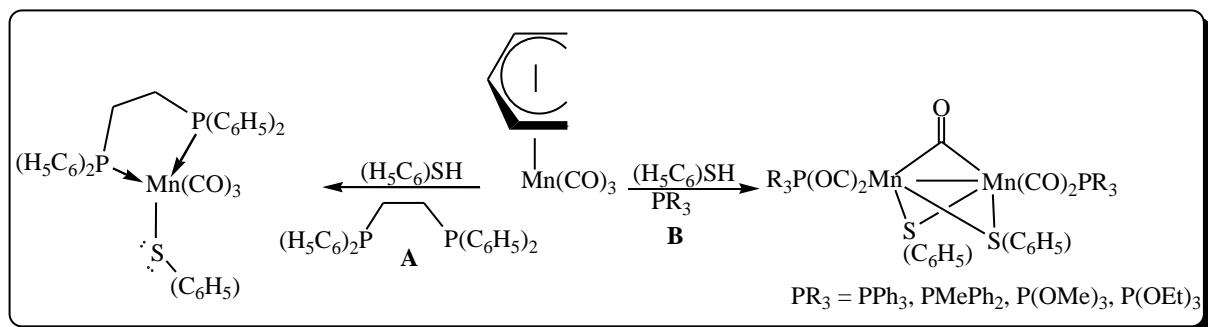


Figura 13. Síntesis de compuestos dinucleares y mononucleares a partir del $[\eta^5-(C_5H_7)Mn(CO)_3]$

Por otro lado, en la **Figura 13A** se presenta la reacción del η^5 -tricarbonilpentadienilmanganeso con el bis(difenil)fosfinoetano en presencia de fenil mercaptano. Se genera un complejo tiolato terminal donde el bis(difenil)fosfinoetano funge como quelato.

De lo anterior puede verse que es posible la incorporación de los ligantes fosforados y azufrados en un solo paso, ya que al salir el ligante pentadienilo como *cis*-1,3-pentadieno se generan sitios vacantes de coordinación que son ocupados por los nuevos ligantes.

Es así como podemos considerar al complejo $[\eta^5-(C_5H_7)Mn(CO)_3]$ como un agente de transferencia²⁹ de $-Mn(CO)_3$, ya que en todas las reacciones anteriormente presentadas donde se hace reaccionar el η^5 -tricarbonilpentadienilmanganeso con aminas, fosfinas y mercaptanos, siempre se conserva el fragmento $Mn(CO)_3$, incluso en la formación de los compuestos dinucleares.

Objetivos

3. Meta

- Generar compuestos carbonílicos de manganeso con diferentes heteroátomos, utilizando al η^5 -tricarbonilpentadienilmanganeso como un agente de transferencia de $-\text{Mn}(\text{CO})_3$.

3.1 Hipótesis

- De acuerdo con la reactividad presentada por el η^5 -tricarbonilpentadienilmanganeso con aminas primarias, se propone que al utilizar la etilendiamina se formen compuestos carbonílicos dinucleares diaminopentenilo.
- Al hacer reaccionar la etilendiamina frente al η^5 -tricarbonilpentadienilmanganeso en presencia de una base azufrada se espera que se generen compuestos de manganeso carbonílicos tioaminopentenilo.

3.2 Objetivos

- Estudiar la reactividad de la etilendiamina frente al η^5 -tricarbonilpentadienilmanganeso.
- Estudiar la reactividad de la etilendiamina con η^5 -tricarbonilpentadienilmanganeso en presencia de dos mercaptanos con diferentes basicidades de Lewis.

Sección Experimental

4. Sección experimental

Todas las reacciones y manipulaciones se hicieron en atmósfera de nitrógeno, usando técnicas Schlenk y línea de vacío. Los disolventes que se emplearon fueron purificados y secados de acuerdo a procedimientos descritos en la literatura³⁰, desoxigenándolos, al menos cuatro veces, con ciclos de vacío-nitrógeno. La etilendiamina y los mercaptanos que se usaron son de Aldrich Company, Inc.; se trabajó con ellos sin mayor purificación. El η^5 -tricarbonilpentadienilmanganeso se sintetizó de acuerdo a la literatura³¹.

4.1 Equipos

- Espectroscopía de Infrarrojo

Los espectros de Infrarrojo se obtuvieron en disolución y en pastilla, utilizando un espectrofotómetro Bruker Tensor-27 FT-IR. Las frecuencias de las bandas se reportan en números de onda (cm^{-1}). El disolvente usado para la determinación de los espectros en disolución se encuentra indicado junto a los valores de las frecuencias. Todos los seguimientos de reacción se realizaron mediante esta espectroscopía, en la región de vibración de los grupos carbonilo metálicos [$\nu(\text{CO})$].

Las abreviaturas utilizadas para las intensidades relativas de las bandas se detallan a continuación: (mf) = muy fuerte (f) = fuerte, (m) = mediana, (d) = débil, (md) = muy débil.

- Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de resonancia magnética nuclear se obtuvieron en un equipo Jeol Eclipse 300 y en un equipo Varian Unity 300; los disolventes usados fueron DMSO- d_6 , CD_2Cl_2 y THF- d_8 a temperatura ambiente. Los desplazamientos químicos para el ^1H y ^{13}C están referidos al tetrametilsilano [$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$] como referencia interna ($\delta = 0$ ppm). Para el núcleo de ^{13}C se empleó una frecuencia de 75 MHz, para ^1H de 300 MHz y para el núcleo de ^{19}F está referido al hexafluorobenceno [C_6F_6] como referencia externa ($\delta = -162.9$ ppm) y la frecuencia es 282 MHz.

Las abreviaturas utilizadas para describir las señales son: (d) = doble, (s) = simple, s(a) = simple ancha, t = triple, (m) = múltiple. Los desplazamientos (δ), se reportan en partes por millón (ppm).

- Espectrometría de Masas

La espectrometría de masas se realizó por la técnica de bombardeo de átomos rápido (FAB+); utilizando el equipo Jeol JMS-SX102A con voltaje de 10 Kv, y se usó como matriz alcohol *m*- nitrobencílico.

- Difracción de Rayos- X

Los análisis por difracción de rayos- X de cristal simple se obtuvieron en un difractorómetro Bruker Smart Apex CCD Mo- $K\alpha$ ($\lambda = 0.7103\text{\AA}$) a temperatura ambiente.

Puntos de Fusión

Los puntos de fusión se determinaron en un fusiómetro Fisher-Johns y están sin corregir.

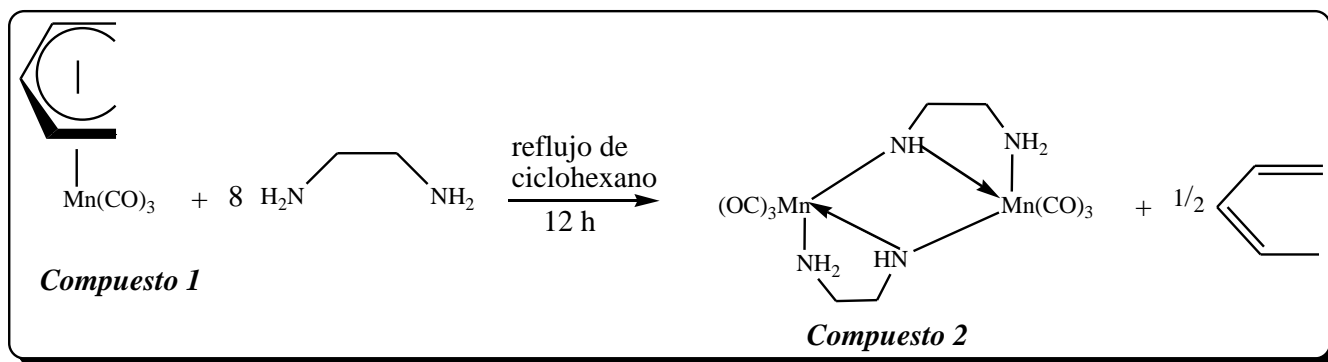
- Análisis Elemental

Los análisis elementales se realizaron en los laboratorios Galbraith Laboratorios Inc., Knoxville, Tennessee, E.U.

4.2 Método de síntesis y caracterización

Método de síntesis

Reacción con etilendiamina



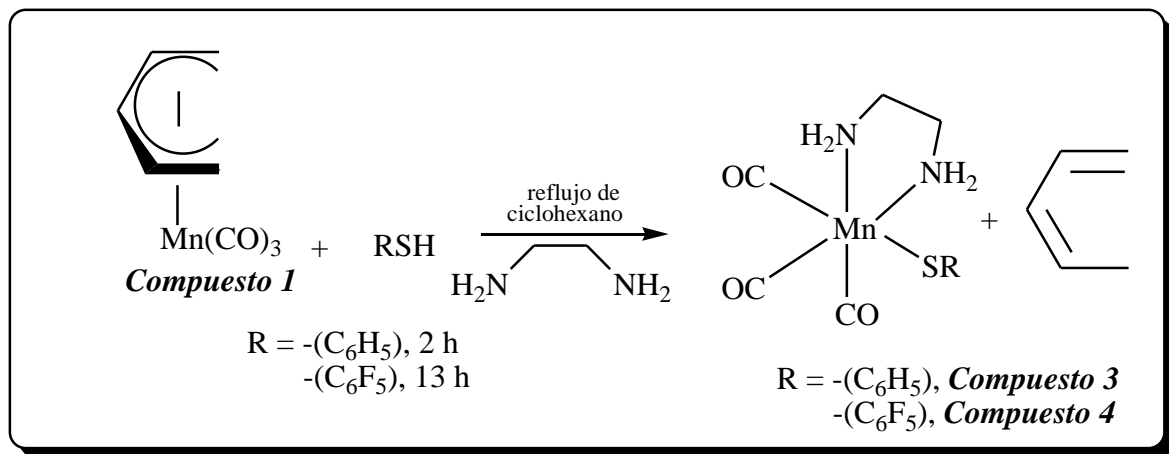
En un matraz redondo de 250 mL con salida lateral y agitación magnética, se disolvieron en 80 mL de ciclohexano anhidro 0.97 mmol del **Compuesto 1** [η^5 -(C₅H₇)Mn(CO)₃] y enseguida se adicionaron 7.77 mmol de etilendiamina; la relación molar utilizada fue 1:8 respectivamente. Esta mezcla se colocó en reflujo de ciclohexano durante 12 h. El seguimiento del avance de la reacción se llevó a cabo por espectroscopía de infrarrojo analizando la región de $\nu(\text{CO})$, tomando muestras cada 30 minutos.

Al comenzar la reacción el color de la disolución fue amarillo claro, conforme avanzó el tiempo fue cambiando a un color ámbar y al finalizar la reacción presentó un color rojo oscuro, con precipitado. Se evaporó el disolvente a presión reducida obteniéndose un sólido color café, después de la purificación (ver sección 4.2.2) se aisló un sólido color amarillo.

Compuesto 2 [$\text{Mn(CO)}_3(\text{HN(CH}_2)_2\text{NH}_2)]_2$]

21.20 % de rendimiento, p.f. 142° C descompone. IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 2024 (d), 1986 (mf), 1864 (mf) cm^{-1} . IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO})$ 2024 (m), 1989 (mf), 1921 (f), 1895 (f), 1877 (f) cm^{-1} . RMN-¹H (THF-d₈, 300 MHz): δ/ppm : 5.27 [s(a), Mn(μ -NH1)Mn,], 3.83[s(a) H4, μ -NH1(CH₂-CH₂)NH₂], 3.58 [s(a), H2, μ -NH(CH₂-CH₂)NH₂], 2.98 [s(a), H3, H6, μ -NH(CH₂-CH₂)NH₂], 2.81 [s(a), H5, μ -NH(CH₂-CH₂)NH₂]. RMN-¹³C (THF-d₈, 75 MHz): δ/ppm : 229.78- 217.57 [s(a), $\underline{\text{CO}}$]; 57.72 [s. C5, μ -NH(CH₂- $\underline{\text{CH}}_2$)NH₂]; 44.22 [s(a), C4, μ -NH₂($\underline{\text{CH}}_2$ -CH₂)NH₂].

Síntesis de los Compuestos 3 y 4



En un matraz redondo de 250 mL con salida lateral y con agitación magnética, se disolvieron 0.97 mmol del **Compuesto 1** [$\eta^5\text{-(C}_5\text{H}_7\text{)Mn(CO)}_3$], en 50 mL de ciclohexano, posteriormente se adicionaron 0.97 mmol de etilendiamina [$\text{H}_2\text{N(CH}_2\text{)}_2\text{NH}_2$]. A esta disolución se le agregó 0.97 mmol del mercaptano; cuando se adicionó este último reactivo la disolución se tornó turbia. Esta mezcla de reacción se mantuvo a reflujo por 2 h y por 13 h para la formación del **Compuesto 3** y del **Compuesto 4** respectivamente. Una vez finalizado el tiempo de reacción se evaporó el disolvente a presión reducida y se obtuvo un sólido color amarillo que posteriormente se purificó (ver sección 4.2.1).

Compuesto 3 [$(\text{OC})_3\text{Mn(S(C}_6\text{H}_5\text{))(\text{H}_2\text{N(CH}_2\text{)}_2\text{NH}_2)$]

70 % de rendimiento, p.f. 147-152° C. Anal. Calc. para $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2\text{MnS}$: C, 42.84; H, 4.22, N, 9.08 %; Encontrado: C, 42.53; H, 4.37, N, 8.71 %. IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 2006 (mf), 1885 (mf) cm^{-1} . IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ 2015 (mf), 1919 (mf), 1897 (mf) cm^{-1} . RMN- ^1H (DMSO- d_6 , 300 MHz): δ/ppm : 7.38 [s(a), H4, -S(C_6H_5)], 7.00 [s(a) H5, -S(C_6H_5)], 6.88 [s(a), H6, -S(C_6H_5)], 4.69 [s(a), H3, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$], 2.75 [s(a), H2, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$], 2.42 [s(a), H1, H1*, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$]. RMN- ^{13}C (DMSO- d_6 , 75 MHz): δ/ppm : 223.54 [s(a), $\underline{\text{CO}}$], 147.29 [s, C3, -S(C_6H_5)]; 133.42 [s, C4, -S(C_6H_5)], 127.52 [s, C5, -S(C_6H_5)]; 122.20 [s, C6, -S(C_6H_5)]. MS (m/e): 308, $[\text{M}]^+$; 224 $[\text{M}-3\text{CO}]^+$.

Compuesto 4 [(OC)₃Mn(S(C₆F₅))(H₂N(CH₂)₂NH₂)]

69.2 % de rendimiento, p.f. 160° C descompone. Anal. Calc. para C₁₁H₈O₃N₂MnSF₅: C, 33.16; H, 2.01, N, 7.03 %; Encontrado: C, 34.52; H, 2.46, N, 6.04 %. IR (KBr): ν(CO) 2024(m), 1929 (f), 1884 (mf) cm⁻¹. IR (CH₂Cl₂): ν(CO) 2022 (mf), 1926 (mf), 1906 (mf) cm⁻¹. RMN-¹H (CD₂Cl₂, 300 MHz): δ/ppm: 3.23 [s(a), H₃, NH₂(CH₂)₂NH₂], 2.88 [s(a), H₂, NH₂(CH₂)₂NH₂], 2.76 [s(a), H₁, H₁*, NH₂H₃(CH₂)₂NH₂H₃]. RMN-¹³C (CD₂Cl₂, 75 MHz): δ/ppm: 120.57 [s(a), C₃, -S(C₆F₅)]; 149.49 [d, C₄, J_{C₄-F₁} = 228.3 Hz, -S(C₆F₅)], 138.17 [d, C₅, J_{C₅-F₂} = 255.0 Hz, -S(C₆F₅)], 130.23 [d, C₆, J_{C₆-F₃} = 160.2 Hz, -S(C₆F₅)]. RMN-¹⁹F (CD₂Cl₂, 282 MHz): δ/ppm: -132.48 [d, F₁, ³J_{F₁-F₂} = 21.9 Hz, -S(C₆F₅)]; -161.67 [t, F₂, ³J_{F₁-F₂-F₃} = 20.7 Hz, -S(C₆F₅)]; -164.33 [t, F_p, ³J_{F₃-F₂} = 4.9 Hz, ⁴J_{F₃-F₁} = 23.2 Hz, -S(C₆F₅)]. MS (m/e): 398, [M]⁺; 314 [M-3CO]⁺.

4.2.1 Método general de purificación

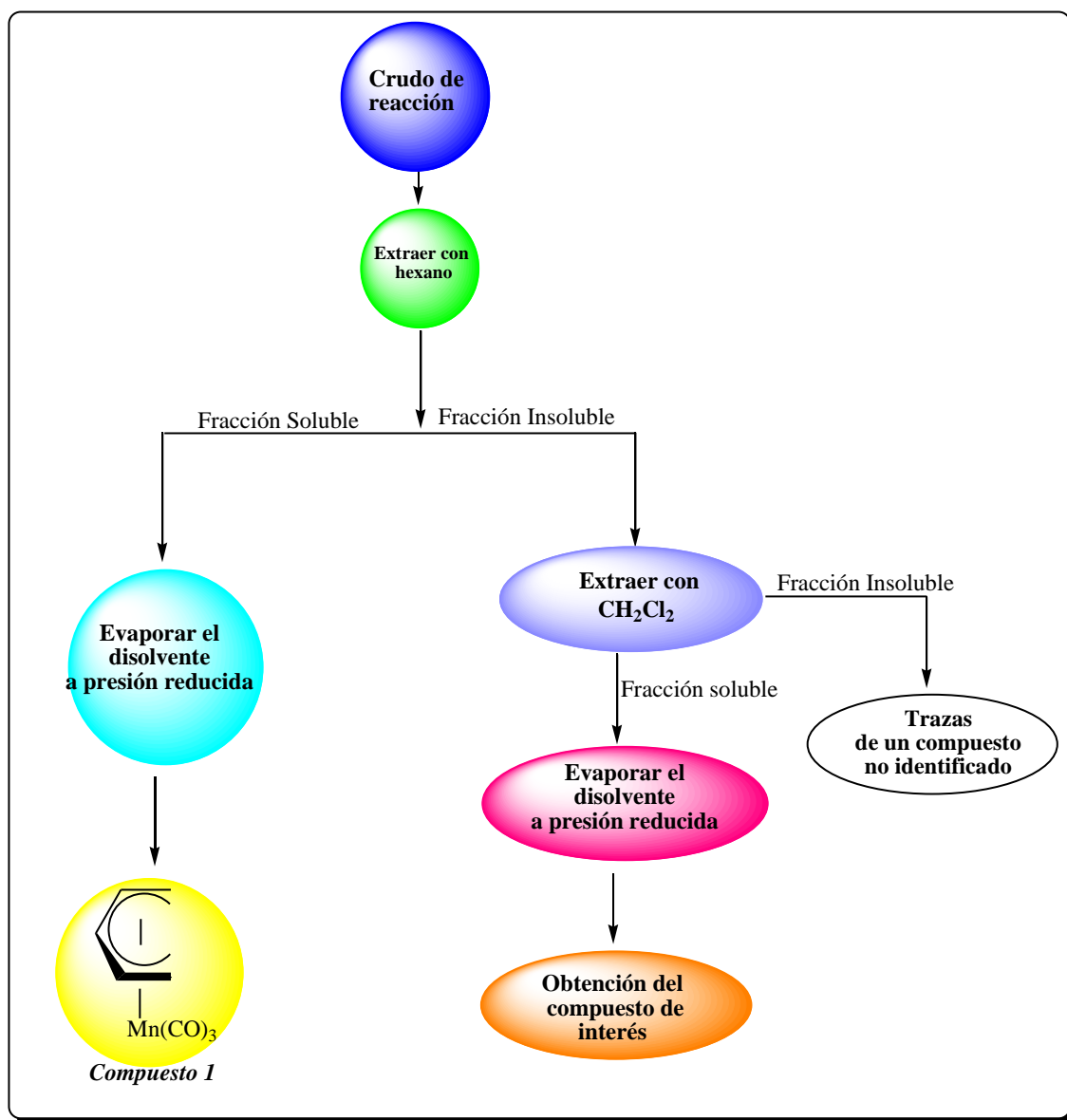


Figura 14. Diagrama de flujo para la purificación de los compuestos sintetizados

Cuando se lavó el crudo de reacción con hexano, se obtuvo un compuesto amarillo brillante el cual es identificado como el *Compuesto 1* mediante espectroscopía IR.

Al lavar el crudo de reacción con diclorometano se obtiene una disolución color marrón, para el *Compuesto 2* y para los *Compuestos 3 y 4* la disolución es amarilla.

Resultados y análisis

5. Resultados y análisis

5.1. Resultados y análisis del *Compuesto 2* $[Mn(CO)_3(HN(CH_2)_2NH_2)_2]$

La reacción para la formación del *Compuesto 2* se muestra en la *Figura 15*.

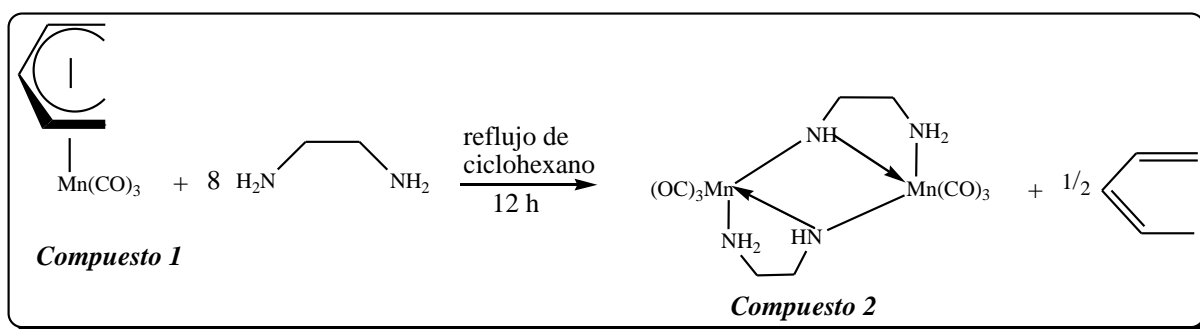


Figura 15. Reacción para la formación del *Compuesto 2*

Como ya se ha mencionado, este compuesto se obtuvo haciendo reaccionar η^5 -tricarbonilpentadienilmanganeso con etilendiamina con una estequiometría 1:8 respectivamente, ya que esta es la estequiometría que proporciona el mejor rendimiento. Se probaron las estequiometrías 1:1 y 1:4. Cuando se realiza la reacción con una relación molar 1:1 se obtiene materia prima y productos de descomposición no identificados. Con la relación molar 1:4 se forma el producto, pero no es posible cuantificarlo ya que también como en el caso anterior se forman diferentes productos de reacción que no son posibles separar. Se sabe de la literatura que en las reacciones con aminas, éstas se ponen en exceso. La reacción finalmente se intentó con una estequiometría 1:8. Cuando se hizo esta reacción con estequiometría 1:8 el rendimiento aún no fue muy bueno, ya que se recupera η^5 -tricarbonilpentadienilmanganeso y se forma otro compuesto color gris que no fue identificado debido a la insolubilidad en los disolventes que se manejan en el laboratorio.

5.1.1. Espectrometría de masas

Los pesos moleculares de los compuestos sintetizados se determinaron por espectrometría de masas con el experimento de FAB catiónico; para el **Compuesto 2** $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{HN}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)]_2^{+}$ se observa el ión molecular en 395 m/e. Se establece que ésta es una molécula dinuclear que tiene seis grupos carbonilo. En este tipo de compuestos que poseen carbonilos, es muy común observar los fragmentos que se formados tras la pérdida de los carbonilos, pero no fue posible observar estos fragmentos debido a la descomposición del compuesto, esto nos habla de la poca estabilidad de los mismos.

5.1.2. Espectroscopía de Infrarrojo

Las reacciones de las síntesis de los compuestos reportados en esta tesis se siguieron por espectroscopía de infrarrojo. Se tomaron muestras cada 60 minutos observando la región de alargamiento y acortamiento de los carbonilos metálicos $\nu(\text{CO})$. Conforme avanzaba el tiempo de reacción el nuevo compuesto precipitaba, ya que era insoluble en ciclohexano, el seguimiento de reacción se hizo como se describe a continuación: cada hora con una jeringa se tomó una alícuota (2 mL) de la reacción, se transfirió a un Schlenk y se evaporó el disolvente; una vez evaporado el ciclohexano, se purgó el Schlenk con ciclos de vacío-nitrógeno y se disolvió la muestra en diclorometano para obtener el espectro de IR del **Compuesto 2**. El tiempo de reacción del **Compuesto 2** es de 12 h y sus bandas características se muestran en la **Figura 16**.

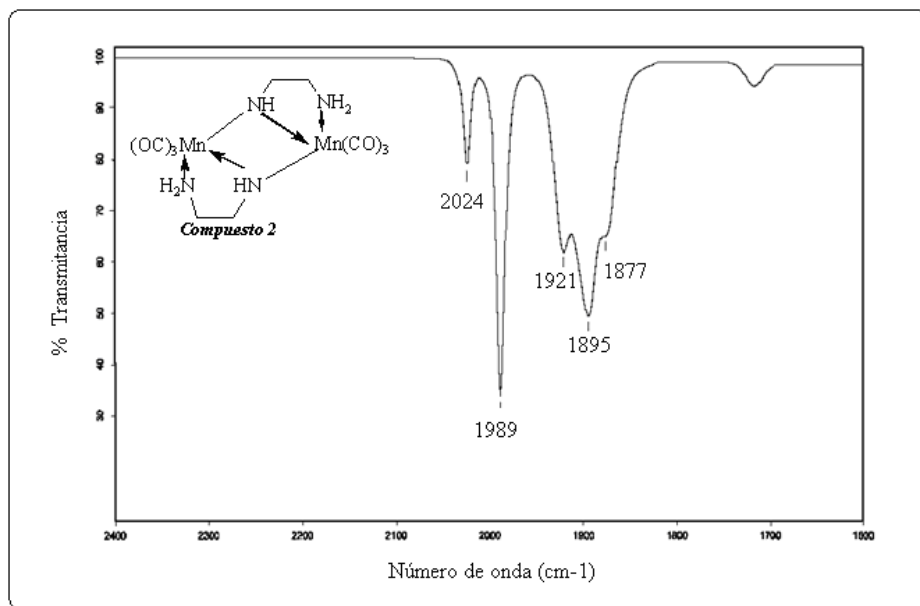


Figura 16. Espectro de IR de la región de $\nu(\text{CO})$ del **Compuesto 2**. CH_2Cl_2

En la **Tabla 1** se muestran los valores de las bandas de $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}) en solución y en pastilla del **Compuesto 2**.

Tabla 1. Valores del desplazamiento de las bandas en IR en la región de $\nu(\text{CO})$ para el **Compuesto 2**

<i>Bandas $\nu(\text{CO})$ cm^{-1} del Compuesto 2</i>	
<i>Solución CH_2Cl_2</i>	<i>Pastilla KBr</i>
2024 m	2024 d
1989 mf	1986 mf
1921 f	1864 mf
1895 f	
1877 f	

5.1.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón (RMN- ^1H) y de carbono (RMN- ^{13}C)

La asignación de los protones de este compuesto se realizó mediante experimentos de resonancia magnética nuclear de protón de carbono y un experimento de Correlación Heteronuclear, HETCOR, para asignar los desplazamientos de los protones metilénicos. En la **Figura 17** se muestra una ampliación (2.0 – 5.5 ppm) del espectro de RMN- ^1H del **Compuesto 2**.

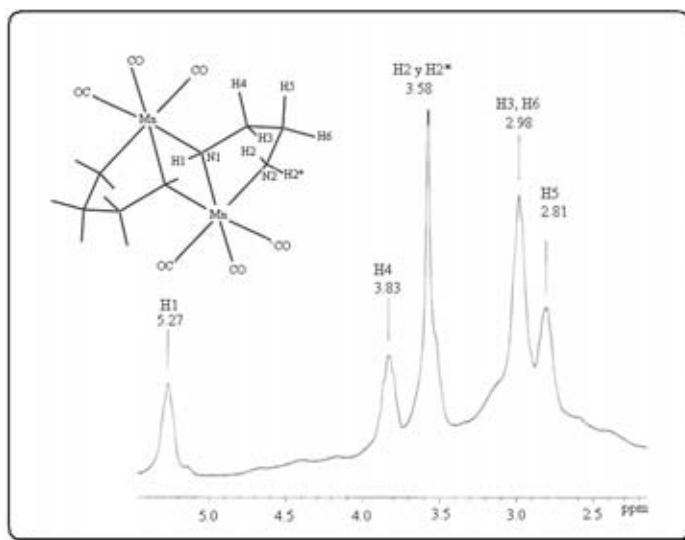


Figura 17. Ampliación de 2.0 a 5.5 ppm del espectro de RMN- ^1H del **Compuesto 2**. THF- d_8 , 300MHz

El protón H1 se asigna una señal con desplazamiento en 5.27 ppm, debido a que este protón está unido a N1, ya que este nitrógeno se enlaza a los átomos de manganeso lo que provoca que dicho protón se desplace a campo más bajo. Después se observa una señal ancha en 3.83 ppm, correspondiente a H4, se sabe que los hidrógenos H2 y H2* se encuentran bajo la señal de 3.58 ppm, aunque en este espectro no se pueden apreciar debido a que la señal de THF aparece en ese valor. En 2.98 ppm se tiene un singlete ancho que corresponde a los hidrógenos H3 y H6, la asignación de estos protones y de H5 se hizo mediante el experimento HETCOR; finalmente H5 presenta una señal ancha en 2.81 ppm.

Con la ayuda del experimento HETCOR se logró asignar los protones metilénicos como se mencionó anteriormente, en la **Figura 18** se muestra el HETCOR, donde se puede observar que hay dos señales de carbono, la señal de C2 en 57.72 ppm y la señal del carbono C1 en 44.21 ppm.

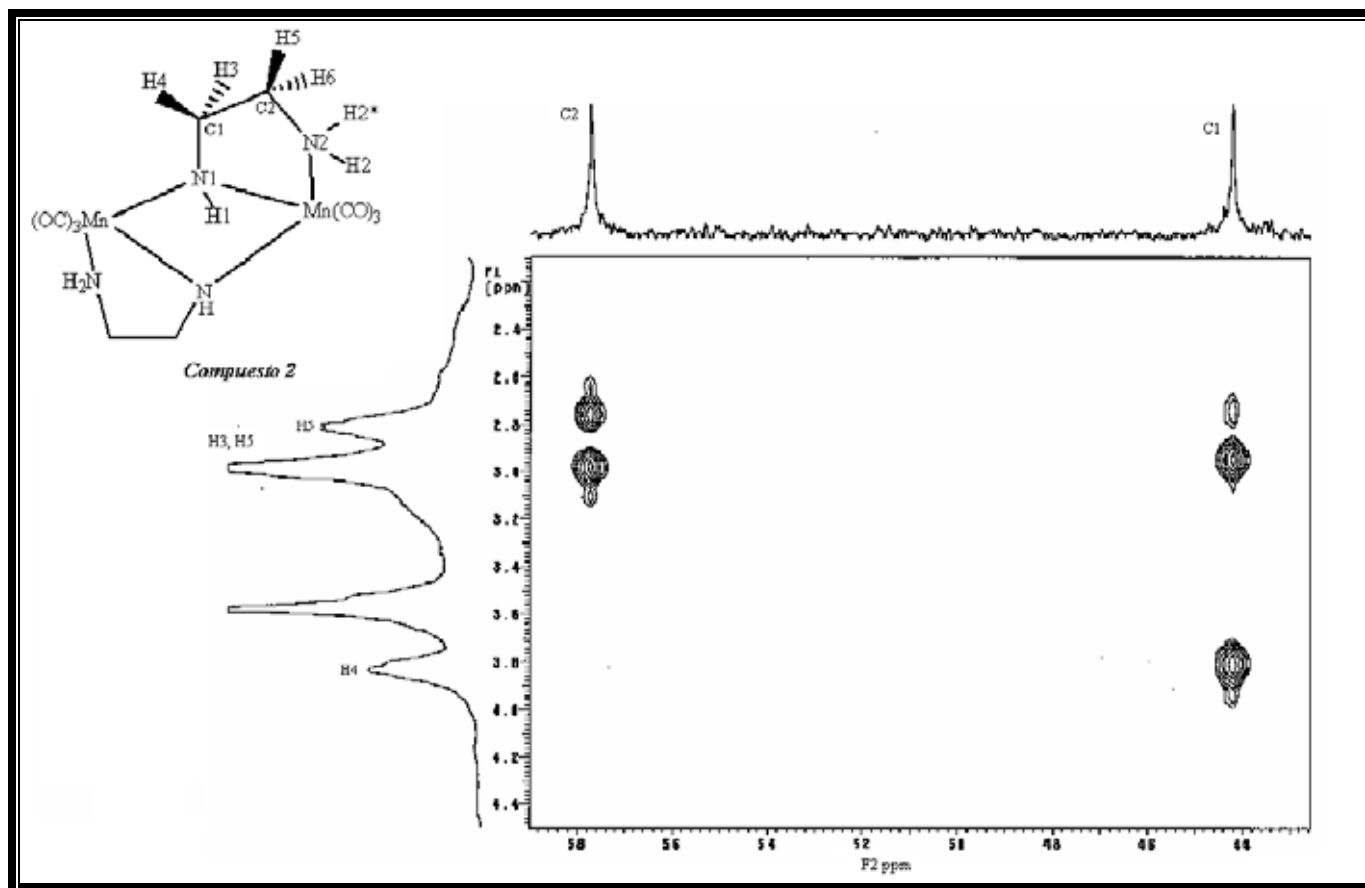


Figura 18. HETCOR del *Compuesto 2*. THF-d₈, 75 MHz

En la *Figura 18* se puede observar que el C2 tiene correlación con el protón H5 que tiene un desplazamiento en 2.81 ppm, esta señal se observa como un doblete con una constante de acoplamiento de 4.8 Hz, se propone que esta constante corresponde al acoplamiento de un hidrógeno *gem* y no es posible ver el acoplamiento con otros hidrógenos debido a que la señal es muy ancha. También se observa que hay otra correlación de este carbono con otro hidrógeno que presenta un desplazamiento en 2.98 ppm. Este mismo desplazamiento lo presenta otro hidrógeno que tiene correlación con el C1, así que esta señal se asigna a los protones H3 y H6. El C1 tiene correlación con la señal en 3.83 ppm, que se asigna al hidrógeno H4.

Finalmente se propone que los protones H2 y H2* están dentro de la señal de 3.58 ppm, esta asignación no fue posible hacerla debido a que los espectros presentados en la **Figura 16** y **18** se realizaron en THF-d₈ y este disolvente aparece en 3.58 ppm entre otras señales. Debido a este inconveniente se hizo este mismo experimento utilizando como disolvente DMSO-d₆ (ver **Figura 19**) en donde se logra observar la señal de uno de los protones H2 o H2* en 3.63 ppm, con esto fue posible confirmar que la señal de uno de estos protones esta bajo la señal que presenta el THF-d₈ en RMN-¹H.

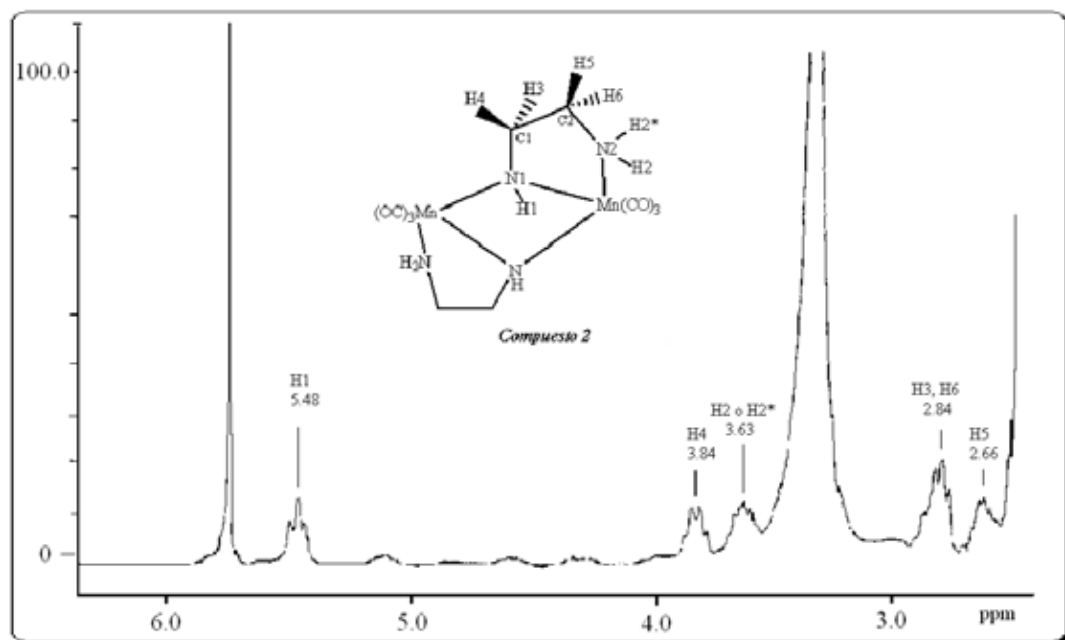


Figura 19. Ampliación de la zona de 6.0 a 3.0 ppm del espectro de RMN-¹H del **Compuesto 2**.
DMSO-d₆, 300 MHz

Fue posible observar los acoplamientos en DMSO-d₆, el protón H1 aparece en un desplazamiento de 5.48 ppm, se observa como un triplete y tiene una constante de acoplamiento de 8.8 Hz, el protón H4 tiene un desplazamiento de 3.84 ppm, se observa que la señal es un cuadruplete y la constante de acoplamiento es de 9.06 Hz. Uno de los protones asignados como H2 o H2* tiene un desplazamiento de 3.63 ppm y se observa como señal múltiple. La señal del otro protón unido al nitrógeno N2 no fue posible asignarla debido a que hay una señal muy ancha correspondiente DMSO-d₆ en 3.36 ppm. En 2.84 ppm se encuentran los protones H3 y H6 presentando una señal múltiple; por último, se tiene que la señal del protón H5 se observa en un desplazamiento de 2.66 ppm como una señal múltiple.

Por otro lado, en el espectro de resonancia magnética nuclear de carbono-13 mostrado en la **Figura 20**, se observa que los carbonilos metálicos aparecen en la zona de 229.78 ppm a 217.57 ppm, el C2 que corresponde a uno los carbono metilénico aparece en un desplazamiento de 57.72 ppm y el otro carbono metilénico asignado como C1 aparece en 44.22 ppm.

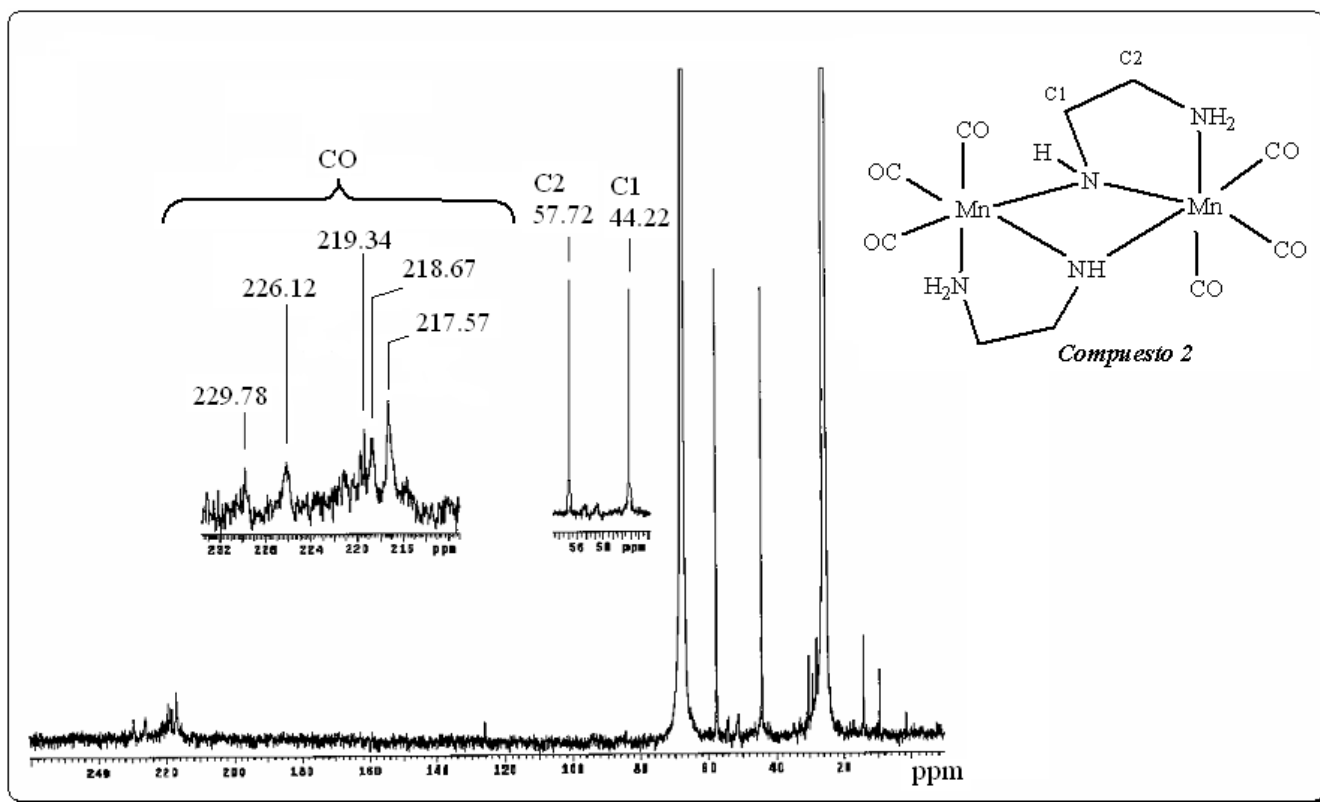


Figura 20. Espectro de RMN- ^{13}C del **Compuesto 2**. THF- d_8 , 75 MHz

La asignación de los carbonos metilénicos se corroboró con el experimento DEPT mostrado en la **Figura 21**, en donde se observa claramente que las señales asignadas al C1 y C2 son señales correspondientes a carbonos metilénicos ya que salen invertidas.

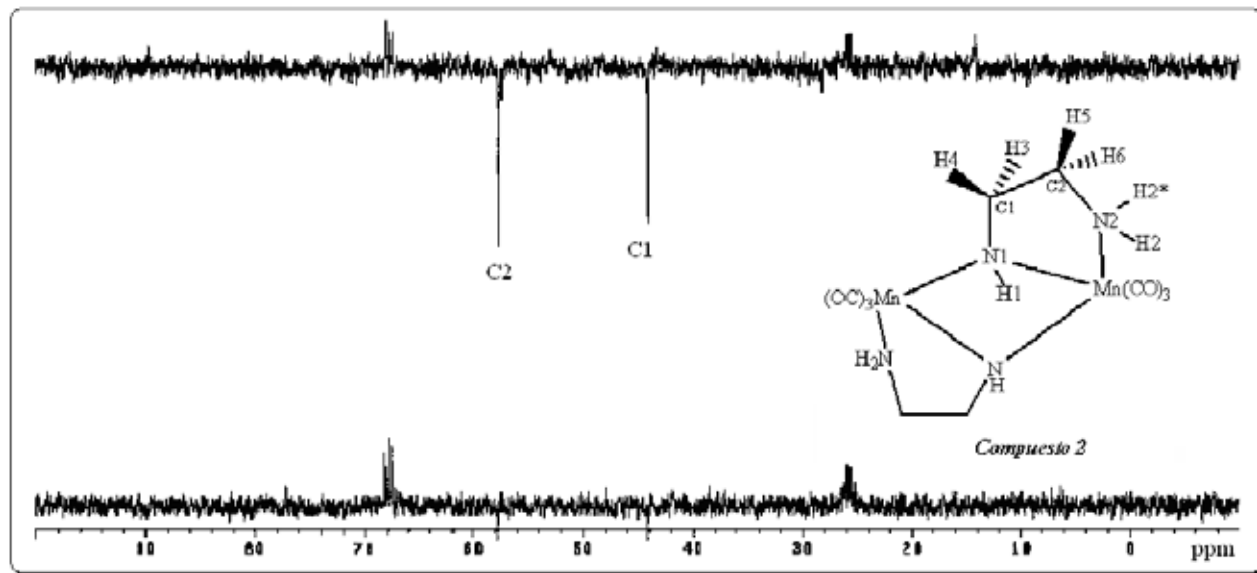


Figura 21. DEPT del *Compuesto 2*. THF-d₈, 75 MHz

5.1.4. Difracción de Rayos -X

Los cristales adecuados para la determinación de la estructura por difracción de rayos-X de monocristal, se obtuvieron mediante cristalización por difusión, usando como sistema de cristalización diclorometano/hexano. El tiempo de cristalización fue de cinco días aproximadamente a una temperatura de 4° C. Para este compuesto se obtuvieron cristales amarillos. Después de dejarlo aproximadamente cuatro semanas a temperatura de 4°C se presenta la formación de óxido de manganeso, es decir, producto de descomposición.

En la *Figura 22* se muestra la estructura de rayos- X del *Compuesto 2*; como se observa, es una molécula dinuclear donde no hay enlace metal-metal; tiene dos ligantes amino bifuncionalizados. En cada ligante se observa que uno de los nitrógenos N1 se une a los dos centros metálicos y el otro nitrógeno N2 sólo se une a un átomo de manganeso, además de que cada centro metálico tiene unidos tres carbonilos. La geometría sólo se discutirá alrededor de un centro metálico, ya que la otra parte de la molécula fue generada por un centro de inversión.

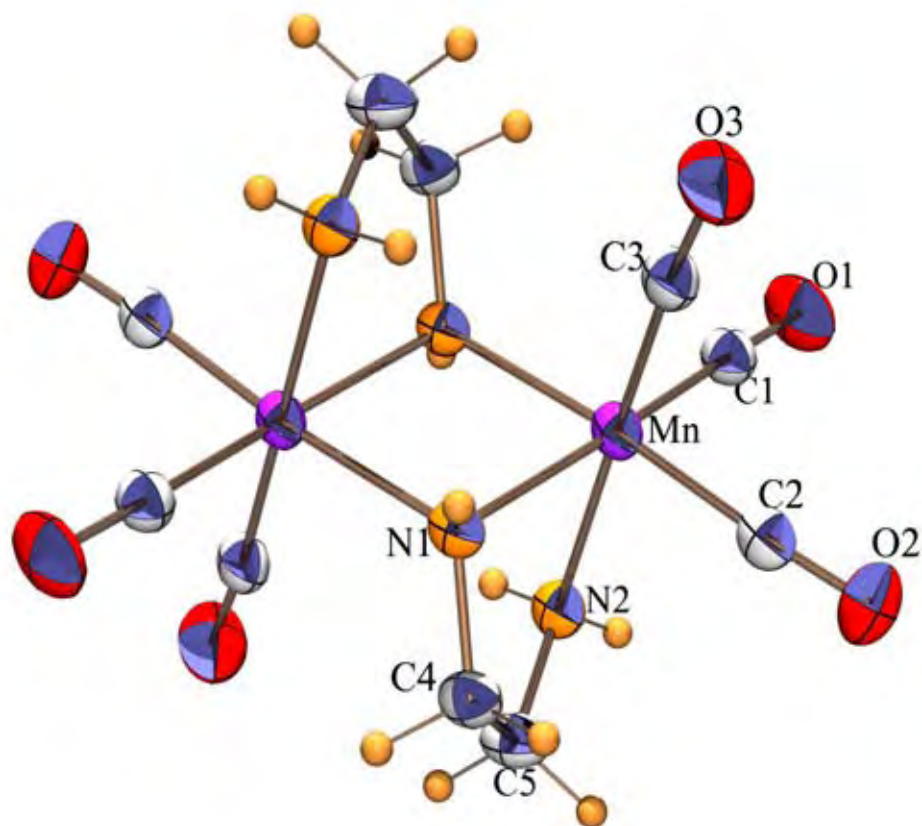


Figura 22. Estructura de Rayos-X del *Compuesto 2* con numeración atómica

La geometría del *Compuesto 2* alrededor del átomo metálico es un octaedro distorsionado. Todas las distancias de enlace Mn-CO son iguales dentro del error experimental. La distorsión que se observa en la estructura octaédrica de este compuesto con respecto a un octaedro regular, radica fundamentalmente en la diferencia de los ángulos internos C3-Mn-N2, C1-Mn-N1 y C2-Mn-N1; para un octaedro regular el valor es de 180° , mientras que en la estructura del *Compuesto 2* el valor promedio de estos ángulos es de $[173.2(1)]^\circ$; también hay diferencia en los ángulos C1-Mn-N2, C2-Mn-N2, N1-Mn-N2, N1*-Mn-N2 ya que para un octaedro regular el valor de estos ángulos es de 90° y en la estructura del *Compuesto 2* los valores son C1-Mn-N2 $[95.2(1)]^\circ$, C2-Mn-N2 $[90.3(1)]^\circ$, N1-Mn-N2 $[77.44(8)]^\circ$, N1*-Mn-N2 $[86.16(9)]^\circ$.

En la **Tabla 2** se muestran los valores de los ángulos para átomos seleccionados y en la **Tabla 3** se muestran distancias de enlace para átomos seleccionados.

Tabla 2. Valores de los ángulos de enlace para átomos seleccionados del **Compuesto 2**

Átomos seleccionados	Ángulos de enlace (°)
C3-Mn-N2	174.2(1)
C1-Mn-N1	170.1(1)
C2-Mn-N1*	175.37(9)
C1-Mn-N2	95.2(1)
C2-Mn-N2	90.3(1)
N1-Mn-N2	77.44(8)
N1*-Mn-N2	86.16(9)

Tabla 3. Distancias de enlace para átomos seleccionados del **Compuesto 2**

Átomos seleccionados	Distancias de enlace (Å)
Mn-N1	2.049(2)
Mn-N2	2.089(2)
Mn-C2	1.795(3)
Mn-C1	1.803(3)
Mn-C3	1.790(3)
Mn-N1*	2.081(2)
Distancia de no enlace Mn- Mn#1	3.1862(8)

5.1.5. Mecanismo propuesto para la formación del *Compuesto 2*

El mecanismo que se propone para la formación del compuesto dinuclear sintetizado en este trabajo se muestra en la *Figura 23*

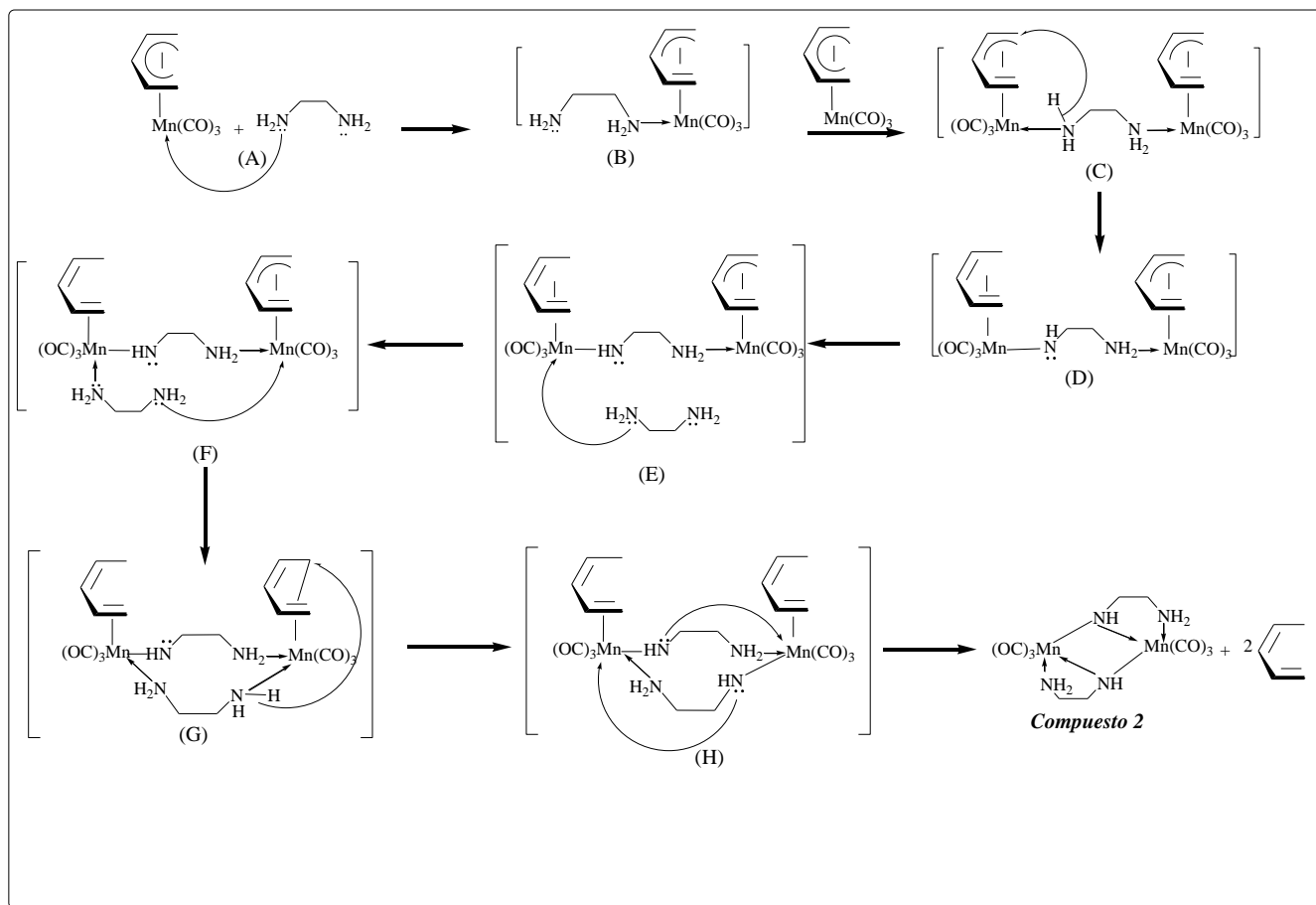


Figura 23. Mecanismo de reacción propuesto para la formación del *Compuesto 2*

En este mecanismo se propone la coordinación de uno de los nitrógenos de la diamina al centro metálico (A); esto provoca que la hapticidad del ligante pentadienilo cambie de η^5 a η^3 (B). Después el otro nitrógeno de la diamina se coordina a otra molécula de η^5 -tricarbonilpentadienilmanganeso (C). Posteriormente, uno de los hidrógenos del ligante nitrogenado pasa a una de las posiciones finales del ligante pentadienilo (D). En este momento uno de los ligantes pentadienilo se encuentra unido a manganeso como η^3 y el pentadienilo está unido al manganeso como η^4 . Se propone el ataque por otra molécula de diamina al centro metálico que tiene el pentadieno unido como η^4 para generar (F).

Un ataque nucleofílico por parte del nitrógeno libre del ligante que se acaba de incorporar da lugar a la formación de (G). En este paso se obtiene un ligante pentadienilo η^1 . La transformación de pentadienilo de η^1 a pentadieno η^2 se lleva a cabo por migración de un hidrógeno de la diamina para formar (H), posteriormente subsecuentes arreglos electrónicos generan el *Compuesto 2*.

5.2 Resultados y análisis de los *Compuesto 3* $[Mn(CO)_3(H_2N(CH_2)_2NH_2)(S(C_6H_5))]$ y del *Compuesto 4* $[Mn(CO)_3(H_2N(CH_2)_2NH_2)(S(C_6F_5))]$

Los tiempos de reacción para los compuestos resultaron ser diferentes, como se muestra en la *Figura 24*. El tiempo de reacción para la formación del *Compuesto 3* fue de 2 h usando como base azufrada el fenilmercaptano y para obtener el *Compuesto 4* empleando como base azufrada pentafluorotiofenol fue de 13 h. En ambos casos se usó una relación equimolar.

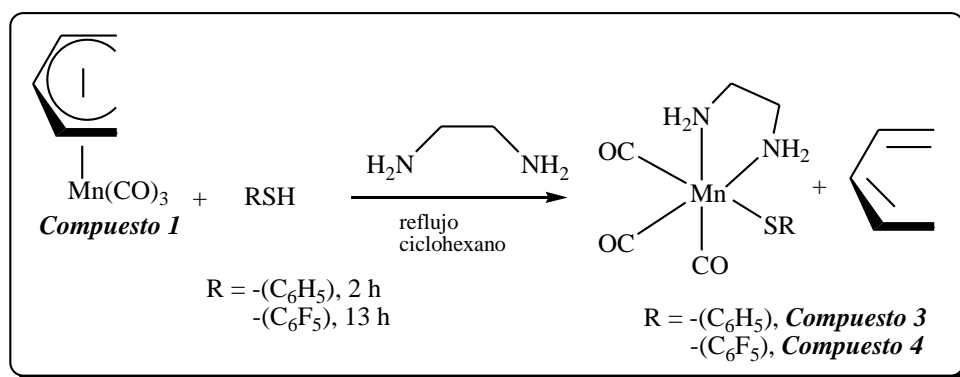


Figura 24. Reacción para la formación de los *Compuestos 3 y 4*

5.2.1 Espectrometría de masas

El ión molecular se observa en 308 m/e para el **Compuesto 3** $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5))(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)]^+$ y en 398 m/e para el **Compuesto 4** $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{S}(\text{C}_6\text{F}_5))(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)]^+$, se establece que estos compuestos son mononucleares y cada uno posee tres carbonilos.

En el caso del **Compuesto 3** el pico base se encuentra en 224 m/e, corresponde al fragmento $[\text{Mn}(\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5))(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)]^+$ y para el **Compuesto 4**, el fragmento correspondiente al pico base es $[\text{MnNH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2\text{S}(\text{C}_6\text{F}_5)]^+$, se encuentra en 314 m/e.

En la **Tabla 4** se muestran los principales fragmentos de los **Compuestos 3 y 4**.

Tabla 4. Principales fragmentos de los **Compuestos 3 y 4**

Compuesto 3	
$[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5))(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)]^+$	308 m/e
$[\text{Mn}(\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5))(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)]^+$	224 m/e
Compuesto 4	
$[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{S}(\text{C}_6\text{F}_5))(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)]^+$	398 m/e
$[\text{Mn}(\text{S}(\text{C}_6\text{F}_5))(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)]^+$	314 m/e

Como se observa en la **Tabla 4**, los fragmentos presentados son los típicos para esta clase de compuestos, ya que los compuestos con carbonilos presentan la pérdida de los tres carbonilos, aunque en el caso de estos compuestos la pérdida de los carbonilos no fue sucesiva. En la **Figura 25** se muestra el patrón de fragmentación propuesto para cada compuesto.

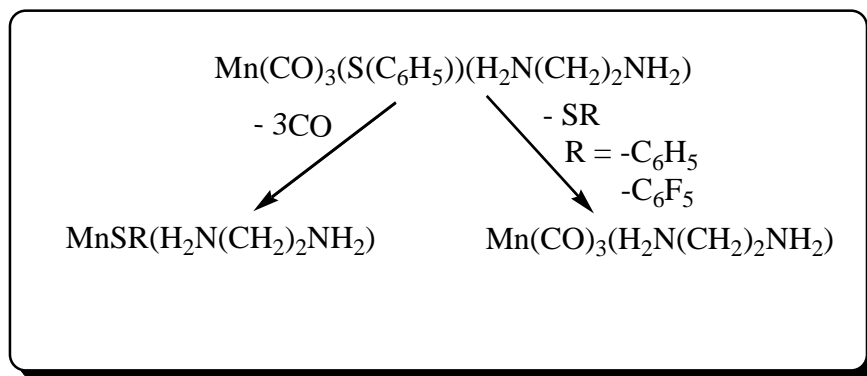


Figura 25. Patrón de fragmentación de los compuestos **3** y **4**

5.2.2. Espectroscopía de Infrarrojo

En la **Figura 26** se muestran los espectros del seguimiento de reacción para el **Compuesto 3**, a diferentes tiempos en la región $\nu(\text{CO})$. En la **Figura 26(A)**, tiempo cero, aparecen las señales características del **Compuesto 1** en CH_2Cl_2 , 2021, 1947 y 1930 cm^{-1} . Después de 1 h de reacción (**Figura 26 (B)**), se observa la desaparición de las bandas del **Compuesto 1** y la formación de dos bandas intensas, en donde una banda parece desdoblarse; las señales aparecen en 2015, 1919 y 1897 cm^{-1} que corresponden a la especie $[(\text{OC})_3\text{Mn(H}_2\text{N(CH}_2\text{)}_2\text{NH}_2)\text{SC}_6\text{H}_5]$. El grupo de señales de la **Figura 26 (C)** corresponde a 2 h de reacción y ya no se observa cambio en el patrón de IR. Las señales de 2015, 1919 y 1897 cm^{-1} se mantienen con la misma intensidad. La reacción se siguió por IR durante dos horas más. En este tiempo no se observó cambio alguno en las señales con respecto a la **Figura 26 (C)** por lo que se determinó que a las 2 h se completa la reacción. En el caso del **Compuesto 4** el seguimiento de reacción se hizo de la misma forma tomando muestras cada hora, hasta que se determinó que a las 13 horas ya no había cambios en el patrón de infrarrojo.

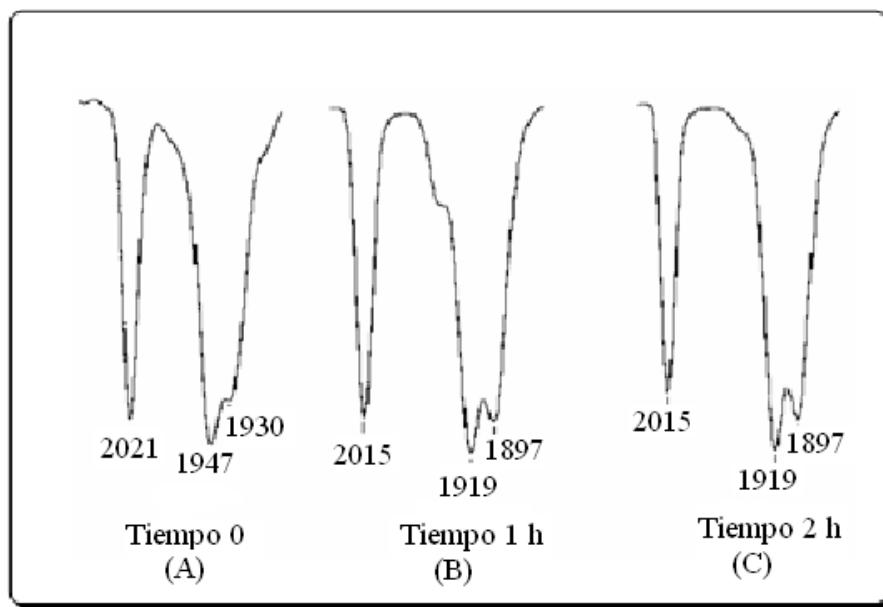


Figura 26. Seguimiento de reacción por espectroscopía de infrarrojo $\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$ del *Compuesto 3*, CH_2Cl_2

Las bandas características en disolución de diclorometano del *Compuesto 3* aparecen en 2015, 1919 y 1897 cm^{-1} como se muestra en la **Figura 27**.

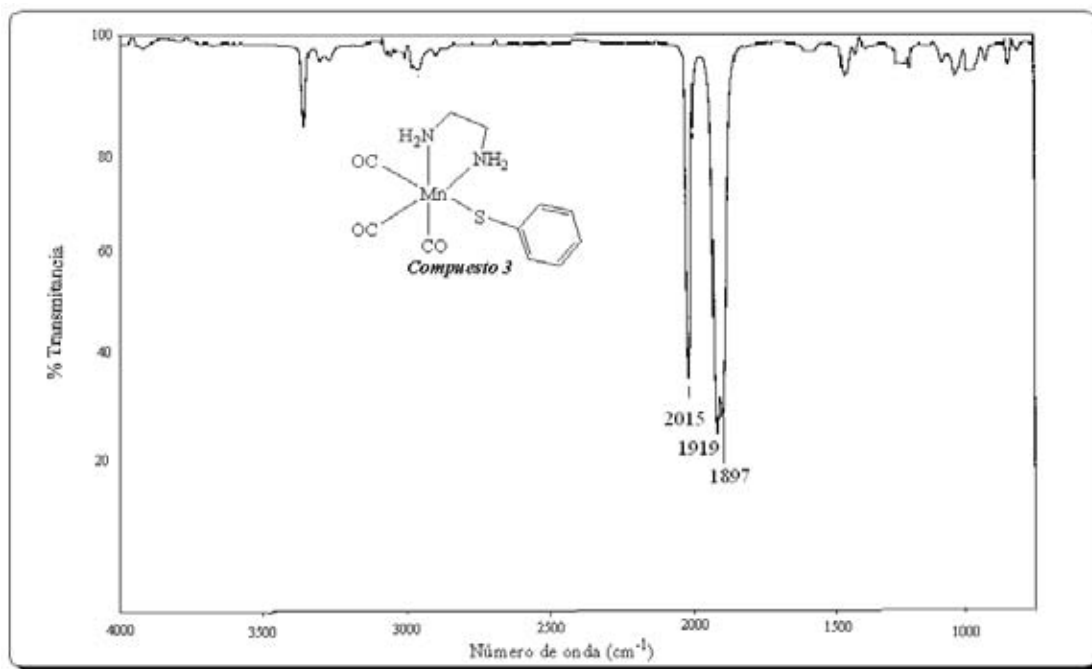


Figura 27. Espectro de infrarrojo del *Compuesto 3*, CH_2Cl_2

El *Compuesto 4* muestra el mismo patrón de infrarrojo en diclorometano (ver *Figura 28*) ya que también tiene tres carbonilos al igual que el *Compuesto 3*. Estos compuestos presentan una simetría local Cs con los modos de vibración $2A'+A$ que dan origen a las tres bandas que se observan en el infrarrojo²⁹.

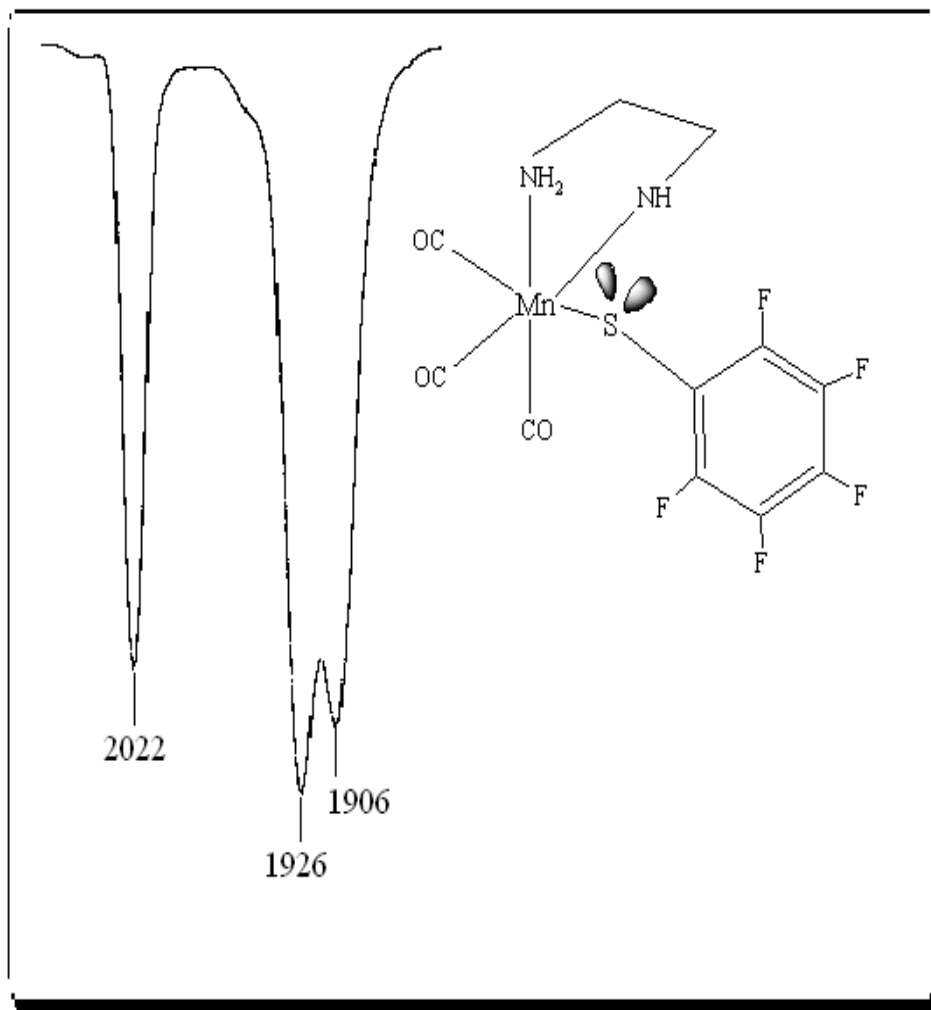


Figura 28. Bandas características del *Compuesto 4* en la región $\nu(\text{CO})$ de IR, CH_2Cl_2

En la **Tabla 5** se presentan los valores obtenidos en espectroscopía IR en solución y en pastilla para los **Compuestos 3** y **4**.

Tabla 5. Valores del desplazamiento de las bandas en IR de la región $\nu(\text{CO})$ para los compuestos **3** y **4**

<i>Compuesto</i>	<i>Bandas $\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$</i>	
	<i>Solución CH_2Cl_2</i>	<i>Pastilla KBr</i>
3 $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5))(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)]$	2015 f 1919 f 1897 f	2006 f 1885 f
4 $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{S}(\text{C}_6\text{F}_5))(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)]$	2022 f 1926 f 1906 f	2024 f 1929 f 1884 mf

Comparando los valores de las bandas en solución de los grupos carbonilo de los **Compuesto 3** y **4** se puede observar que los grupos carbonilo del **Compuesto 3** están desplazados a frecuencias menores con respecto a los grupos carbonilo del **Compuesto 4**. Esto se puede explicar gracias al ligante azufrado. En el **Compuesto 3** el ligante azufrado $[\text{-S}(\text{C}_6\text{H}_5)]$ dona una mayor densidad electrónica al metal; eso hace que la retrodonación del orbital $d-\pi$ del metal al orbital π^* del grupo CO sea más eficiente; como consecuencia, esto provoca que los carbonilos se desplacen a frecuencias más bajas. El tiolato fluorado del **Compuesto 4** tiene cinco átomos de flúor; estos átomos al ser electroattractores disminuyen la densidad electrónica del metal y la retrodonación del manganeso a los grupos carbonilo será menor, por lo que los carbonilos se desplazan a frecuencias mayores.

5.2.3. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Protón (RMN- ^1H)

La asignación de los protones para el **Compuesto 3** se realizó por experimentos de resonancia magnética nuclear de protón en una y dos dimensiones, empleando como disolvente DMSO- d_6 . Se utilizó CD_2Cl_2 para la caracterización del **Compuesto 4**. A continuación se muestran en la **Figura 29** las señales de protón para el **Compuesto 3**.

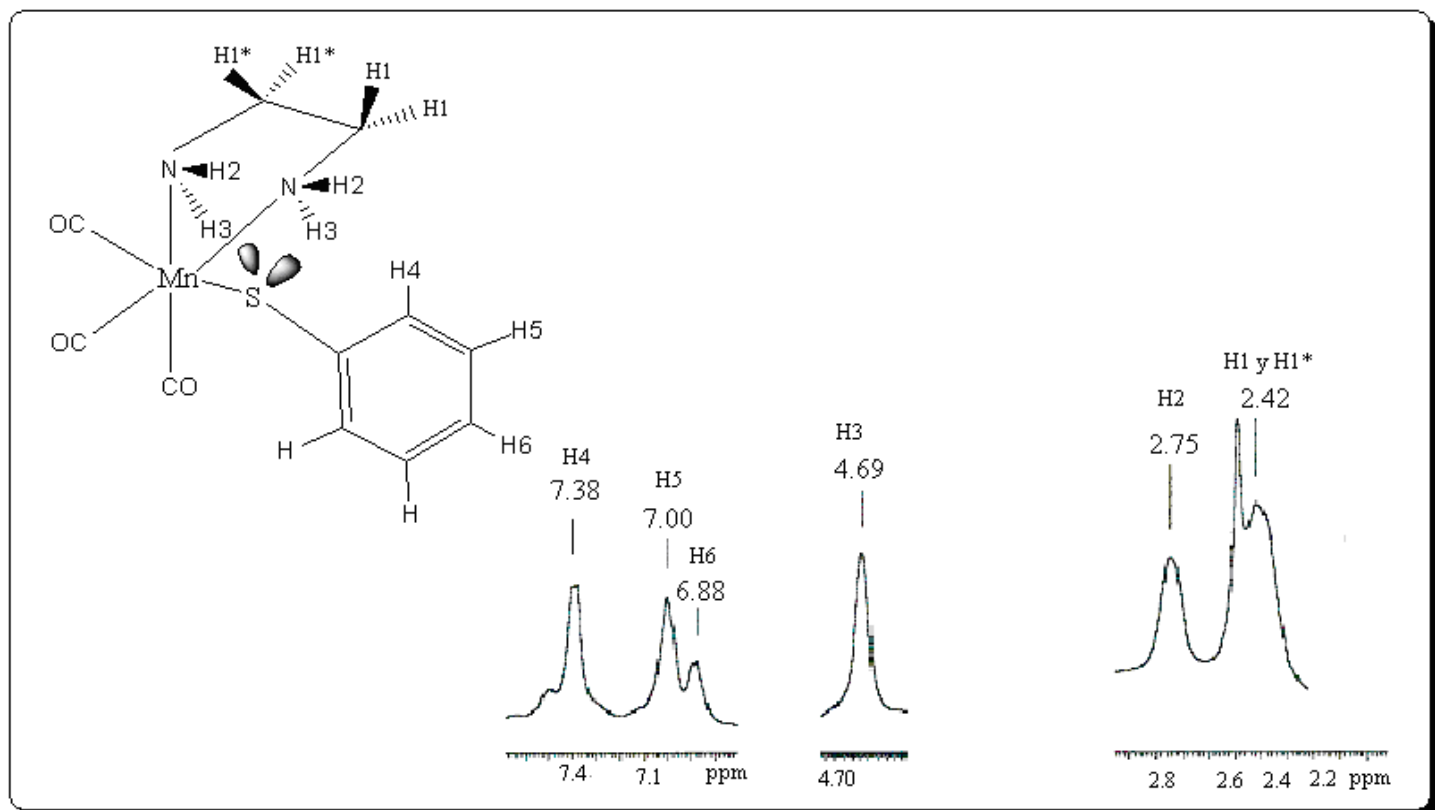


Figura 29. Ampliación de las señales presentes en el espectro de RMN- ^1H del **Compuesto 3**, DMSO- d_6 .
300 MHz

En el espectro de RMN- ^1H del **Compuesto 3** se observa una señal ancha en 7.38 ppm, como un singlete, y corresponde al protón H4. La señal del protón H5 sale en 7 ppm como una señal ancha. H6 sale en 6.88 ppm y es una señal ancha. La señal de H3 sale como un singlete en 4.69 ppm. La señal de H2 sale como un singlete en 2.75 ppm y la señal de los protones H1 y H1* se observa como un sigulete ancho en 2.42 ppm. La asignación de los protones aromáticos y metilénicos de este compuestos se hizo

con ayuda de un experimento de correlación heteronuclear (HETCOR) que se explica más adelante (*Figura 31*). Los valores de los desplazamientos de las señales de protón se muestran en la *Tabla 6*.

Tabla 6. Valores de desplazamiento de las señales de protón en RMN-¹H del *Compuesto 3*

Protones del <i>Compuesto 3</i>	Desplazamiento de los protones del <i>Compuesto 3</i> (ppm)
H1 y H1*	2.42
H2	2.75
H3	4.69
H4	7.38
H5	7.00
H6	6.88

Como se observa en la *Figura 30*, el espectro de resonancia magnética nuclear de carbono-13 del *Compuesto 3* presenta una señal ancha correspondiente a los carbonilos metálicos en 223.54 ppm. También se observan los carbonos del anillo aromático: el carbono *ipso* (C3) aparece en 147.29 ppm, los carbonos *orto* (C4) aparecen en 133.42 ppm, los carbonos *meta* (C5) aparecen en 127.52 ppm y el carbono *para* (C6) que aparece en un desplazamiento de 122.20 ppm, los carbonos metilénicos C1 y C2 aparecen como una señal en 42.93 ppm.

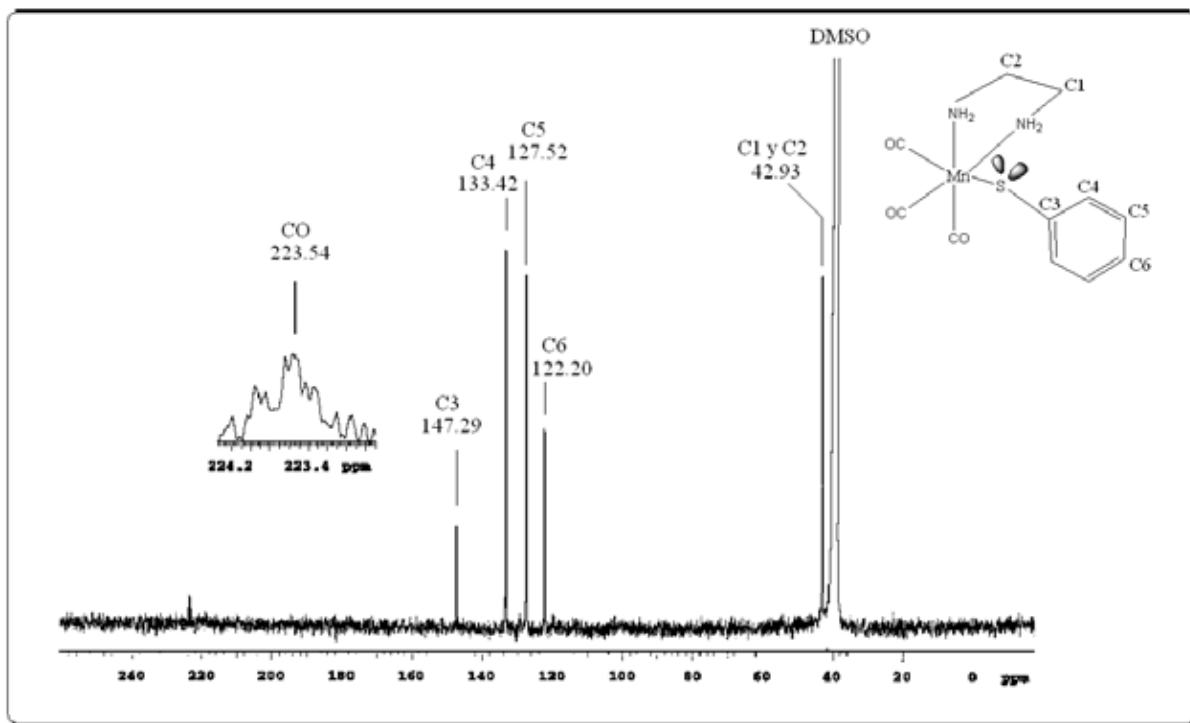


Figura 30. Espectro de RMN- ^{13}C del *Compuesto 3*, 75 MHz, DMSO- d_6

Los desplazamientos de carbono del *Compuesto 3* se presentan en la *Tabla 7*.

Tabla 7. Valores de los desplazamientos de las señales de carbono-13 en RMN- ^{13}C del *Compuesto 3*

<i>Carbonos del Compuesto 3</i>	<i>Desplazamiento Compuesto 3 (ppm)</i>
<i>C1</i>	42.93
<i>C2</i>	42.93
<i>C3 ipso</i>	147.29
<i>C4 orto</i>	133.42
<i>C5 meta</i>	127.52
<i>C6 para</i>	122.20
<i>CO</i>	223.54

Una vez que se han presentado las señales de carbono-13 para el *Compuesto 3*, se asignan los protones de los metilenos y los hidrógenos correspondientes al anillo aromático mediante el experimento HETCOR.

En la *Figura 31* se observa que el carbono *orto* (C4) que aparece en 133.42 ppm presenta correlación con los hidrógenos H4 que aparecen en 7.42 ppm. El carbono *meta* (C5) presenta correlación con los hidrógenos marcados como H5 que sale en un desplazamiento de 7.00 ppm y el carbono *para* (C6) presenta correlación con el hidrógeno marcado como H6 que sale en un desplazamiento de 6.88 ppm. Los carbonos metilénicos C1 y C2 tienen correlación con los protones H1 que presentan un desplazamiento de 2.42 ppm. Así fue como se hizo la asignación de los protones unidos al sistema aromático y los protones unidos a los carbonos metilénicos.

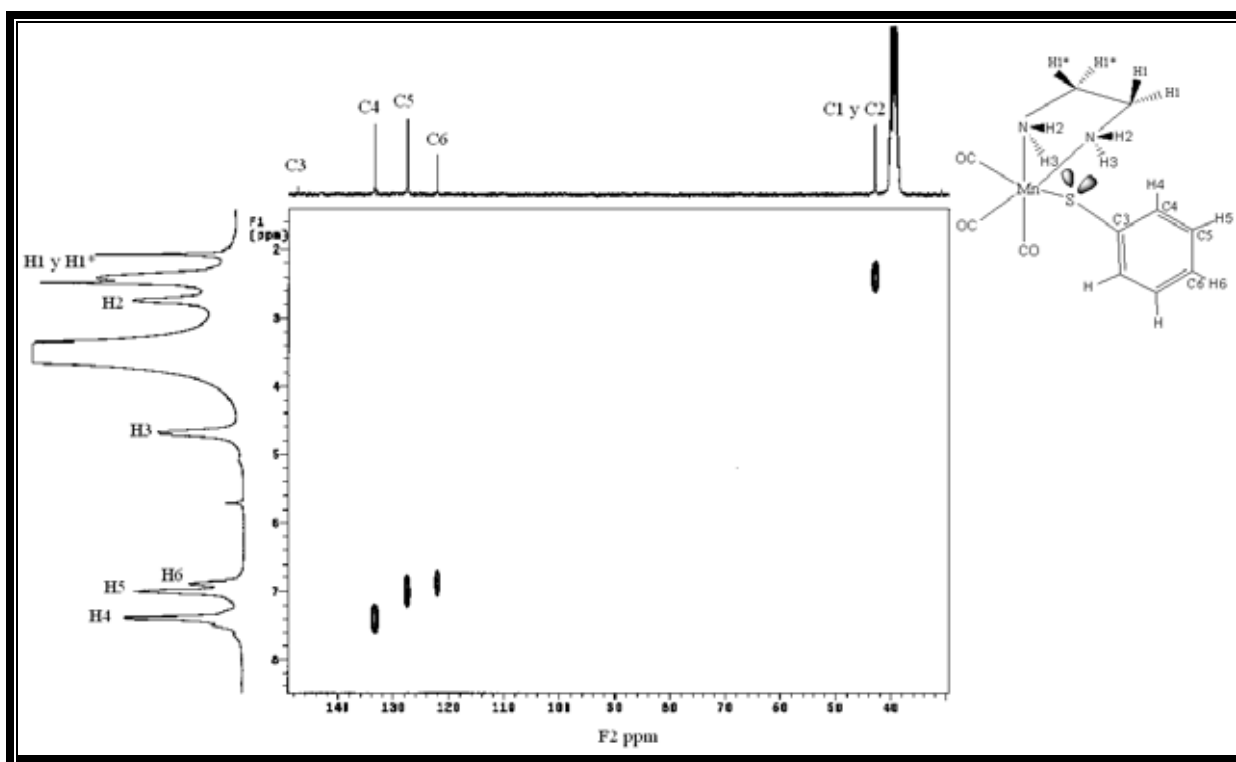


Figura 31. HETCOR del Compuesto 3. DMSO-d₆, 75 MHz

En el espectro de resonancia magnética nuclear de protón del **Compuesto 4** mostrado en la **Figura 32**, se observa una señal en 2.76 ppm correspondiente a H1 y H1*, otra señal en 2.88 ppm correspondiente a los hidrógenos H2. Los hidrógenos H3 se encuentran en un desplazamiento de 3.23 ppm, se propone que estos protones se encuentran a campo mas bajo debido a que están más cerca del átomo de azufre que los desprotege. Cabe mencionar que es difícil diferenciar entre los hidrógenos H2 y H3.

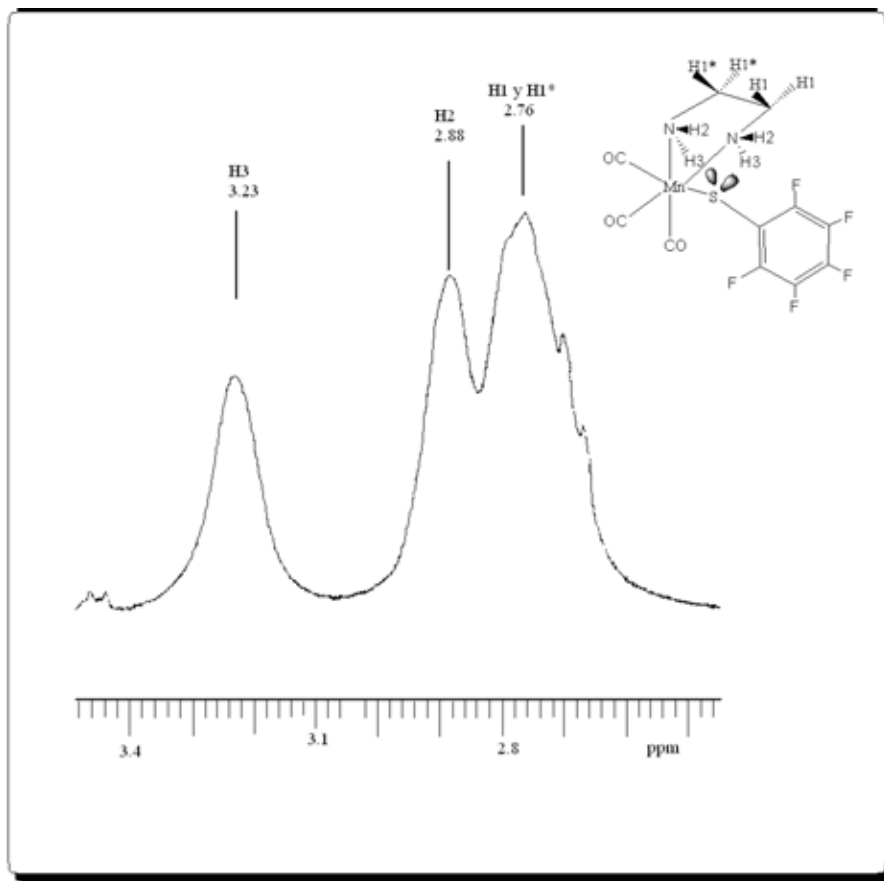


Figura 32. Ampliación de la zona de 3.5 a 2.6 ppm del espectro de RMN-¹H del **Compuesto 4**. CD₂Cl₂, 300 MHz

En la **Figura 33** se muestra el espectro de resonancia magnética nuclear de carbono-13 del **Compuesto 4** en donde se observan la señales correspondientes a los carbonilos metálicos alrededor de 222.13 ppm. Se observa una señal doble correspondiente al carbono *orto* (C4) en 149.49 ppm debido al acoplamiento que tiene con flúor a un enlace $J_{C4-F1} = 228.4$ Hz. El carbono *meta* (C5) presenta una señal doble por acoplamiento con flúor a un enlace. esta señal aparece en 138.17 ppm con una $J_{C5-F2} = 255.07$

Hz. La señal para el carbono *para* (C6) también es un doblete debido al acoplamiento con flúor a un enlace de distancia y se observa en 130.23 ppm con una $J_{C6-F3} = 160.2$ Hz. Finalmente, el carbono *ipso* (C3) sale como un singulete ancho en 120.57 ppm.

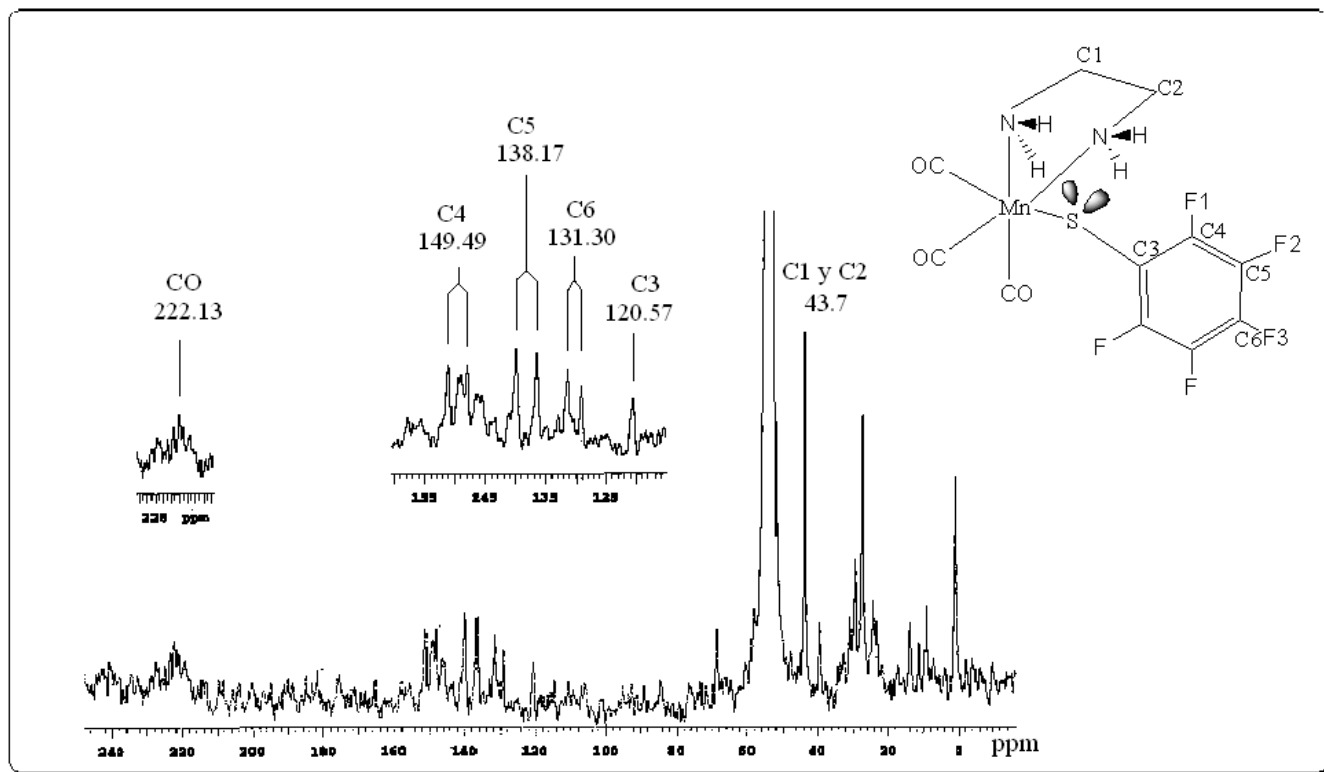


Figura 33. Espectro de RMN - ^{13}C del *Compuesto 4*. CD_2Cl_2 , 75 MHz

En la *Figura 34*, se muestra el espectro parcial de resonancia magnética nuclear de ^{19}F . Se observa una señal doble en -132.48 ppm. Para el flúor en posición en *orto* (F1). Esta señal es un doblete debido a que el flúor en posición *orto* se acopla con el flúor en posición *meta* (F2) $^3J_{F1-F2} = 132.5$ Hz. El flúor en posición *meta* (F2) da una señal triple en -161.67 ppm debido al acoplamiento que tiene con los átomos de flúor que están en posición *orto* (F1) y en posición *para* (F3), con una $^3J_{F1-F2-F3} = 20.7$ Hz. Finalmente el flúor en posición *para* (F3) nos da un triplete doble debido al acoplamiento con los dos átomos de flúor que se encuentran en posición *meta* a tres enlaces y también tiene un acoplamiento con los átomos de flúor en posición *orto* a cuatro enlaces, esta señal aparece en un desplazamiento de -164.336 ppm, las constantes son $^3J_{F3-F2} = 4.9$ Hz, $^4J_{F3-F2} = 23.2$ Hz.

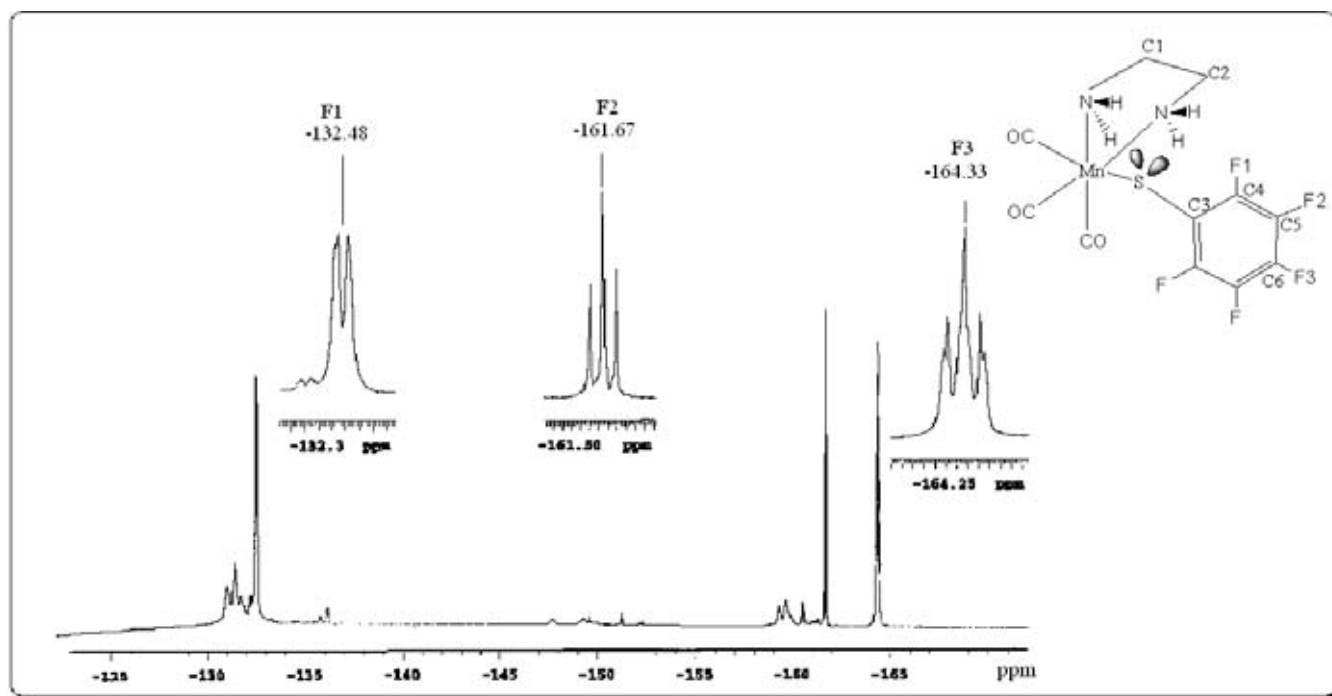


Figura 34. Espectro de RMN- ^{19}F del *Compuesto 4*. CD_2Cl_2 , 282 MHz

5.2.4. Difracción de Rayos-X

Procedimiento para la obtención de cristales

Para los *Compuestos 3* y *4* el sistema de cristalización que se emplea es por difusión, los disolventes empleados son diclorometano/hexano. Este sistema se mantiene a baja temperatura (-5°C aproximadamente) pero a pesar de esto después de una semana además de la formación de los cristales se observó producto de descomposición (formación de un precipitado café oscuro, probablemente óxido de manganeso, MnO_2^{32}).

Análisis de la Estructura de Rayos-X

La estructura determinada por difracción de rayos-X del **Compuesto 3** se muestra en la **Figura 35**, como se observa es una especie mononuclear. Aquí se confirma que tanto en solución como en estado sólido los compuestos del tipo $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{SR})(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)]$ poseen la misma estructura.

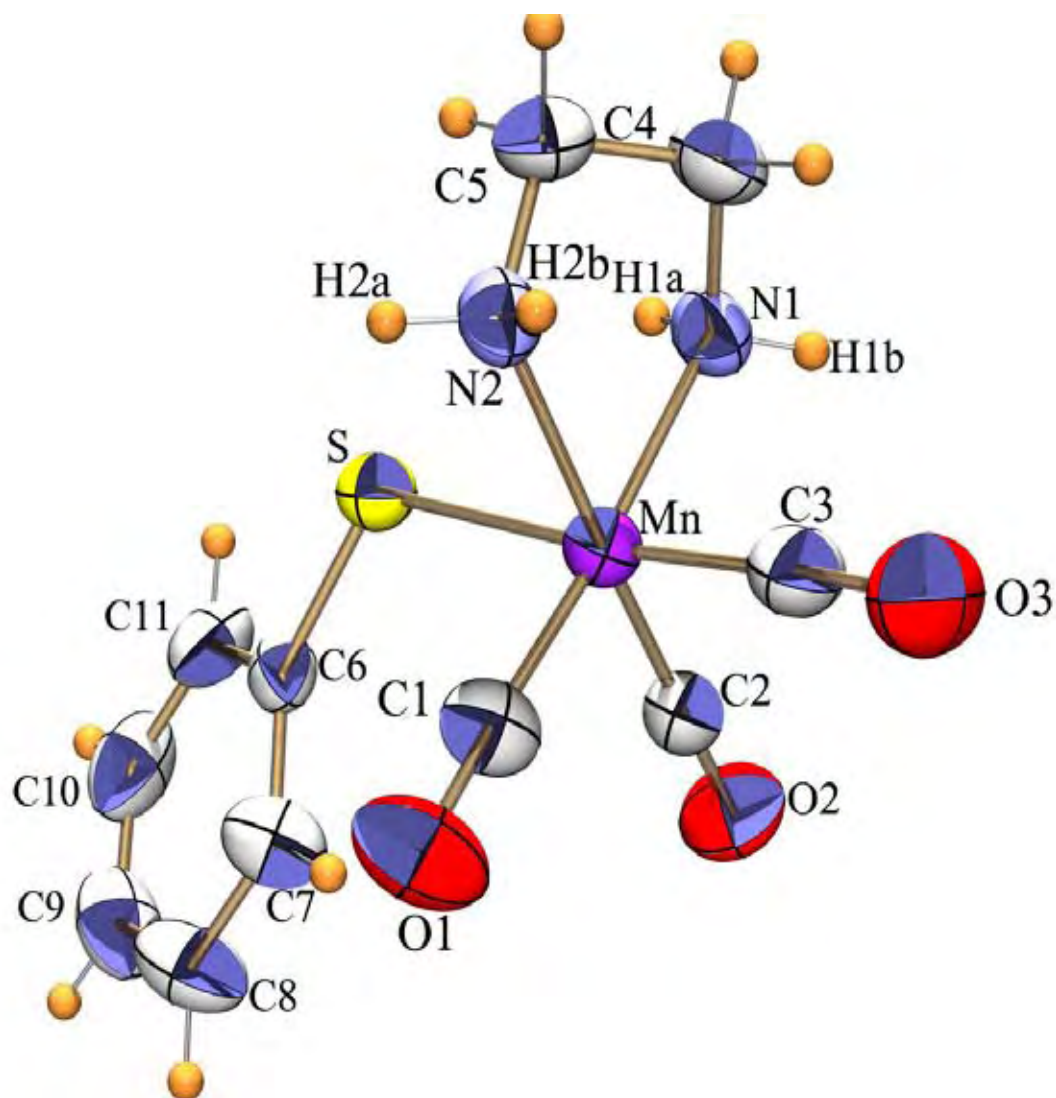


Figura 35. Estructura de rayos-X del **Compuesto 3**

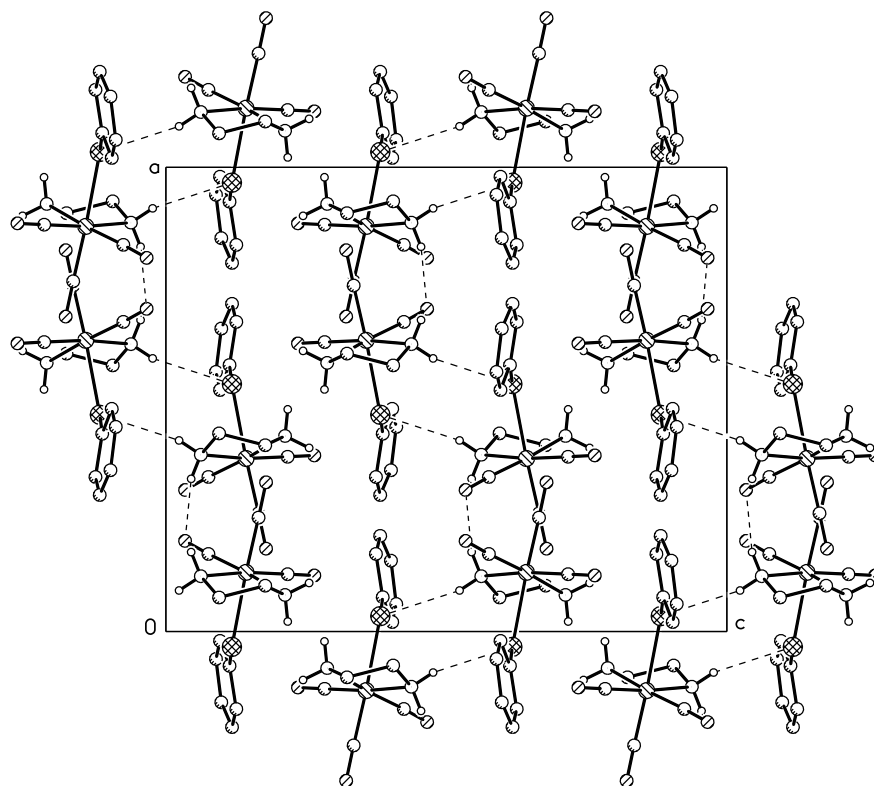


Figura 36. Celda unitaria del **Compuesto 3**

De acuerdo a la estructura determinada por difracción de rayos-X para el **Compuesto 3** mostrada en la **Figura 35** se observa que contiene tres grupos carbonilo, la etilendiamina coordinada directamente al metal a través de los dos átomos de nitrógeno y el ligante azufrado se enlaza al centro metálico. La geometría alrededor del átomo de manganeso es un octaedro distorsionado en donde el eje axial está formado por los átomos C3-Mn-S con un ángulo de $174.73(8)^\circ$. La distorsión del octaedro se puede apreciar en el valor de los ángulos que se forman alrededor del átomo de manganeso como se muestra en la **Tabla 8**. Se espera que en un octaedro regular los átomos que se encuentran en el eje axial formen un ángulo de 180° y los otros ángulos deben de ser de 90° , pero en la estructura mostrada en la **Figura 35** no es así, ya que los valores de los ángulos mostrados en la **Tabla 8** muestra que el ángulo más grande es de $174.62(9)^\circ$ y corresponde al ángulo formado por los átomos C(1)-Mn-N1, y el ángulo más cercano a los 90° lo forman los átomos C(2)-Mn-S que es de $90.43(7)^\circ$ y el ángulo más pequeño lo forman los átomos N(1)-Mn-N(2) y es de $80.19(8)^\circ$.

La distancia de enlace más grande entre Mn-CO es de 1.800(3) Å correspondiente a Mn-C(3)

Tabla 8. Distancias de enlace [Å] y ángulos [°] para el **Compuesto 3**

Mn-C(1) ---1.786(2)	C(3)-Mn-N(1)---91.8(1)
Mn-C(2) ---1.793(2)	C(1)-Mn-N(2)---94.52(9)
Mn-C(3) ---1.800(3)	C(2)-Mn-N(2)---173.57(9)
Mn-N(1) ---2.084(2)	C(3)-Mn-N(2)---92.15(9)
Mn-N(2) ---2.095(2)	N(1)-Mn-N(2)---80.19(8)
Mn-S ---2.3916(6)	C(1)-Mn-S---95.62(8)
S-C(6) ---1.76(2)	C(2)-Mn-S---90.43(7)
C(1)-Mn-C(2)---90.86(10)	C(3)-Mn-S---174.73(8)
C(1)-Mn-C(3)---89.28(11)	N(1)-Mn-S---83.11(6)
C(2)-Mn-C(3)---91.45(10)	N(2)-Mn-S--- 85.54(5)
C(1)-Mn-N(1)---174.62(9)	C(6)-S-Mn---117.69(7)
C(2)-Mn-N(1)---94.37(9)	

El **Compuesto 4** presenta una estructura cristalina muy similar, por esta razón no se discutirá, pero la estructura de rayos-X del **Compuesto 4** se presenta en la **Figura 37**, y la celda unitaria se muestra en la **Figura 38**, los datos cristalográficos de los **Compuestos 2, 3 y 4** se muestran en la sección **7**.

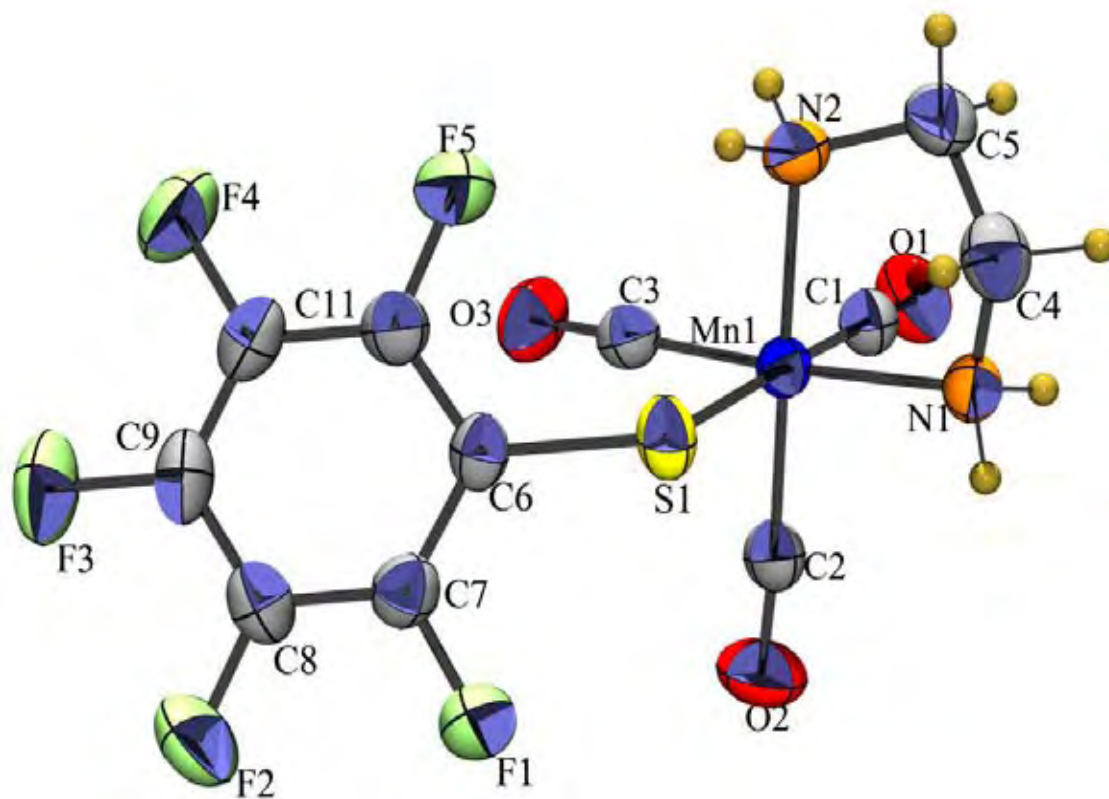


Figura 37. Estructura de Rayos-X del *Compuesto 4*

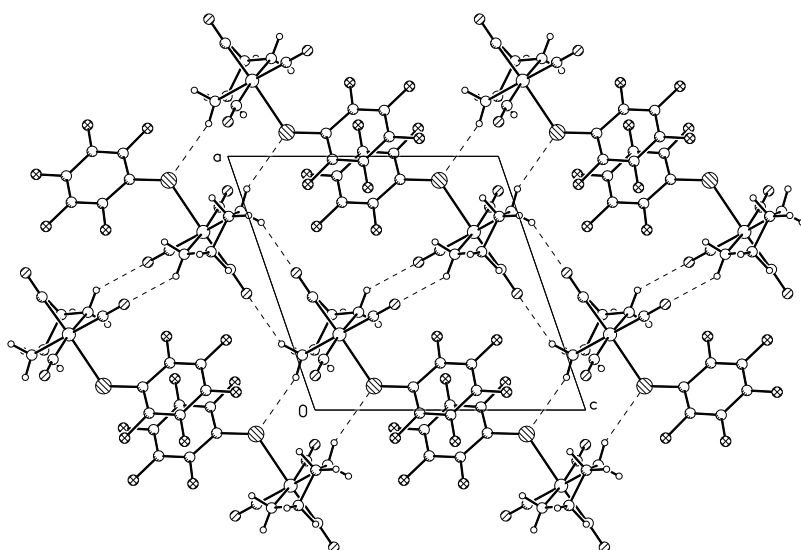


Figura 38. Celda unitaria del *Compuesto 4*

5.2.5. Mecanismo propuesto para la formación del *Compuesto 3* $[Mn(CO)_3(H_2N(CH_2)_2NH_2)(S(C_6H_5))]$

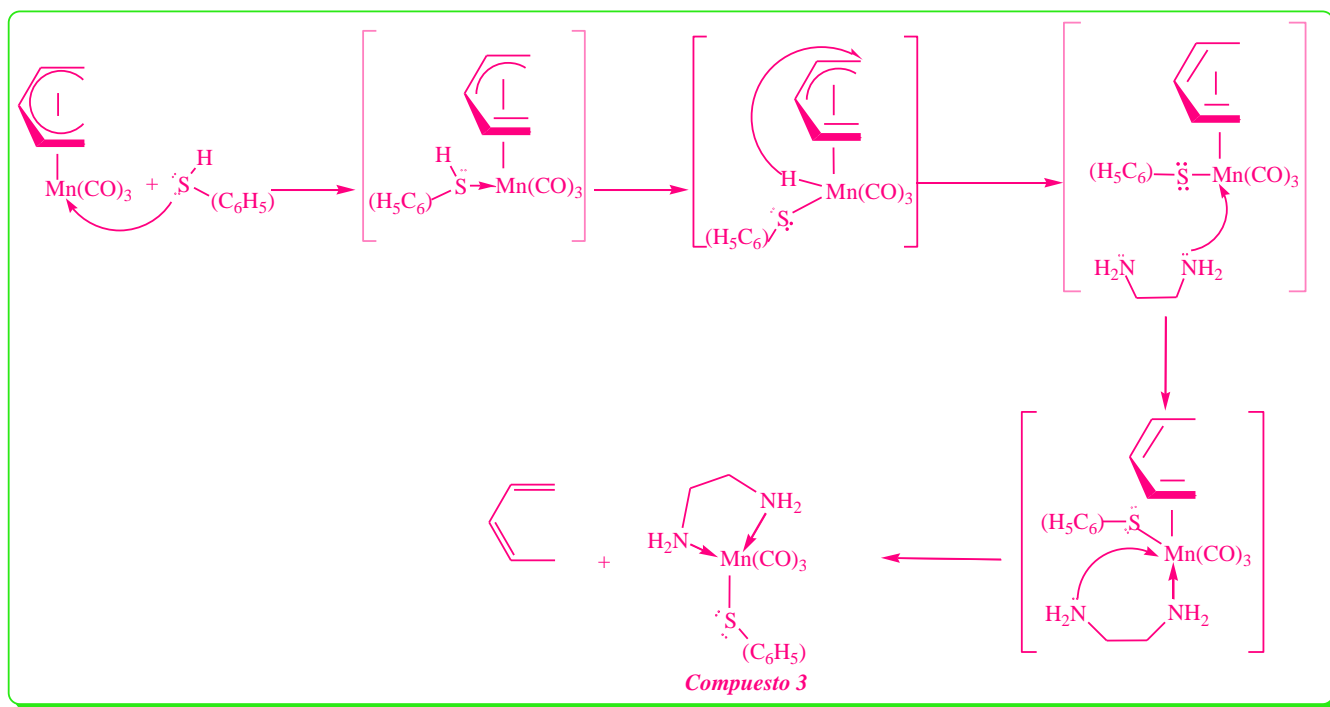


Figura 39. Mecanismo de reacción para la formación de lo *Compuesto 3*

En el mecanismo mostrado en la **Figura 39**, primero se propone la coordinación de la base azufrada al átomo de manganeso, esto provoca un cambio de hapticidad en el ligante pentadienilo¹⁷ de η^5 a η^3 , de manera que el compuesto organometálico se mantiene como una especie de 18 electrones $[(OC)_3MnSH(C_6H_5)(\eta^3-C_5H_7)]$. Una vez que se ha formado esta especie se propone una adición oxidante y posteriormente la migración del átomo de hidrógeno a una posición terminal del ligante pentadienilo. En este momento se genera el *cis*-1,3-pentadieno, que es un compuesto volátil, y está coordinado al centro metálico como η^4 , después uno de los nitrógenos de la etilendiamina se coordina al centro metálico y el ligante pentadienilo se coordina al metal como η^2 . Finalmente al coordinarse el otro nitrógeno de la etilendiamina al manganeso se pierde el ligante orgánico como *cis*-1,3-pentadieno y se forma el *Compuesto 3*.

5.2.6. Mecanismo propuesto para la formación del *Compuesto 4* $[Mn(CO)_3(H_2N(CH_2)_2NH_2)(S(C_6F_5))]$

Se propone la formación del *Compuesto 4* mediante otro mecanismo diferente mostrado en la *Figura 40*, ya que la formación de este compuesto se debe que la etilendiamina promueve la entrada de la base azufrada.

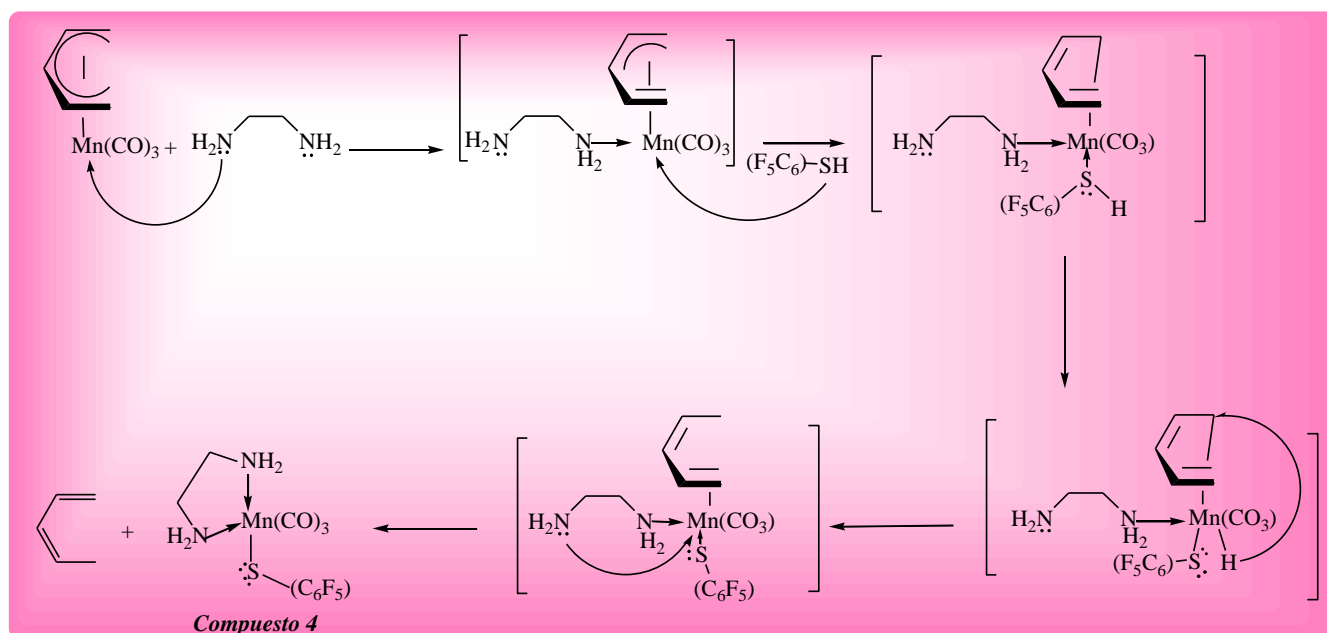


Figura 40. Mecanismo de reacción para la formación del *Compuesto 4*

En el mecanismo mostrado en la *Figura 40*, primero se propone la coordinación de uno de los nitrógenos de la etilendiamina al átomo de manganeso. Esto provoca un cambio de hapticidad en el ligante pentadienilo de η^5 a η^3 . Una vez que se ha coordinado la amina, se propone el ataque al centro metálico por parte de la base azufrada de manera que, nuevamente, el ligante pentadienilo cambia de hapticidad de η^3 a η^1 . Una vez formada esta especie se propone una adición oxidante en donde el hidrógeno está unido al metal y posteriormente migra a una posición terminal del ligante pentadienilo. En este paso se adiciona un hidrógeno al ligante pentadienilo para formar el *cis*-1,3-pentadieno coordinado η^2 al centro metálico. Al coordinarse el otro nitrógeno de la etilendiamina se provoca el desprendimiento del *cis*-1,3-pentadieno y la formación del *Compuesto 4*.

Conclusiones

6. Conclusiones

- De acuerdo con la meta establecida en este trabajo, se obtuvieron complejos carbonilados con el fragmento $-\text{Mn}(\text{CO})_3$.
- Es interesante notar que la etilendiamina no generó los compuestos carbonílicos dinucleares diaminopentenilo; esto se debió a que la función $-\text{NH}_2$ saturó al ligante pentadienilo formando el *cis*-1,3-pentadieno, el cual se elimina por la quelatación de la etilendiamina y la formación de un puente con otro fragmento semejante.
- Al hacer reaccionar la etilendiamina con η^5 -tricarbonilpentadienilmanganeso frente a mercaptanos se establece una competencia entre las funciones $-\text{NH}$ y $-\text{SH}$. La función $-\text{SH}$ es la que hidrogena al ligante pentadienilo en esta reacción generando tiolatos terminales, los cuales se estabilizan por la quelatación de la etilendiamina en donde la función $-\text{NH}_2$ no reacciona.
- Se observó que para las bases azufradas, la fuerza básica de Lewis determina el mecanismo que seguirá la reacción para formar los compuestos análogos **3** y **4**.

Datos Cristalográficos

7. Datos cristalográficos

Datos Cristalográficos del Compuesto 2 [Mn(CO)₃(HN(CH₂)₂NH₂)₂]

Sample code	353zvn06
Project Title	MnNK
Empirical formula	C ₁₀ H ₁₄ Mn ₂ N ₄ O ₆
Formula weight	396.13
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 6.7643(10) Å α = 62.566(2)°. b = 8.0924(11) Å β = 88.754(2)°. c = 8.1427(12) Å γ = 70.872(2)°.
Volume	369.29(9) Å ³
Z	1
Density (calculated)	1.781 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.743 mm ⁻¹
F(000)	200
Crystal size / shape / color	0.33 x 0.14 x 0.08 mm / prism/ Yellow
Theta range for data collection	2.85 to 25.00°.
Diffractometer used /Scan Mode	Bruker Smart APEX AXS CCD area detector/ omega scans
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 8, -9 ≤ k ≤ 9, -9 ≤ l ≤ 9
Reflections collected	2973
Independent reflections	1299 [R(int) = 0.0309]
Completeness to theta = 25.00°	100.0 %
Absorption correction	Integration
Max. and min. transmission	0.9199 and 0.6879
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1299 / 3 / 109
Goodness-of-fit on F ²	1.008
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0304, wR2 = 0.0720
R indices (all data)	R1 = 0.0339, wR2 = 0.0733
Largest diff. peak and hole	0.462 and -0.232 e.Å ⁻³

Distancias de enlace [Å] y ángulos [°] para el Compuesto 2

Mn-C(3)	1.790(3)	O(3)-C(3)	1.138(3)
Mn-C(2)	1.795(3)	N(1)-C(4)	1.469(3)
Mn-C(1)	1.803(3)	N(1)-Mn#1	2.081(2)
Mn-N(1)	2.049(2)	N(1)-H(1A)	0.84(2)
Mn-N(1)#1	2.081(2)	N(2)-C(5)	1.480(3)
Mn-N(2)	2.089(2)	N(2)-H(2A)	0.84(2)
Mn-Mn#1	3.1862(8)	N(2)-H(2B)	0.84(2)
O(1)-C(1)	1.147(3)	C(4)-C(5)	1.520(4)
O(2)-C(2)	1.149(3)		
C(3)-Mn-C(2)	86.3(1)	Mn#1-N(1)-H(1A)	107.6(2)
C(3)-Mn-C(1)	89.5(1)	C(5)-N(2)-Mn	111.2(2)
C(2)-Mn-C(1)	89.3(1)	C(5)-N(2)-H(2A)	108(2)
C(3)-Mn-N(1)	98.3(1)	Mn-N(2)-H(2A)	109(2)
C(2)-Mn-N(1)	97.3(1)	C(5)-N(2)-H(2B)	110(2)
C(1)-Mn-N(1)	170.1(1)	Mn-N(2)-H(2B)	113(2)
C(3)-Mn-N(1)#1	97(1)	H(2A)-N(2)-H(2B)	105(3)
C(2)-Mn-N(1)#1	175.37(9)	O(1)-C(1)-Mn	177.5(3)
C(1)-Mn-N(1)#1	94(1)	O(2)-C(2)-Mn	176.8(2)
N(1)-Mn-N(1)#1	79.03(8)	O(3)-C(3)-Mn	174.9(3)
C(3)-Mn-N(2)	174.2(1)	N(1)-C(4)-C(5)	110.7(2)
C(2)-Mn-N(2)	90.3(1)	N(2)-C(5)-C(4)	111.2(2)
C(1)-Mn-N(2)	95.2(1)		
N(1)-Mn-N(2)	77.44(8)		
N(1)#1-Mn-N(2)	86.16(9)		
C(3)-Mn-Mn#1	99.90(9)		
C(2)-Mn-Mn#1	137.13(8)		
C(1)-Mn-Mn#1	132.75(9)		
N(1)-Mn-Mn#1	39.87(6)		
N(1)#1-Mn-Mn#1	39.15(5)		
N(2)-Mn-Mn#1	79.42(6)		
C(4)-N(1)-Mn	109.7(2)		
C(4)-N(1)-Mn#1	120.9(2)		
Mn-N(1)-Mn#1	100.97(8)		
C(4)-N(1)-H(1A)	105.3(18)		
Mn-N(1)-H(1A)	112.6(2)		

Datos cristalográficos del Compuesto 3 [(OC)₃Mn(S(C₆H₅))(H₂N(CH₂)₂NH₂)]

Sample code	341ZVN06
Project Title	PSHNK
Empirical formula	C ₁₁ H ₁₃ Mn N ₂ O ₃ S
Formula weight	308.23
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pbca
Unit cell dimensions	a = 14.5032(10) Å α = 90°. b = 10.6241(7) Å β = 90°. c = 17.4978(12) Å γ = 90°.
Volume	2696.1(3) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.519 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.134 mm ⁻¹
F(000)	1264
Crystal size / shape / color	0.40 x 0.28 x 0.24 mm / Prism/ Yellow
Theta range for data collection	2.33 to 25.00°.
Diffractometer used /Scan Mode	Bruker Smart APEX AXS CCD area detector/ omega scans
Index ranges	-17<= h <=17, -12<= k <=12, -20<= l <=20
Reflections collected	20245
Independent reflections	2379 [R(int) = 0.0421]
Completeness to theta = 25.00°	100.0 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.7864 and 0.7111
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2379 / 6 / 175
Goodness-of-fit on F ²	0.928
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0308, wR2 = 0.0674
R indices (all data)	R1 = 0.0394, wR2 = 0.0700
Largest diff. peak and hole	0.363 and -0.139 e.Å ⁻³

Distancias de enlace [Å] y ángulos [°] para el Compuesto 3

Mn-C(1)	1.786(2)	N(2)-H(2B)	0.84(1)
Mn-C(2)	1.793(2)	O(1)-C(1)	1.150(3)
Mn-C(3)	1.800(3)	O(2)-C(2)	1.143(3)
Mn-N(1)	2.084(2)	O(3)-C(3)	1.146(3)
Mn-N(2)	2.095(4)	C(4)-C(5)	1.490(3)
Mn-S	2.3916(6)	C(6)-C(11)	1.384(3)
S-C(6)	1.765(2)	C(6)-C(7)	1.390(3)
N(1)-C(4)	1.473(3)	C(7)-C(8)	1.376(3)
N(1)-H(1A)	0.84(1)	C(8)-C(9)	1.376(4)
N(1)-H(1B)	0.84(1)	C(9)-C(10)	1.363(4)
N(2)-C(5)	1.481(3)	C(10)-C(11)	1.384(3)
N(2)-H(2A)	0.84(1)		
C(1)-Mn-C(2)	90.9(1)	C(5)-N(2)-Mn	111.2(1)
C(1)-Mn-C(3)	89.3(1)	C(5)-N(2)-H(2A)	106(2)
C(2)-Mn-C(3)	91.5(1)	Mn-N(2)-H(2A)	112(2)
C(1)-Mn-N(1)	174.62(9)	C(5)-N(2)-H(2B)	109(2)
C(2)-Mn-N(1)	94.37(9)	Mn-N(2)-H(2B)	112(2)
C(3)-Mn-N(1)	91.8(1)	H(2A)-N(2)-H(2B)	105(2)
C(1)-Mn-N(2)	94.52(9)	O(1)-C(1)-Mn	177.6(2)
C(2)-Mn-N(2)	173.57(9)	O(2)-C(2)-Mn	179.5(2)
C(3)-Mn-N(2)	92.15(9)	O(3)-C(3)-Mn	177.1(2)
N(1)-Mn-N(2)	80.19(8)	N(1)-C(4)-C(5)	107.1(2)
C(1)-Mn-S	95.62(8)	N(2)-C(5)-C(4)	108.5(2)
C(2)-Mn-S	90.43(7)	C(11)-C(6)-C(7)	117.0(2)
C(3)-Mn-S	174.73(8)	C(11)-C(6)-S	117.9(2)
N(1)-Mn-S	83.11(6)	C(7)-C(6)-S	125(2)
N(2)-Mn-S	85.54(5)	C(8)-C(7)-C(6)	121.1(2)
C(6)-S-Mn	117.69(7)	C(7)-C(8)-C(9)	120.8(3)
C(4)-N(1)-Mn	110.0(1)	C(10)-C(9)-C(8)	119.0(2)
C(4)-N(1)-H(1A)	109(2)	C(9)-C(10)-C(11)	120.4(3)
Mn-N(1)-H(1A)	108.(2)	C(10)-C(11)-C(6)	121.6(2)
C(4)-N(1)-H(1B)	105(2)		
Mn-N(1)-H(1B)	114(2)		
H(1A)-N(1)-H(1B)	111(2)		

Datos cristalográficos del Compuesto 4 [(OC)₃Mn(S(C₆F₅))(H₂N(CH₂)₂NH₂)]

Sample code	116ZVN07	
Project Title	MnFSHNK	
Empirical formula	C ₁₁ H ₈ F ₅ Mn N ₂ O ₃ S	
Formula weight	398.19	
Temperature	298(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 10.1409(8) Å	α = 90°.
	b = 14.7688(12) Å	β = 108.9600(10)°.
	c = 10.2144(8) Å	γ = 90°.
Volume	1446.8(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.828 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.127 mm ⁻¹	
F(000)	792	
Crystal size / shape / color	0.28 x 0.24 x 0.06 mm / Prism/ Yellow	
Theta range for data collection	2.46 to 25.37°.	
Diffractometer used /Scan Mode	Bruker Smart APEX AXS CCD area detector/ omega scans	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -17 ≤ k ≤ 17, -12 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	11823	
Independent reflections	2656 [R(int) = 0.0381]	
Completeness to theta = 25.37°	99.9 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.9342 and 0.7473	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2656 / 4 / 220	
Goodness-of-fit on F ²	0.974	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0330, wR2 = 0.0712	
R indices (all data)	R1 = 0.0422, wR2 = 0.0739	
Largest diff. peak and hole	0.340 and -0.179 e.Å ⁻³	

*Distancias de enlace [Å] y ángulos [°] para el
Compuesto 4*

Mn(1)-C(3)	1.783(3)	C(10)-C(11)	1.378(4)
Mn(1)-C(1)	1.795(3)	C(3)-Mn(1)-C(1)	88.1(1)
Mn(1)-C(2)	1.803(3)	C(3)-Mn(1)-C(2)	89.4(1)
Mn(1)-N(2)	2.083(2)	C(1)-Mn(1)-C(2)	92.4(1)
Mn(1)-N(1)	2.096(2)	C(3)-Mn(1)-N(2)	94.8(1)
Mn(1)-S(1)	2.4212(7)	C(1)-Mn(1)-N(2)	94.3(1)
S(1)-C(6)	1.765(2)	C(2)-Mn(1)-N(2)	172.3(1)
F(1)-C(7)	1.341(3)	C(3)-Mn(1)-N(1)	175.0(1)
F(2)-C(8)	1.336(3)	C(1)-Mn(1)-N(1)	93.7(1)
F(3)-C(9)	1.337(3)	C(2)-Mn(1)-N(1)	95.2(1)
F(4)-C(10)	1.341(3)	N(2)-Mn(1)-N(1)	80.46(8)
F(5)-C(11)	1.355(3)	C(3)-Mn(1)-S(1)	93.77(8)
O(1)-C(1)	1.147(3)	C(1)-Mn(1)-S(1)	178.05(8)
O(2)-C(2)	1.141(3)	C(2)-Mn(1)-S(1)	87.10(8)
O(3)-C(3)	1.146(3)	N(2)-Mn(1)-S(1)	86.14(6)
N(1)-C(4)	1.472(3)	N(1)-Mn(1)-S(1)	84.46(6)
N(1)-H(1A)	0.89(1)	C(6)-S(1)-Mn(1)	109.70(8)
N(1)-H(1B)	0.89(1)	C(4)-N(1)-Mn(1)	110.9(2)
N(2)-C(5)	1.475(3)	C(4)-N(1)-H(1A)	108.0(2)
N(2)-H(2A)	0.898(1)	Mn(1)-N(1)-H(1A)	110.3(2)
N(2)-H(2B)	0.89(1)	C(4)-N(1)-H(1B)	112(2)
C(4)-C(5)	1.493(4)	Mn(1)-N(1)-H(1B)	115(2)
C(4)-H(4A)	0.9700	H(1A)-N(1)-H(1B)	101(2)
C(4)-H(4B)	0.9700	C(5)-N(2)-Mn(1)	111(2)
C(5)-H(5A)	0.9700	C(5)-N(2)-H(2A)	112(2)
C(5)-H(5B)	0.9700	Mn(1)-N(2)-H(2A)	106(2)
C(6)-C(11)	1.378(3)	C(5)-N(2)-H(2B)	112(2)
C(6)-C(7)	1.388(3)	Mn(1)-N(2)-H(2B)	114(2)
C(7)-C(8)	1.372(3)	H(2A)-N(2)-H(2B)	102(2)
C(8)-C(9)	1.362(4)	O(1)-C(1)-Mn(1)	175.9(2)
C(9)-C(10)	1.364(4)	O(2)-C(2)-Mn(1)	176.5(2)
		O(3)-C(3)-Mn(1)	178.7(2)
		N(1)-C(4)-C(5)	108.3(2)
		N(1)-C(4)-H(4A)	110.0
		C(5)-C(4)-H(4A)	110.0

N(1)-C(4)-H(4B)	110.0	C(8)-C(7)-C(6)	122.9(2)
C(5)-C(4)-H(4B)	110.0	F(2)-C(8)-C(9)	120.3(2)
H(4A)-C(4)-H(4B)	108.4	F(2)-C(8)-C(7)	119.5(3)
N(2)-C(5)-C(4)	108.2(2)	C(9)-C(8)-C(7)	120.2(3)
N(2)-C(5)-H(5A)	110.0	F(3)-C(9)-C(8)	120.5(3)
C(4)-C(5)-H(5A)	110.0	F(3)-C(9)-C(10)	120.4(3)
N(2)-C(5)-H(5B)	110.0	C(8)-C(9)-C(10)	119.1(2)
C(4)-C(5)-H(5B)	110.0	F(4)-C(10)-C(9)	120.1(2)
H(5A)-C(5)-H(5B)	108.4	F(4)-C(10)-C(11)	120.0(3)
C(11)-C(6)-C(7)	114.8(2)	C(9)-C(10)-C(11)	119.9(2)
C(11)-C(6)-S(1)	123.1(2)	F(5)-C(11)-C(10)	117.0(2)
C(7)-C(6)-S(1)	122.1(2)	F(5)-C(11)-C(6)	119.8(2)
F(1)-C(7)-C(8)	117.4(2)	C(10)-C(11)-C(6)	123.2(2)
F(1)-C(7)-C(6)	119.7(2)		

Referencias

8. Referencias

- ¹ Hill, A. F. *Organotransition Metal Chemistry*. Wiley-Interscience, **2002**.
- ² Collman, J. P.; Hegedus, L.S.; Norton, J.R. y Finke, R.G. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*; University Science Books: Mill Valley CA, **1987**.
- ³ Fischer, E. O. y Jira, R. *Z. Naturforsch.* **1954**, *9b*, 618.
- ⁴ Caulton, K. G. *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *38*, 1.
- ⁵ Strohmeier, W. y Gutenberger, J. F. *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 2112.
- ⁶ Strohmeier, W.; Gutenberger, J. F. y Hellmann, H. *Z. Naturforsch* **1964**, *19b*, 353.
- ⁷ Strohmeier, W. y Gerlach, K. *Z. Naturforsch.* **1960**, *15b*, 675.
- ⁸ Strohmeier, W. y Gutenberger, J. F. *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 1256.
- ⁹ Sellmann, D. y Müller, J. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *281*, 249.
- ¹⁰ Gross, R. y Kaim, W. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 498.
- ¹¹ Wilkinson, G. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *100*, 273.
- ¹² Haiduc, I. y Zuckerman, J. J. *Basic Organometallic Chemistry*. Walter de Gruyter, Berlin, 1985.
- ¹³ Powell, P. *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *26*, 125.
- ¹⁴ (a) Zúñiga-Villarreal, N. Memorias del Coloquio La Química de Cúmulos y la Química Organometálica. AMQI. Abril 19, 1994. (b) Zúñiga-Villarreal, N.; Paz-Sandoval, M. A.; Joseph-Nathan, P. y Esquivel, R. O. *Organometallics* **1991**, *10*, 2616.
- ¹⁵ Bleeker, J. R. y Peng W.-J. *Organometallics* **1986**, *5*, 635.
- ¹⁶ Seyferth, D.; Goldman, W. E. y Pomet, J. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *208*, 189.
- ¹⁷ Paz-Sandoval, M. A.; Powell, P.; Drew, M. G. B. y Perutz, R. N. *Organometallics* **1983**, *3*, 1026.
- ¹⁸ Paz-Sandoval, M. A.; Saavedra-Juárez, P.; Zúñiga-Villarreal, N.; Rosales-Hoz, M. J.; Joseph-Nathan, P.; Ernst, R. D. y Arif, A.M. *Organometallics* **1992**, *11*, 2467.
- ¹⁹ Paz-Sandoval, M. A.; Sánchez-Coyotzi, R.; Zúñiga-Villarreal, N.; Ernst, R. D. y Arif, M. A. *Organometallics* **1995**, *14*, 1044.
- ²⁰ Paz-Sandoval, M.; Juárez-Saavedra, P.; Zúñiga-Villarreal, N.; Rosales-Hoz, M. J. y Joseph-Nathan, P. *Organometallics* **1984**, *3*, 1026.
- ²¹ Spessard, G. O. y Miessler, G. L. *Organometallic Chemistry*. Prentice-Hall; New Jersey **1997**, Cap. 7-1-3.

- ²² Zúñiga-Villarreal, N, *Tesis de Doctorado*, Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional. México **1991**.
- ²³ Reyes-Lezama, M.; Toscano, R. A. y Zúñiga-Villarreal, N. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 3, 1026.
- ²⁴ Reyes-Lezama, M. *Tesis de Licenciatura*. Facultad de Química, UNAM. México, **2000**.
- ²⁵ Lang, R. F.; Ju, T. D.; Kiss, G.; Hoff, C. D.; Bryan, J. C.; y Kubas, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7917-7918.
- ²⁶ Lang, R. F.; Ju, T. D.; Kiss, G.; Hoff, C. D.; Bryan, J. C.; y Kubas, G. J. *Inorg. Chim. Acta.* **1997**, 259, 317-327.
- ²⁷ Lang, R. F.; Ju, T. D.; Bryan, J. C.; Kubas, G. J.; y Hoff, C. D. *Inorg. Chim. Acta.* **2003**, 348, 157.
- ²⁸ Reyes-Lezama, M.; Höpfl, H y Zúñiga-Villarreal, N. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 987.
- ²⁹ Elschenbroich, C. *Organometallics* 3^{ra} ed. Wiley-VCH: Weinheim, Alemania, **2006**; 372.
- ³⁰ Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*. 3^a edición. Pergamon Press; Oxford Inglaterra, **1998**, 145
- ³¹ Paz-Sandoval, M. A. Tesis de Doctorado, Universidad de Londres, **1983**.
- ³² Kirk- Ottmer *Encyclopedia of Chemical Technology*; **1981**, 847, 864-865.