



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

TEMA DE TESIS

**SÍNTESIS DE COMPUESTOS CARBONÍlicos DE MANGANESO CON BASES
BIFUNCIONALIZADAS**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. KARLA PATRICIA SALAS MARTIN



TUTOR: Dr. Noé Zúñiga Villarreal

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado

Presidente	Dra. Silvia Elena Castillo Blum
Vocal	Dr. Armando Cabrera Ortíz
Vocal	Dra. Verónica García Montalvo
Vocal	Dr. Víctor Barba López
Secretario	Dr. Armando Marín Becerra

El presente trabajo se realizó en el laboratorio 3 del edificio C del Instituto de Química,
UNAM.

Asesor: Dr. Noé Zúñiga Villarreal

Sustentante: Karla Patricia Salas Martin

Agradecimientos

Agradezco a Dios por permitirme llegar hasta aquí y por permitirme disfrutar de todo lo maravilloso que hay en la vida.

Agradezco al Dr. Noé Zúñiga Villarreal y a la Dra. Marisol Reyes Lezama por su apoyo incondicional, agradezco a todos mis amigos y compañeros de laboratorio por compartir tantos momentos importantes conmigo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, a la Facultad de Química de la UNAM y al Instituto de Química.

Al Comité Académico del Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas de la UNAM.

Al personal técnico y académico del Instituto de Química de la UNAM.

Por los espectros de Infrarrojo

Q.F.B. Ma. del Rocío Patiño Maya

M en C. Elizabeth Huerta Salazar

Por los espectros de Resonancia Magnética Nuclear:

Dra. Isabel Chávez Uribe

Por los espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica

M en C. Virginia Gómez Vidales

Espectroscopía de Masas

I.Q. Luis Velasco Ibarra

Por los análisis elementales

M en C. Eréndira García Ríos

Difracción de Rayos- X

Dr. Herbert Höpfl

Agradezco a Gladys Edith Cortés Romero y a José David Vázquez Cuevas por su apoyo en el área de cómputo.

Agradezco a todo el personal de la Biblioteca Jesús Romo Armería por todo el apoyo que me han brindado.

Guadalupe Anaya Zarco

Luz del Carmen Zárraga Arias

Lic. Sandra Guadalupe Rosas Poblano

Maritoña Martínez García

Agradezco al personal de Posgrado en Ciencias Químicas Rosa María Viñas Solano y a Mary Cruz Salazar García.

Agradezco el apoyo financiero otorgado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada, así como a PAPIIT (DGAPA-UNAM) a través del proyecto IN217706-2 y al CONACYT por el proyecto P47263-Q.

Parte de este trabajo se presentó en los siguientes eventos académicos:

- Encuentro de Química Inorgánica
Formación de compuestos carbonílicos de manganeso con bases azufradas
bifuncionalizadas
Toluca, 2009.

- Simposio interno 2009 del Instituto de Química
Control de la nuclearidad de compuestos carbonílicos de manganeso a
través de bases de Lewis
México, D.F., 2009

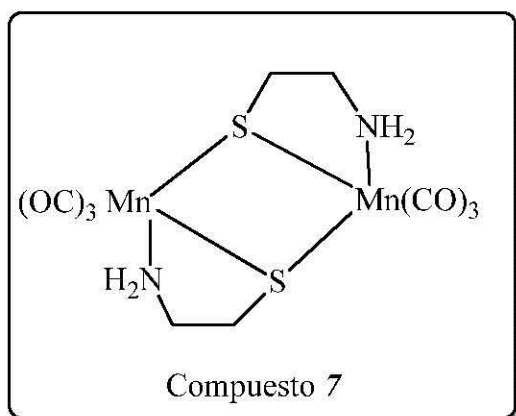
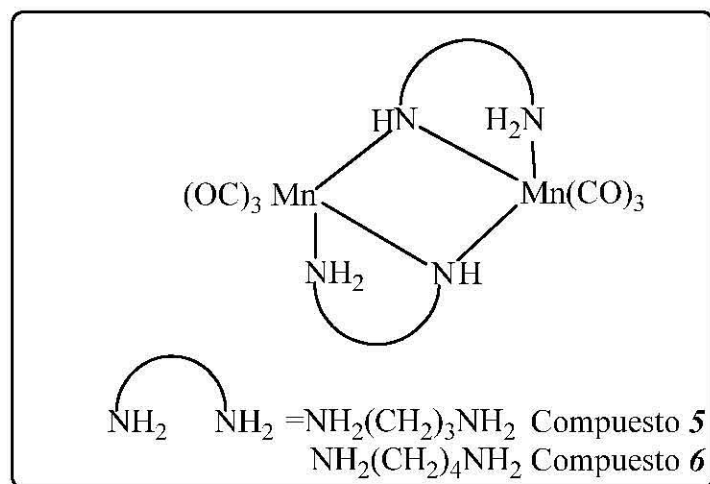
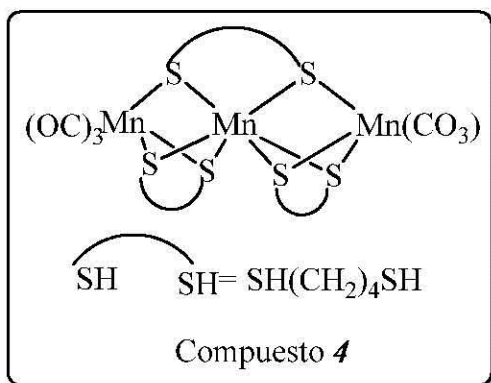
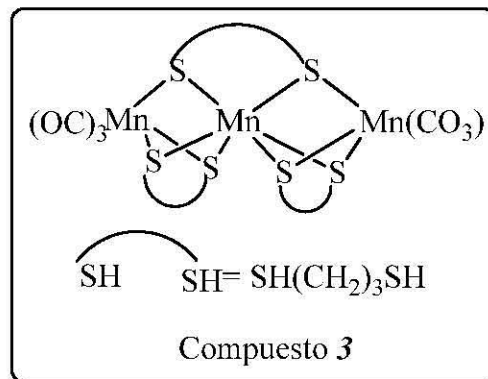
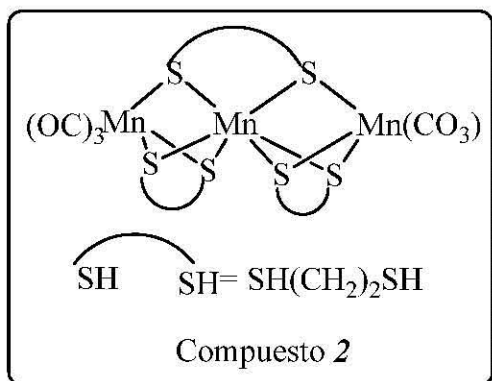
- Simposio interno 2008 del Instituto de Química
Síntesis de compuestos carbonílicos de manganeso con bases nitrogenadas y
azufradas
Evento:
México, D.F., 2008

Le dedico esta tesis a Araceli Martin, Arnulfo Salas, Dafne Salas y Diego Salas, los amo
y les agradezco todo el apoyo que me han brindado.

Índice

1. Introducción.....	1
2. Antecedentes.....	3
3. Objetivos.....	10
4. Sección experimental.....	11
4.1. Equipos.....	11
4.2. Método de síntesis y caracterización.....	14
4.2.1. Método general de purificación.....	18
5. Resultados y análisis.....	19
5.1. Compuestos Trinucleares 2 , 3 , 4 $[\text{Mn}_3(\text{CO})_6[\mu-\eta^2-\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{S}]_3]$, n = 2, 3, 4 respectivamente.....	19
5.1.1. Espectrometría de masas	21
5.1.2. Espectroscopía de Infrarrojo	22
5.1.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón (RMN- ^1H).....	28
5.1.4. Propuesta de mecanismo de reacción para la formación de los compuestos trinucleares.....	31
5.1.5. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de carbono-13 (RMN- ^{13}C).....	33
5.1.6. Resonancia Paramagnética Electrónica y Susceptibilidad Magnética.....	36
5.1.7 Espectroscopía UV-Visible.....	42
5.1.8 Difracción de rayos-X.....	46
5.2. Compuestos Dinucleares... $\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{HX}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2)_2$, X = S ó N.....	50
5.2.1. Compuestos dinucleares 5 y 6 $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{HN}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2)_2]$, n = 3, 4. respectivamente, compuesto 7 $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{S})_2]$	50
5.2.2. Espectroscopía de Infrarrojo	51
5.2.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón (RMN- ^1H)	56
5.2.4. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de carbono-13 (RMN- ^{13}C).....	59
5.2.5. Mecanismo propuesto para la formación de los compuestos dinucleares.....	65
6. Conclusiones.....	67
7. Anexo.....	68

Relación de Compuestos



1. Introducción

El ligante ciclopentadienilo, C_5H_5 , ha sido extensamente estudiado en química organometálica por su efecto estabilizador en los compuestos de los que forma parte¹. Para su estudio los complejos del tipo $CpM(CO)_n$, (Cp = ciclopentadienilo, M = metal de transición) se han clasificado como metallocenos mixtos o semimetallocenos². La presente tesis se enfoca en el estudio de la reactividad del semimetaloceno abierto tricarbonil- η^5 -pentadienilmanganeso, $Mn(\eta^5-C_5H_7)(CO)_3$. Este complejo presenta una geometría octaédrica, es coordinativamente saturado y es una especie de dieciocho electrones. El pentadienilo es un ligante que presenta dos propiedades complementarias muy importantes: un efecto estabilizador y una mayor reactividad que el ligante ciclopentadienilo de acuerdo con estudios teóricos.³ Lo anterior podría entenderse por la deslocalización de la carga negativa a través de los cinco átomos de carbono lo cual promueve que este ligante tenga tres diferentes conformaciones y con posibilidad de enlazarse a un centro metálico de catorce diferentes formas como se muestra en la Figura 1.

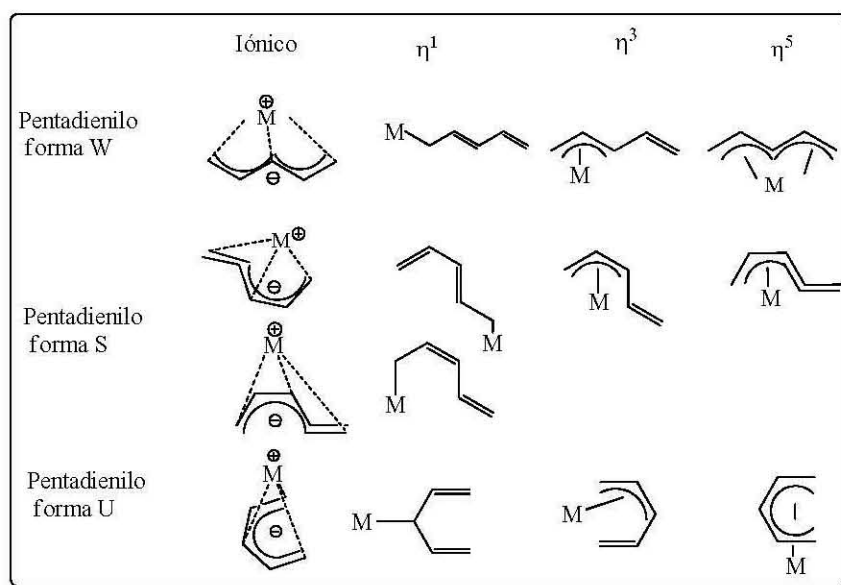


Figura 1. Modos de coordinación del ligante pentadienilo a un centro metálico

¹ Collman, J.P.; Hegedus, L.S.; Norton, J.R.; Finke, R.G. "Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry"; University Science Books: Mill Valley CA, 1987.

² Okuda, J. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, 60, 185

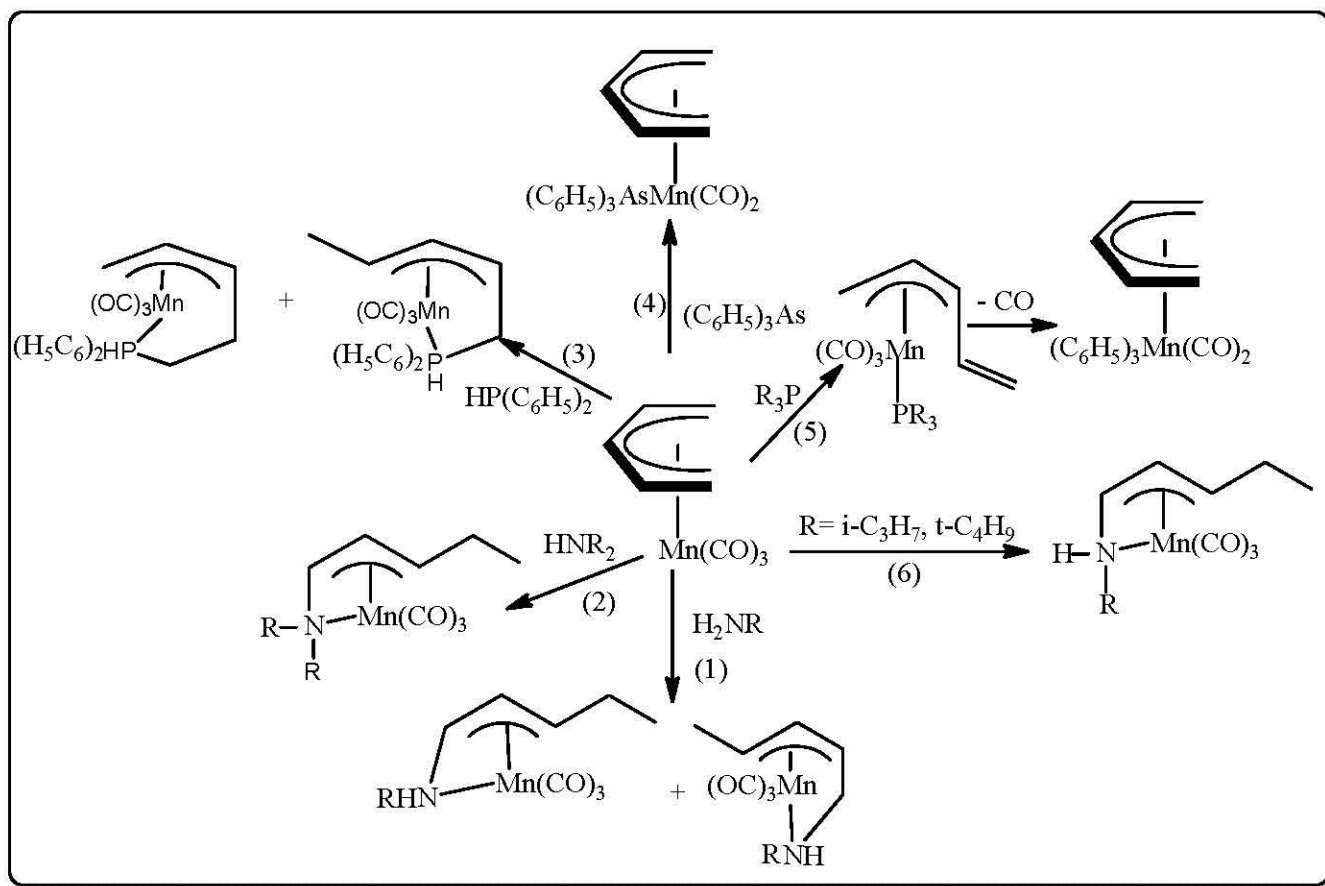
³ Hoffman, R y Olofson, R.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 943

El pentadienilo generalmente se coordina con conformación U a metales de transición; no obstante, también las otras conformaciones y hapticidades han sido observadas, ya sea en compuestos aislados o como intermediarios de reacción. En este trabajo se discute la reactividad del tricarbonil- η^5 -pentadienilmanganeso frente a ditioles y diaminas alifáticas.

2. Antecedentes

Como parte del estudio de la reactividad del tricarbonil- η^5 -pentadienilmanganeso se han obtenido compuestos en donde el ligante hidrocarbonado permanece dentro de la esfera de coordinación.

Al hacer reaccionar el tricarbonil- η^5 -pentadienilmanganeso frente a aminas primarias se obtienen compuestos aminotricarbonil[η -1-3-pentenil]manganeso, se emplea siempre un exceso de amina, con una relación estequiométrica de 1:6; en este caso se generan los dos isómeros de coordinación mostrados en el Esquema 1, en la ruta (1).



Esquema 1

La formación de estos isómeros es el resultado de la adición regioselectiva de un átomo de hidrógeno de la amina al ligante hidrocarbonado; después, el átomo de nitrógeno se une al centro metálico y se enlaza al ligante pentadienilo para formar un sistema aminopentenilo. Cuando la reacción

se lleva a cabo con isopropilamina se hace bajo reflujo de ciclohexano en un sistema abierto; mientras que cuando se hace con *ter*-butilamina se utiliza una ampollita de vidrio sellada al vacío: en ambos casos se obtiene un solo producto de reacción (ruta (6), Esquema 1).

Al igual que con aminas primarias al hacer reaccionar el tricarbonil- η^5 -pentadienilmanganeso con aminas secundarias también se emplea un exceso de amina y las reacciones se hacen a reflujo de ciclohexano. También se obtiene un sistema aminopentenilo como se observa en la ruta (2) del Esquema 1. Es de suma importancia que las aminas tengan un hidrógeno, ya que éste se adiciona al ligante pentadienilo, debido a esto, las aminas terciarias no reaccionan con el tricarbonil- η^5 -pentadienilmanganeso.

Por otro lado, al hacer reaccionar el tricarbonil- η^5 -pentadienilmanganeso con fosfinas secundarias como la difenilfosfina $[\text{HP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^{4,5}$ o dimetilfosfina $[\text{Me}_2\text{PH}]$ se generan 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 el Esquema 1 ruta (3).

La regioselectividad en la formación de complejos con las aminas primarias, secundarias y fosfinas secundarias se explica mediante la adición de la función LH (N o P) al ligante pentadienilo originando las diferentes maneras de deslocalización electrónica⁶, como se muestra en la Figura 2.

⁴Paz-Sandoval, M.A.; Saavedra, P.J.; Zúñiga-Villarreal, N.; Rosales, M. J. H. y Joseph-Nathan, P. *Organometallics*. **11**, 2467 (1992)

⁵Paz-Sandoval, M.A.; Sánchez, C.R. y Zúñiga-Villarreal, N. *Organometallics*. **14**, 1044 (1995)

⁶Zúñiga-Villarreal, N, *Tesis de Doctorado*, Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional. México (1991).

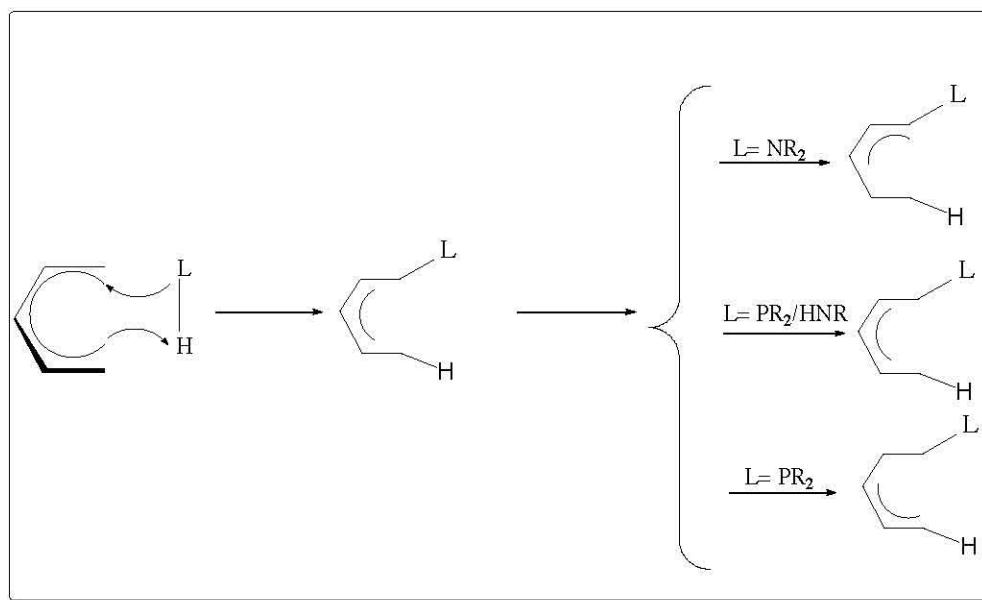


Figura 2

Las aminas primarias y secundarias junto con las fosfinas secundarias van a formar complejos cuyo origen se debe a la adición regioselectiva y al ataque estereoselectivo de los ligantes nitrogenados y fosforados al ligante pentadienilo. Este proceso genera distintas formas de deslocalización electrónica del pentadienilo, las cuales son precursores de los isómeros mostrados en el Esquema 1. Las reacciones del tricarbonil- η^5 -pentadienilmanganeso llevadas a cabo con fosfitos $[P(OR)_3]$ y fosfinas terciarias PR_3 ⁷ se llevan a cabo mediante la formación de un intermediario de reacción, en donde el ligante pentadienilo cambia de hapticidad de $\eta^5 \rightarrow \eta^3 \rightarrow \eta^5$. Ver Esquema 1, ruta (5).

Cuando se emplean fosfinas menos básicas como la trifenilfosfina ($P(C_6H_5)_3$) y triciclohexilfosfina $[P(C_6H_{11})_3]$ no se detecta la formación del intermediario con hapticidad de tres.

Se ha observado que es necesario utilizar radiación ultravioleta para que haya reacción entre la trifenilarsina ($As(C_6H_5)_3$) y tricarbonil- η^5 -pentadienilmanganeso, con exceso de arsina (1:2). En este caso se obtiene el complejo monosustituído donde el centro metálico está coordinado al centro metálico como hapto cinco, (ver Esquema 1 ruta (4)). Durante la formación de este compuesto no se detecta el intermediario con hapticidad de tres.

⁷ Paz-Sandoval, M.A.; Powell, P.; Drew, M.G.B. y Perutz, R. N. *Organometallics*. **3**, 1026 (1984)

Por otro lado, se han obtenido compuestos donde el ligante pentadienilo se satura y sale de la esfera de coordinación dando lugar a la formación de complejos mononucleares. Algunos ejemplos de este tipo de reacciones se muestran en la Figura 3.

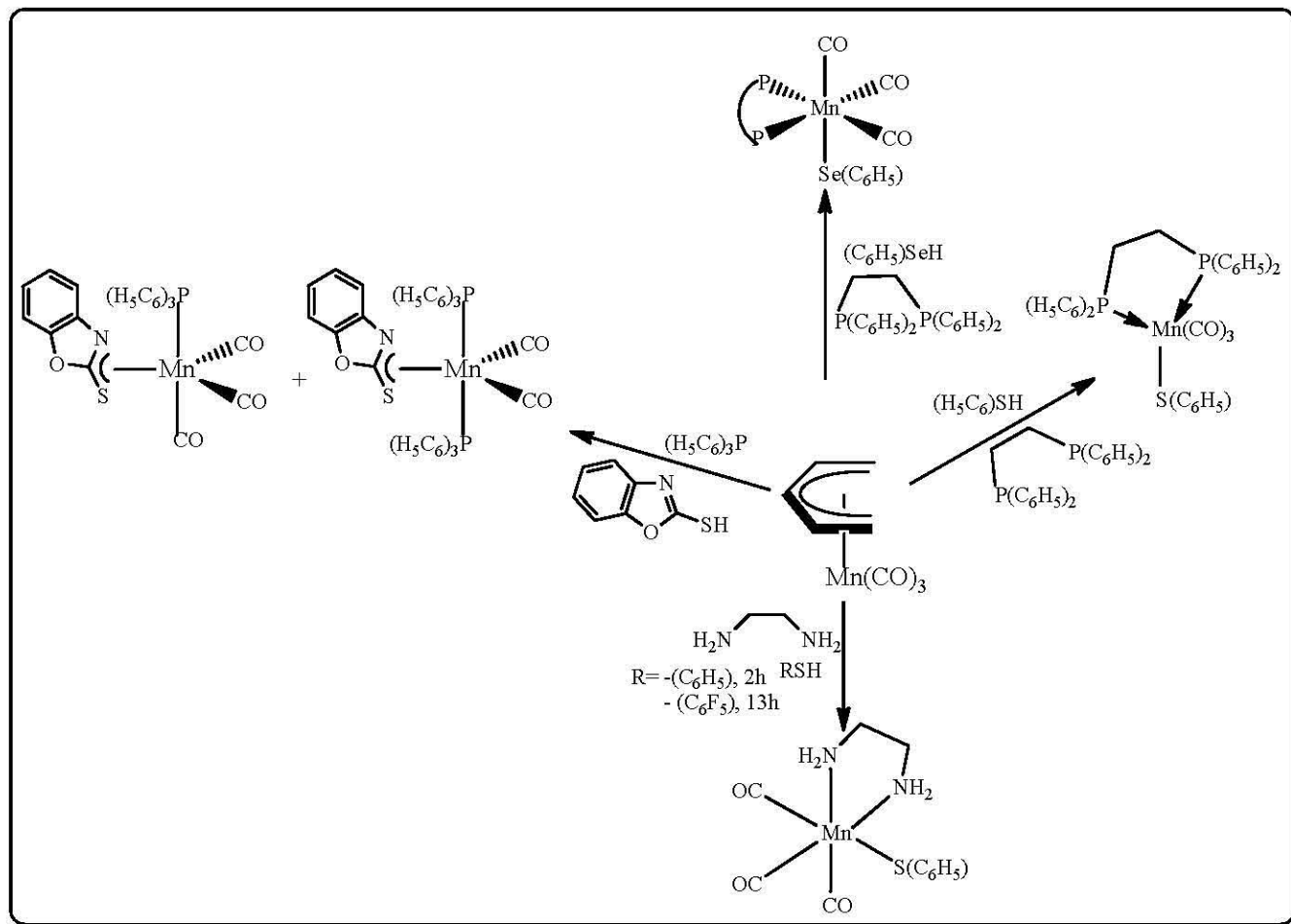


Figura 3

Además, se ha observado que al hacer reaccionar el tricarbonil- η^5 -pentadienilmanganeso con etilendiamina bajo atmósfera inerte (ver Figura 4) empleando un exceso de amina (1:8)⁸ se obtiene un compuesto dinuclear de color amarillo el cual es estable bajo atmósfera inerte y a baja temperatura. Este compuesto está formado por dos centros metálicos unidos entre sí a través de dos ligantes etilendiaminilo.

⁸ Salas-Martín, K.P. Estudio de la formación de compuestos de manganeso(I) con bases nitrogenadas y azufradas. Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México. (2008).

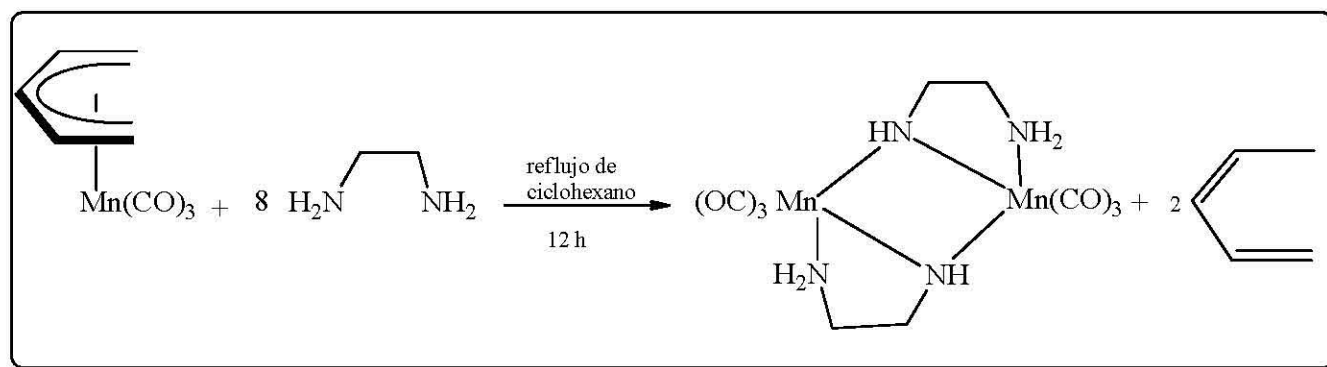


Figura 4

Se ha observado la formación de compuestos dinucleares de manganeso cuando se hace reaccionar el compuesto tricarbonilado de manganeso con mercaptanos en presencia de fosfinas terciarias o fosfitos; la reacción se muestra en la Figura 5.⁹

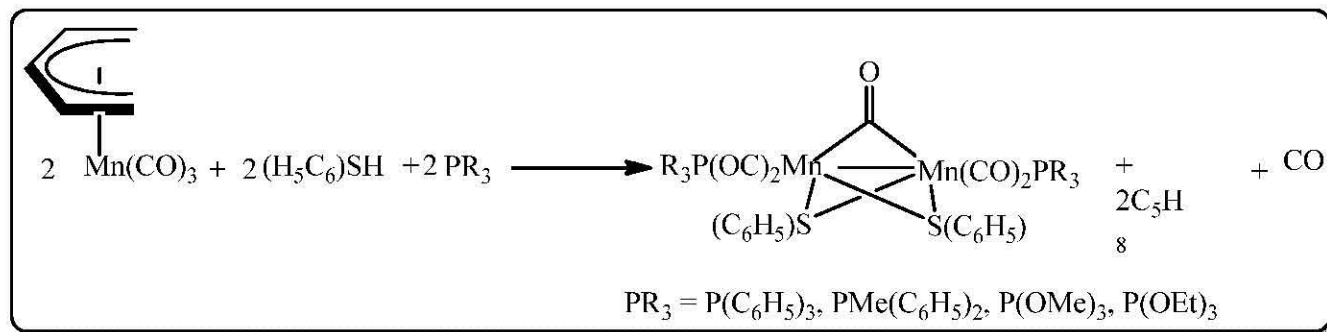


Figura 5

La reacción del tricarbonil- η^5 -pentadienilmanganeso frente a mercaptanos¹⁰ y selenolatos¹¹, da compuestos heterocubanos formados por cuatro centros metálicos como se muestra en la Figura 6.

⁹ Reyes-Lezama, M.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N. *J. Organomet. Chem.* **693**, 987(2008).

¹⁰ Reyes-Lezama, M.; Toscano, R.A.; Zúñiga-Villarreal, N. *J. Organomet. Chem.* **517**, 19(1996).

¹¹ Reyes-Lezama, M.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N. *Organometallics* **29**, 1537(2010).

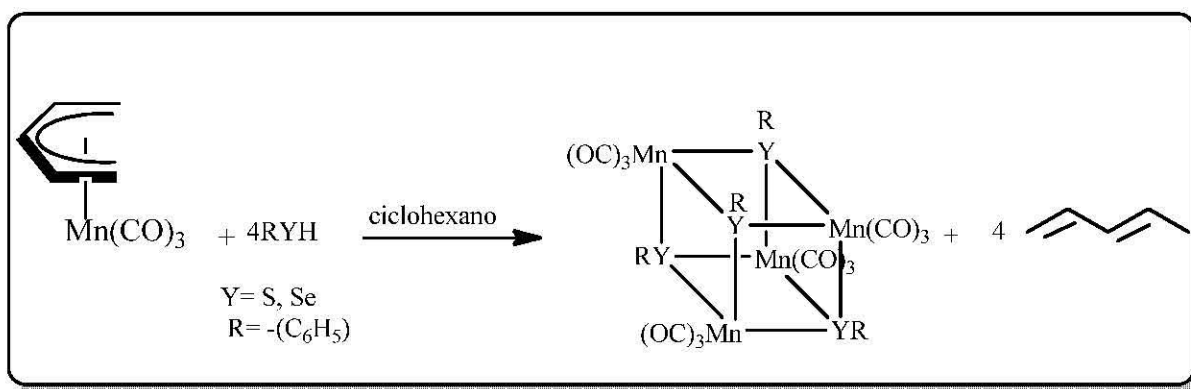


Figura 6

Como se ha observado, la reactividad del tricarbonil- η^5 -pentadienilmanganeso es muy variada y se han obtenido compuestos con diferentes nuclearidades. Esto depende de la base y las condiciones con las que se haga reaccionar; se han obtenido compuestos mononucleares, dinucleares y tetranucleares.

En este trabajo se emplean ligantes bifuncionalizados con nitrógeno y azufre, estos últimos son importantes en la obtención de compuestos multinucleares debido a la habilidad quelatante de los átomos de azufre.¹² Los compuestos metálicos con ligantes sulfuro son de gran interés debido a su aplicación en diversas áreas, se utilizan como catalizadores para eliminar compuestos organosulfurados de las materias primas.¹³ Se emplean como lubricantes en estado sólido¹⁴, como buenos conductores eléctricos¹⁵. Recientes estudios han demostrado que los disulfuros metálicos pueden exhibir una variedad importante de nanoestructuras¹⁶ y nanopartículas de sulfuros metálicos que sirven como catalizadores con una alta reactividad.¹⁷

¹² King, R.B.; Bitterwolf, K.E. *Coord. Chem. Rev.* **563**, 206(2000)

Gao, W.; Liu, J.; Ma, C. Weng, L.; Jin, K.; Chen, C.; Akemark, B.; Sun, L. *Inorg. Chim. Acta.* **359**, 1071(2006)

Li, Y.; Zhang, Z.X.; Li, K.C.; Song, W.D.; Cui, X.B.; Pan, L.Y. *J. Mol. Struct.* **843**, 207(2007).

Liu, C.W.; Sarkar, B.; Liaw, B.J.; Lin, Y.W.; Lobana, T.S.; Wang, J.C. *J. Organomet. Chem.* **694**, 2134(2009).

Kruithof, C.A.; Dijkstra, B.J.; Lutz, M.; Spek, A.L.; Gebbink, R. J.M.K.; Koten, G.V. *Organometallics* **27**, 4928.(2008).

Adams, R.D.; Miao, S. *Inorg. Chem.* **43**, 8414(2004).

Adams, R.D.; Kwon, O.S.; Smith, M.D.; *Inorg. Chem.* **4**, 1658(2002).

Adams, R.D.; Kwon, O.S.; Smith, M.D.; *Organometallics* **21**, 1960.(2002)

¹³ Reynolds, M.A.; Guzei, L.A.; Angelici, R.J. *Organometallics* **20**, 1071(2001).

Lin, L.; Zhang, Y.; Kong, Y.; *Fuel.* **88**, 1799(2009).

¹⁴ Zhu, M.H.; Zhou, Z.R.; *Surf. Coat. Technol.* **141**,240(2001).

¹⁵ Pullen, A.E.; Olk, R.M. *Coord. Chem. Rev.* **188**, 211(1999)

Narvor, N.L.; Robertson, N.; Weyland, T.; Kilburn, J.D.; Underhill, A.E.; Webster, M.; Svenstrup, N.; Becher, *J. Chem. Commun.* 1363.(1996)

Narvor, N.L.; Robertson, N.; Wallace, E.; Kilburn, J.D.; Underhill, A.E.; Bartlett, P.N.; Webster, M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 823(1996).

Nakano, M.; Kuroda, A.; Matsubayashi, G. *Inorg. Chim. Acta.* **254**, 189(1997).

¹⁶ Rao, C.N.R.; Nath, M. *Dalton Trans.* 1.(2003)

Tenne, R.; Homyonfer, M.; Feldman, Y.; *Chem. Mater.* **10**, 3225.(1998).

¹⁷ Brenner, J.; Marshall, C.L.; Ellis, L.; Tomczyk, N.; Heising, J.; Kanatzidis, M. *Chem. Mater.* **10**, 1244(1998)

Mashhadizadeh, M.H.; Eskandari, K.; Foroumadi, A.; Shafiee, A. *Talanta.* **76**, 497(2008).

De la literatura se ha encontrado que los complejos dinucleares de Re y Mn como $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5))]_2$ forman puentes disulfuro cuando se utilizan fenilmercaptano e hidruros metálicos.¹⁸ Rosenberg encontró que los complejos bimetalicos de renio y manganeso $\text{M}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^4\text{-S}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{S-S}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{S-S}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{S})_2$ [M = Re, Mn] son obtenidos de tioles y carbonilos metálicos.¹⁹

Luczak, T. *Electrochim. Acta* **54**, 5863(2009)

¹⁸ Osborne, A.G.; Stone, F.G.A. *J. Chem. Soc. A*. 1143(1996).

¹⁹ Begum, N.; Hyder, M.I.; Kabir, S.E.; Hossain, G.M.G.; Nordlander, E.; Rokhsana, D.; Rosenberg, E. *Inorg. Chem.* **44**, 9887(2005).

3. Meta

Estudiar la reactividad del tricarbonil- η^5 -pentadienilmanganeso frente a bases de Lewis bifuncionalizadas.

3.1 Hipótesis

La existencia de las funciones SH y NH₂ en los ligantes empleados garantizan la saturación del ligante pentadienilo con su consecuente extrusión. Lo anterior deja abierta la posibilidad de interacción de dos o más fragmentos $-\text{Mn}(\text{CO})_3$ a través de los ligantes bifuncionalizados.

3.2 Objetivos

- Sintetizar compuestos carbonílicos de manganeso empleando bases bifuncionalizadas con funciones LH (L = S, N) con el objeto de eliminar al ligante pentadienilo como pentadieno y ocupar los sitios vacantes con los ligantes bifuncionalizados. Asimismo, se espera que las diáminas utilizadas se comporten como la etilendiamina y generen compuestos carbonílicos dinucleares.
- Establecer un estudio comparativo de los patrones de reactividad entre dimercaptanos y diaminas frente al tricarbonil- η^5 -pentadienilmanganeso

4. Sección experimental

Todas las reacciones y manipulaciones se hicieron en atmósfera de argón, usando técnicas Schlenk y línea de vacío. Los disolventes que se emplearon fueron purificados y secados de acuerdo a procedimientos descritos en la literatura¹⁸, desoxigenándolos, al menos cuatro veces, con ciclos de vacío- argón. Las aminas y los mercaptanos que se usaron son de Aldrich Company, Inc.; se trabajó con ellos sin mayor purificación. El tricarbonil- η^5 -pentadienilmanganeso se sintetizó de acuerdo a la literatura¹⁹.

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 presentan 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 [ν (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 MHz y en un equipo Varian Unity 300 MHz. Los disolventes usados fueron C_6D_{12} , CD_2Cl_2 , CD_3Cl y THF- d_8 . 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

¹⁸ Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*. 3ª edición. Pergamon Press; Oxford Inglaterra. 145 (1998).

¹⁹ Paz-Sandoval, M. A. Tesis de Doctorado. Universidad de Londres, 1983.

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 (Xenón a 3 keV) (FAB⁺); empleando un espectrómetro Jeol JMS-SX102A con voltaje de 10 kV, y se usó como matriz alcohol *m*-nitrobenfílico.

- Difracción de Rayos- X

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

- Puntos de Fusión

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

- Análisis Elemental

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

- Resonancia Paramagnética Electrónica

Los espectros de RPE se realizaron en tubos de cuarzo a temperatura ambiente y a baja temperatura (77K) con un espectrómetro JEOL JES-TE300 operando a una frecuencia de banda X (cerca de 9.4 GHz) a una modulación de campo de 100KHz con una cavidad cilíndrica(modo T_{E011}). La medida externa del campo magnético estático se realizó con un Gaussómetro de precisión JEOL ES-FC5. Para las mediciones a baja temperatura se acopló una unidad controladora de temperatura variable ITC503 (Oxford). La adquisición

y manipulación de los espectros se hizo mediante el programa computacional ESPIRIT-382, v1.916. El experimento se llevó a cabo en estado sólido y en disolución empleando como disolvente diclorometano, los parámetros empleados son: centro del campo: 322.050 mT, ancho de barrido 2.5 x 100 mT, frecuencia de microondas 9.134 GHz, Constante de tiempo: 0.1 [s], Modulación: 0.79 x 0.1 mT, Tiempo de barrido: 2 min.

- *Susceptibilidad Magnética*

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

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

Donde χ_M = susceptibilidad magnética molar

C_{bal} = constante de la balanza

M = masa molar de la muestra

l = longitud de la muestra dentro del tubo

R = lectura del tubo con muestra

R_0 = lectura del tubo sin muestra

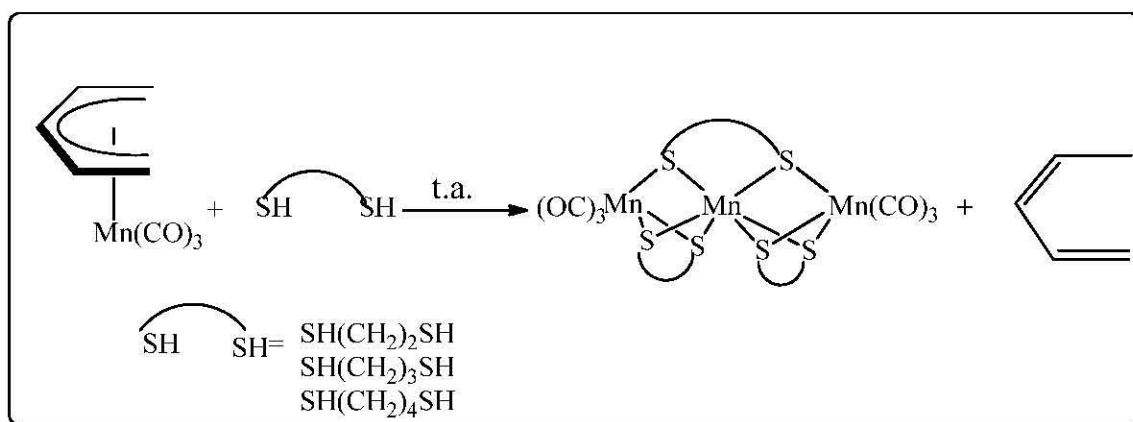
m = masa de la muestra

Para calcular el momento magnético se utilizó la siguiente fórmula:

$$\mu_{eff} = 2.828 \sqrt{T * \chi_M}$$

4.2 Método de síntesis y caracterización

Reacción con mercaptanos



Se disolvieron 200 mg (0.97 mmol) del compuesto **1** [$\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3$] con 80 mL de ciclohexano anhidro en un matraz de bola de 250 mL con salida lateral y barra magnética. El matraz se purgó previamente con argón. A la disolución amarilla resultante se le adicionaron, en contra flujo de argón, 0.97 mmol del mercaptano correspondiente. Se observó que al adicionar el 1,2- etanoditiol o el 1,3-propanoditiol la disolución cambió a un tono verde oscuro. Este color se hizo más intenso conforme avanzó la reacción. Cuando se empleó 1,4- butanoditiol después de cinco minutos en agitación, la disolución se tornó anaranjada y translúcida. Esta coloración duró cuarenta minutos; después de este tiempo se observó un precipitado amarillo oscuro y conforme avanzó la reacción se formó un precipitado amarillo verdoso. Las reacciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente y con agitación constante. El tiempo de reacción se determinó con un seguimiento por espectroscopía de infrarrojo. Se tomaron muestras cada 30 minutos y se observó la zona de carbonilos metálicos terminales $\nu(\text{CO})$ 1750 - 2120 cm^{-1} . Cuando ya no hay cambios en esta zona se consideró que la reacción había terminado. Posteriormente el disolvente se evaporó bajo presión reducida dejando un sólido color verde oscuro para el crudo de reacción de los compuestos **2** y **3** y un sólido amarillo

oscuro para el crudo de reacción del compuesto **4**. Finalmente se purificaron de acuerdo con el procedimiento establecido en la sección 4.2.2.

Compuesto **2** [$Mn_3(CO)_6(\mu-\eta^2-S(CH_2)_2S)_3$]

86 % de rendimiento, sólido verde oscuro, p.f. 125° C descomposición. IR (KBr): $\nu(CO)$ 2008 (mf), 1921 (mf) cm^{-1} . IR (CH_2Cl_2): $\nu(CO)$ 2013 (mf), 1945(f) cm^{-1} . RMN- 1H ($CDCl_3$, 300 MHz): δ/ppm : 3.07 [s, $S(CH_2)_2S$]. RMN- ^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz): δ/ppm : 228.28-226.94 [m, \underline{CO}], 31.03[s, $S(CH_2)_2S$]. Análisis Elemental Calculado. $C_{12}H_{12}Mn_3O_6S_6$ (609.42): C, 23.65; H, 1.98%. Análisis Elemental Encontrado: C, 23.10; H, 2.33%. μ_{eff} : 3.6 MB. UV-VIS (CH_2Cl_2) absorción en 661, 328 y 243 nm. MS (m/e): 609 [M] $^+$, 608 [M-1] $^+$, 525 [M-3CO] $^+$, 441 [M-6CO] $^+$, 381[M-6CO- $S(CH_2CH_2)$] $^+$, 289 [M-6CO- $S(CH_2CH_2)S-S(CH_2CH_2)$] $^+$.

Compuesto **3** [$Mn_3(CO)_6(\mu-\eta^2-S(CH_2)_3S)_3$]

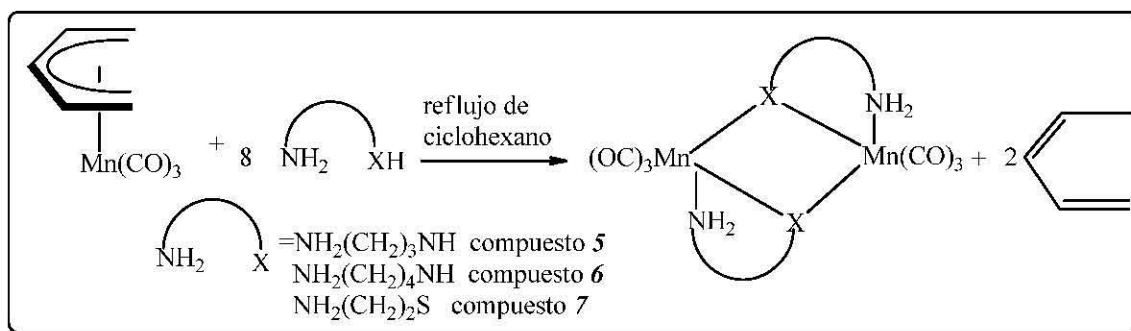
85 % de rendimiento, sólido verde oscuro, p.f. 126° C descomposición. IR (KBr): $\nu(CO)$ 2009 (mf), 1926 (mf) cm^{-1} . IR (CH_2Cl_2): $\nu(CO)$ 2012 (mf), 1940(f). RMN- 1H ($CDCl_3$, 300 MHz): δ/ppm : 3.13 [s(a), $SCH_2CH_2CH_2S$], 2.29 [s(a), $SCH_2CH_2CH_2S$]. RMN- ^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz): δ/ppm : 29.35 [s, $SCH_2CH_2CH_2S$], 38.98 [s, $SCH_2CH_2CH_2S$]. Análisis Elemental Calculado. $C_{15}H_{18}Mn_3O_6S_6$ (651.50): C, 27.65; H, 2.78%. Análisis Elemental Encontrado: C, 27.80; H, 3.10 %. UV-VIS (CH_2Cl_2) absorción en 761, 618, 484, 318 y 261 nm. MS (m/e): 651 [M] $^+$ μ_{eff} : 3.86 MB.

Compuesto **4** [$Mn_3(CO)_6(\mu-\eta^2-S(CH_2)_4S)_3$]

90 % de rendimiento, sólido amarillo opaco, p.f. 125° C descomposición. IR (KBr): $\nu(CO)$ 2015 (mf), 1935 (mf) cm^{-1} . IR (CH_2Cl_2): $\nu(CO)$ 2015(mf), 1935(f) cm^{-1} . RMN- 1H ($CDCl_3$, 300 MHz): δ/ppm : 2.85 [s(a), $SCH_2CH_2CH_2CH_2S$], 1.98 [s(a), $SCH_2CH_2CH_2CH_2S$]. RMN- ^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz): δ/ppm : : 222.10-218.71 [m, \underline{CO}], 33.36 [s, $SCH_2CH_2CH_2CH_2S$]; 27.39 [s, $SCH_2CH_2CH_2CH_2S$]. Análisis Elemental

Calculado. $C_{18}H_{24}Mn_3O_6S_6$ (693.58): C, 31.17; H, 3.49%. Análisis Elemental Encontrado: C, 30.70; H, 3.25% MS (m/e): 693 $[M]^+$, 665 $[M-CO]^+$, 609 $[M-3CO]^+$, μ_{eff} : 4.14 MB

Síntesis de los compuestos 5, 6 y 7



En un matraz redondo de 250 mL con salida lateral y con agitación magnética, se disolvieron 0.97 mmol del compuesto **1** [η^5 -(C_5H_7)Mn(CO) $_3$], en 80 mL de ciclohexano previamente destilado. Posteriormente se adicionaron 7.76 mmol de la amina correspondiente para obtener los compuestos **5**, **6** y **7**. Al inicio la disolución resultó amarilla conforme avanzó la reacción se tornó de color rojo oscuro para los compuestos **5** y **6**; en el caso del compuesto **7** se obtiene una disolución amarilla y turbia. Se mantuvieron las mismas condiciones de reacción reportadas para la síntesis del complejo dinuclear con etilendiamina²⁰. Una vez finalizado el tiempo de reacción se evaporó el disolvente a presión reducida y se observó un aceite rojizo que posteriormente se purificó (ver sección **4.2.1**).

Compuesto 5 $[(OC)_3Mn(HN(CH_2)_3NH_2)]_2$

40 % de rendimiento, aceite color rojo. IR (CH_2Cl_2): $\nu(CO)$ 2023 (f), 1996 (d), 1909 (mf) cm^{-1} . RMN- 1H ($CDCl_3$, 300 MHz): δ/ppm : 5.13 [s(a), $\underline{H}N(CH_2)_3NH_2$]; 4.15 [s(a), $HN(CH_2)_3\underline{N}H_2$]; 1.36 [s(a), $HN\underline{C}H_2CH_2CH_2NH_2$]; 1.20 [s(a), $HNCH_2CH_2\underline{C}H_2NH_2$]; 0.860 [s(a), $HNCH_2\underline{C}H_2CH_2NH_2$]. RMN- ^{13}C ($CDCl_3$, 75 MHz): δ/ppm : 222.09 [m, $\underline{C}O$];

²⁰ Salas-Martin, K.P. Estudio de la formación de compuestos de manganeso(I) con bases nitrogenadas y azufradas. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México, 2008.

29.20 [s, HNCH₂CH₂CH₂NH₂]; 27.33 [s(a), HNCH₂CH₂CH₂NH₂]; 13.62 [s, HNCH₂CH₂CH₂NH₂].

Compuesto 6 $[Mn(CO)_3(HN(CH_2)_4NH_2)]_2$

31.20 % de rendimiento. Aceito rojo obscuro. IR (CH₂Cl₂): $\nu(CO)$ 2024 (d), 1996 (mf), 1899 (mf) cm⁻¹. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ/ppm : 2.32 [s(a), HNCH₂CH₂CH₂CH₂NH₂], 1.06[s(a) HNCH₂CH₂CH₂CH₂NH₂]. RMN-¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ/ppm : 224.13-218.37 [s(a), CO]; 41.30 [s, HNCH₂CH₂CH₂CH₂NH₂]; 30.43 [s, HNCH₂CH₂CH₂CH₂NH₂].

Compuesto 7 $[Mn(CO)_3(SCH_2CH_2NH_2)]_2$

88% de rendimiento, sólido amarillo. p.f. 142 ° C descomposición. IR (KBr): $\nu(CO)$ 1997 (f), 1883 (mf) cm⁻¹. IR (CH₂Cl₂): $\nu(CO)$ 2002 (mf), 1915 (mf), 1902 (mf). IR (THF): $\nu(CO)$ 1996 (mf), 1909 (mf), 1896 (f). RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ/ppm : 5.41 [s(a), SCH₂CH₂NH5H₆]; 4.16 [s(a), SCH₂CH₂NH5H₆]; 3.88-3.79 [m, SCH₂CH3H₄NH₂]; 3.43-3.30 [m, SCH₂CH3H₄NH₂]; 2.78-2.70 [m, SCH1H₂CH₂NH₂]; 2.38-2.28 [m, SCH1H2CH₂NH₂]. RMN-¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ/ppm : 225.93 - 217.99 [m, CO]; 47.17 [s, SCH₂CH₂NH₂]; 33.57 [s, SCH₂CH₂NH₂].

4.2.1 Método general de purificación

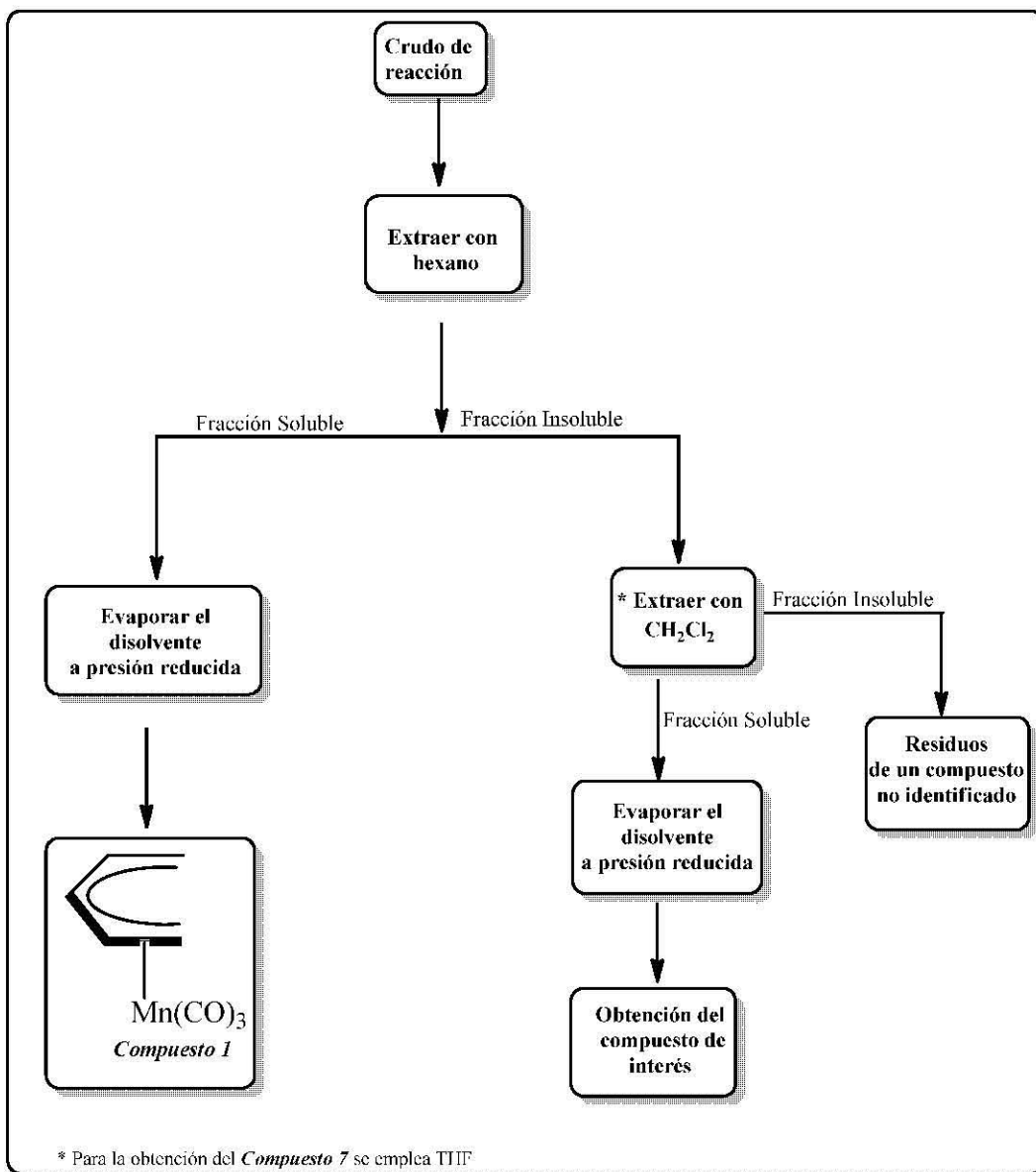


Figura 7. Diagrama de flujo para la purificación de los compuestos sintetizados

Cuando se lavó el crudo de reacción con hexano, se obtuvo un compuesto amarillo brillante el cual se identificó como el compuesto *1* por espectroscopía de IR.

Cuando al crudo de reacción se le lavó con diclorometano, se obtuvieron disoluciones de diferentes coloraciones dependiendo del compuesto que se esté purificando: para **2** y **3** la disolución resultó verde oscura; para los compuestos **4** y **7** amarilla y para **5** y **6** roja oscuro.

5. Resultados y análisis

5.1 Compuestos Trinucleares $\text{Mn}_3(\text{CO})_6[\mu\text{-}\eta^2\text{-S}(\text{CH}_2)_n\text{S}]_3$ **2**, $n = 2$; **3**, $n = 3$ y **4**, $n = 4$

La reacción para la formación de estos compuestos se muestra en la Figura 8.

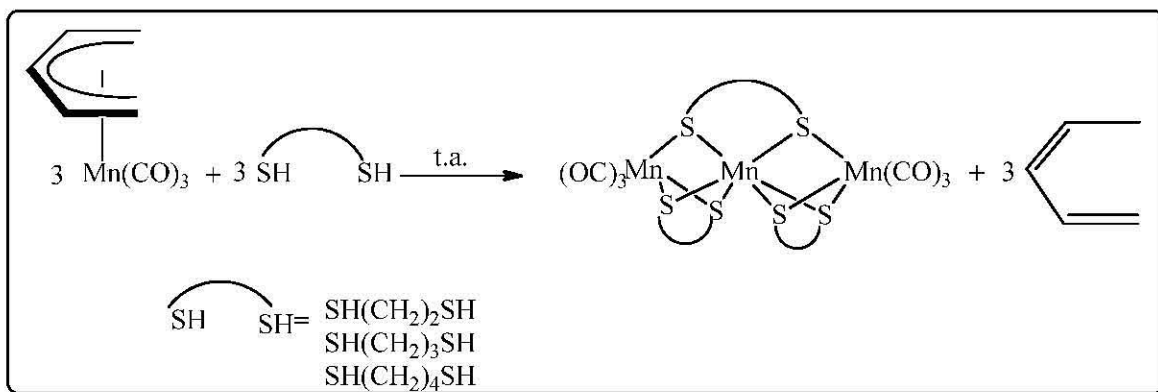


Figura 8. Reacción general para la síntesis de los compuestos trinucleares.

Para conocer las condiciones ideales de reacción, primero se emplea una estequiometría 1:1 haciendo las reacciones bajo reflujo de ciclohexano, cabe señalar que en estas condiciones se observa una importante disminución en los tiempos de reacción, van de una a dos horas, una de las desventajas de poner las reacciones a reflujo es que se empezaron a observar en el IR la formación de decarbonildimanganeso. Así que se optó por hacer las reacciones a temperatura ambiente; después se prueba la reacción agregando un exceso de mercaptano: la relación estequiométrica que se probó fue 1:2; se observa que hay un aumento significativo en el tiempo de reacción; por ejemplo, para la formación del compuesto **2** al poner exceso de mercaptano se tiene un tiempo de reacción de 8.5 h, además de que se obtiene el óxido de manganeso y esto afectan los rendimientos. Por lo tanto las condiciones ideales para la obtención de los compuestos trinucleares de manganeso son a temperatura ambiente con una relación estequiométrica 1:1.

Los compuestos **2** y **3** son sólidos color verde oscuro; el compuesto **4** es un sólido color amarillo oscuro; **2** y **3** son parcialmente solubles en hexano y muy solubles en CH_2Cl_2 .

El compuesto **4** es insoluble en hexano y es parcialmente soluble en diclorometano; estos compuestos deben ser almacenados bajo atmósfera inerte para evitar que se descompongan. Al llevar a cabo la reacción de formación de los compuestos trinucleares la relación molar 1:1 dio mejores resultados, pues con otras estequiometrías se obtienen rendimientos más bajos y subproductos de reacción. Las reacciones se realizan a temperatura ambiente con un tiempo de reacción de 5.5 h (**2**) y 3.5 h (**3**). La reacción con 1,4- butanoditiol dura 6 h a temperatura ambiente; después de este tiempo se obtiene un precipitado amarillo, que posteriormente fue purificado (ver sección 4.2.1) y caracterizado como el compuesto **4**. En la Tabla 1 se muestran los datos analíticos, tiempos de reacción y rendimientos para los compuestos trinucleares.

Tabla 1						
Compues- to	Relación Molar (1:1) $Mn(\eta^5-C_5H_7)(CO)_3: (HS(CH_2)nHS)$				Relación Molar (1:2)	$Mn(\eta^5-C_5H_7)(CO)_3:$ $(HS(CH_2)nHS)$
	P.F	Tiempo de Reacción	Rendimien- to (%)	Análisis Elemental	Rendimiento (%)	
2	125 ° C descom- posición	5.5 h	86	C, 23.10% H, 2.33%		40
3	126° C descom- posición	3.5 h	85	C, 27.80% H, 3.10%		45
4	125° C descom- posición	6 h	90	C, 31.17% H, 3.49%		50

5.1.1 Espectrometría de masas

Los pesos moleculares de los compuestos sintetizados se determinaron mediante espectrometría de masas empleando la técnica FAB⁺. De los fragmentos que se obtuvieron su puede proponer un mecanismo de fragmentación; para el compuesto **2** se proponen los fragmentos mostrados en la **Figura 9**.

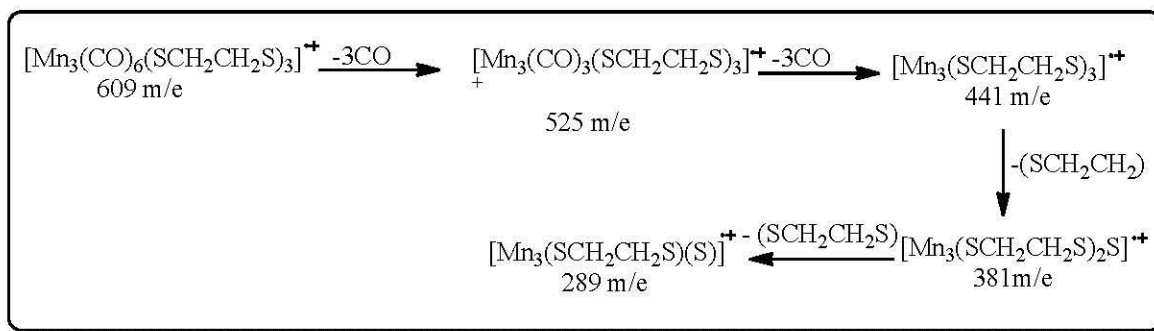


Figura 9. Mecanismo de fragmentación propuesto para el compuesto **2**

En 609 m/e se observa el pico correspondiente al ión molecular $[\text{Mn}_3(\text{CO})_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_3]^+$, en 441 m/e se observa el pico base que corresponde al fragmento $[\text{Mn}_3(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_3]^+$. Esta molécula es trinuclear con tres puentes tiolato y seis grupos carbonilo, en este tipo de compuestos es muy frecuente observar primero los fragmentos formados tras la pérdida de los carbonilos²¹ y posteriormente se van perdiendo parte de los otros ligantes. Con los datos obtenidos se propone un mecanismo de fragmentación similar para los compuestos **3** y **4** en donde el pico de los iones moleculares se observan en 651 m/e y 693 m/e respectivamente.

²¹ Litzow, M.R.; Spalding, T.R. Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds; Elsevier London, cap. 2, p 475(1973)

5.1.2 Espectroscopía de Infrarrojo

Para determinar el tiempo de reacción se observa la zona de elongación de carbonilos metálicos que va de 1600 a 2100 cm^{-1} [$\nu(\text{CO})$] en el espectro de IR. Se toma una alícuota cada 30 min y se obtiene su espectro de IR. En la alícuota tomada en el tiempo cero se observa el patrón característico de bandas correspondientes a los grupos carbonilo del η^5 -tricarbonilpentadienilmangano; conforme avanza la reacción se observa cómo van desapareciendo las bandas de los grupos CO de la materia prima y aparecen las bandas correspondiente al complejo que se está formando. En este caso los compuestos trinucleares tienen seis grupos carbonilos terminales y el patrón que presentan estos compuestos son dos bandas fuertes como se muestra en la Figura 10 para el compuesto **2**.

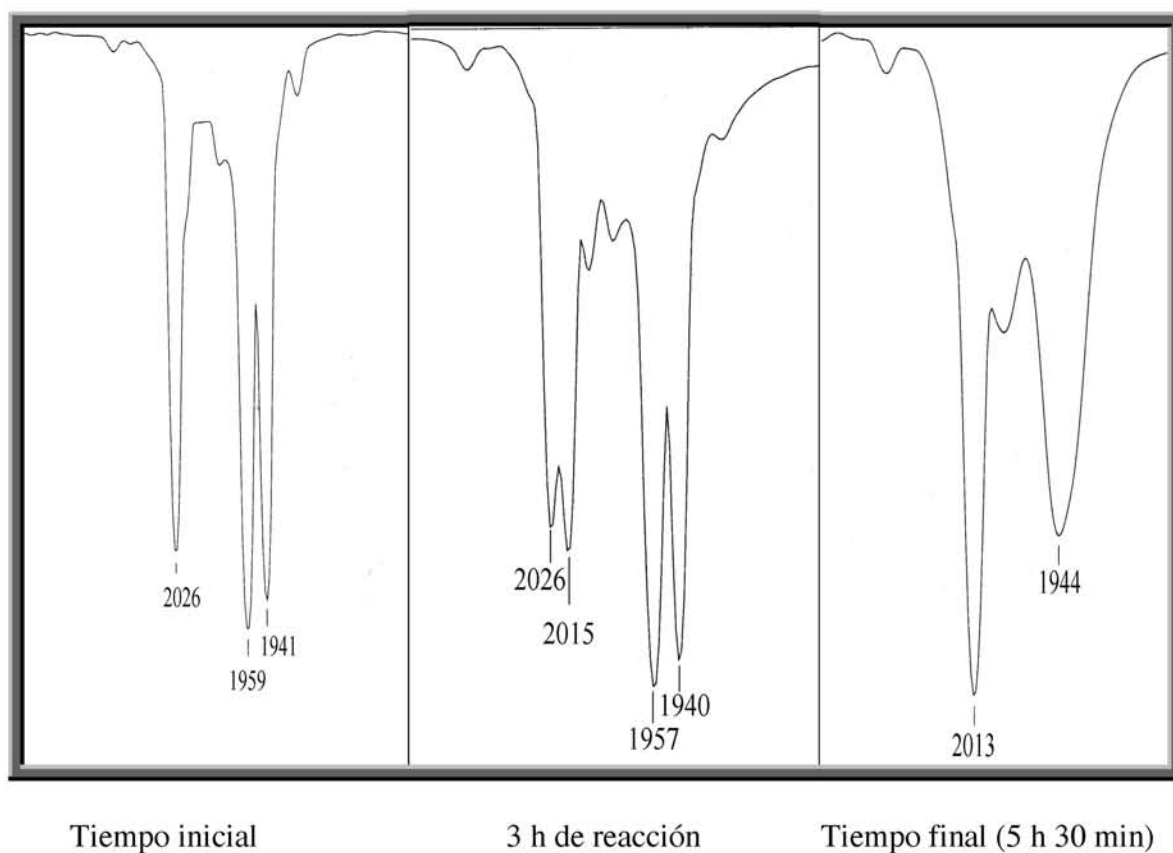


Figura 10. Seguimiento de reacción por espectroscopía de IR $\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$ del compuesto **2** en ciclohexano

El espectro del producto purificado (ver sección 4.2.1) se muestra en la Figura 11. Este patrón es similar a los que presentan los compuestos **3** y **4** en disolución, como se verá más adelante.

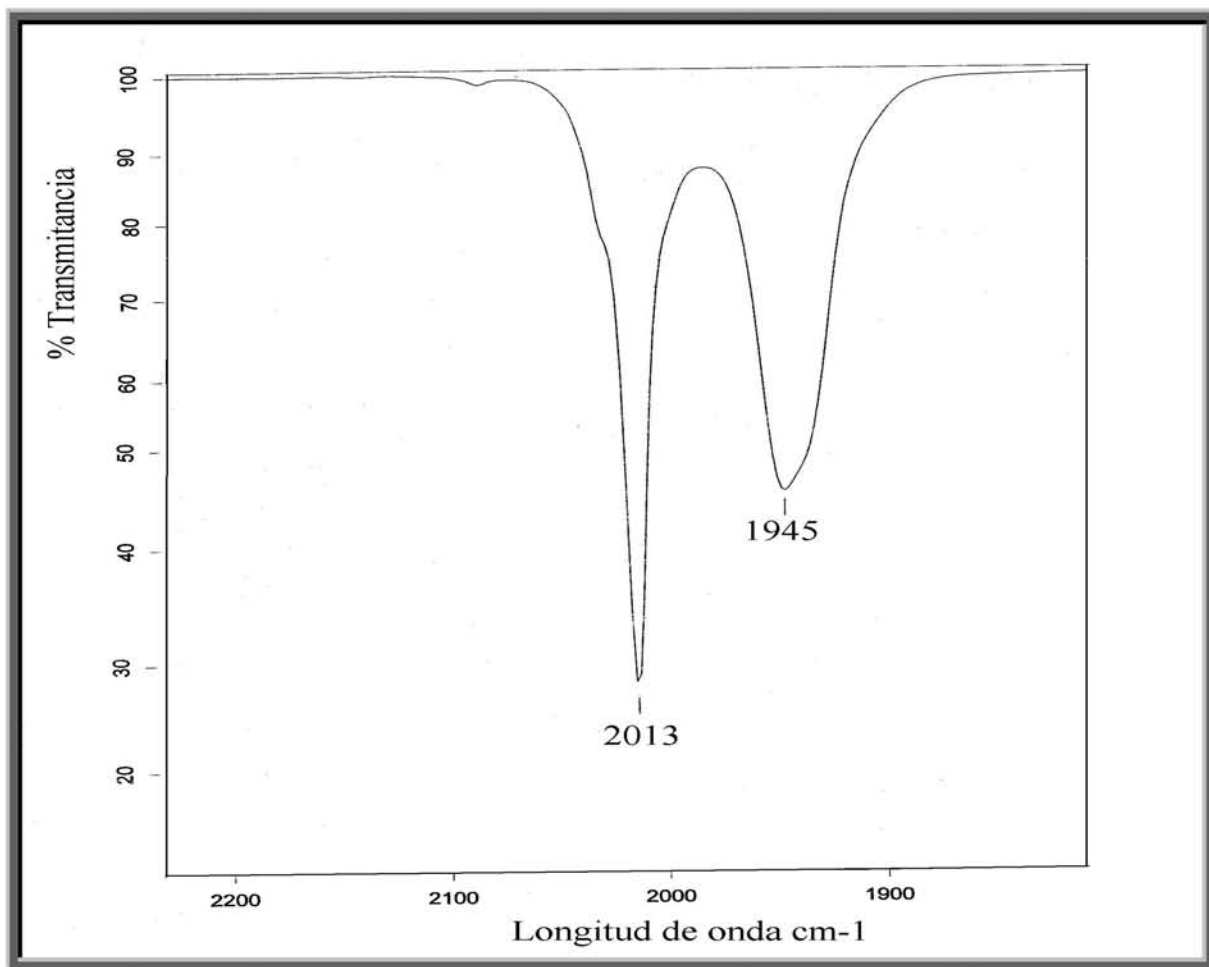
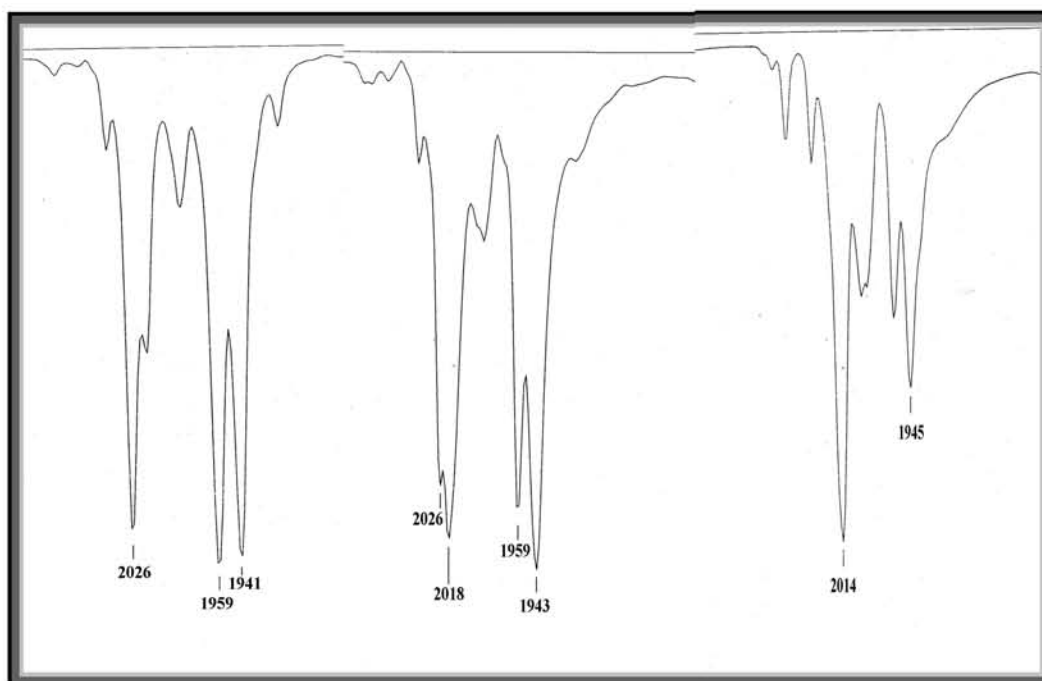


Figura 11. Espectro de IR de la región $\nu(\text{CO})$ del compuesto **2** en CH_2Cl_2 .

Al inicio de la reacción para la formación del compuesto **4** la disolución es amarilla; a las 3 h la disolución es color marrón y conforme avanza la reacción la disolución se torna amarilla oscura que es el color de la solución al final de la reacción de acuerdo con el patrón de bandas del seguimiento que se muestra en la Figura 12.

De acuerdo con las bandas de infrarrojo monitoreadas se observa en el tiempo cero el patrón característico de los carbonilos del tricarbonil- η^5 -pentadienilmanganeso: 2026, 1959

y 1941 cm^{-1} . Cuando se llega a las 3 h de reacción se observa la presencia, todavía, de la materia prima y también se observan dos señales adicionales en 2018 y 1943 cm^{-1} .



a) Tiempo inicial

b) 3h de reacción

c) Tiempo final (6 h)

Figura 12. Seguimiento de reacción por espectroscopía de IR $\nu(\text{CO})\text{ cm}^{-1}$ del compuesto **4** en ciclohexano.

Este patrón de bandas no corresponde ni a la materia prima ni al compuesto trinuclear y es característico de compuestos de tipo heterocubano²² que en el caso presente sólo se observa cuando se utiliza el 1,4- butanoditiol. Se intentó aislar este intermediario de reacción; sin embargo, no fue posible; pues al evaporar el disolvente bajo presión reducida se pierde la coloración roja de la disolución tornándose amarilla. La caracterización de este residuo indica que se obtuvo el compuesto trinuclear **4**, de color amarillo, pero con un rendimiento muy bajo. En la Figura 13 se aprecia el patrón de bandas en el IR que presentan los grupos carbonilo en disolución para el compuesto **4**, una vez que ya se ha purificado.

²² Reyes-Lezama, M.; Toscano, R.A.; Zúñiga- Villarreal, N. *J. Organomet. Chem.* **517**,19(1996)

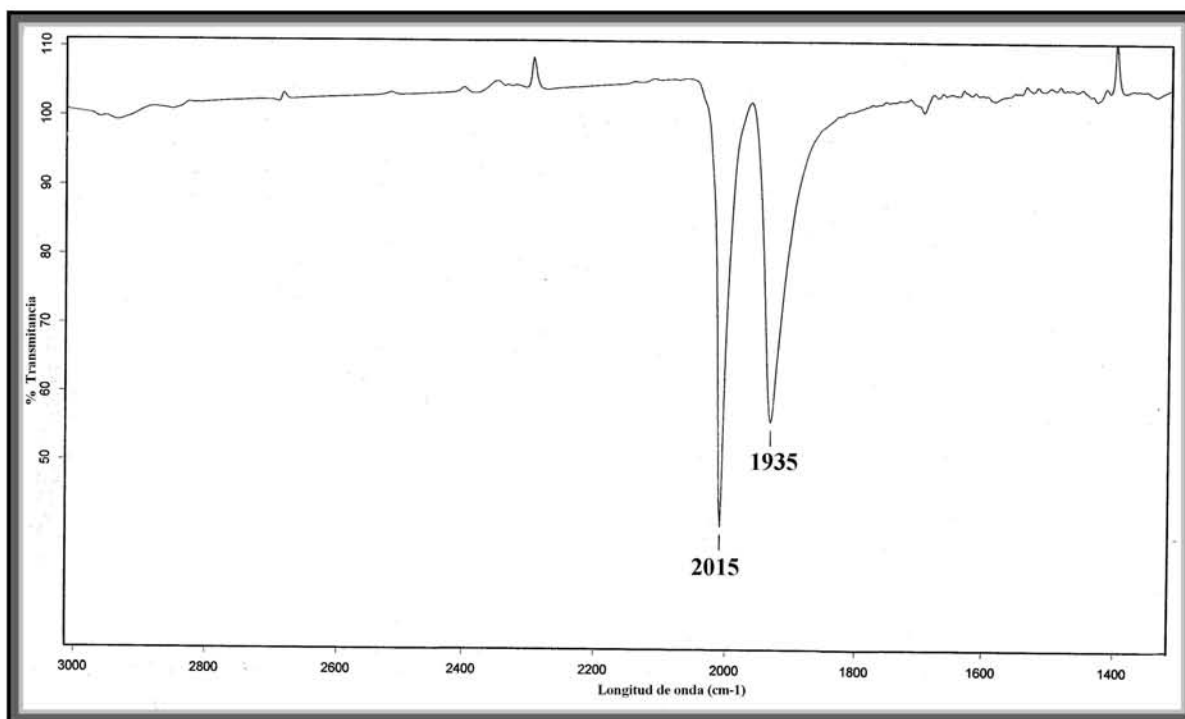


Figura 13. Espectro de IR en CH_2Cl_2 en la región $\nu(\text{CO})$ del *Compuesto 4*.

Los espectros de IR en estado sólido de los compuestos trinucleares muestran que el patrón de señales es similar a los que presentan los compuestos en disolución, lo que indica que estos compuestos en disolución y en estado sólido conservan la misma disposición en el espacio. En la Figura 14 se presenta el espectro de IR en estado sólido para el compuesto **2**: este patrón de bandas es semejante al que presentan los compuestos **3** y **4**. El patrón de observado corresponden a las vibraciones de elongación de los carbonilos terminales del complejo trinuclear.

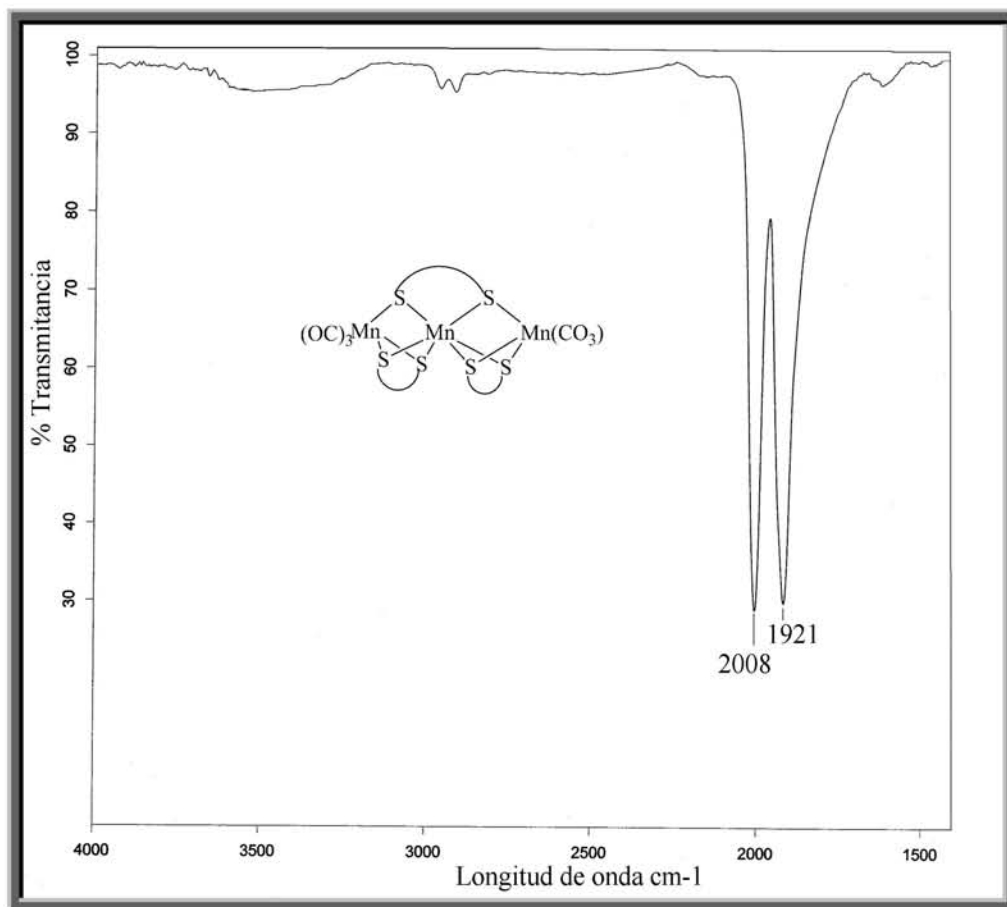


Figura 14. Espectro de IR en KBr en la región $\nu(\text{CO})$ del compuesto **2** en estado sólido.

En la Tabla 2 se presentan los valores de IR en disolución y en pastilla para los compuestos trinucleares **2**, **3** y **4**.

Compuesto	IR disolución (CH_2Cl_2) (cm^{-1})	IR en pastilla KBr (cm^{-1})
2	2013 (mf), 1945 (f)	2008 (mf), 1921(mf)
3	2012(mf), 1940(f)	2009(mf), 1926(mf)
4	2015(mf), 1935 (f)	2014(mf), 1935(mf)

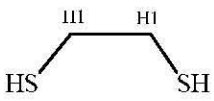
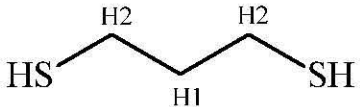
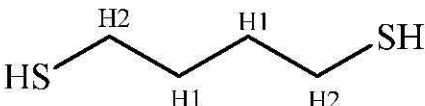
Debido a que los compuestos trinucleares presentan el mismo patrón de IR en disolución y en estado sólido se propone una simetría local A''_2 o una simetría local E' de los centros metálicos de acuerdo con la estructura de rayos-X del compuesto **2**; ya que se observa que

los carbonilos unidos a los centros metálicos terminales se encuentran eclipsados²³. Una asignación definitiva se podría obtener a través de la espectroscopía Raman, ya que los compuestos carbonílicos que presentan una simetría local A''_2 son activos sólo en IR, mientras que los compuestos con simetría E' son activos tanto en IR como en Raman.

²³ Pruchnik, F.P.; *Organometallic Chemistry of the Transition Elements* 1a. Ed.; Texas A&M University. **1990**. p, 134.

5.1.3 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón (RMN-¹H)

Los espectros de RMN-¹H para los compuestos **2**, **3** y **4** se obtuvieron en CDCl₃. La asignación de los protones se hizo por comparación con los espectros de los ligantes azufrados. En la Tabla 3 se muestran los desplazamientos de cada compuesto.

Tabla 3. Datos de RMN- ¹ H de los Compuestos 2 , 3 y 4		
Compuesto	H1/ppm	H2/ppm
2	3.07 s	---
<i>Ligante libre</i> 	2.71	---
3	2.29 s	3.13 s
<i>Ligante libre</i> 	1.90	2.66
4	1.98 s	2.85 s
<i>Ligante libre</i> 	1.72	2.53

En el espectro de protón del compuesto **2** se observan en 3.07 ppm los protones metilénicos del ligante coordinado como una señal muy ancha, lo cual se atribuye a que el compuesto es paramagnético.

En el compuesto **3** se tienen seis protones metilénicos por ligante. Si se considera que, al igual que **2**, la molécula es simétrica; se tendrán, entonces, dos tipos de protones: los protones H2 de los carbonos unidos al azufre y, a su vez, éstos están coordinados a los centros metálicos lo que causa que los protones H2 estén más desprotegidos apareciendo en

3.13 ppm comparado con los protones H1 que se observan en 2.29 ppm. La multiplicidad de ambas señales no se define pues se observan como señales anchas.

En lo que respecta al compuesto **4** se tienen dos tipos de protones, los que están asignados en el ligante libre como H1 y H2. Los protones H2 aparecen como una señal ancha en 2.85 ppm y los H1, que son los protones centrales, aparecen como una señal ancha en un desplazamiento químico de 1.98 ppm. Cabe mencionar que en los tres compuestos los protones del ligante coordinado se desprotegen respecto a los protones del ligante libre; esto es debido a que los centros metálicos retiran densidad electrónica de los ligantes diazufrados.

Con la intención de elucidar el mecanismo de reacción mediante el cual se llega a la formación de los compuestos trinucleares se hizo un seguimiento de reacción a temperatura ambiente mediante RMN-¹H para la formación del compuesto **2**. El seguimiento se realizó en un tubo de resonancia de 5 mm empleando como disolvente ciclohexano-d₁₂ desgasificado tres veces en ciclos de vacío-argón. En el tiempo cero se observan las señales correspondientes al tricarbonil-η⁵-pentadienilmanganeso, que es la materia prima; posteriormente, se adiciona 1,2- etanoditiol y se adquiere el espectro cada 30 min. Una vez que han transcurrido 150 min se observan las señales correspondientes al *cis*-piperileno. La comparación se hizo con un espectro de Aldrich Company obtenido a 300 MHz. Debido a la semejanza entre los espectros de RMN-¹H del *cis*- y el *trans*-piperileno se eligen las señales de 6.0 ppm y 5.5 ppm características del *cis*-piperileno. Con este experimento se comprueba que el ligante pentadienilo sale de la esfera de coordinación como *cis*-piperileno una vez que se hidrogena. En la Figura 13 se presentan los espectros del seguimiento de reacción.

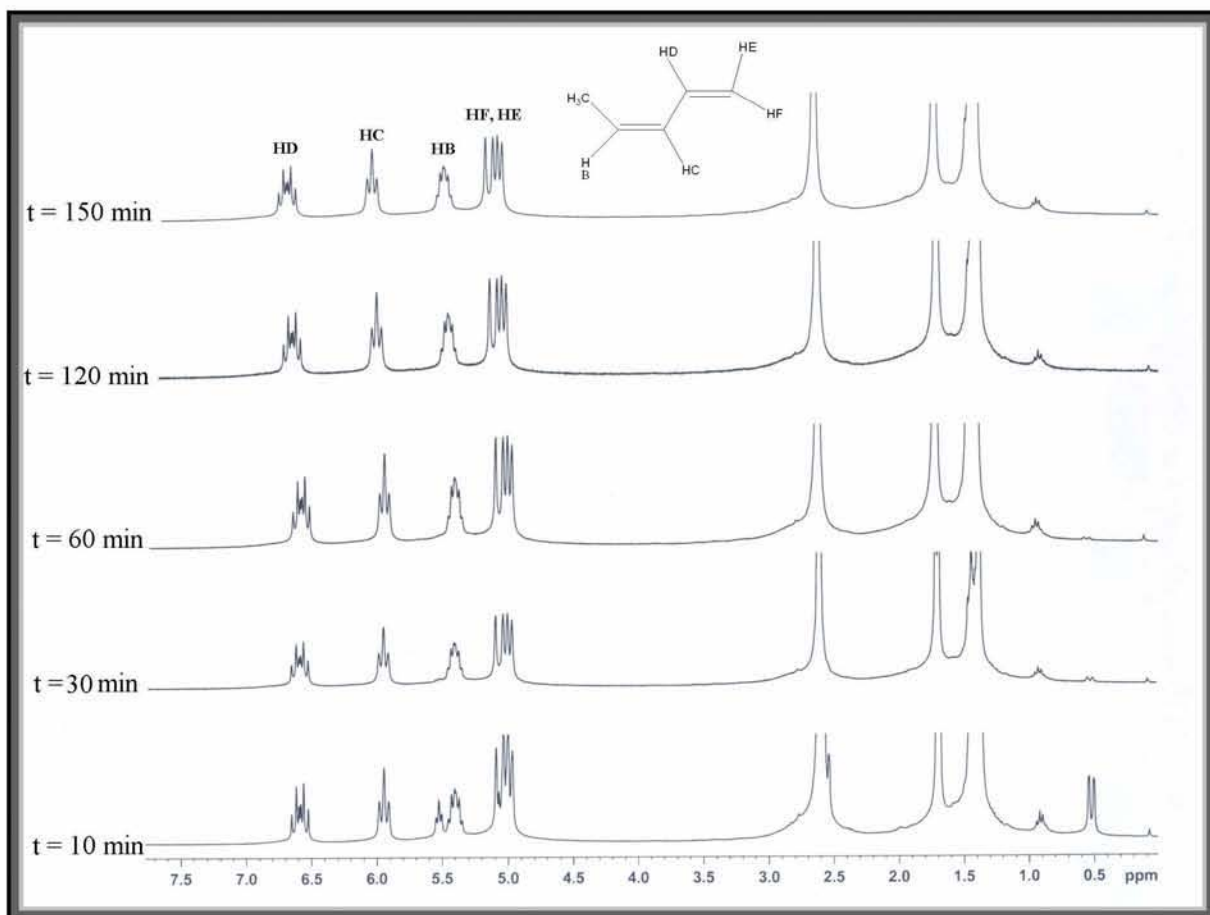


Figura 13. Seguimiento de reacción para la formación del compuesto **2** por RMN- ^1H en C_6D_{12} ; 300 MHz

5.1.4. Propuesta de mecanismo de reacción para la formación de los compuestos trinucleares

En el mecanismo mostrado en la Figura 14, se propone primero la coordinación de uno de los átomos de azufre del ligante a un centro metálico. Esto ocasiona un cambio de hapticidad en el ligante pentadienilo²⁴ de η^5 a η^3 , manteniendo un complejo de 18 electrones $[(OC)_3MnSH(C_6H_5)(\eta^3 - (C_5H_7))]$. Ya que se ha formado esta especie se propone la migración del átomo de hidrógeno a una de las posiciones terminales del ligante pentadienilo; es así como se forma el *cis*- piperileno coordinado al centro metálico como η^4 . La función SH que queda libre va a coordinarse a otro centro metálico de manganeso de una molécula en donde el ligante pentadienilo esté coordinado como η^4 y esto ocurre nuevamente con otra molécula similar, de esta manera, una vez que están los tres centros metálicos unidos, el ligante pentadienilo cambia de hapticidad pasando η^4 a η^2 , finalmente va a haber un reacomodo en la estructura donde se pierden los hidrógenos de los SH y el ligante pentadienilo sale de la esfera de coordinación dejando sitios vacantes de coordinación que van a ser ocupados por los ligantes azufrados al formar los puentes.

²⁴ Paz-Sandoval, M.A.; Powell, P.; Drew, M.G.B y Perutz, R.N. *Organometallics*. **3**, 1026 (1983).

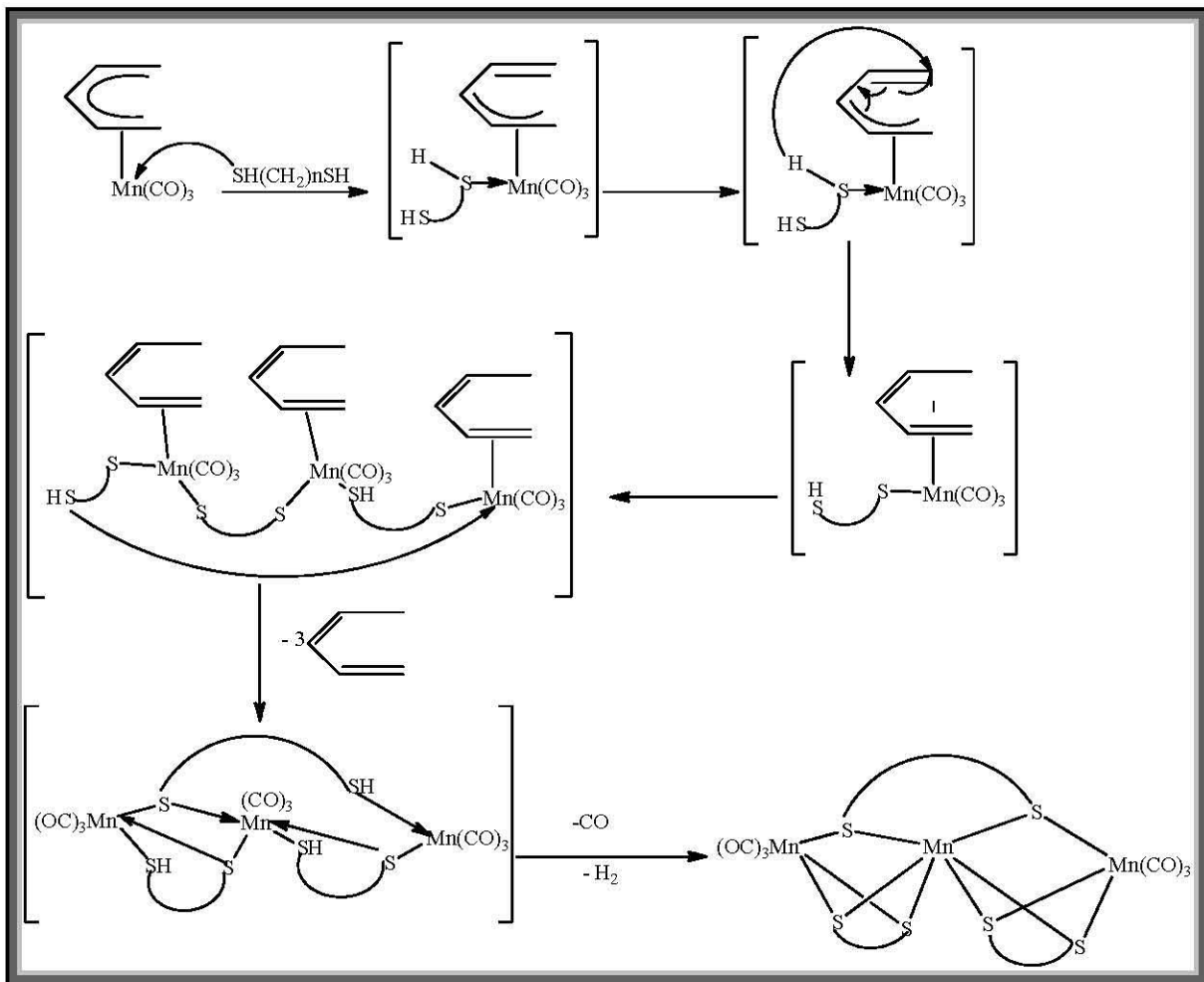


Figura 14. Mecanismo de reacción para la formación de los compuestos trinucleares

5.1.5 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de carbono (RMN- ^{13}C)

En la Figura 15 se muestra el espectro de RMN ^{13}C para el compuesto **2**; se observa una sola señal de carbono correspondiente a los metilenos del ligante en 31.03 ppm; además, en la región de 228.28 a 226.94 ppm se observa una señal múltiple correspondiente a los carbonilos metálicos.

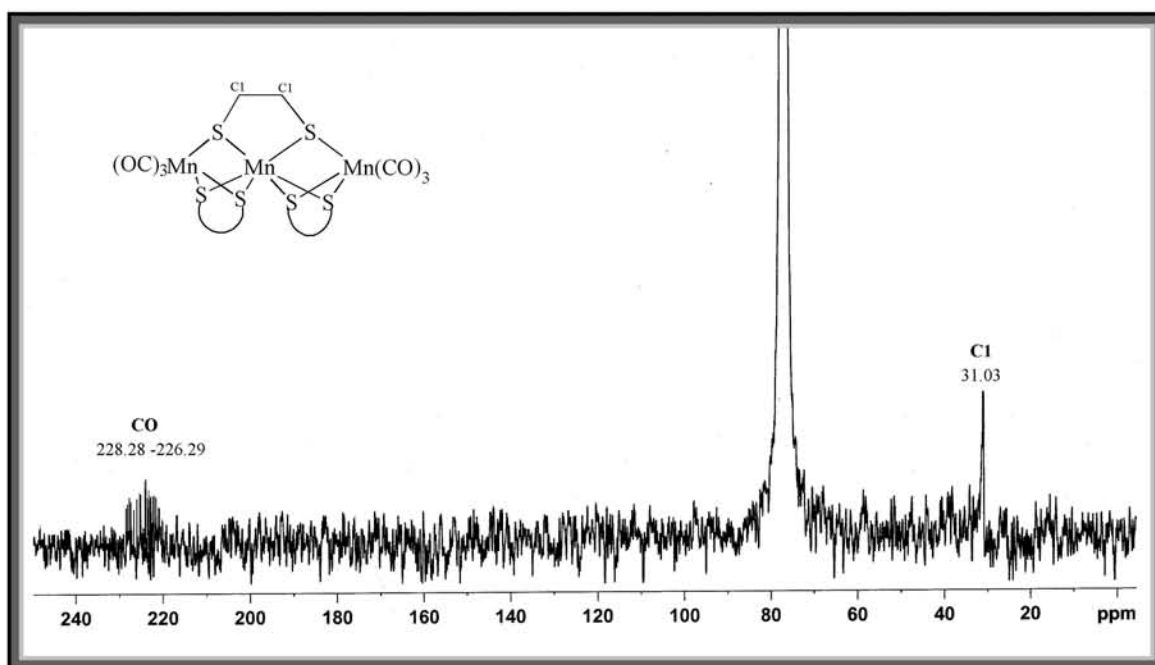


Figura 15. Espectro de RMN- ^{13}C del compuesto **2** en CDCl_3

Para el compuesto **3** se esperan dos tipos de átomos de carbono: los que están unidos a los azufres, C2, y el que se encuentra en el centro del ligante, que corresponde al carbono C1. En la Figura 16 se observa una señal en 29.35 ppm atribuible al C1 y los carbonos C2 que están unidos al azufre y están más cerca de los centros metálicos de manganeso aparecen a campo más bajo que C1, es decir, en 38.98 ppm. En este caso no fue posible observar los carbonilos terminales unidos a los átomos de manganeso.

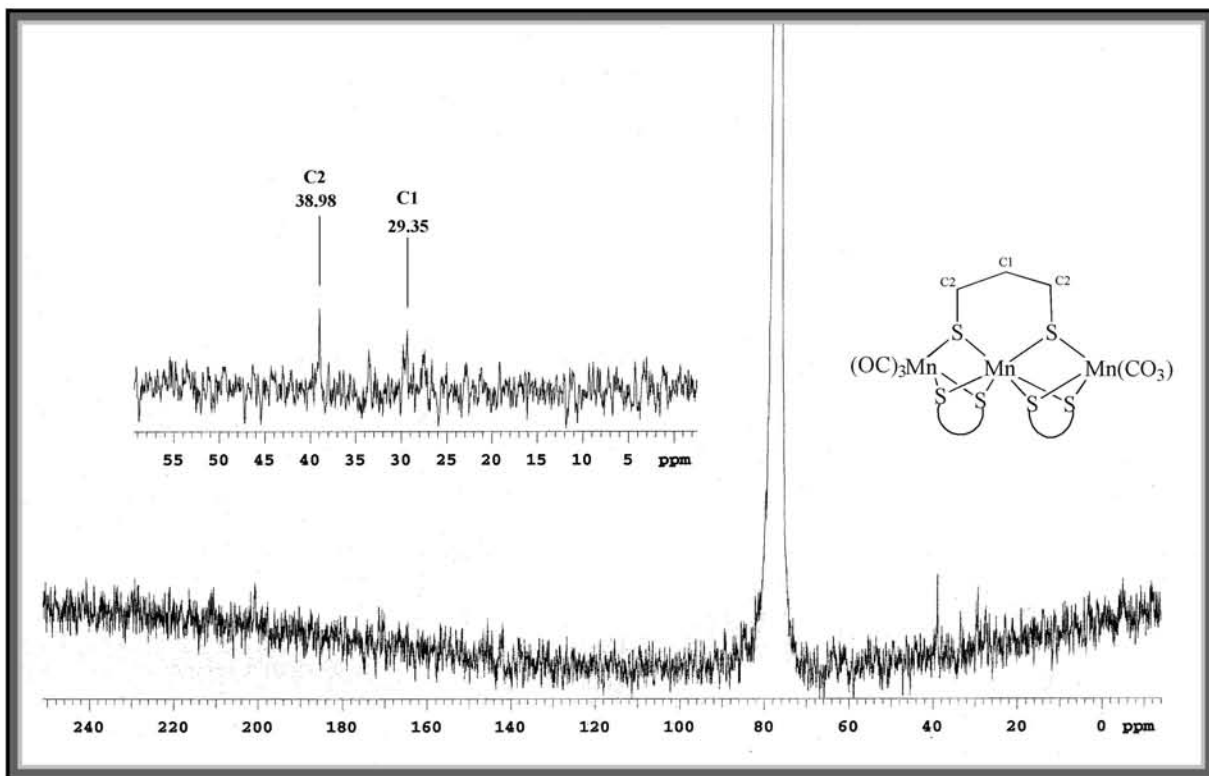


Figura 16. Espectro de RMN- ^{13}C del compuesto **3** en CDCl_3

En la Figura 17 se presenta el espectro del compuesto **4**. Dado que en este caso el ligante es el 1,4- butanoditiol se esperan, al igual que en el compuesto **3**, dos tipos de átomos de carbono. Los carbonos marcados como C1 aparecen en un desplazamiento químico de 27.39 ppm y los carbonos marcados como C2 se encuentran a campo más bajo en 33.36 ppm. Se observa desprotección sobre los carbonos más cercanos a los centros metálicos. Los carbonilos metálicos se observan en la zona entre 222.10y 218.71 ppm.

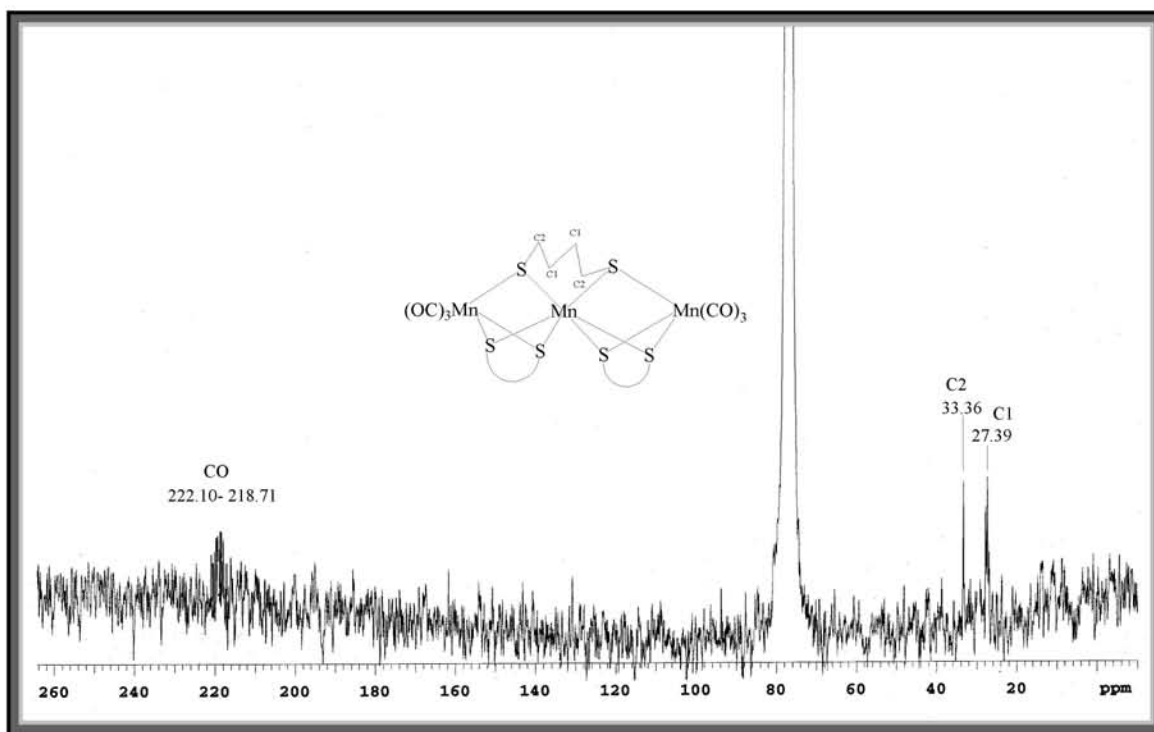
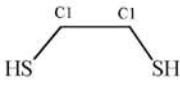
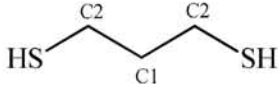
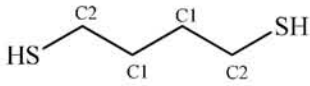


Figura 17. Espectro de RMN-¹³C del compuesto **4** en THF-d₈

En la Tabla 4 se muestran los desplazamientos químicos de carbono-13 de los compuestos **2**, **3** y **4** junto con los desplazamientos químicos de los ligantes libres.

Tabla 4. Datos de RMN- ¹³ C de los Compuestos 2 , 3 y 4			
Compuesto	C1	C2	CO
2	31.03 ppm	---	228.28- 226.94 ppm (m)
<i>Ligante libre</i>			
	28.64 ppm	---	---
3	29.35 ppm	38.98 ppm	No se observan
<i>Ligante libre</i>			
	23.30 ppm	34.10 ppm	---
4	27.39 ppm	33.36 ppm	222.10-218.71 ppm (m)
<i>Ligante libre</i>			
	24.04 ppm	32.46 ppm	---

5.1.6 Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR) y medidas de susceptibilidad magnética

El paramagnetismo de los compuestos **2**, **3** y **4** se hizo patente por la medición de susceptibilidad magnética y EPR. En la sección experimental se describe la manera en la que se realizaron las mediciones de susceptibilidad magnética. En la determinación del momento magnético se hicieron las consideraciones pertinentes de las contribuciones diamagnéticas de los ligantes alrededor de los centros metálicos²⁵. El compuesto **2** presenta un $\mu_{\text{eff}} = 3.6$ MB. El compuesto **3** de 3.86 MB; mientras que el compuesto **4** presenta un μ_{eff} de 4.14 MB. Estos valores corresponden a compuestos con tres electrones desapareados, es decir, un Mn(IV) con una configuración d^3 .

Las señales características en un espectro de EPR para un sistema d^3 son dos sistemas resonantes: uno centrado en $g \approx 4$ (fuerte) y otro en $g \approx 2$ (débil)²⁶.

En la Figura 18 se muestra el espectro de EPR para el compuesto **2** en estado sólido. Se observa una señal intensa en $g = 2.0043$ y una señal débil en $g = 4.0525$.

²⁵ Chamizo-Guerrero, J.A. *Tesis de Licenciatura*, Facultad de Química, UNAM. México. **1976**

²⁶ (a)Hampel, J.C.; Morgan, L.O. y Lewis, W.B. *Inorg. Chem.* **9**, 2064 (1970). (b) Pedersen, E y Toftlund, H. *Inorg. Chem.* **13**,1603(1974). (c) Camenzind, M.J.; Hollander, F.J. y Hill, C.L. *Inorg. Chem.* **22**, 3776 (1983). (d) Hartman, J.R.; Foxman, B.M. y Cooper, S.R. *Inorg. Chem.* **23**, 1381(1984). (e) Shappacher, M y Weiss, R. *Inorg. Chem.* **26**, 1190 (1987)

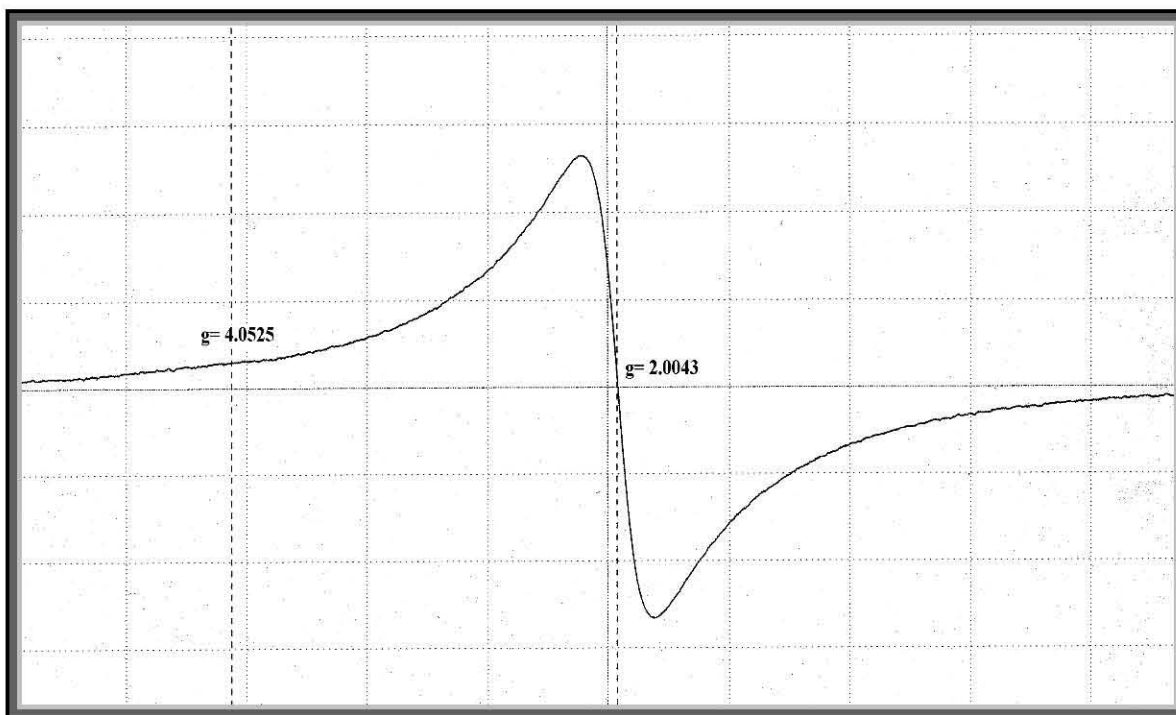


Figura 18 Espectro de EPR del compuesto **2** $[\text{Mn}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_3]$ en estado sólido a 298K; parámetros usados centro del campo: 322.050[mT], ancho de barrido 2.5×100 [mT] frecuencia 9.134 GHz,

A una temperatura de 77 K en THF se obtienen dos señales para el compuesto **2**: una en $g_{||} = 1.9967$ con desdoblamiento hiperfino y otra en $g_{\perp} = 4.246$, como se observa del espectro de EPR mostrado en la Figura 18.

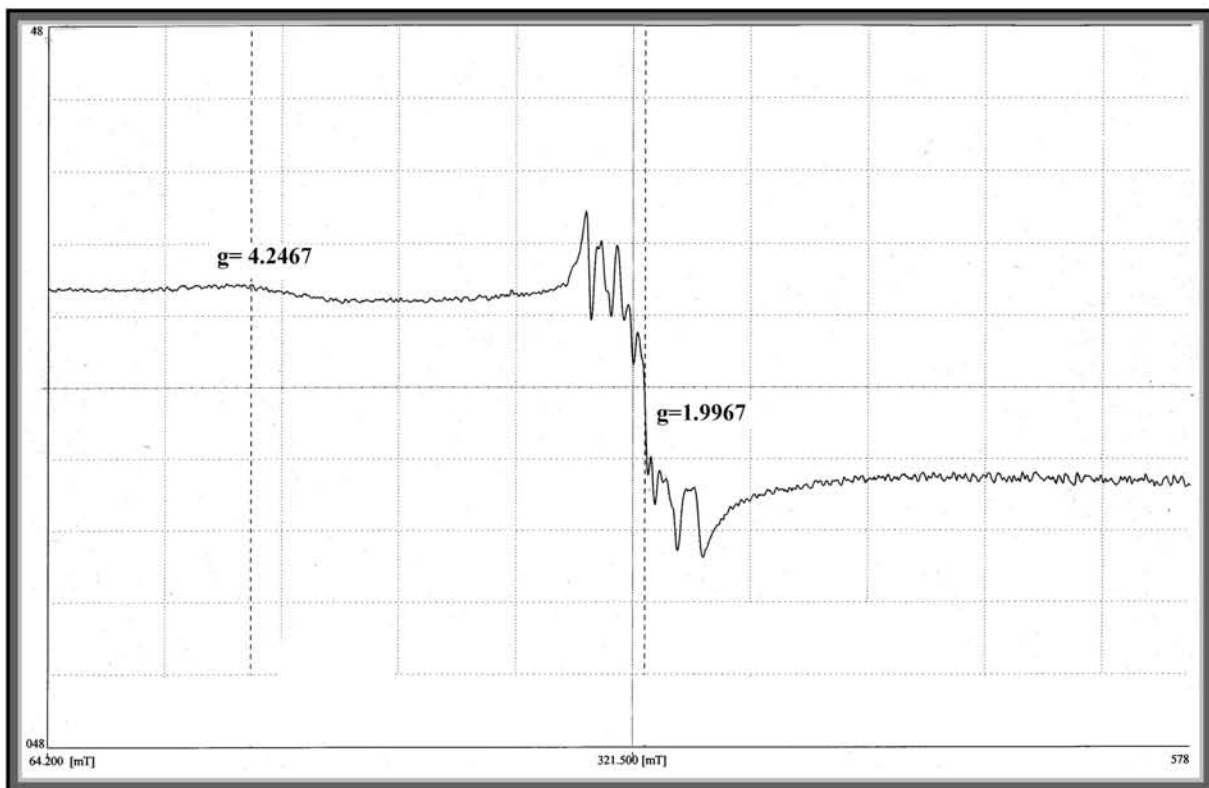


Figura 19. Espectro de EPR del compuesto **2** $[\text{Mn}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_3]$ en disolución de THF a 77K; parámetros usados centro del campo:322.050[mT], ancho de barrido 2.5×100 [mT], frecuencia 9.134 GHz,

Se sabe de la literatura que para complejos de Mn(IV), en sistemas d^3 , estrictamente con una geometría octaédrica se espera una simetría para el estado basal $^4A_{2g}$. En un acoplamiento spin-órbita o de baja simetría puede haber una mezcla del estado basal con estados excitados y se tiene un desdoblamiento del estado cuarteto en estado basal a dos dobletes de Kramer separados por $2(D^2+3E^2)^{1/2}$, donde D y E son constantes de desdoblamiento del campo-cero axial y rómbica respectivamente, tal que $D/E \geq 3$.^{24a,b}

Cuando se tiene que $D \gg E$, el desdoblamiento del campo-cero es simplemente $2D$. El espectro de EPR de sistemas d^3 se espera que sea dependiente en gran medida del valor de D en comparación con la energía cuántica de resonancia $h\nu$ (0.317 cm^{-1} para banda-X)^{26i,b}. La señal de EPR de estos compuestos es interesante, ya que las intensidades de las señales están invertidas; en general, cuando $2D \gg h\nu$ (gran distorsión) la señal de EPR consiste de dos señales $g \approx 2$ y $g \approx 4$ siendo esta última de mayor intensidad. Como el valor de D disminuye con respecto a $h\nu$, la señal de resonancia en $g \approx 4$ disminuye en intensidad

mientras que la señal en $g \approx 2$ aumenta su intensidad, y, en el caso de $2D \ll h\nu$ (pequeña distorsión), la señal dominante se espera que sea la que aparece en $g \approx 2$ generando la señal invertida en el caso presente.^{27,26e}

En la Figura 20 se presenta el espectro de EPR en estado sólido del compuesto **3**. Se observa que tiene un patrón de señales semejantes a las del compuesto **2** con la diferencia de que la señal alrededor de **4** es más intensa que para el compuesto **2**.

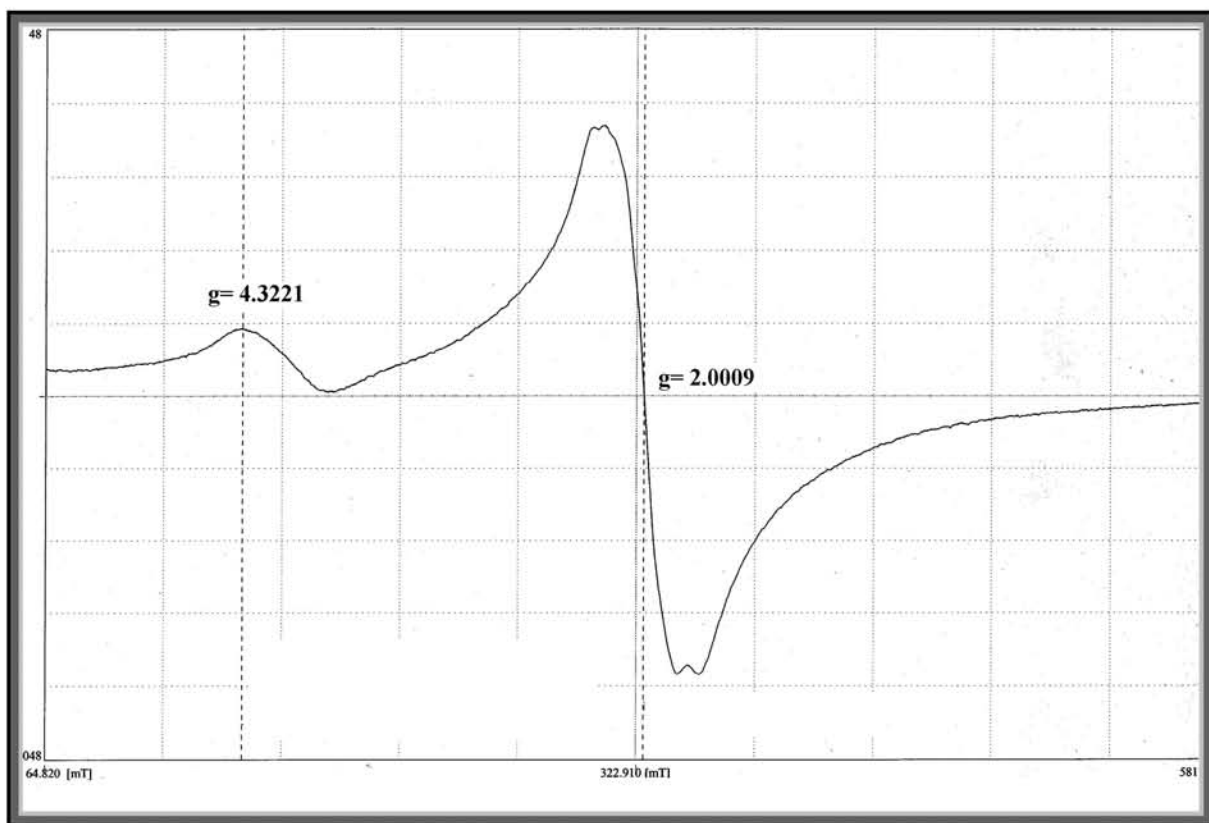


Figura 20. Espectro de EPR del compuesto **3** $[\text{Mn}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_3]$ en sólido a 77K.

²⁷ (a) Brown, K.L.; Golding, R.M.; Healy, P.C.; Jessop, K.J. y Tennant, W.C. *Aust. J. Chem.* **27**, 2075 (1974).
(b) Pal, S.; Ghosh, P. y Chakravorty, A. *Inorg. Chem.* **24**, 3704 (1985) (c) Chandra, S. y Chakravorty, A., *Inorg. Chem.* **31**, 760 (1992).

El compuesto **3** ya ha sido sintetizado con anterioridad²⁸; se encontró que en su espectro de EPR en disolución de CH₂Cl₂, apareció solamente una señal isotrópica con desdoblamiento hiperfino alrededor de $g = 2$. En la Figura 20 se muestra el espectro de EPR de este mismo compuesto: se observan las dos señales en $g = 2$ como una señal intensa y en $g = 4$ como una señal débil al igual que en el compuesto **2**, que es como se esperaba para este tipo de sistemas.

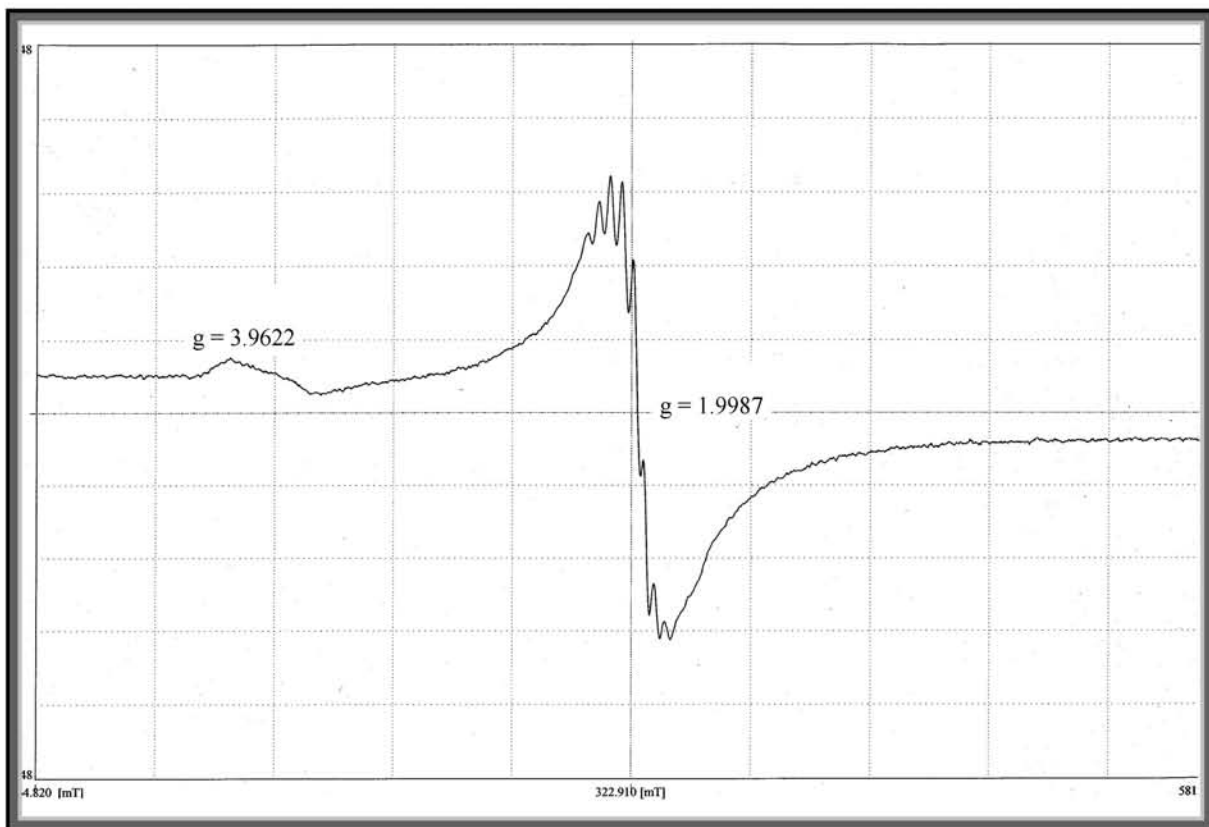


Figura 21. Espectro de EPR del compuesto **3** [$\text{Mn}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_3$] en disolución de CH₂Cl₂.

²⁸ Begum, N.; Hyder, Md. I.; Kabir, S.E.; Golzar-Hossain, G. M.; Nordlander, E.; Rokhsana, D. y Rosenberg, E. *Inorg. Chem.* **44**, 9887 (2005).

Para el compuesto **4** se observa en que la señal en $g \approx 4$ es muy débil a pesar de que se hizo en las mismas condiciones que para los otros compuestos, incluso, en disolución no se pueden apreciar señales debido a la baja solubilidad de la muestra. En la Figura 22 se presenta el espectro de este compuesto en estado sólido.

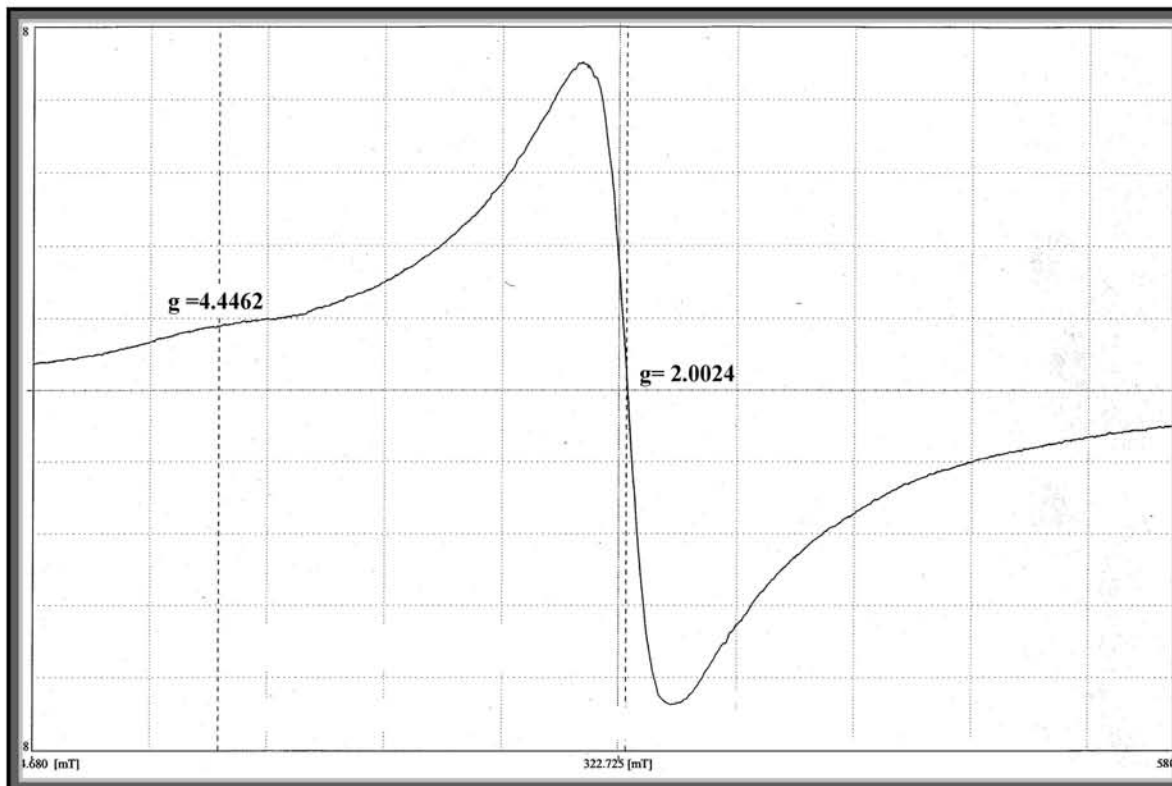
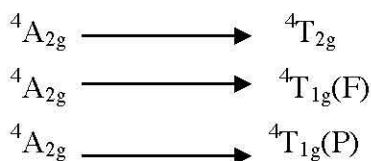


Figura 22. Espectro de EPR del compuesto **4** $[\text{Mn}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-}\eta^2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_3]$ en sólido a 77K.

5.1.7 Espectroscopía electrónica de absorción (UV-VIS)

El espectro electrónico de una molécula resulta de una transición entre dos niveles de energía electrónica molecular diferentes. Si las transiciones electrónicas se llevan a cabo entre niveles correspondientes a longitudes de onda en el espectro visible se espera un complejo colorido. Cuando las transiciones se dan en el metal suelen llamarse transiciones d-d, ya que están involucrados orbitales moleculares de carácter metálico (e_g y t_{2g}). Es evidente que los colores que se producen están íntimamente relacionados con la diferencia en energía entre los niveles. Puesto que esta diferencia energética depende de factores como la geometría del complejo, la naturaleza de los ligantes presentes y el estado de oxidación del átomo central y su configuración electrónica, los espectros electrónicos proporcionan información valiosa con respecto a enlaces y estructura²⁹.

Para establecer el número de transiciones permitidas por el espín que se esperarían en los complejos trinucleares **2**, **3** y **4**, hay que conocer el número de estados excitados que tienen la misma multiplicidad que el estado basal. Si tenemos Mn^{4+} , con una configuración electrónica d^3 correspondiente a una simetría $^4A_{2g}$ en el estado basal, los estados excitados con la misma multiplicidad serán $^4T_{2g}$, $^4T_{1g}(F)$, $^4T_{1g}(P)$ ³⁰. De esta manera se esperan tres transiciones electrónicas permitidas por espín:



La simetrías g aplican únicamente para la geometría octaédrica. Los términos (F) y (P) designan al ión en estado basal.

La determinación del número transiciones permitidas por espín en los espectros de ultravioleta y visible se hace a través de los diagramas de Orgel. En la Figura 23 se muestra, a manera de ejemplo, el diagrama de Orgel de un complejo de Co^{2+} (o, en todo caso, de cualquier ión d^7) donde se presentan tres absorciones³¹.

²⁹ Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Química Inorgánica*, 4a ed; Harper- Collins: New York, 1993; p.460

³⁰ Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Química Inorgánica*, 4a ed; Harper- Collins: New York, 1993; p.468

³¹ Orgel, L.E. *J. Chem. Phys.*, **23**, 1004(1955)

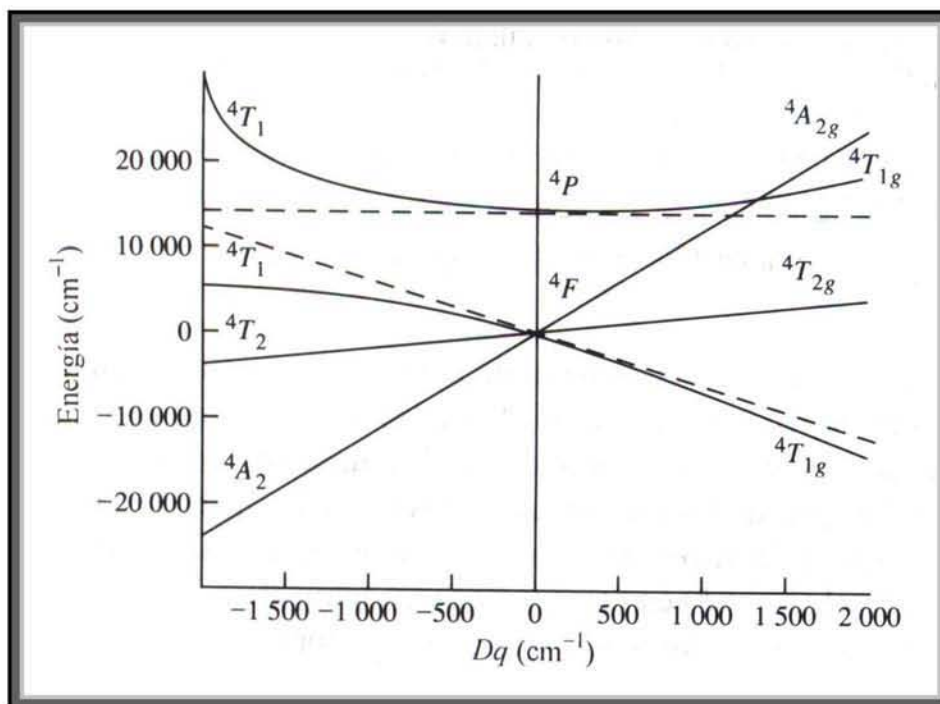


Figura 23. Diagrama de Orgel para el ión Co^{2+} en campos tetraédrico (izquierda) y octaédrico (derecha). Las líneas punteadas representan las energías de $4T_1$ antes de la mezcla.

Al analizar el espectro de UV-Vis del compuesto **2** en diclorometano, mostrado en la Figura 24 exhibe tres bandas de absorción, dos débiles en 681 nm y 327 nm y una intensa en 241 nm

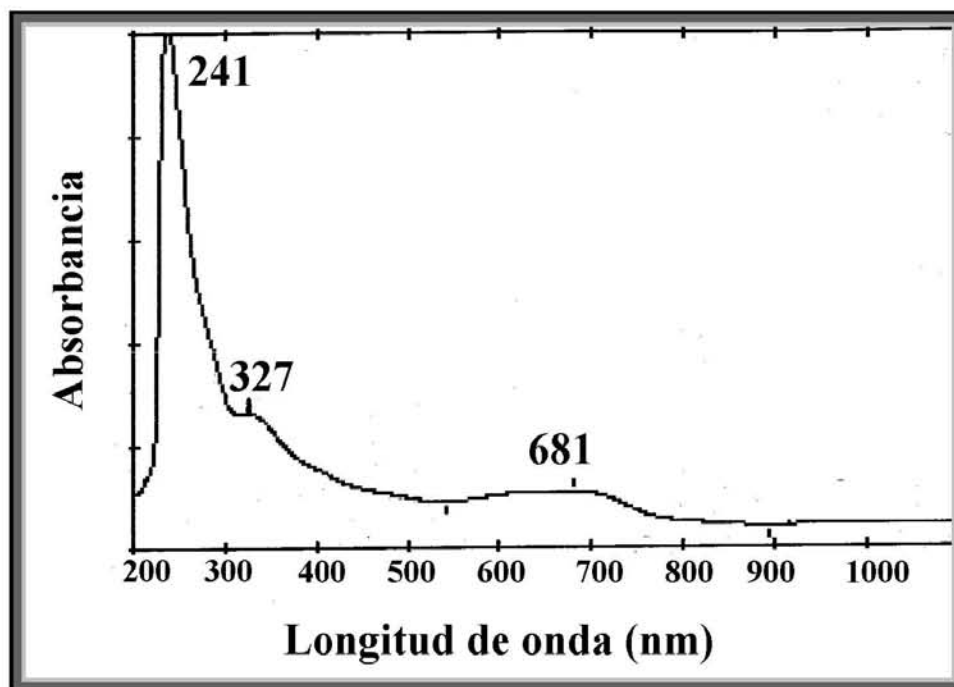


Figura 24. Espectro de absorción UV- Vis del *Compuesto 2* $[\text{Mn}_3(\text{CO})_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_3]$ en CH_2Cl_2 .

La banda de absorción que se observa en 327 nm se asigna a la transición electrónica de $^4\text{A}_{2g}$ a un estado $^4\text{T}_{2g}$. La banda de absorción en 681 nm corresponde a una segunda transición electrónica de un estado basal $^4\text{A}_{2g}$ a un estado excitado $^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ y la última banda no se alcanza a percibir, esta banda correspondería a la transición de un estado basal $^4\text{A}_{2g}$ a un estado $^4\text{T}_{1g}(\text{P})$. El ancho de esta última absorción se puede atribuir al hecho de que los enlaces entre el metal y los ligantes vibran de manera constante y, como resultado, los picos de absorción se integran sobre un conjunto de moléculas con estructura ligeramente distinta.

En el espectro de UV-Vis del compuesto **3** mostrado en la Figura 25 se muestran bandas de absorción en la región del visible con máximos en 484, 620 y 780 nm y dos bandas en 261 y 318 nm. Este espectro es similar al reportado en la literatura para este compuesto³².

³² Begum, N.;Hyder M. I.; Kabir, S. E.; Golzar, G.M.; Nordlander, E. ; Rokhsana, D. y Rosenberg, E. Inorg. Chem. **44**, 9887-9894 (2005).

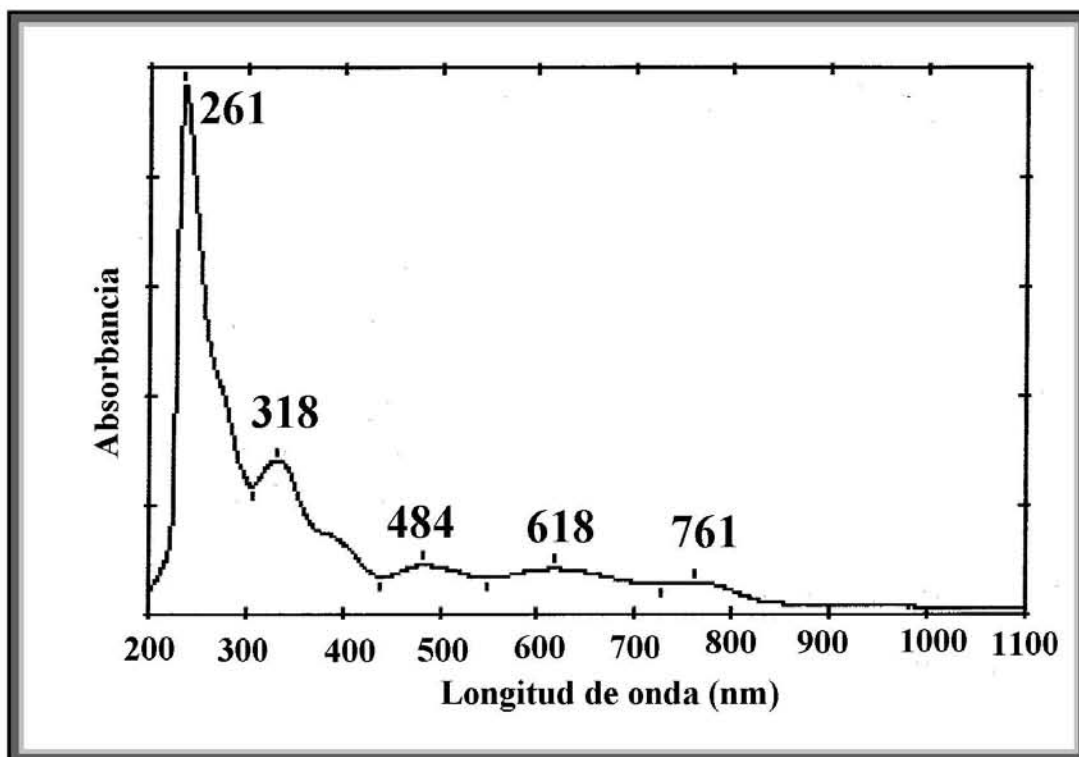


Figura 25. Espectro de absorción UV- Vis del Compuesto 3 $[\text{Mn}_3(\text{CO})_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_3]$ en CH_2Cl_2 .

5.1.8 Difracción de rayos-X

La cristalización de los compuestos **2** y **3** se llevó a cabo por difusión poniendo en un vial una disolución concentrada del compuesto trinuclear en diclorometano dentro de otro vial conteniendo hexano; el sistema se puso a 0° C; así, se obtuvieron cristales de color verde oscuro adecuados para determinar la estructura de rayos-X de monocristal para los compuestos **2** y **3**, ambos resultaron isoestructurales. La Figura 26 muestra una representación ORTEP al 50 % de probabilidad del compuesto **2**.

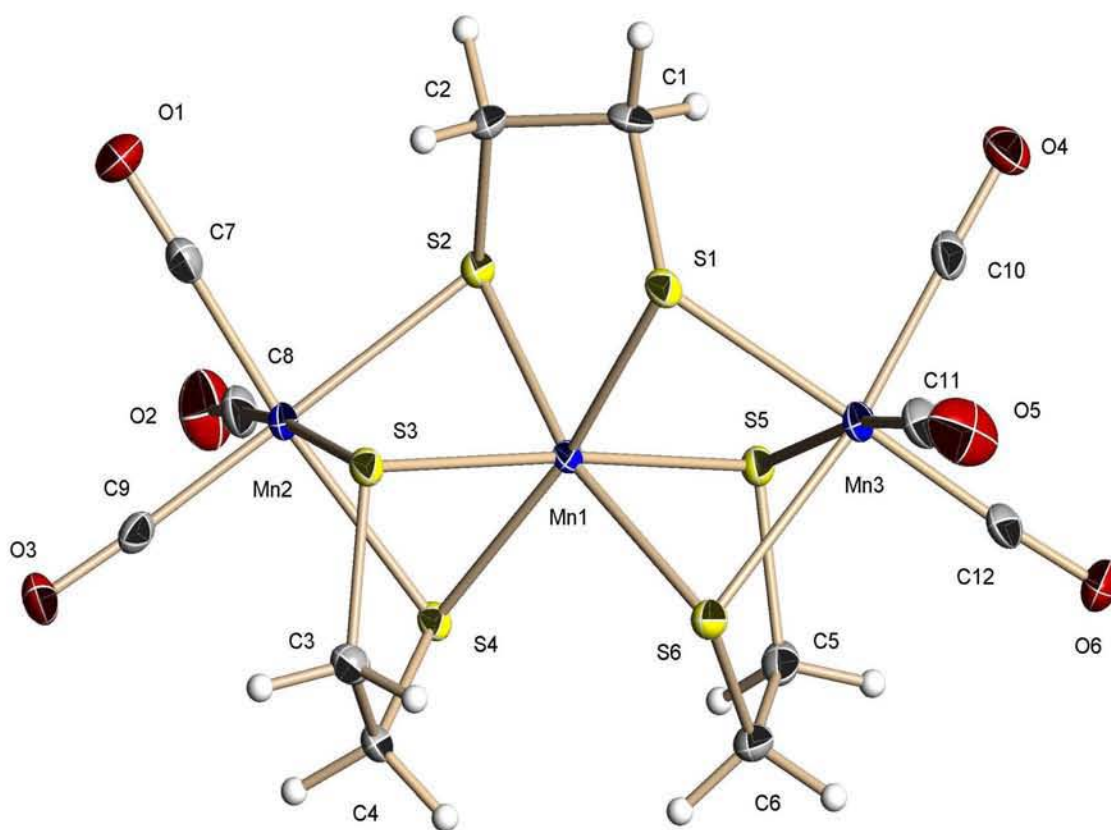


Figura 26. Estructura de Rayos-X del *Compuesto 2*.

Este compuesto cristaliza en un grupo espacial triclinico, las constantes de celda son $a = 8.865(5) \text{ \AA}$, $b = 12.392(7) \text{ \AA}$ y $c = 19.5240(11) \text{ \AA}$, los ángulos son $\alpha = 74.5540(10)^\circ$, $\beta = 84.0910(10)^\circ$ y $\gamma = 82.8590(10)^\circ$ y tiene cuatro moléculas por unidad de celda.

Las distancias de enlaces y los ángulos seleccionados se muestran en las Tablas 5 y 6, respectivamente. La molécula está formada por tres átomos de manganeso, tres ligantes puente 1,2- etanoditiolato y seis grupos carbonilo. Cada átomo de manganeso de los extremos está enlazado a tres grupos carbonilo terminales, mientras que el átomo central de manganeso está unido a seis átomos de azufre con una geometría octaédrica distorsionada. Todos los átomos de manganeso están unidos a través de ligantes puente μ -1,2- etanoditiolato y no hay presencia de enlace metal- metal entre los átomos de manganeso. El ángulo de enlace entre Mn2-Mn1-Mn3 es de $166.95(2)^\circ$ indica que los tres átomos de manganeso están casi lineales. Cada átomo de manganeso tiene una estructura octaédrica distorsionada. Se tiene un complejo de valencia mixta en donde se tienen Mn (I) para los átomos de los extremos y un estado de oxidación de (IV) para el átomo de manganeso central.

La distancia entre los átomos de Mn1 y Mn2 es de 2.9662 \AA , no se podría considerar un enlace metal-metal, ya que la distancia tendría que ser menor a 2.7 \AA .³³

Las distancias de enlace Mn2-S y Mn3- S abarcan un amplio intervalo de $2.3111(9)$ - $2.3971(9) \text{ \AA}$, pero son similares a otros complejos carbonílicos de manganeso que contienen puentes disulfuro.³⁴

Los análisis espectroscópicos permiten considerar que la estructura presentada para el compuesto **2** y **3** es similar para el compuesto **4**. Se considera que los átomos de manganeso de los extremos cumplen con la regla de los 18 electrones y el átomo de manganeso central posee 15 electrones en su capa de valencia.

³³ Adams, R.D.; Kwon, O. -S.; Smith, M.D., *Isr. J. Chem.* **41**, 197 (2001)

³⁴ Adams, R.D.; Kwon, O. -S.; Smith, M.D., *Inorg.Chem.* **41**, 6281 (2002)

Tabla 5. Distancias de enlace de átomos seleccionados para el compuesto 2	
Átomos seleccionados	Distancias de enlace (Å)
Mn(1)-S(2)	2.3111(9)
Mn(1)-S(1)	2.3279(8)
Mn(1)-S(5)	2.3393(9)
Mn(1)-S(4)	2.3608(8)
Mn(1)-S(6)	2.3614(9)
Mn(1)-S(3)	2.3637(9)
Mn(3)-S(5)	2.3830(9)
Mn(3)-S(6)	2.3845(9)
Mn(3)-S(1)	2.3971(9)

En la Tabla 5 se puede observar que las distancias de enlace entre el Mn(1) y los átomos de azufre a su alrededor son más cortas comparadas con las distancias de enlace entre el Mn (3) y los átomos de azufre, si se compara la distancia entre Mn(1) – S1 de 2.3279(8) y la distancia de Mn(3)- S1 de 2.3971(9) se observa que es más largo este enlace y esto es debido a que el grupo carbonilo es un buen aceptor π , esto hace que el enlace entre el carbonilo y el metal sea más corto, lo que provoca que se debilite el enlace entre el metal y el átomo que se encuentra en una posición trans al carbonilo.

Tabla 6. Ángulos de enlace seleccionados para el compuesto 2	
Átomos seleccionados	Ángulos de enlace (°)
S(2)-Mn(1)-S(1)	89.80(3)
S(2)-Mn(1)-S(5)	90.68(3)
S(1)-Mn(1)-S(5)	94.19(3)
S(2)-Mn(1)-S(4)	88.75(3)
S(1)-Mn(1)-S(4)	169.63(3)
S(5)-Mn(1)-S(4)	96.09(3)
S(2)-Mn(1)-S(6)	166.27(3)
S(1)-Mn(1)-S(6)	82.62(3)
S(5)-Mn(1)-S(6)	78.55(3)
S(4)-Mn(1)-S(6)	100.72(3)
S(2)-Mn(1)-S(3)	89.93(3)
S(1)-Mn(1)-S(3)	91.78(3)
S(5)-Mn(1)-S(3)	174.00(3)
S(4)-Mn(1)-S(3)	77.95(3)
S(6)-Mn(1)-S(3)	101.68(3)
C(9)-Mn(2)-C(7)	89.76(14)
C(9)-Mn(2)-C(8)	90.23(14)
C(7)-Mn(2)-C(8)	91.70(15)
C(9)-Mn(2)-S(3)	90.87(10)
C(7)-Mn(2)-S(3)	98.14(11)
C(8)-Mn(2)-S(3)	170.11(12)
C(9)-Mn(2)-S(4)	95.08(10)
C(7)-Mn(2)-S(4)	173.32(11)
C(8)-Mn(2)-S(4)	92.87(11)
S(3)-Mn(2)-S(4)	77.24(3)
C(9)-Mn(2)-S(2)	177.93(11)
C(7)-Mn(2)-S(2)	88.95(10)
C(8)-Mn(2)-S(2)	91.43(11)
S(3)-Mn(2)-S(2)	87.71(3)
S(4)-Mn(2)-S(2)	86.08(3)
C(1)-S(1)-Mn(1)	100.92(10)
C(1)-S(1)-Mn(3)	115.56(11)
Mn(1)-S(1)-Mn(3)	78.11(3)
C(2)-S(2)-Mn(1)	99.30(10)
C(2)-S(2)-Mn(2)	112.07(11)
Mn(1)-S(2)-Mn(2)	78.07(3)
C(3)-S(3)-Mn(1)	98.85(11)
C(3)-S(3)-Mn(2)	102.62(10)
Mn(1)-S(3)-Mn(2)	77.58(3)
C(4)-S(4)-Mn(1)	100.26(10)
C(4)-S(4)-Mn(2)	100.01(10)
Mn(1)-S(4)-Mn(2)	77.26(3)
C(5)-S(5)-Mn(1)	100.02(11)
C(5)-S(5)-Mn(3)	100.28(11)
Mn(1)-S(5)-Mn(3)	78.18(3)

5.2 Resultados y discusión de los compuestos dinucleares

5.2.1 Resultados y análisis del

Compuesto 5 $[Mn_2(CO)_6(HN(CH_2)_3NH_2)_2]$,

Compuesto 6 $[Mn_2(CO)_6(HN(CH_2)_4NH_2)_2]$,

Compuesto 7 $[Mn_2(CO)_6(H_2N(CH_2)_2S)_2]$

Para el estudio de reactividad del compuesto **I** se utilizaron como ligantes diaminados 1, 3-diaminopropano y 1,4- diaminobutano. Ya se tenía un antecedente de la reactividad de este tipo de aminas primarias bifuncionalizadas frente al compuesto **I**. Se utilizó etilendiamina y se obtuvo un compuesto dinuclear³⁵. Se emplearon las mismas condiciones de reacción que ya se habían informado con tiempos de reacción de 12 h y poniendo la amina en exceso; la reacción general se muestra en la Figura 27.

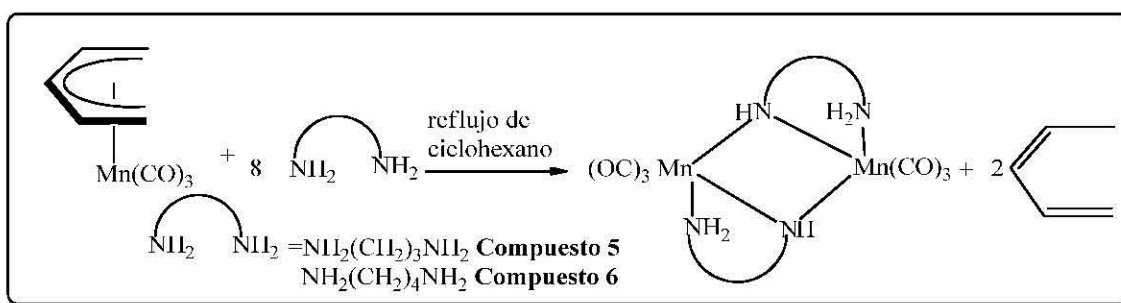


Figura 27. Reacción general para la síntesis de los compuestos dinucleares

Esta reacción se llevó a cabo haciendo reaccionar η^5 -tricarbonylpentadienilmanganeso con la amina correspondiente. Inicialmente se probó una relación equimolar obteniéndose materia prima sin reaccionar y el producto de reacción en rendimientos muy bajos. Se aumentó la estequiometría de la reacción a 1:8, complejo **I**/diamina.

³⁵ Salas-Martin, K.P.; Reyes-Lezama, M. Zúñiga-Villarreal, N. *J. Organomet. Chem.* **695**, 2548 (2010)

Además de utilizar la aminas bifuncionalizadas se probó la reactividad del compuesto carbonilado de manganeso empleando un ligante bifuncionalizado mixto con funciones -SH y -NH₂, como se muestra en la Figura 28.

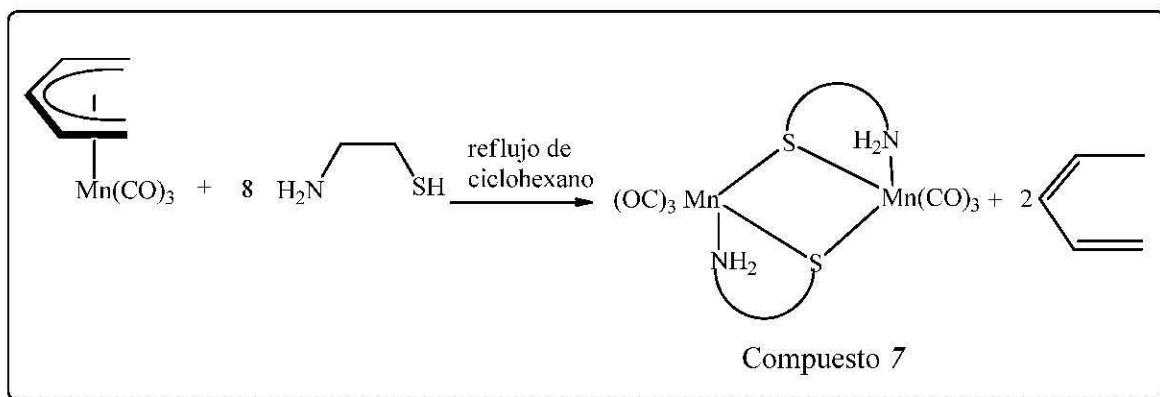


Figura 28. Reacción del tricarbonyl-η⁵-pentadienilmanganeso con cisteamina

Las condiciones de reacción fueron las mismas que para la obtención de los compuestos 5 y 6. El tiempo óptimo para esta reacción fue de 12 horas.

5.2.2. Espectroscopía de Infrarrojo

En este caso el seguimiento de reacción se hizo diferente comparado con el seguimiento que se hizo para los complejos trinucleares.

El complejo que se forma es 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; esto se hizo para los tres compuestos. El patrón de bandas característico de cada compuesto aislado se muestra en las Figuras 29, 30 y 31.

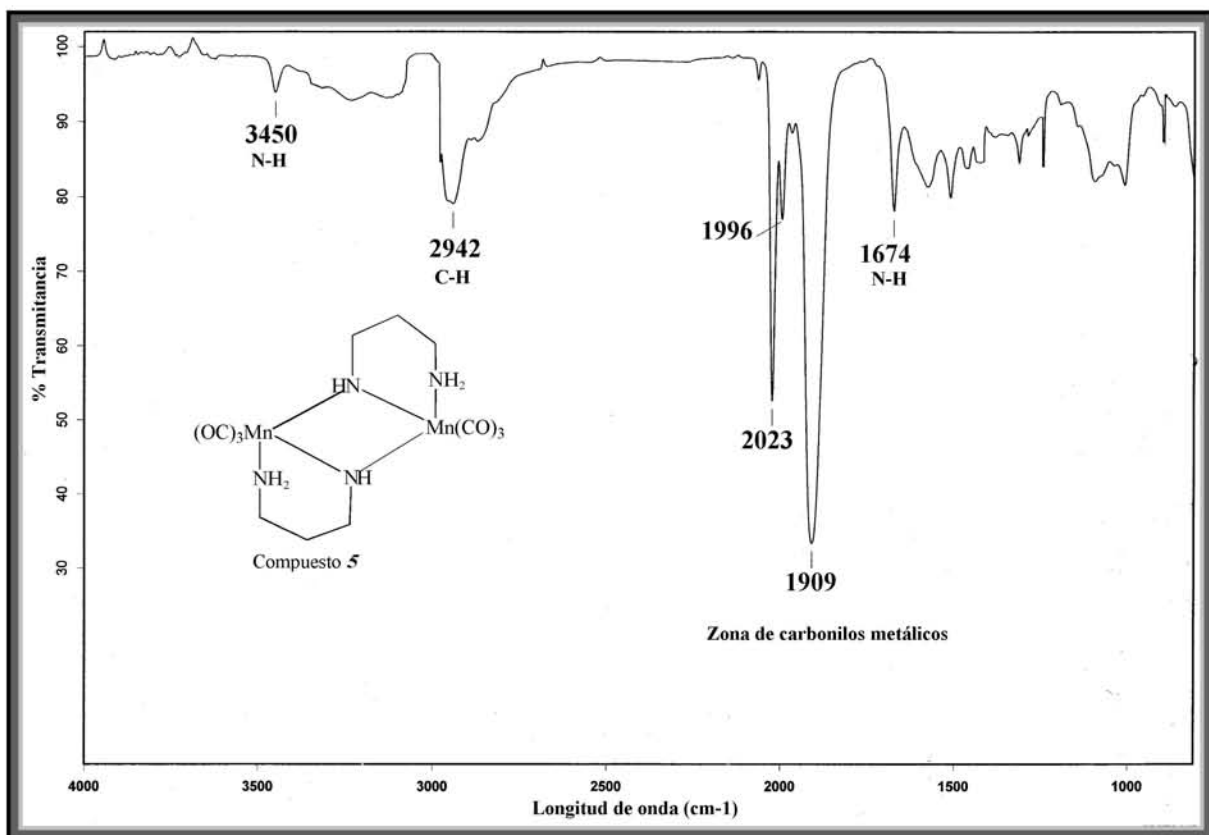


Figura 29. Espectro de IR de la región de $\nu(\text{CO})$ del compuesto 5 CH_2Cl_2

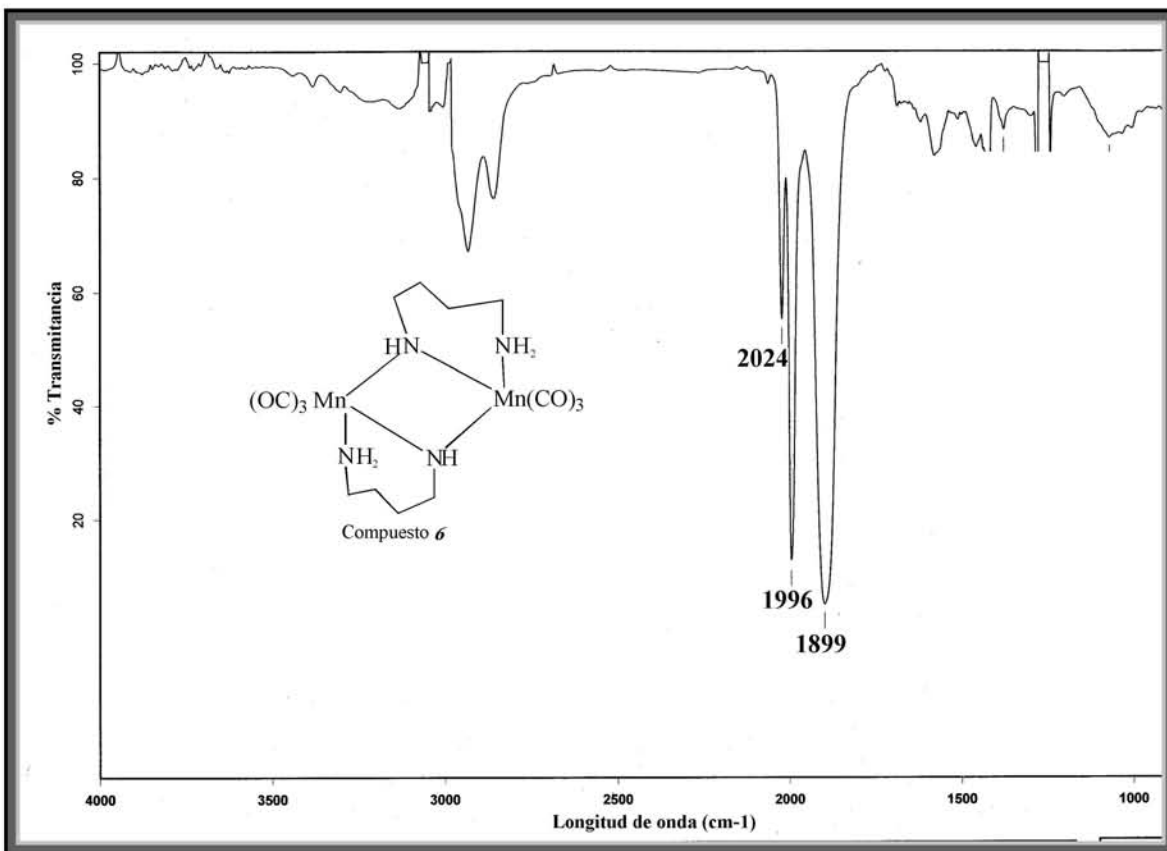


Figura 30. Espectro de IR de la región de $\nu(\text{CO})$ del compuesto **6** en CH_2Cl_2

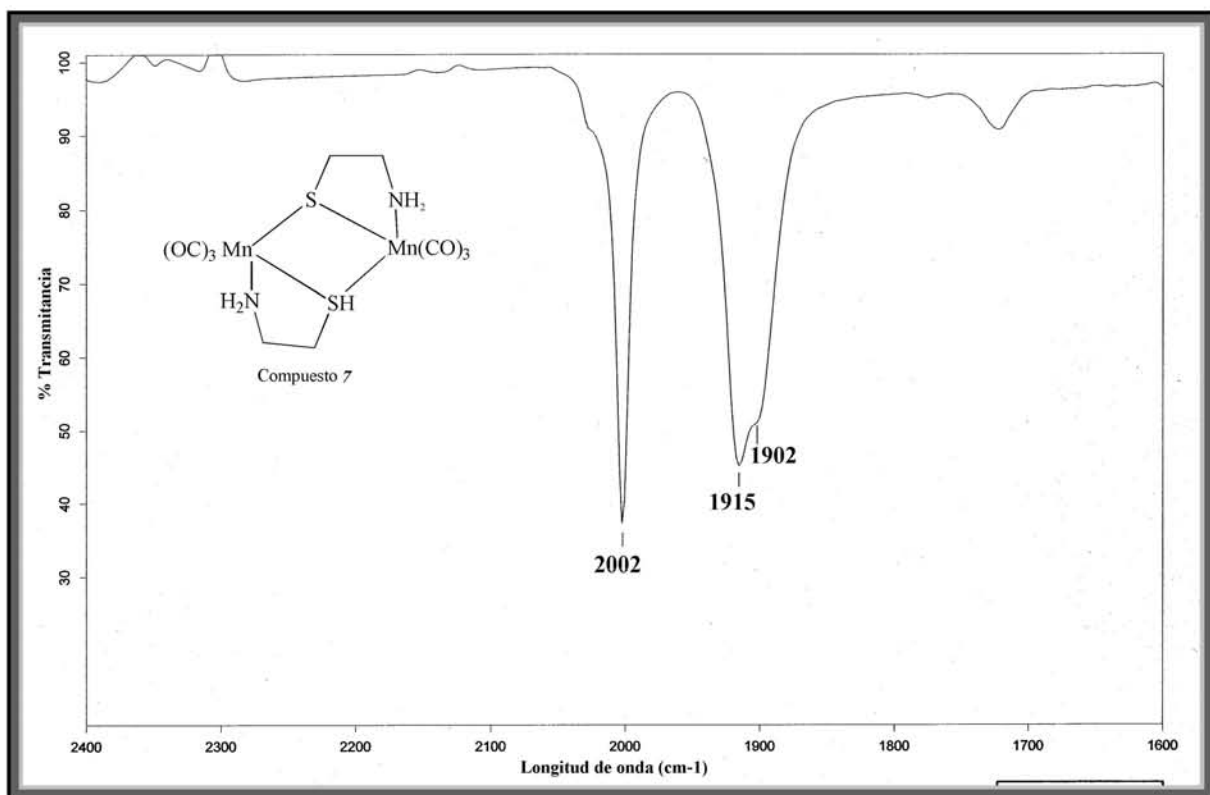


Figura 31. Espectro de IR de la región de $\nu(\text{CO})$ del compuesto 7, CH_2Cl_2 .

En la **Tabla 7** se muestran los valores de las bandas de $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}) en solución y en pastilla del complejo 2.

Tabla 7. Valores del desplazamiento de las bandas en IR en la región de $\nu(\text{CO})$ para los compuestos dinucleares

Compuesto	Solución CH_2Cl_2	Pastilla KBr
5	2023 (f)	-----
	1996 (d)	
	1909 (mf)	
6	2024 (d)	-----
	1996 (mf)	
	1899 (mf)	
7	2002 (mf)	1997 (f)
	1915 (mf)	1883 (mf)
	1902 (mf)	

De los compuestos **5** y **6** no se obtuvo espectro de infrarrojo en pastilla debido a que son líquidos con aspecto aceitoso color rojo. El compuesto **7** formado con cisteamina es de color amarillo brillante soluble en diclorometano y tetrahidrofurano.

5.2.3. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón (RMN-¹H) de los compuestos 5, 6 y 7

Los espectros de RMN se obtuvieron en CDCl₃ para los compuestos 5 y 6 y se empleó THF-d₈ para el compuesto 7. La asignación se hizo por comparación con los espectros de los ligantes libres. En el espectro de protón del compuesto 5 [Mn₂(CO)₆(μ-NH(CH₂)₃NH₂)₂], mostrado en la Figura 32, los protones metilénicos aparecen en un desplazamiento químico de 0.86 ppm para H3; este protón en el ligante libre aparece en 1.86 ppm. Hay dos señales en 1.36 ppm que se puede asignar a H2 y 1.20 ppm H4. La asignación de estos protones se hizo considerando que H2 al estar cerca del nitrógeno que está unido a los dos centros metálicos va a tener menor densidad electrónica y se desplazará a campo más bajo comparado con H4. La comparación de los desplazamientos de los protones con respecto a los protones del ligante libre que se observan en 2.43 ppm. Muestran que ambos se protegen al igual que H3. Esto significa que los centros metálicos les están dando una mayor densidad electrónica y estos protones, al coordinarse, se desplazan a campo alto. El protón asignado como H1 aparece en 5.13, en comparación con los protones unidos al nitrógeno en el ligante libre que aparecen alrededor de 5 ppm prácticamente no varía, sin embargo, los protones asignados como H5 presentan una protección al coordinarse y la señal sale en 4.15 ppm.

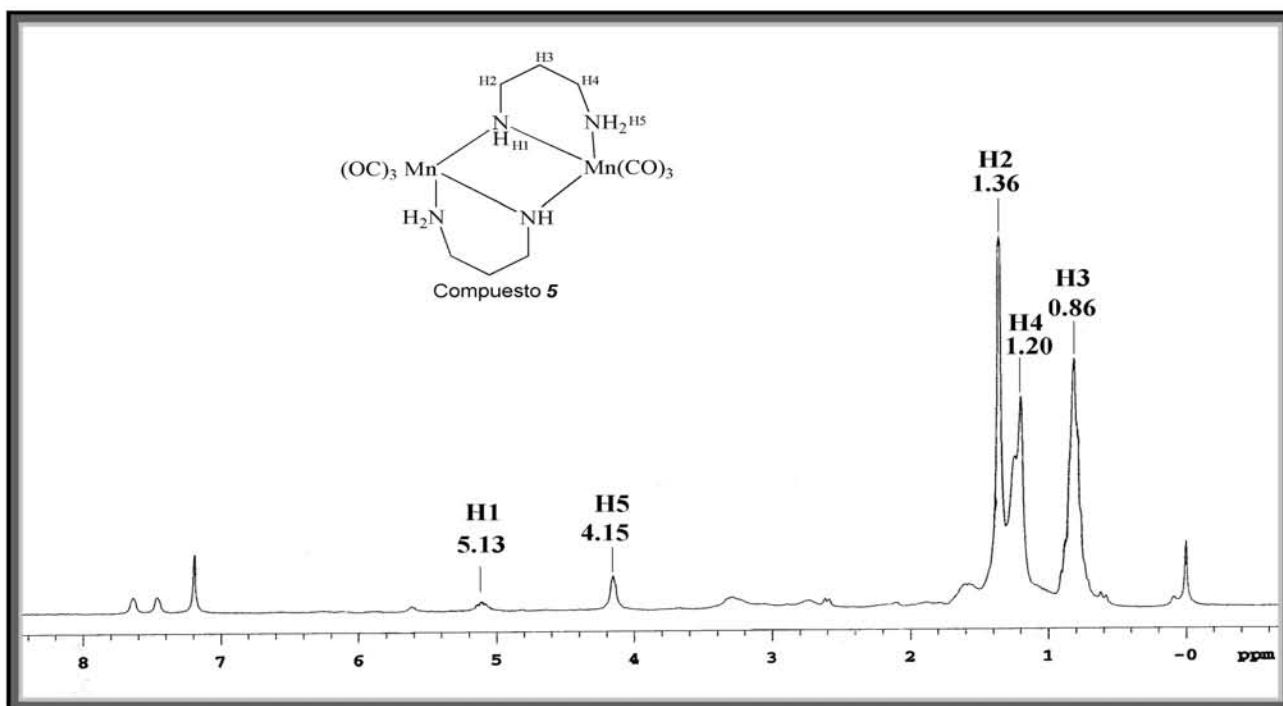


Figura 32. Espectro de RMN- ^1H del compuesto **5**. CDCl_3 , 300MHz

En la Figura 33 se observa en el espectro de RMN- ^1H que para el compuesto **6** $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2)_2]$ se observan dos singuletes anchos que corresponden a los protones metilénicos del ligando en donde los protones H1 aparecen en 1.06 ppm y los protones H2 en 2.32 ppm.

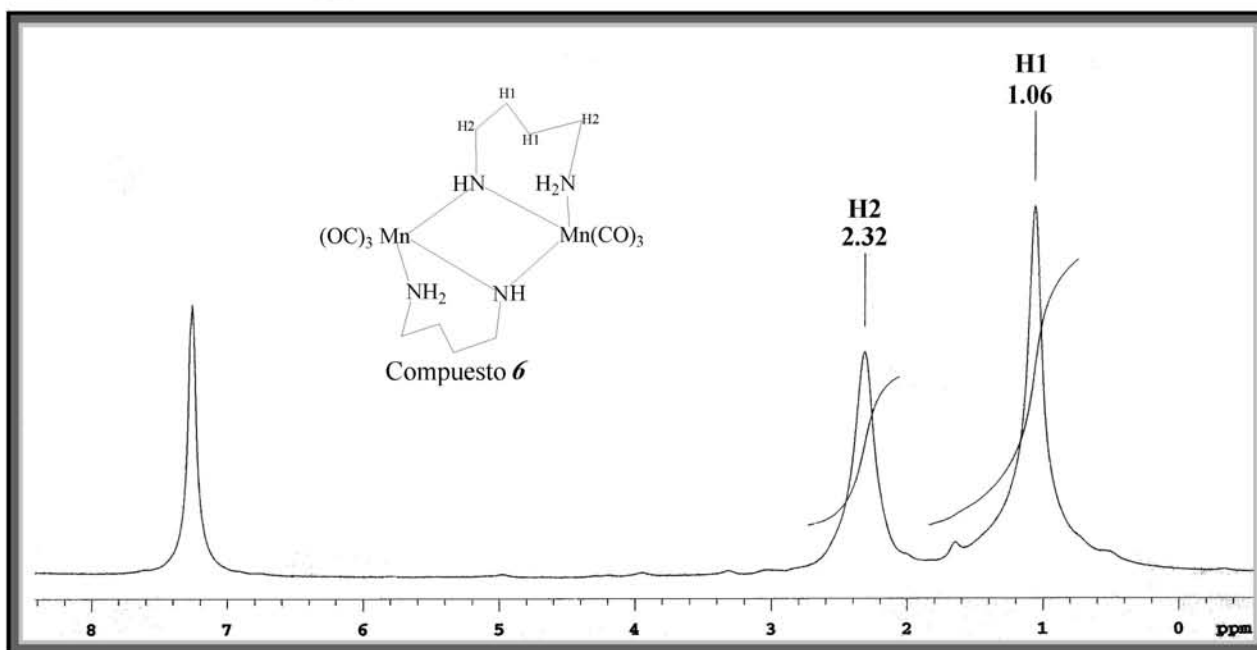


Figura 33. Espectro de RMN- ^1H del compuesto **6**. CDCl_3 , 300MHz

Los protones unidos al nitrógeno en la cisteamina aparecen en un desplazamiento de 5.11 ppm, como se observa en la Figura 34. Cuando el ligante se encuentra coordinado H5 aparece como una señal simple ancha en 5.41 ppm y H6 aparece como una señal simple ancha en 4.16 ppm. Los protones metilénicos del compuesto 7 $[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2)_2]$ son diastereotópicos y por lo tanto, aparecen diferente desplazamiento químico. H4 se observa como una señal múltiple que va de 3.88- 3.79 ppm; H3 se observa como una señal múltiple de 3.43 a 3.30 ppm. Si se comparan estos protones con los del ligante libre, que aparecen en 2.95 ppm se observa que se desprotegen una vez que el ligante se coordina a los centros metálicos. En un intervalo de 2.78- 2.70 ppm se observa un multiplete que corresponde a H1 y H2 se observa como una señal múltiple de 2.38 a 2.28 ppm. Estos protones en el ligante sin coordinar aparecen en 2.82 ppm; los protones metilénicos unidos al azufre presentan una protección por parte de los centros metálicos. La asignación de los protones se hizo con la ayuda de un experimento en dos dimensiones.

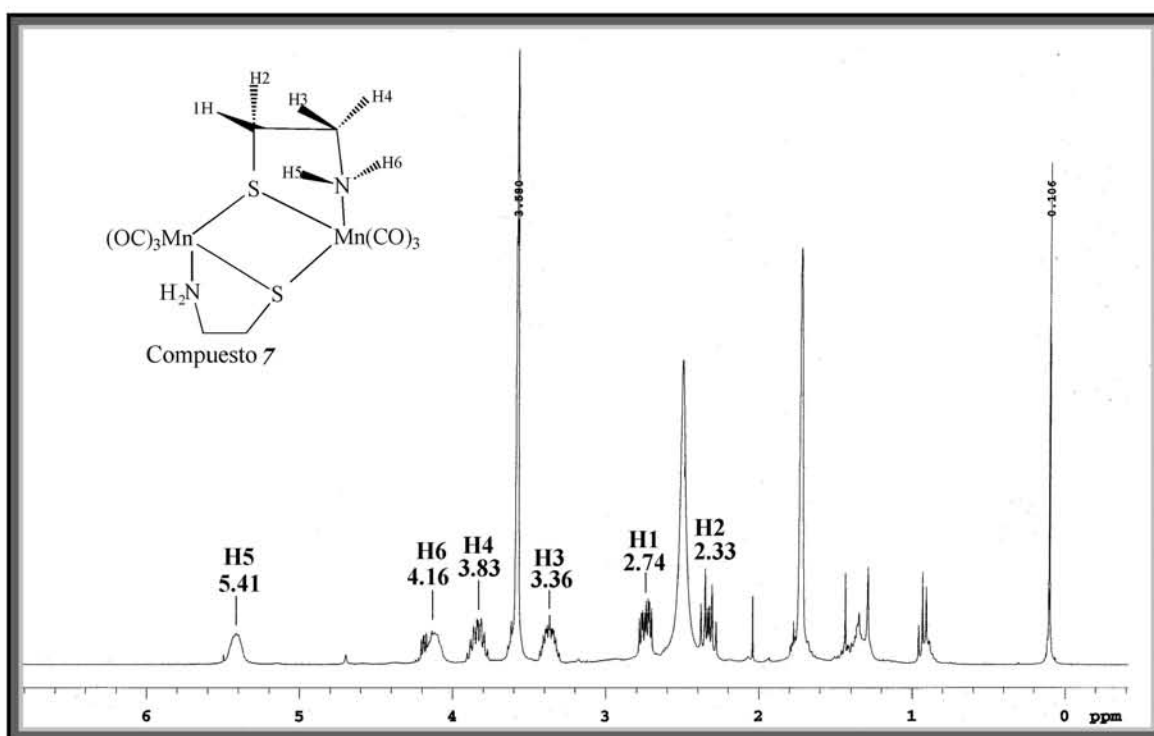


Figura 34. Espectro de RMN-¹H del compuesto 7 .THF-d₈, 300MHz

5.2.4. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de carbono-13 (RMN- ^{13}C) de los compuestos 5, 6 y 7

En el espectro del compuesto **5**, mostrado en la Figura 35, se observan tres señales de carbono: la señal en 29.20 ppm se asigna al C1; mientras que la señal en 27.33 ppm al C3 y, finalmente, el C2 aparece como una señal simple en 13.62 ppm. La asignación de los carbonos se hizo tomando en cuenta los desplazamientos de carbono para el ligante libre; hay que tener presente que el carbono más desprotegido será, entonces, el que esté unido al heteroátomo con mayor interacción con los centros metálicos. En este caso C1 es el carbono que está unido directamente al NH que, a su vez, se encuentra unido a dos centros de manganeso. El carbono C3 está unido al NH_2 coordinado a sólo un centro metálico y, finalmente, se asigna la señal a más alto campo al carbono que está menos influenciado por los centros metálicos, es decir, el C2. Los carbonilos metálicos se observan como una señal múltiple en 222.09 ppm.

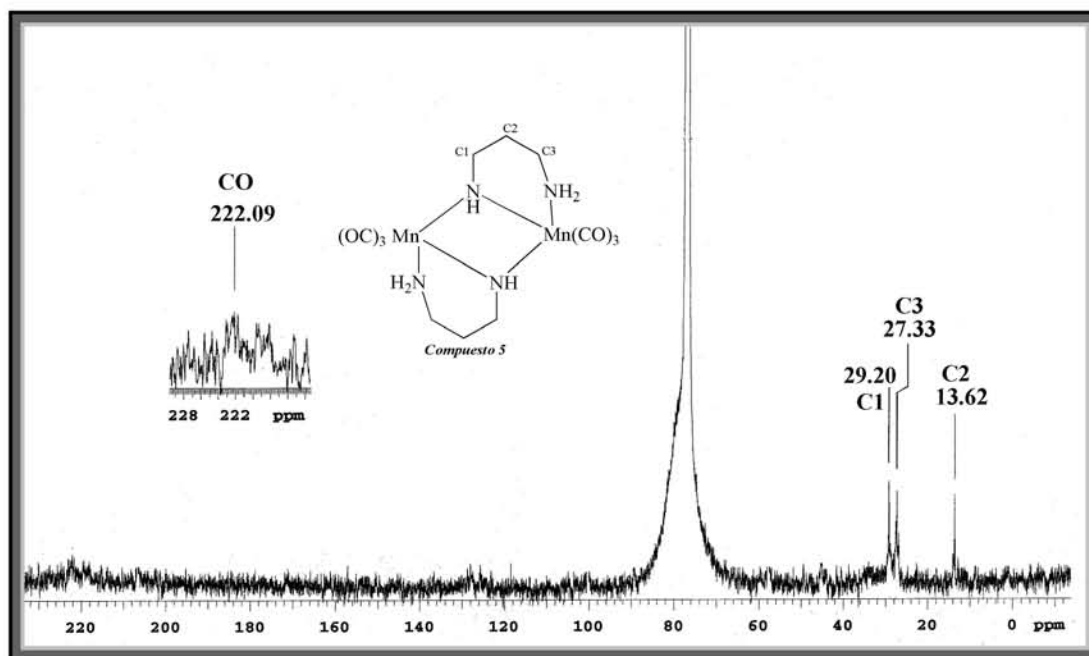


Figura 35. Espectro de RMN- ^{13}C del compuesto **5**. CDCl_3 , 75 MHz

Para el compuesto **6**, cuyo espectro de RMN- ^{13}C se muestra en la Figura 36, se observa una señal simple en 30.43 ppm para C1; a los carbonos C2 se les asigna la señal que aparece en 41.29 ppm pues son los que se desplazan a campo alto por la mayor influencia de los centros metálicos. Cabría esperar que los carbonos unidos tanto al NH como al NH_2 fueran diferentes; sin embargo, no se observan más señales en la región de carbonos metilénicos. La asignación de los carbonos C1 y C2 se llevo a cabo con ayuda de un experimento DEPT, mostrado en la Figura 37.

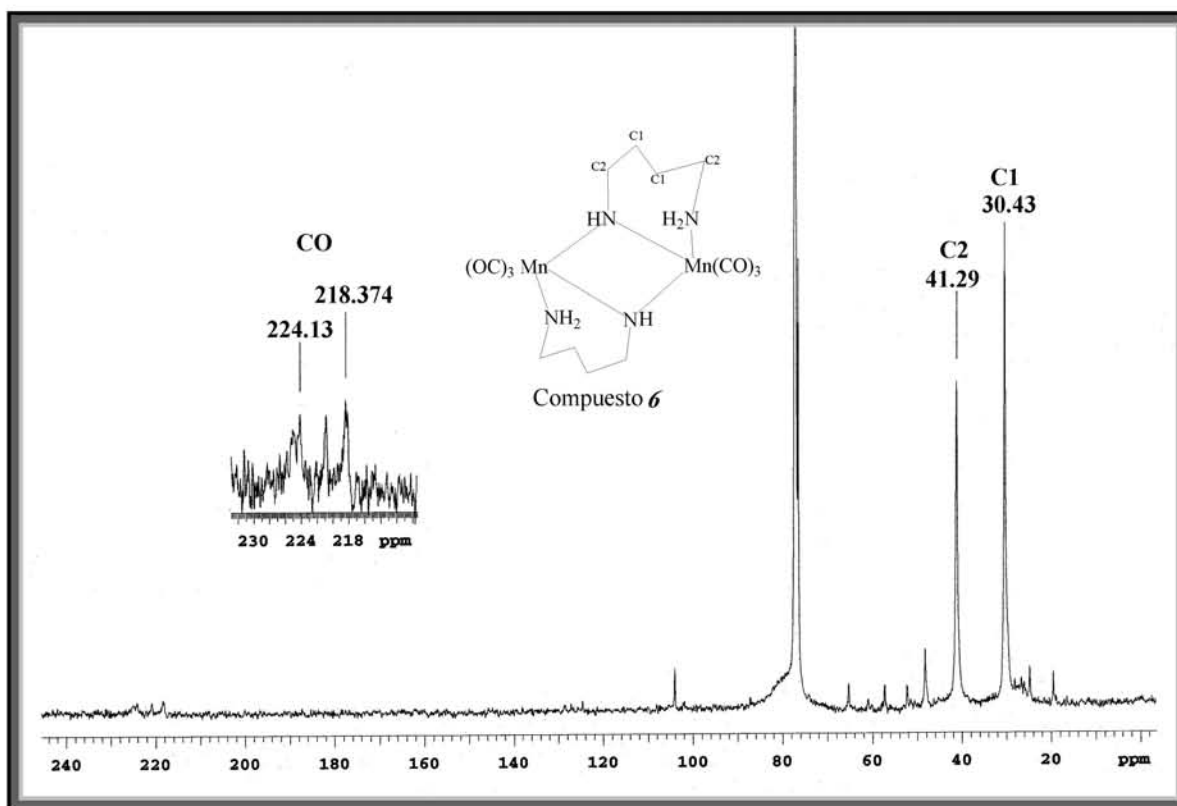


Figura 36. Espectro de RMN- ^{13}C del compuesto **6**. CDCl_3 , 75 MHz

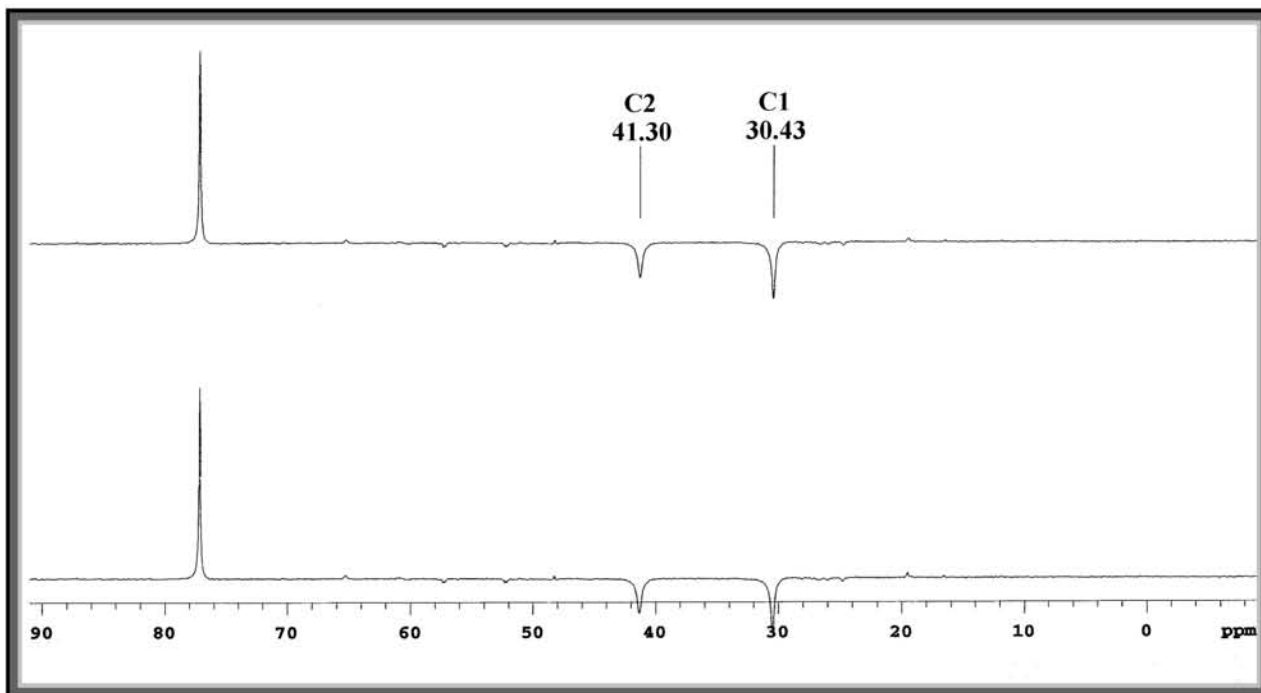


Figura 37. DEPT del compuesto 6. CDCl_3 , 75 MHz

Con el experimento en dos dimensiones HETCOR, mostrado en la Figura 38, se pudo corroborar que los protones que se encuentran a campo más bajo corresponden a H1 que son los que están enlazados al carbono C1; de manera que los protones que se encuentran a campo alto tienen una correlación directa con el carbono C2.

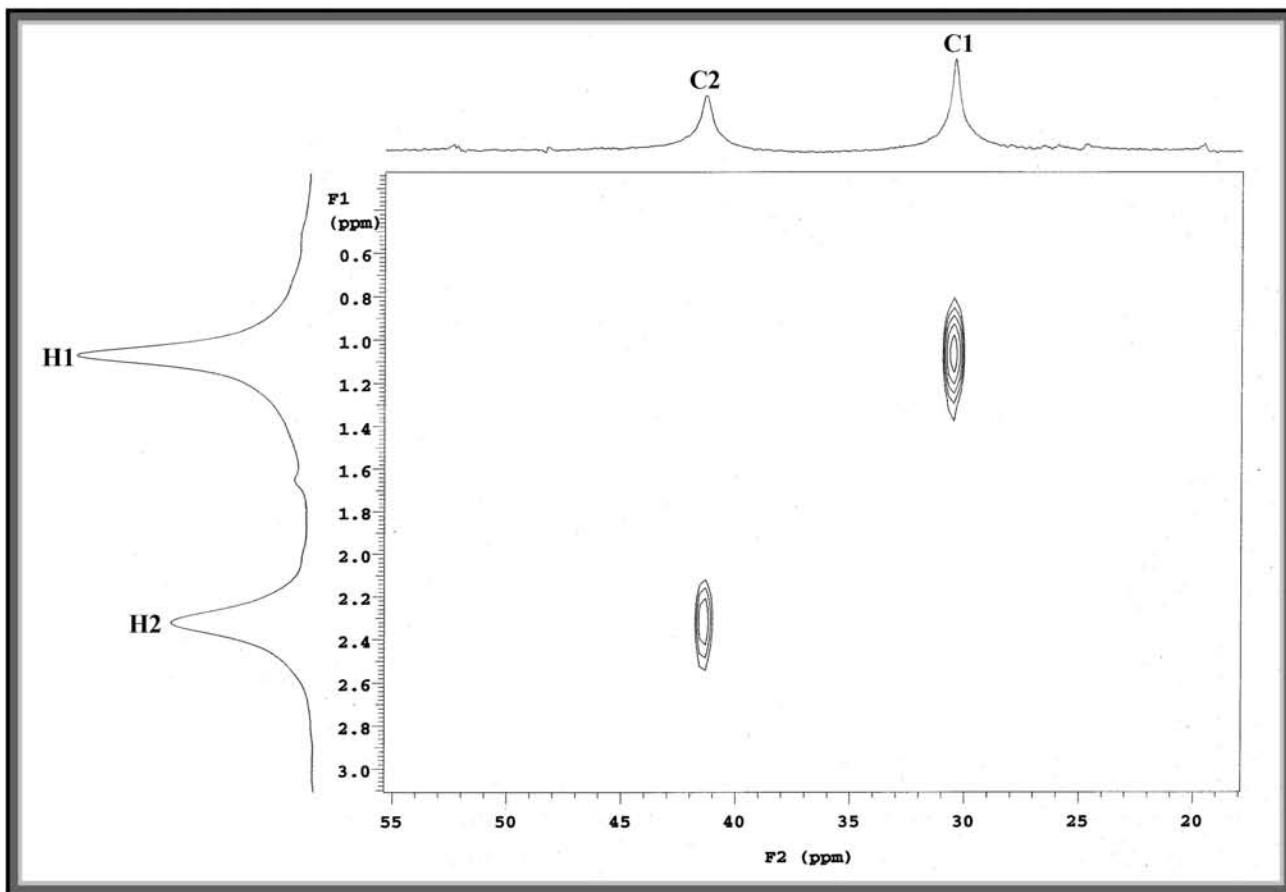


Figura 38. HETCOR del compuesto 6. CDCl_3 , 75 MHz

Por otro lado, se puede observar, en la Figura 39, que para el compuesto 7 el carbono C2, unido al átomo de nitrógeno, aparece como una señal simple en 47.17 ppm. Este carbono presenta, en el ligante libre, un desplazamiento de 39.9 ppm, es decir, al coordinarse el ligante se desprotege 7.27 ppm. El C1 presenta un desplazamiento de 33.57 ppm en el ligante coordinado y 29.4 ppm en el ligante libre: se desprotege 4.17 ppm al coordinarse. Lo anterior permite observar la influencia de los centros metálicos sobre los desplazamientos de carbono-13. La señal de los carbonilos metálicos aparece como una señal múltiple en el intervalo de 225.93 – 217.99 ppm.

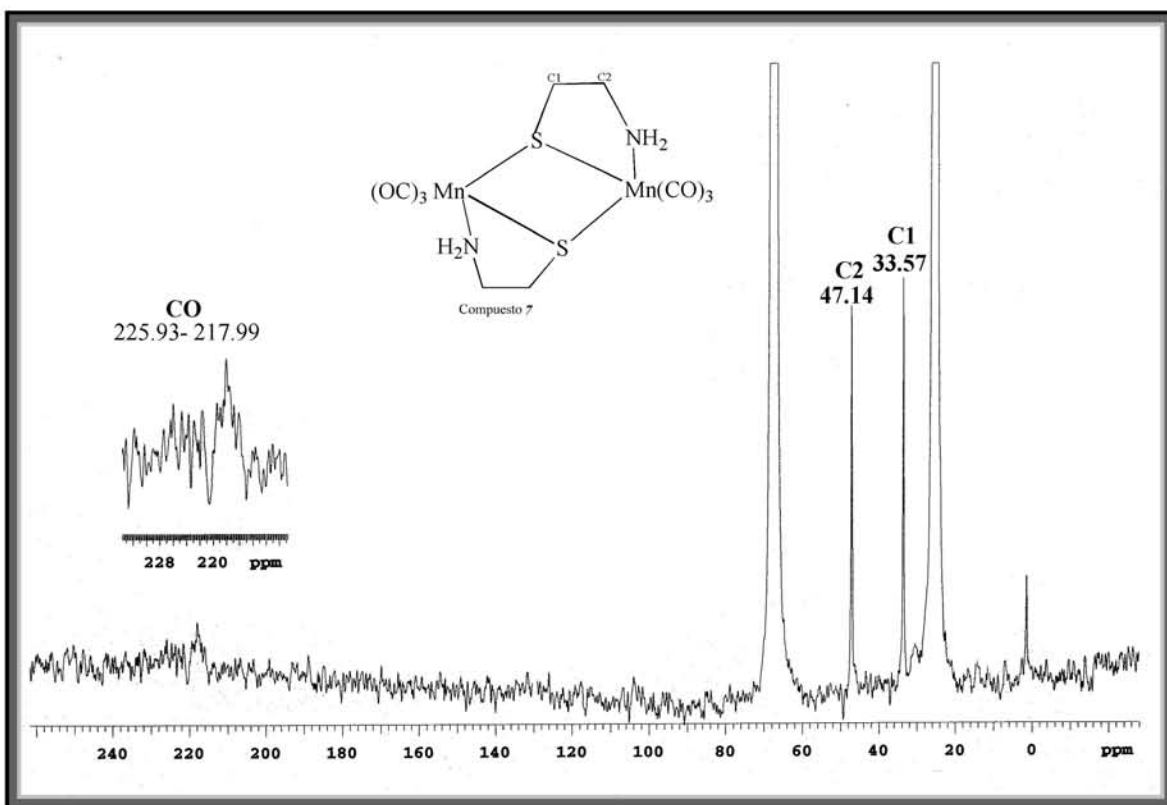


Figura 39. Espectro de RMN- ^{13}C del compuesto 7. THF- d_8 , 75 MHz

Se llevó a cabo un experimento HETCOR, mostrado en la Figura 40, a través del que se asignaron los protones del compuesto 7. El carbono C1 tiene correlación con los protones H1 y H2; mientras que el C2 presenta correlación con los protones H3 y H4. Los protones H5 y H6 no presentan correlación alguna: se asignaron a los unidos al átomo de nitrógeno.

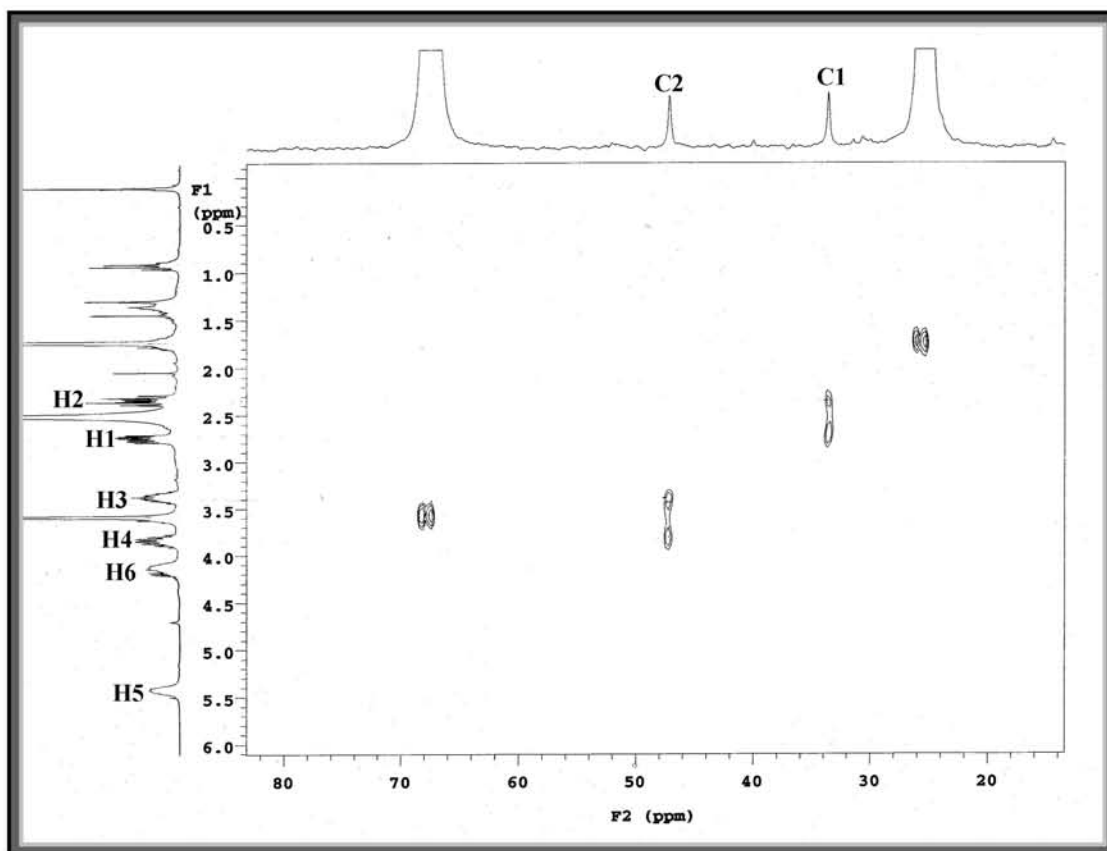


Figura 40. HETCOR del compuesto 7. THF-d₈, 75 MHz

5.2.5. Mecanismo propuesto para la formación de los compuestos dinucleares

En la Figura 41, se muestra el mecanismo de reacción que se propone para la formación de los compuestos dinucleares.

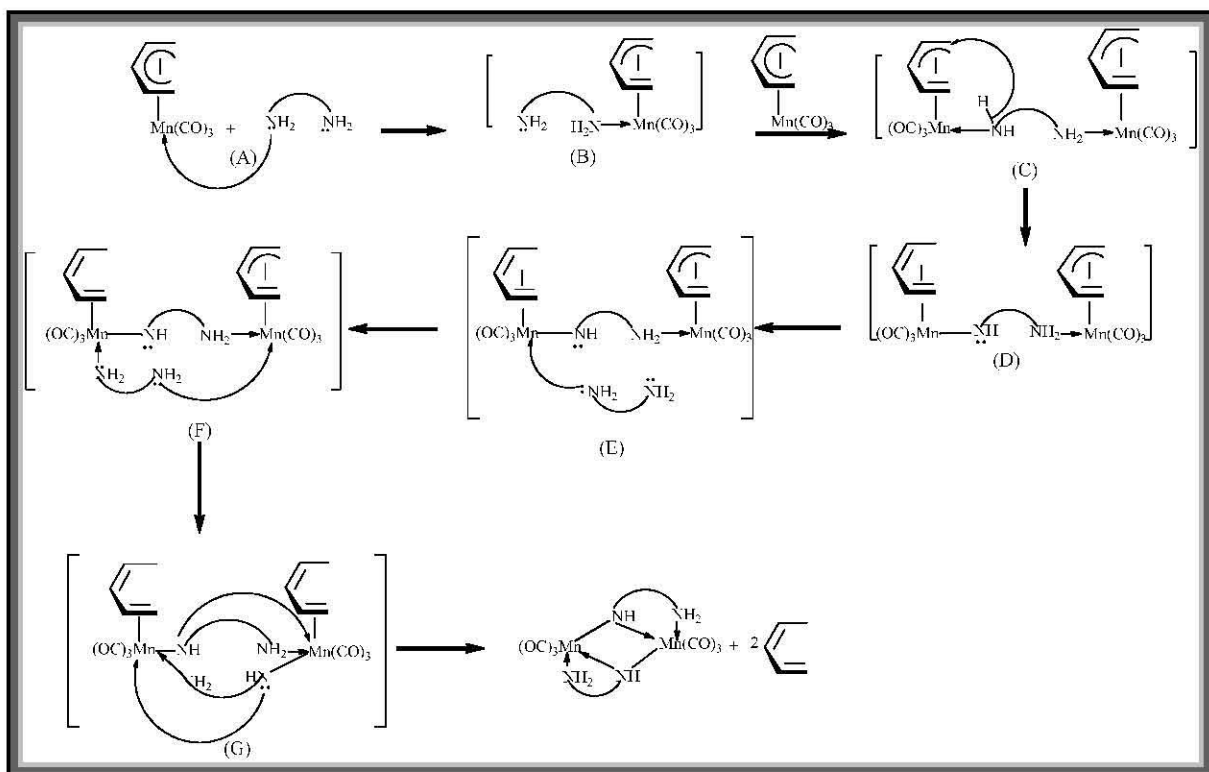


Figura 23. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de los compuestos dinucleares.

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), con el consecuente cambio de hapticidad. Posteriormente, se propone la migración de un hidrógeno del ligante nitrogenado a un carbono terminal del ligante pentadienilo (D). En el intermediario (D) se encuentran dos tipos de ligantes hidrocarbonatos: uno se encuentra unido a manganeso como pentadienilo η^3 y el otro como pentadieno η^4 . La labilidad de los pentadienos sobre el pentadienilo permite proponer el ataque por una molécula de diamina al centro metálico que tiene el pentadieno para generar (F).

Un ataque nucleofílico por parte del nitrógeno libre del ligante monocoordinado y, al mismo tiempo, la migración de un hidrógeno unido a él conduce a la formación de (G). Por último, la coordinación de los nitrógenos a los centros metálicos genera el producto final. Es importante mencionar que esta propuesta mecanística no es la única (es bien sabido que un mecanismo de reacción no puede ser probado en su totalidad); no obstante, los procesos aquí propuestos son los usuales para este tipo de sistemas.

6. Conclusiones

De acuerdo con los objetivos planteados en esta tesis se sintetizaron compuestos carbonílicos de manganeso a partir del tricarbonil- η^5 -pentadienilmanganeso. Este complejo organometálico funge como un agente de transferencia del fragmento $[-\text{Mn}(\text{CO})_3]$.

El ligante pentadienilo deja sitios vacantes de coordinación una vez que se satura por los hidrógenos de los mercaptanos y finalmente se elimina. El mercaptano bifuncionalizado se coordina a los centros metálicos y tras la formación de puentes disulfuro se obtienen compuestos trinucleares con valencia mixta.

El tipo de base de Lewis que se utiliza es determinante para controlar tanto la nuclearidad como los procesos de óxido-reducción de los compuestos de manganeso resultantes: los mercaptanos bifuncionalizados llevan a la obtención de complejos trinucleares de manganeso con valencias mixtas; mientras que las diaminas dirigen la reacción a la formación de compuestos dinucleares. El patrón de reactividad de la cisteamina, molécula que contiene un grupo sulfhidrilo, SH, y un grupo amino, NH_2 , es semejante al de las diaminas donde no se llevan a cabo procesos redox.

7. Anexo

Table 1. Crystal data and structure refinement for $[\text{Mn}_3(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_3(\text{CO})_6]$

Empirical formula	$\text{C}_{12} \text{H}_{12} \text{Mn}_3 \text{O}_6 \text{S}_6$
Formula weight	609.40
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	$a = 8.8657(5) \text{ Å}$ $\alpha = 74.5540(10)^\circ$ $b = 12.3924(7) \text{ Å}$ $\beta = 84.0910(10)^\circ$ $c = 19.5240(11) \text{ Å}$ $\gamma = 82.8590(10)^\circ$
Volume	$2046.1(2) \text{ Å}^3$
Z	4
Density (calculated)	1.978 Mg/m^3
Absorption coefficient	2.462 mm^{-1}
F(000)	1212
Crystal size	$0.48 \times 0.42 \times 0.36 \text{ mm}^3$
Theta range for data collection	1.71 to 25.00°
Index ranges	$-10 \leq h \leq 10$, $-14 \leq k \leq 14$, $-17 \leq l \leq 23$
Reflections collected	12580
Independent reflections	7096 [R(int) = 0.0228]
Completeness to theta = 25.00°	98.6 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F_2
Data / restraints / parameters	7096 / 0 / 487
Goodness-of-fit on F_2	0.800
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0322, wR2 = 0.0783
R indices (all data)	R1 = 0.0347, wR2 = 0.0805
Largest diff. peak and hole	0.690 and -0.363 e.Å^{-3}

Data collection at 100 K. Two independent molecules in the asymmetric unit

Tabla 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for $[\text{Mn}_3(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_3(\text{CO})_6]$.

Mn(1)-S(2)	2.3111(9)
------------	-----------

Mn(1)-S(1)	2.3279(8)
Mn(1)-S(5)	2.3393(9)
Mn(1)-S(4)	2.3608(8)
Mn(1)-S(6)	2.3614(9)
Mn(1)-S(3)	2.3637(9)
Mn(1)-Mn(2)	2.9662(6)
Mn(1)-Mn(3)	2.9776(6)
Mn(2)-C(9)	1.801(3)
Mn(2)-C(7)	1.816(3)
Mn(2)-C(8)	1.819(3)
Mn(2)-S(3)	2.3709(9)
Mn(2)-S(4)	2.3902(9)
Mn(2)-S(2)	2.3975(9)
Mn(3)-C(12)	1.809(4)
Mn(3)-C(11)	1.821(4)
Mn(3)-C(10)	1.826(3)
Mn(3)-S(5)	2.3830(9)
Mn(3)-S(6)	2.3845(9)
Mn(3)-S(1)	2.3971(9)
S(1)-C(1)	1.838(3)
S(2)-C(2)	1.841(3)
S(3)-C(3)	1.826(3)
S(4)-C(4)	1.838(3)
S(5)-C(5)	1.829(3)
S(6)-C(6)	1.832(3)
O(1)-C(7)	1.150(4)
O(2)-C(8)	1.148(4)
O(3)-C(9)	1.150(4)
O(4)-C(10)	1.146(4)
O(5)-C(11)	1.142(4)
O(6)-C(12)	1.154(4)
C(1)-C(2)	1.516(4)
C(3)-C(4)	1.534(4)
C(5)-C(6)	1.535(5)
S(2)-Mn(1)-S(1)	89.80(3)
S(2)-Mn(1)-S(5)	90.68(3)
S(1)-Mn(1)-S(5)	94.19(3)
S(2)-Mn(1)-S(4)	88.75(3)
S(1)-Mn(1)-S(4)	169.63(3)
S(5)-Mn(1)-S(4)	96.09(3)
S(2)-Mn(1)-S(6)	166.27(3)
S(1)-Mn(1)-S(6)	82.62(3)
S(5)-Mn(1)-S(6)	78.55(3)
S(4)-Mn(1)-S(6)	100.72(3)
S(2)-Mn(1)-S(3)	89.93(3)
S(1)-Mn(1)-S(3)	91.78(3)
S(5)-Mn(1)-S(3)	174.00(3)
S(4)-Mn(1)-S(3)	77.95(3)
S(6)-Mn(1)-S(3)	101.68(3)
S(2)-Mn(1)-Mn(2)	52.26(2)

S(1)-Mn(1)-Mn(2)	120.16(3)
S(5)-Mn(1)-Mn(2)	125.28(3)
S(4)-Mn(1)-Mn(2)	51.81(2)
S(6)-Mn(1)-Mn(2)	141.37(3)
S(3)-Mn(1)-Mn(2)	51.32(2)
S(2)-Mn(1)-Mn(3)	114.99(3)
S(1)-Mn(1)-Mn(3)	51.98(2)
S(5)-Mn(1)-Mn(3)	51.56(2)
S(4)-Mn(1)-Mn(3)	137.30(3)
S(6)-Mn(1)-Mn(3)	51.49(2)
S(3)-Mn(1)-Mn(3)	133.07(3)
Mn(2)-Mn(1)-Mn(3)	166.95(2)
C(9)-Mn(2)-C(7)	89.76(14)
C(9)-Mn(2)-C(8)	90.23(14)
C(7)-Mn(2)-C(8)	91.70(15)
C(9)-Mn(2)-S(3)	90.87(10)
C(7)-Mn(2)-S(3)	98.14(11)
C(8)-Mn(2)-S(3)	170.11(12)
C(9)-Mn(2)-S(4)	95.08(10)
C(7)-Mn(2)-S(4)	173.32(11)
C(8)-Mn(2)-S(4)	92.87(11)
S(3)-Mn(2)-S(4)	77.24(3)
C(9)-Mn(2)-S(2)	177.93(11)
C(7)-Mn(2)-S(2)	88.95(10)
C(8)-Mn(2)-S(2)	91.43(11)
S(3)-Mn(2)-S(2)	87.71(3)
S(4)-Mn(2)-S(2)	86.08(3)
C(9)-Mn(2)-Mn(1)	130.10(10)
C(7)-Mn(2)-Mn(1)	122.41(10)
C(8)-Mn(2)-Mn(1)	121.99(11)
S(3)-Mn(2)-Mn(1)	51.10(2)
S(4)-Mn(2)-Mn(1)	50.92(2)
S(2)-Mn(2)-Mn(1)	49.67(2)
C(12)-Mn(3)-C(11)	90.06(16)
C(12)-Mn(3)-C(10)	89.35(15)
C(11)-Mn(3)-C(10)	93.62(15)
C(12)-Mn(3)-S(5)	88.63(11)
C(11)-Mn(3)-S(5)	168.59(11)
C(10)-Mn(3)-S(5)	97.69(10)
C(12)-Mn(3)-S(6)	98.21(11)
C(11)-Mn(3)-S(6)	91.74(11)
C(10)-Mn(3)-S(6)	170.72(11)
S(5)-Mn(3)-S(6)	77.24(3)
C(12)-Mn(3)-S(1)	178.88(11)
C(11)-Mn(3)-S(1)	89.77(12)
C(10)-Mn(3)-S(1)	91.76(10)
S(5)-Mn(3)-S(1)	91.32(3)
S(6)-Mn(3)-S(1)	80.69(3)
C(12)-Mn(3)-Mn(1)	129.46(10)
C(11)-Mn(3)-Mn(1)	124.11(11)

C(10)-Mn(3)-Mn(1)	120.03(10)
S(5)-Mn(3)-Mn(1)	50.26(2)
S(6)-Mn(3)-Mn(1)	50.80(2)
S(1)-Mn(3)-Mn(1)	49.91(2)
C(1)-S(1)-Mn(1)	100.92(10)
C(1)-S(1)-Mn(3)	115.56(11)
Mn(1)-S(1)-Mn(3)	78.11(3)
C(2)-S(2)-Mn(1)	99.30(10)
C(2)-S(2)-Mn(2)	112.07(11)
Mn(1)-S(2)-Mn(2)	78.07(3)
C(3)-S(3)-Mn(1)	98.85(11)
C(3)-S(3)-Mn(2)	102.62(10)
Mn(1)-S(3)-Mn(2)	77.58(3)
C(4)-S(4)-Mn(1)	100.26(10)
C(4)-S(4)-Mn(2)	100.01(10)
Mn(1)-S(4)-Mn(2)	77.26(3)
C(5)-S(5)-Mn(1)	100.02(11)
C(5)-S(5)-Mn(3)	100.28(11)
Mn(1)-S(5)-Mn(3)	78.18(3)
C(6)-S(6)-Mn(1)	99.06(11)
C(6)-S(6)-Mn(3)	100.52(11)
Mn(1)-S(6)-Mn(3)	77.72(3)
C(2)-C(1)-S(1)	108.9(2)
C(1)-C(2)-S(2)	108.6(2)
C(4)-C(3)-S(3)	112.9(2)
C(3)-C(4)-S(4)	113.2(2)
C(6)-C(5)-S(5)	113.1(2)
C(5)-C(6)-S(6)	113.3(2)
O(1)-C(7)-Mn(2)	176.8(3)
O(2)-C(8)-Mn(2)	176.6(3)
O(3)-C(9)-Mn(2)	177.3(3)
O(4)-C(10)-Mn(3)	178.6(3)
O(5)-C(11)-Mn(3)	176.4(3)
O(6)-C(12)-Mn(3)	176.3(3)