



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE COMPUESTOS CARBONÍLICOS DE RENIO(I)
CON LIGANTES DIFOSFORADOS MONOOXIDADOS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

DAVID MARTÍNEZ VELÁZQUEZ



MÉXICO, D.F.

2014



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: Dr. Jorge Morgado Moreno
VOCAL: Dr. Noé Zúñiga Villarreal
SECRETARIO: Dra. Erika Martin Arrieta
1er. SUPLENTE: M. en C. Margarita Romero Ávila
2° SUPLENTE: Dra. Verónica García Montalvo

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

ASESOR DEL TEMA: _____
Dr. Noé Zúñiga Villarreal

SUPERVISOR TÉCNICO: _____
M. en C. María Obdulia Sánchez Guadarrama

SUSTENTANTE: _____
David Martínez Velázquez

Agradecimientos

A La Universidad Nacional Autónoma de México.

A la Facultad de Química de la UNAM

Al Instituto de Química de la UNAM

A mis sinodales, la Dra. Erika Martin Arrieta y el Dr. Jorge Morgado Moreno, por su disposición para la revisión de esta tesis.

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

I.Q. Luis Velasco Ibarra: espectrometría de masas

M. en C. María del Paz Orta Pérez: análisis elemental

Al personal técnico y académico del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM:

Dr. Diego Martínez Otero: difracción de rayos X

M. en C. Alejandra Núñez Pineda: análisis elemental

A DGAPA-UNAM por la beca otorgada a través del proyecto PAPIIT IN201311.

A CONACyT por el apoyo financiero otorgado a través del proyecto CB-2009/131329.

Parte de este trabajo fue presentado en los siguientes congresos:

- Simposio Interno del Instituto de Química. Diciembre, 2012.
- 6° Encuentro de Química Inorgánica, EQI 2013, Puebla, Pue.
- Simposio “Ángeles Paz Sandoval... 30 años de trayectoria científica”. Abril, 2013, CINVESTAV, México, D.F.
- Simposio “Impacto de la Química de Coordinación en 100 años”. Diciembre, 2013, Facultad de Química, UNAM, México, D.F.
- Simposio Interno del Instituto de Química. Enero 2014.

Dedico esta tesis a mi mamá Aida, por su apoyo incondicional. Gracias por darme tu amor, tu esfuerzo, tu guía y tu aliento; por ser mi primera maestra y enseñarme los valores que forjaron mi carácter. No sería quien soy, ni alcanzado mis metas sin ti. Gracias por todo.

A mi abuelita Mary, cuya presencia ha sido invaluable desde que era un niño. Gracias por inculcarme el respeto y el servicio a los demás como valores primordiales; por ser mi apoyo en todo momento y tomar responsabilidades que no te correspondían, pero que tomaste por nosotros. Gracias.

A mi abuelo Manuel, por su apoyo, confianza y cariño.

A Fernando por estar ahí cuando más lo necesité; por ser mi tío, amigo y confidente.

A Esperanza y a mi madrina Aurora, por su cariño y por todo lo que han hecho por mí en todos estos años.

A mis hermanas Rosario y Zorell, gracias por su confianza, pero sobre todo, gracias por ser mis amigas y por creer en mí.

A mi tía Elizabeth Caracheo, gracias por ser mi ejemplo de esfuerzo y dedicación desde que era niño.

A mis tíos David y Magda por su apoyo.

Al Dr. Noé Zúñiga Villarreal por permitirme formar parte de su grupo de trabajo, por darme su confianza y enseñarme a ejercer mi profesión con ética y responsabilidad. Gracias por sus consejos y su apoyo tanto en el trabajo como en la vida.

A la M en C. Obdulia Sánchez por compartir conmigo su trabajo, su conocimiento y su amistad. En gran medida este proyecto se llevó a cabo gracias a ti.

A la Dra. Marisol Reyes Lezama, por llenar de entusiasmo el laboratorio y contagiarnos con él. Gracias por todo tu apoyo.

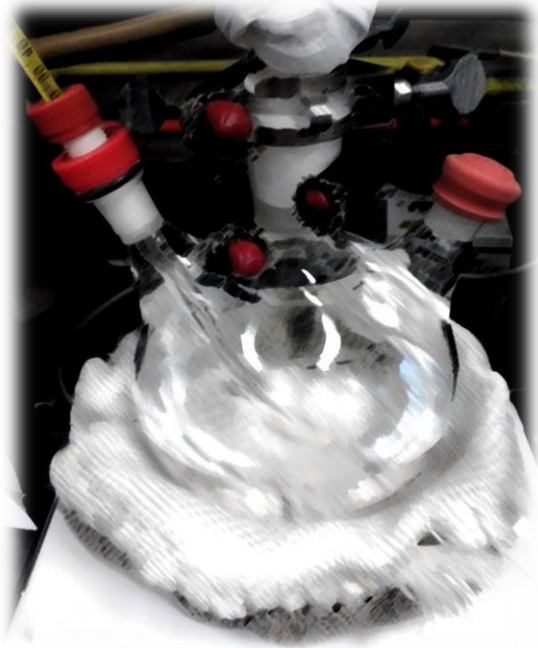
A la Dra. Norma Mireles por introducirme al mundo de la química.

A mis amigos, en los que encontré una familia en la facultad; Itzel, Karen, Anava, Alexia, Alan, Cynthia, Leonardo y Aislím.

A mis colegas y amigos, porque juntos pasamos desde fiestas hasta desvelos haciendo tarea. Edith, Pedro, Juan Alberto, Xiao, Nora Luz, Uzi, Luis Ángel, Alejandro, Claudia, Roberto, Héctor (Pani), Nadia, Ulises y a quien por distracción haya omitido.

A mis compañeros del laboratorio 3-C. Karlita, Martín, Ingrid, Josué, Otho, Lili; por su ayuda y consejos; porque juntos hemos aprendido más que química. A Angela, especialmente por su amistad, las canciones y hasta los chistes.

Especialmente quiero dedicar este trabajo a la memoria de Manuel Velázquez Karacheo. Tío, amigo y maestro. Por haberme enseñado que soy capaz de más de lo que creo y que vale la pena la lucha cuando la recompensa es grande.



Nunca perseguí la gloria
ni dejar en la memoria
de los hombres mi canción;
yo amo los mundos sutiles,
ingrávidos y gentiles
como pompas de jabón.
Me gusta verlos pintarse
de sol y grana, volar
bajo el cielo azul, temblar
súbitamente y quebrarse.

Antonio Machado

Índice

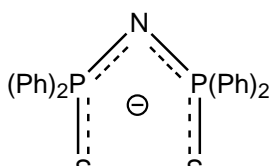
Abreviaturas y Símbolos	8
Relación de Compuestos	9
1. Introducción	10
2. Antecedentes	14
2.1 Fundamentos de Química Organometálica	15
2.1.1 Compuestos organometálicos transicionales y regla de los 18 electrones	15
2.1.2 Ligantes comunes	16
2.2 Carbonilos metálicos	17
2.2.1 Algunas consideraciones sobre la coordinación y el enlace M-CO	17
2.2.2 Efecto <i>trans</i> e influencia <i>trans</i>	20
2.2.3 Estabilidad de complejos carbonílicos metálicos	21
2.2.3.1 Compuestos carbonílicos de Renio en bajos estados de oxidación	22
2.2.4 Espectroscopia de Infrarrojo de complejos carbonílicos	22
2.3 Ligantes tipo Monóxido de <i>Bis</i> -fosfina (<i>bis</i> -phosphine monoxide ó BPMOs)	25
2.3.1 Propiedades químicas y hemilabilidad	26
2.3.2 Métodos sintéticos de los BPMOs	26
2.3.2.1 Acoplamiento de fragmentos fosforados	27
2.3.2.2 Oxidación selectiva de polifosfinas	28
2.3.3 Síntesis catalítica de BPMOs	30
2.4 Complejos metálicos de BPMOs y su identificación espectroscópica	33
2.4.1 Propiedades químicas de BPMOs y su interacción con los centros metálicos	33
2.4.2 Complejos de renio con BPMOs	34
2.5 Ácidos imidodifosfínicos como ligantes	38
2.5.1 Ácido Tetrafenilditioimidodifosfínico y sus sales alcalinas	39
2.5.2 Modos de coordinación y complejos metálicos con estos ligantes	39
2.5.3 Complejos carbonílicos de renio con $K[Ph_2P(S)NP(S)Ph_2]$	40
2.6 Reactividad del compuesto de $[Re(CO)_4(Ph_2(S)NP(S)PPh_2-\kappa^2-S,S)]$ frente a fosfinas monodentadas	42
2.7 Reactividad del compuesto de $[Re(CO)_4(Ph_2(S)NP(S)PPh_2-\kappa^2-S,S)]$ frente a fosfinas bidentadas	43
3. Objetivos	47
3.1 Objetivos generales	48
3.2 Objetivos particulares	48
3.3 Hipótesis	48
4. Resultados y Discusión	49
4.1 Complejo $[Re(CO)_3(Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S)(Ph_2P(CH_2)_2PPh_2-\kappa^1-P)]$ (2)	50
4.2 Complejo $[Re(CO)_3(Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S)(Ph_2P(CH_2)_2P(O)Ph_2-\kappa^1-P)]$ (3)	51
4.2.1 Espectroscopía de IR	52
4.2.2 RMN- $^{31}P\{^1H\}$	54
4.2.3 Espectrometría de Masas	55

4.2.4 Propuesta mecanística para la oxidación del fósforo libre del complejo (2) [Re(CO) ₃ (Ph ₂ P(S)NP(S)Ph ₂ -κ ² -S,S)(Ph ₂ P(CH ₂) ₂ PPh ₂ -κ ¹ -P)]	57
4.3 Reactividad del complejo (3) , <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (Ph ₂ P(S)NP(S)Ph ₂ -κ ² -S,S)(Ph ₂ P(CH ₂) ₂ P(O)Ph ₂ -κ ¹ -P)], frente al 1,2- <i>bis</i> (difenilfosfino)etano (dppe)	59
4.3.1 Determinación de las condiciones de reacción del complejo (3) <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (Ph ₂ P(S)NP(S)Ph ₂ -κ ² -S,S)(Ph ₂ P(CH ₂) ₂ P(O)Ph ₂ -κ ¹ -P)] frente a dppe	60
4.3.1.1 Seguimiento por Espectroscopía de Infrarrojo	60
4.3.1.2 Seguimiento por RMN- ³¹ P	62
4.3.2 Purificación y caracterización de los productos obtenidos	67
4.4 Obtención del complejo (5) <i>fac</i> -[ReBr(CO) ₃ (Ph ₂ P(CH ₂) ₂ P(O)Ph ₂ -κ ² -P,O)]	71
4.4.1 Determinación de las condiciones de reacción para obtener el complejo (5) , <i>fac</i> -[ReBr(CO) ₃ (Ph ₂ P(CH ₂) ₂ P(O)Ph ₂ -κ ² -P,O)]	73
4.4.1.2 Seguimiento de reacción por espectroscopía de IR	73
4.4.1.2 Seguimiento de reacción por RMN- ³¹ P	76
4.4.2 Caracterización del complejo (5) , <i>fac</i> -[ReBr(CO) ₃ (Ph ₂ P(CH ₂) ₂ P(O)Ph ₂ -κ ² -P,O)]	81
4.4.2.1 Espectrometría de Masas	81
4.4.2.2 Espectroscopía de Infrarrojo	84
4.4.2.3 Espectroscopía de RMN- ¹ H	88
4.4.2.3 Espectroscopía de RMN- ³¹ P	86
4.4.2.4 Espectroscopía de RMN- ¹³ C	90
4.4.2.6 Difracción de rayos X	95
4.4.3 Propuesta mecanística para la formación del complejo (5) , <i>fac</i> -[ReBr(CO) ₃ (Ph ₂ P(CH ₂) ₂ P(O)Ph ₂ -κ ² -P,O)]	99
4.5 Reactividad del complejo (5) <i>fac</i> -[ReBr(CO) ₃ (Ph ₂ P(CH ₂) ₂ P(O)Ph ₂ -κ ² -P,O)] frente al ligante 1,2- <i>bis</i> (difenilfosfino)etano (dppe)	101
4.5.1 Determinación de las condiciones de reacción del (5) , <i>fac</i> -[ReBr(CO) ₃ (Ph ₂ P(CH ₂) ₂ P(O)Ph ₂ -κ ² -P,O)] frente al dppe	102
4.5.2 Purificación y caracterización de los productos obtenidos	104
5. Conclusiones	108
6. Datos Cristalográficos	111
7. Sección Experimental	114
7.1 Instrumentación	115
7.2 Síntesis del Complejo (2) <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (Ph ₂ P(S)NP(S)Ph ₂ -κ ² -S,S)(Ph ₂ P(CH ₂) ₂ PPh ₂ -κ ¹ -P)]	116
7.3 Síntesis del Complejo (3) [<i>fac</i> -Re(CO) ₃ (Ph ₂ P(S)NP(S)Ph ₂ -κ ² -S,S)(Ph ₂ P(CH ₂) ₂ P(O)Ph ₂ -κ ¹ -P)]	117
7.4 Reacción del Complejo (3) <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (Ph ₂ P(S)NP(S)PPh ₂ -κ ² -S,S)(Ph ₂ P(CH ₂) ₂ P(O)Ph ₂ -κ ¹ -P)] con dppe	118
7.5 Síntesis del Complejo (5) <i>fac</i> -[ReBr(CO) ₃ (Ph ₂ P(CH ₂) ₂ P(O)Ph ₂ -κ ² -P,O)]	119
7.6 Reacción del Complejo (5) <i>fac</i> -[ReBr(CO) ₃ (Ph ₂ P(CH ₂) ₂ P(O)Ph ₂ -κ ² -P,O)] con dppe	120
8. Referencias	122

Abreviaturas y Símbolos

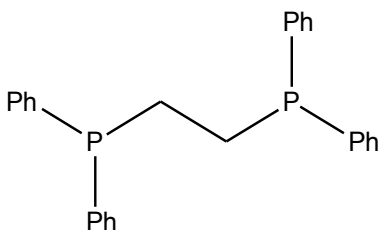
Å	Angstrom
BPMO	<i>Bis</i> -Phosphine monoxide (monóxido de <i>bis</i> -fosfina)
Dppe	1,2- <i>bis</i> (difenilfosfino)etano
dppeO	Monóxido de 1,2- <i>bis</i> (difenilfosfino)etano
DPPA	Difenilfosfinamina
PNP	tetrafenilditioimidodifosfinato
°C	Grado Celsius
Ph	Sustituyente fenilo
min	minutos
h	hora
IR	Absorción de Infrarrojo
ATR	Reflexión total atenuada
ν	número de onda
<i>fac</i> -	Isómero en disposición facial
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
³¹ P	Núcleo fósforo-31
¹ H	Núcleo hidrógeno-1
¹³ C	Núcleo carbono-13
{ ¹ H}	Experimento desacoplado del núcleo hidrógeno-1
δ	desplazamiento químico
ppm	partes por millón
J	constante de acoplamiento
Hz	Hertz
m/z	Relación masa/carga
FAB	Bombardeo con Átomos Rápidos
[M ⁺]	Ión molecular
Tol	Tolueno
pf.	Punto de fusión

Relación de Compuestos

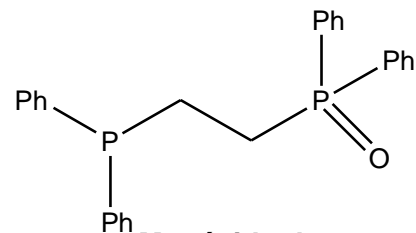


Anión

tetrafenilditioimidodifosfinato

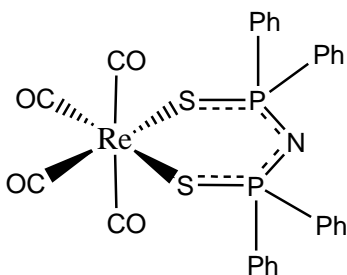


1,2-bis(difenilfosfino)etano



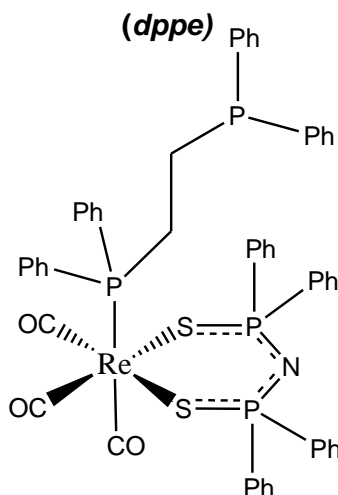
Monóxido de 1,2-

bis(difenilfosfino)etano (dppeO)

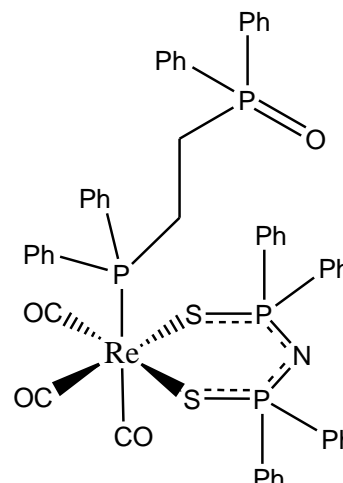


Complejo (1)

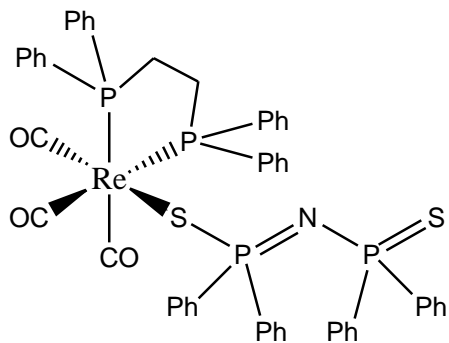
Tetracarbonil- k^2 -
tetrafenilditioimidodifosfinrenio(I)



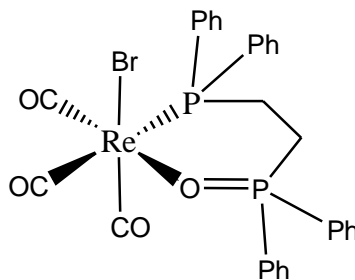
Complejo (2) *fac*-tricarbonil- k^1 .
1,2-bis(difenilfosfino)etano- k^2 -
tetrafenilditioimidodifosfinrenio(I),



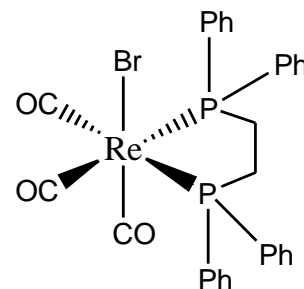
Complejo (3) *fac*-tricarbonil- k^1 -
monóxido de 1,2-
bis(difenilfosfino)etano- k^2 -
tetrafenilditioimidodifosfinrenio(I)



Complejo (4) *fac*-tricarbonil- k^2 -1,2-
bis(difenilfosfino)etano- k^1 -
tetrafenilditioimidodifosfinrenio(I)



Complejo (5) *fac*-bromotricarbor
 k^1 -monóxido de 1,2-
bis(difenilfosfino)etanorenio(I)



Complejo (6) *fac*-
bromotricarbonil- k^2 -1,2-
bis(difenilfosfino)etanorenio(I)

1. Introducción

1. Introducción

Uno de los objetivos de la Química es la elaboración de nuevos compuestos que tengan aplicaciones que beneficien a la sociedad. Es tarea del químico entender los procesos por los que la materia se transforma con el fin de encontrar las condiciones en las que se puedan obtener estos nuevos compuestos de la manera más sencilla, económica y limpia.

La Química, como ciencia, ha crecido mucho y para comprender mejor el comportamiento de la materia se ha dividido en diferentes ramas. Una de éstas es la Química Organometálica, que está enfocada al estudio de los compuestos en los que existe, al menos, un enlace entre un metal y un átomo de carbono.¹

A pesar de ser muy joven respecto a otras áreas de la química, la Organometálica hoy en día es de las más estudiadas, principalmente en el diseño de compuestos organometálicos, métodos sintéticos y rutas catalíticas que hagan más eficientes procesos industriales ya existentes o que permitan la obtención de nuevos fármacos, por mencionar algunos ejemplos.² Todo esto de manera más económica y amigable con el ambiente. La mayoría de los metales de transición pueden formar compuestos con actividad catalítica.²

Se debe mencionar también la importancia de los ligantes que rodean el centro metálico, ya que pueden modificar completamente la reactividad del mismo frente a un sustrato. Una de las familias de ligantes más empleadas para obtener compuestos con actividad catalítica es la de los monóxidos de *bis*-fosfina (BPMOs por sus siglas en inglés).³ Cuando estos compuestos funcionan como ligantes se conocen como ligantes hemilábiles porque, al poseer un centro nucleofílico blando (P) y uno duro (O), generan quelatos metálicos donde el enlace M-O es más lábil que el enlace M-P y puede dar lugar a especies reactivas y coordinativamente insaturadas.³

Sin embargo, la síntesis de los BPMOs no es sencilla debido a la falta de selectividad y eficiencia de los métodos tradicionales.⁴⁻⁷ Es entonces cuando nace la idea de emplear un compuesto organometálico para la síntesis de dichos compuestos.⁸

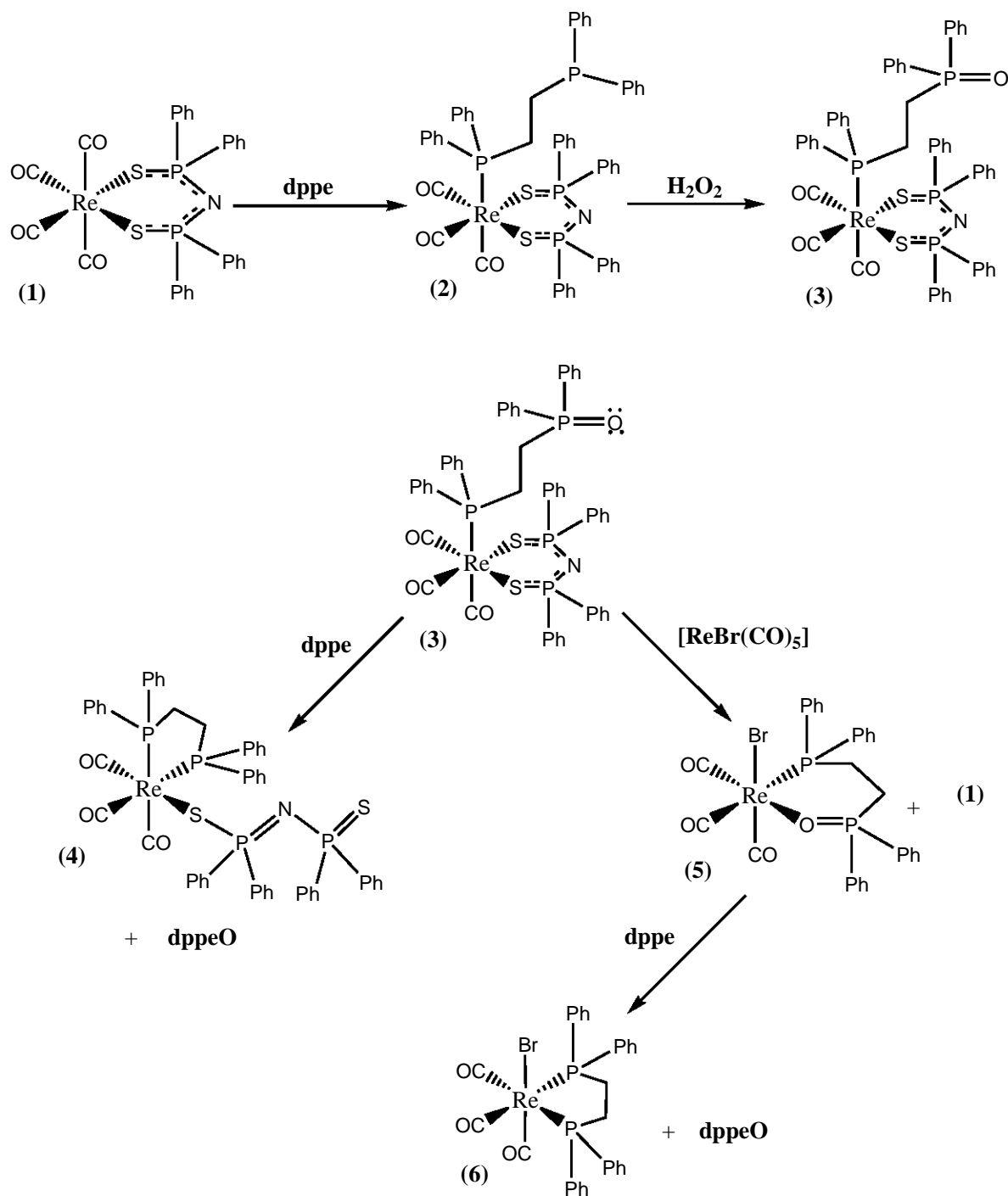
Se han reportado en la literatura métodos catalíticos para la síntesis de BPMOs empleando paladio como centro metálico y partiendo de *bis*-fosfinas.⁸ Así mismo se ha observado que las *bis*-fosfinas son ligantes bidentados que pueden monocoordinarse a un centro metálico en vez de formar un quelato, siempre y cuando exista otro ligante en el complejo que ya esté formando un quelato.⁹

Una familia de ligantes que forman quelatos estables con metales de transición son los ácidos imidodifosfínicos y sus sales alcalinas; éstos son ligantes bidentados que se obtienen de la oxidación con calcógenos de *bis*(difosfino)aminas.¹⁰⁻¹²

Así, en esta tesis se explora la posibilidad de sintetizar el monóxido de *bis*(difenilfosfino)etano (dppeO) usando como sustrato 1,2-*bis*(difenilfosfino)etano (dppe) y el compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2-\kappa^2\text{S},\text{S})]$ (**1**) para generar el complejo monocoordinado de la *bis*-fosfina (**2**) y oxidarlo selectivamente (**3**).^{13,14}

Asimismo se estudia la reactividad del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S})(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2-\kappa^1-\text{P})]$ (**3**) frente a otros centros metálico similares en bajo estado de oxidación como $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ y la reactividad del complejo generado *fac*- $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{P},\text{O})]$ (**5**) frente al 1,2-*bis*(difenilfosfino)etano.

En el siguiente Esquema se presentan las reacciones llevadas a cabo en este trabajo.



Esquema 1. Esquema general de reacciones

2. Antecedentes

2. Antecedentes

2.1 Fundamentos de Química Organometálica

Los compuestos organometálicos son aquellos que se caracterizan por tener enlaces $M^{\delta+}-C^{\delta-}$ que pueden ser más o menos polares entre un metal y un átomo de carbono.¹ En muchos aspectos, la química orgánica de elementos como B, Si, P, As, Se y Te se asemeja a la química de sus homólogos metálicos. Así, el término 'compuesto organometálico' considera compuestos que incluyen los no metales y semimetales antes mencionados (otro término usado para estos compuestos es 'organoelemento').¹

Es necesario diferenciar entre los compuestos organometálicos de grupo principal y de los metales de transición, ya que la química de los primeros está gobernada por las propiedades del grupo al que pertenece el metal, mientras que la de los metales de transición depende más de la naturaleza de los ligantes, del número de coordinación del centro metálico y del estado de oxidación del mismo.

2.1.1 Compuestos organometálicos transicionales y regla de los 18 electrones

La química organometálica de los metales de transición es muy rica debido a diversos factores, destacando los siguientes:

- El uso de los orbitales $(n-1)d$, ns y np del metal para interactuar con los ligantes; el metal puede actuar como aceptor y donador de electrones, que junto con las propiedades electrónicas del ligante dan lugar al efecto sinérgico de la retrodonación.
- La posibilidad de cambio en el número de coordinación y la labilidad del enlace M-L que son esenciales para procesos catalíticos.

- La variedad de arreglos en la esfera de coordinación alrededor del metal, que puede dar lugar a reacciones selectivas.^{1,15}

Para explicar la estabilidad de los compuestos organometálicos, Sidgwick en 1927 propuso que los complejos de metales de transición estables se forman cuando la suma de los electrones en los orbitales d del metal y de los electrones donados por los ligantes es igual a 18 y el metal adquiere la configuración electrónica del gas noble subsecuente (regla de los 18 electrones). Una excepción la muestran los complejos que se estabilizan con 14 o 16 electrones.

De acuerdo a la teoría de Orbitales Moleculares, la Regla de los 18 electrones se cumple cuando los orbitales de enlace están ocupados y los de antienlace están desocupados, lo cual es posible sólo cuando ligantes fuertemente aceptores π interactúan con el metal, ya que hacen que los orbitales de antienlace aumenten en energía y sean menos accesibles para participar en el enlace.¹⁵

2.1.2 Ligantes comunes

Para que un ligante interactúe con un centro metálico es necesario que los orbitales de valencia del metal y los orbitales del ligante posean una simetría apropiada y una energía comparable.

De acuerdo con las interacciones que presentan los ligantes con el metal, se pueden clasificar en:

- Donadores- σ : éstos no presentan interacciones π , tal es el caso de hidruros, alquilos y aminas.
- Donadores-- σ /donadores- π : en este grupo encontramos a los halógenos, dichos ligantes al tener electrones no compartidos, pueden donar densidad electrónica al metal en los orbitales desocupados del mismo.
- Donadores- σ /aceptores- π : en este grupo se encuentran los que presentan el efecto sinérgico de retrodonación; tal es el caso de carbenos, carbinos, carbonilos, fosfinas, olefinas, alquinos, alilos y enilos en general.

- Donadores- σ,π /aceptores- δ : en este grupo se encuentran aquellos ligantes que se enlazan al metal por electrones π , y reciben densidad electrónica en sus orbitales δ de antienlace, tal es el caso del ciclopentadienilo y arenos.

En este trabajo se utilizan ligantes que pertenecen al tercer grupo: específicamente carbonilos y fosfinas.

2.2 Carbonilos metálicos

Los complejos carbonílicos con metales de transición son uno de los grupos de compuestos organometálicos mejor conocidos. Se utilizan en la síntesis de otros complejos metálicos en bajos estados de oxidación y pueden ser sustituidos por ligantes como bases de Lewis, alquenos y arenos. Además, los carbonilos que permanecen en el complejo ayudan a estabilizarlo frente a la oxidación o la descomposición térmica.

2.2.1 Algunas consideraciones sobre la coordinación y el enlace M-CO

El monóxido de carbono (carbonilo) es un ligante neutro que dona un par electrónico y generalmente se coordina por el átomo de carbono a un centro metálico.

Como se observa en la Fig. 1, el monóxido de carbono tiene un par de electrones con los que puede coordinarse a un centro metálico en el orbital 5σ , este orbital molecular es de antienlace, así que al coordinarse a un metal, primeramente el orden de enlace C-O aumenta; por otro lado se observa en el mismo diagrama, que esta molécula tiene orbitales π de antienlace desocupados (2π) y que al estar coordinado a un centro metálico rico en electrones, estos orbitales reciben densidad electrónica, disminuyendo considerablemente el orden de enlace C-O. A este efecto sinérgico se le conoce como retrodonación.

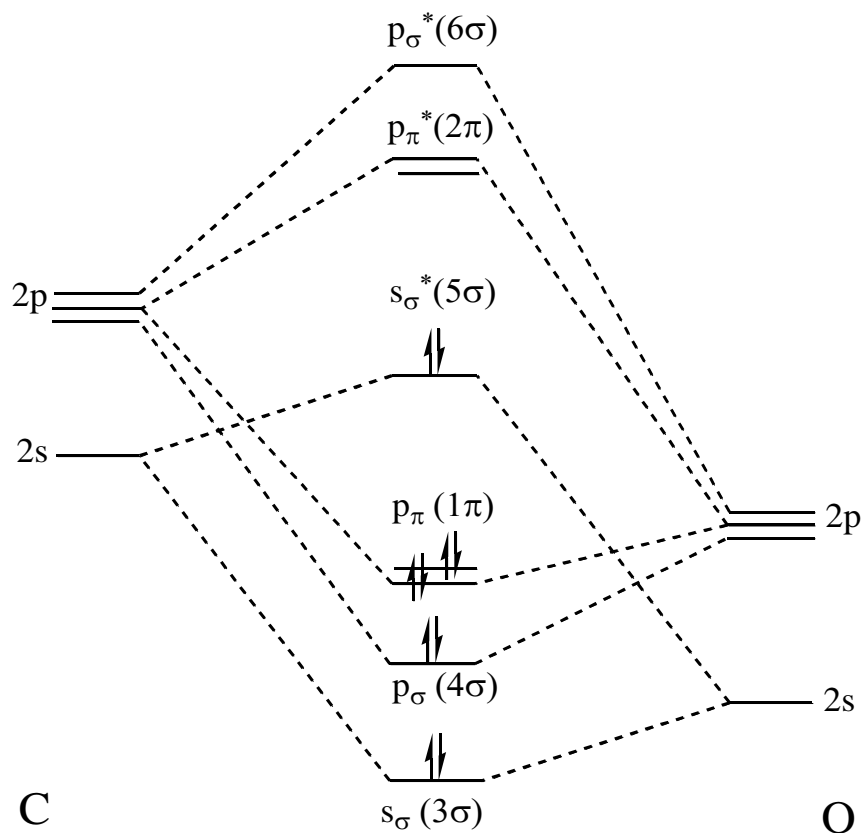


Fig.1. Diagrama simplificado de orbitales moleculares del monóxido de carbono. La secuencia de los orbitales moleculares mostrados entre paréntesis se refiere a cuando todos los electrones son considerados. Se omiten los orbitales 1σ y 2σ .

El carbonilo como ligante, se clasifica como donador- σ débil/aceptor- π fuerte debido a que sus orbitales de antienlace (2π) son de simetría apropiada y energía comparable con los orbitales d del centro metálico con el que interacciona, por lo que el centro metálico puede donar densidad electrónica de sus orbitales d a los orbitales vacíos del carbonilo (retrodonación) (Fig. 2).¹

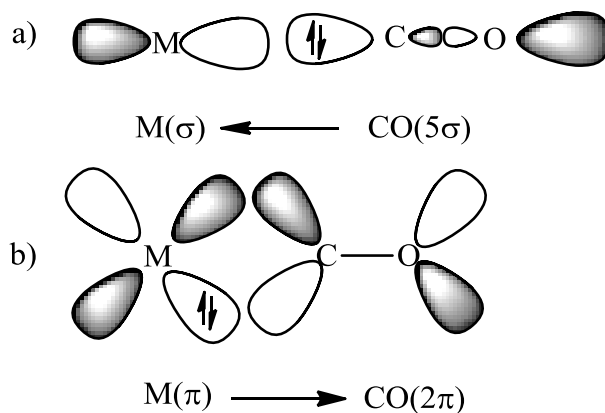


Fig.2. Interacciones del ligante carbonilo con un centro metálico. **a)** donación sigma **b)** retrodonación π . Los símbolos entre paréntesis indican el tipo de orbital molecular y tipo de enlace con el que interactúa el carbonilo y el metal.

Las principales formas de coordinación del carbonilo son terminal, puente (μ) y triple puente (μ_3) y se muestran en la figura 3.

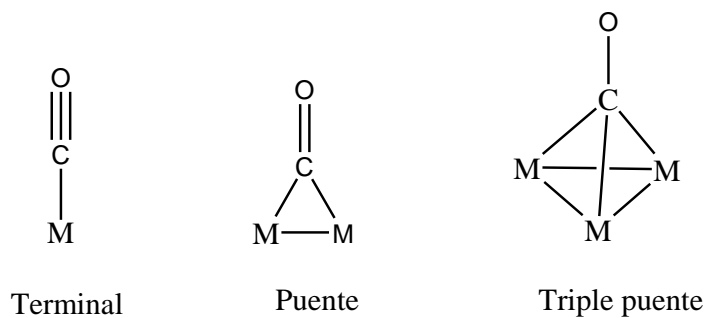


Fig. 3. Formas de coordinación del carbonilo con metales de transición.

Las últimas dos formas de coordinación aparecen principalmente en complejos que contienen enlace M-M como los cúmulos metálicos.

2.2.2 Efecto *trans* e influencia *trans*

Es bien sabido que en complejos planos cuadrados y octaédricos ciertos ligantes (como el CO) dirigen la reacción de sustitución del ligante preferentemente en la posición *trans* respecto a ellos. A este fenómeno se le conoce como efecto *trans*; sin embargo, se debe hacer una distinción entre el efecto *trans* y la influencia *trans*. Tanto la termodinámica como la cinética proveen las bases en las que se fundamentan estos conceptos. Cuando la reacción está controlada por factores termodinámicos, se conoce como *influencia trans*. El verdadero *efecto trans* se asocia a los factores cinéticos, es decir, que afectan el orden de la reacción.¹⁶

Los ligantes que son buenos donadores σ , como hidruros y alquilos, o buenos aceptores π , como carbonilos y fosfinas, tienden a unirse fuertemente al metal y debilitan el enlace metal-ligante en posición *trans* a ellos en el estado basal de la molécula. Ésta es una propiedad termodinámica y es conocida como *influencia trans*.

La tendencia de ciertos ligantes a dirigir grupos entrantes a la posición *trans* en reacciones bajo control cinético es el 'verdadero' efecto *trans*, en el que la influencia del ligante en posición *trans* sobre el ligante entrante está relacionada con la diferencia de energía entre el estado basal y el estado de transición del paso determinante de reacción.¹⁶

En este caso no solo es importante el efecto de donación σ del ligante al metal, sino también el efecto de donación π del metal al ligante. Cuando se combinan ambos efectos, podemos ordenar algunos ligantes comunes que presentan efecto *trans* de la manera siguiente:

CO, CN⁻, C₂H₄ > PR₃, H⁻ > CH₃⁻, S=C(NH₂)₂ > C₆H₅⁻ > NO₂⁻, SCN⁻, I⁻ > Br⁻ > Cl⁻ > Py, NH₃, OH⁻, H₂O

En la figura 4 se presentan los perfiles energéticos de las interacciones tanto σ como π sobre la energía de activación en reacciones con efecto *trans*.

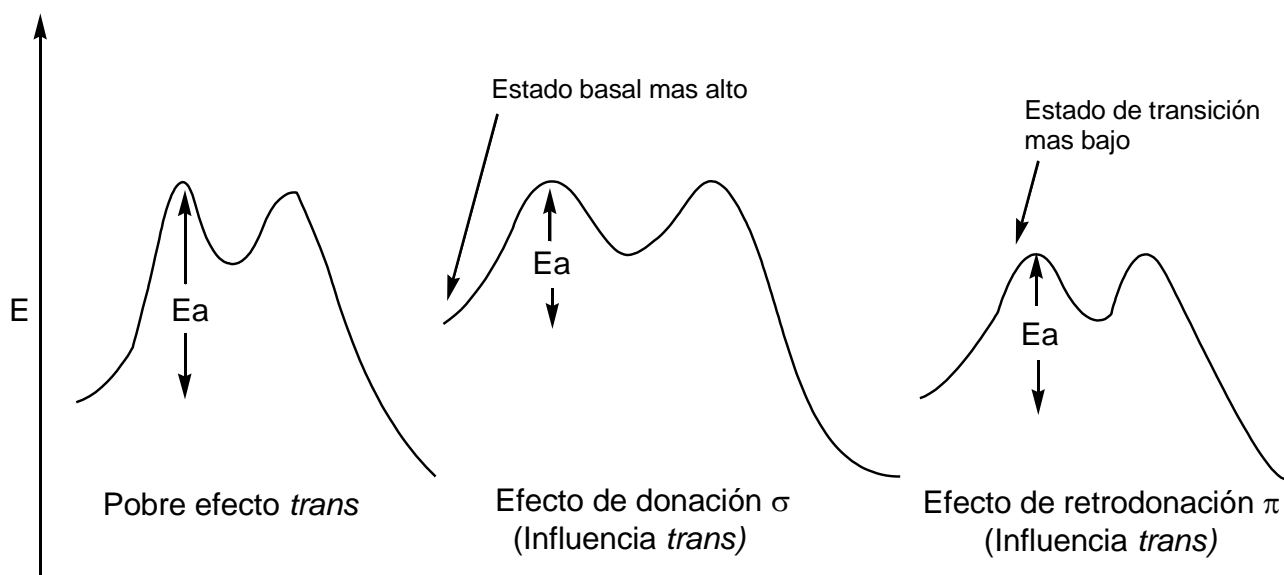


Fig. 4. Relación de la energía de activación de una reacción con el efecto *trans*

Se observa que los ligantes que sólo tienen donación σ (como hidruros y alquilos) hacen que la energía de los reactivos sea mayor cuando existe este tipo de interacción que cuando no la hay o es muy pobre.

En el caso de la retrodonación π se observa que disminuye la energía del estado de transición. En conclusión ambos efectos provocan la disminución de la energía de activación de la reacción de sustitución de un ligante.¹⁶

2.2.3 Estabilidad de complejos carbonílicos metálicos

El grupo carbonilo, al ser un excelente aceptor π , puede estabilizar complejos con centros metálicos ricos en electrones, ya que la densidad electrónica se distribuye entre el metal y los ligantes carbonilo por retrodonación. Debido a esto se conocen compuestos carbonílicos de metales en bajos estados de oxidación e incluso con estados de oxidación negativos.

Por otro lado, se ha observado que los grupos carbonilo pueden ser sustituidos fácilmente por ligantes neutros, principalmente fosfinas que tienen propiedades electrónicas similares a las del carbonilo.¹⁷

2.2.3.1 Compuestos carbonílicos de Renio en bajos estados de oxidación

Los elementos del grupo 7 (manganeso, tecnecio y renio) forman compuestos de fórmula $M_2(CO)_{10}$ en los que existe un enlace M-M. Este compuesto es amarillo en el caso de manganeso y blanco, en el caso de tecnecio y renio: los tres subliman. Se sintetizan a partir de los óxidos correspondientes de dichos metales y CO a presión y temperatura altas.

Se sabe que el enlace M-M es lábil, lo que favorece la formación de diferentes derivados, dependiendo las condiciones de reacción, de entre los cuales, podemos mencionar los halopentacarbonilos, de fórmula general $MX(CO)_5$ donde X es generalmente cloro o bromo. A partir de estos compuestos se pueden sintetizar gran variedad de complejos debido a que los carbonilos, como se mencionó con anterioridad, pueden ser sustituidos fácilmente por ligantes neutros para dar los productos tetracarbonilados y tricarbonilados; en el caso del tricarbonilado generalmente se obtiene el isómero facial.¹⁷

2.2.4 Espectroscopia de Infrarrojo de complejos carbonílicos

Los complejos carbonílicos se pueden caracterizar por diversos métodos espectroscópicos, siendo el más empleado la espectroscopia de infrarrojo. En esta espectroscopia se observan los modos vibracionales del enlace C-O que aparece en la región comprendida entre 2200 cm^{-1} y 1620 cm^{-1} . La banda correspondiente al monóxido de carbono libre aparece en 2143 cm^{-1} ; cuando las bandas de IR correspondientes a un compuesto carbonílico aparecen a mayores números de onda que la del carbonilo libre se trata de compuestos carbonílicos no clásicos (en los que no hay retrodonación)¹⁸ mientras que cuando aparece a números de onda menores, se habla de compuestos carbonilos clásicos.

Las vibraciones del enlace C-O pueden verse afectadas por diferentes efectos, los cuales se ven reflejados en el espectro de infrarrojo, algunos de ellos son:

- Los modos de coordinación del carbonilo: El cambio en la frecuencia de vibración del carbonilo (ν_{CO}) en un complejo es característico para un modo de coordinación del carbonilo y esta frecuencia decrece a medida que aumenta el número de centros metálicos con los que interactúa el carbono carbonílico.

	Libre	Terminal	Puente	Triple puente
$\nu_{CO}(\text{cm}^{-1})$	2143	1850-2120	1750-1850	1620-1730

Tabla 1. Frecuencias de vibración (tensión) del enlace C-O

En la tabla 1 se observa que al disminuir el orden de enlace C-O disminuye su frecuencia de vibración.

- Retrodonación y carga en el centro metálico: Se ha observado que a menor carga positiva en el centro metálico hay una expansión de los orbitales *d* del mismo, mientras que a mayor es la carga positiva hay una contracción. Esto afecta la retrodonación, ya que si los orbitales *d* del metal se contraen, no habrá un traslape efectivo con los orbitales de antienlace del carbonilo y, por lo tanto, disminuirá la retrodonación. El efecto contrario se observa cuando el centro metálico tiene una menor carga positiva. Esto se refleja en la elongación del enlace C-O que aparece a números de onda menores cuando se favorece la retrodonación (ver pag. 16).
- La simetría de la molécula: El número de bandas de vibración de un complejo en la región de carbonilos depende de la simetría del mismo. Generalmente es posible proponer la simetría local de un complejo carbonílico por el número de bandas presentes en el espectro de IR. En la

tabla 2 se muestra el número de bandas activas de carbonilo en IR dependiendo de la simetría local del complejo metálico.¹

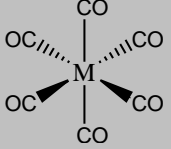
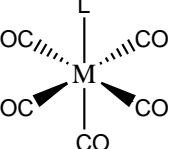
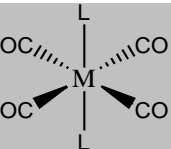
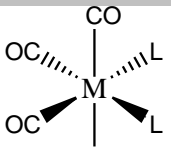
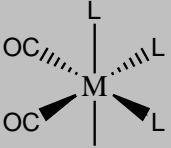
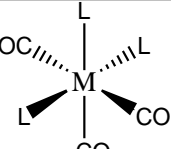
Complejo	Número y modos de bandas activas en IR	Grupo puntual del complejo
 M(CO)₆	1 T _{1u}	O _h
 LM(CO)₅	3 2A ₁ + E	C _{4v}
 trans-L₂M(CO)₄	1 E _u	D _{4h}
 cis-L₂M(CO)₄	4 2A ₁ + B ₁ + B ₂	C _{2v}
 fac-L₃M(CO)₃	2 A ₁ + E	C _{3v}
 mer-L₃M(CO)₃	3 2A ₁ + B ₁ + B ₂	C _{2v}

Tabla 2. Número y modos de activos de vibración en IR de complejos carbonílicos octaédricos en función de su simetría local.

- Las propiedades aceptoras o donadoras de otros ligantes: Los ligantes en posiciones *trans* al carbonilo compiten por los electrones en los orbitales *d* de un centro metálico (influencia *trans*). Dos grupos carbonilo en disposición *trans* se debilitan mutuamente. Al remplazar uno de los carbonilos por otro ligante con propiedades aceptoras π débiles respecto al carbonilo, el enlace M-CO se ve fortalecido al favorecer la retrodonación y por lo tanto, el enlace C-O se ve debilitado. Se observa, por lo tanto, un corrimiento de la banda de IR a frecuencias menores. La frecuencia de vibración de un carbonilo también se ve afectada, aunque en menor grado, por los ligantes en posición *cis* a él.

2.3 Ligantes tipo Monóxido de *Bis*-fosfina (*bis*-phosphine monoxide ó BPMOs)

Dentro de los ligantes utilizados en química organometálica existen ciertas familias que son útiles para una gran variedad de procesos; sobre todo dentro de la catálisis homogénea.¹⁹⁻²⁴ Dentro de estos ligantes se encuentran los monóxidos de *bis*-fosfina o BPMOs por sus siglas en inglés (Fig. 5). Estos ligantes se denominan hemilábiles debido a que dentro de su estructura poseen un centro nucleofílico duro (O) y uno blando (P(III)).³

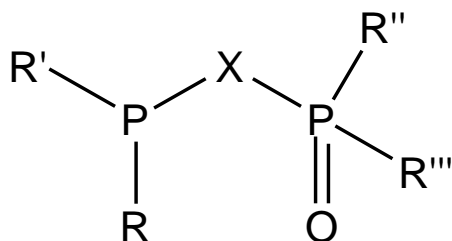


Fig. 5. Estructura general de los ligantes tipo BPMO. R, R', R'' y R''' pueden ser cualquier sustituyente alquilo o arilo y X es la cadena espaciadora, que puede ser alquílica, arílica o heteroatómica

Los ligantes BPMOs se usan ampliamente en procesos catalíticos como el proceso de carbonilación de metanol o la hidroformilación de olefinas. Algunos de estos ligantes también juegan un papel importante en otras áreas de la química como la síntesis organometálica, química analítica y en investigación para el desarrollo de medicamentos contra diferentes enfermedades.^{3,19-24}

2.3.1 Propiedades químicas y hemilabilidad

La presencia de un nucleófilo blando y uno duro en la molécula de BPMO le confiere ciertas propiedades químicas. Los BPMOs pueden estabilizar tanto estados de oxidación bajos como altos del centro metálico. Este tipo de ligantes, al ser bidentados, pueden formar quelatos con un centro metálico, sin embargo, son hemilábiles. El centro nucleofílico blando (P) interactúa de manera más eficiente con los centros metálicos (generalmente metales de transición en bajos estados de oxidación) que el oxígeno, que es el centro nucleofílico duro; así el enlace M-O es más lábil que el enlace M-P. Esta propiedad permite que los quelatos metálicos de BPMOs puedan generar especies reactivas y coordinativamente insaturadas sin que se separe totalmente el ligante del centro metálico. Como consecuencia, se observa un descenso en la energía de activación para diferentes procesos que ocurren en el centro metálico, como intercambio de ligantes, isomerización, adición oxidante, eliminación reductora, inserción migratoria, etc.

Como resultado, los complejos de metales de transición con BPMOs catalizan diferentes procesos bajo condiciones suaves de reacción y con alta selectividad, ya que el sitio vacante que se genera en la especie catalítica está controlado selectivamente pues corresponde al sitio de donde se descoordina el oxígeno de este tipo de ligantes.³

2.3.2 Métodos sintéticos de los BPMOs

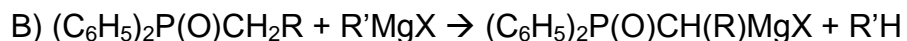
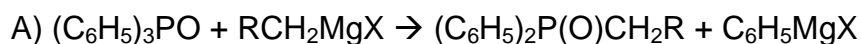
El nacimiento de la química de los BPMOs data de los años 1960 cuando aparecieron los primeros reportes describiendo compuestos de dicha familia²⁵;

desde entonces se han desarrollado nuevos métodos sintéticos para obtener este tipo de ligantes.

Se conocen dos estrategias generales para la síntesis de BPMOs. Una involucra el acoplamiento de dos unidades fosforadas y la segunda se basa en la oxidación selectiva de uno de los fósforos de una fosfina bidentada, como se describe a continuación:

2.3.2.1 Acoplamiento de fragmentos fosforados

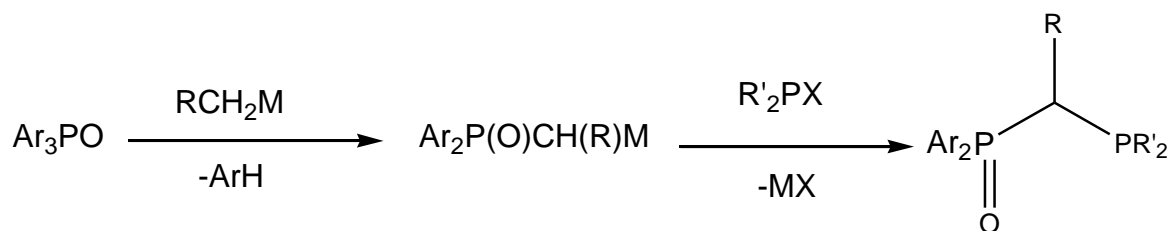
En 1963 Seyferth⁴ reportó la reacción del óxido de la trifenilfosfina con un reactivo de Grignard por el siguiente proceso:



Dónde X es un halógeno, generalmente cloro o bromo; R y R' es un sustituyente alquílico o arílico.

Este proceso también se puede llevar a cabo con reactivos organolitados.

Posteriormente se hace reaccionar el producto anteriormente descrito con R_2PCl donde R es un sustituyente alquílico o arílico para llevar a cabo la reacción de metátesis. La reacción general se presenta en el esquema 2.



M=Li, MgX; X= Cl, Br

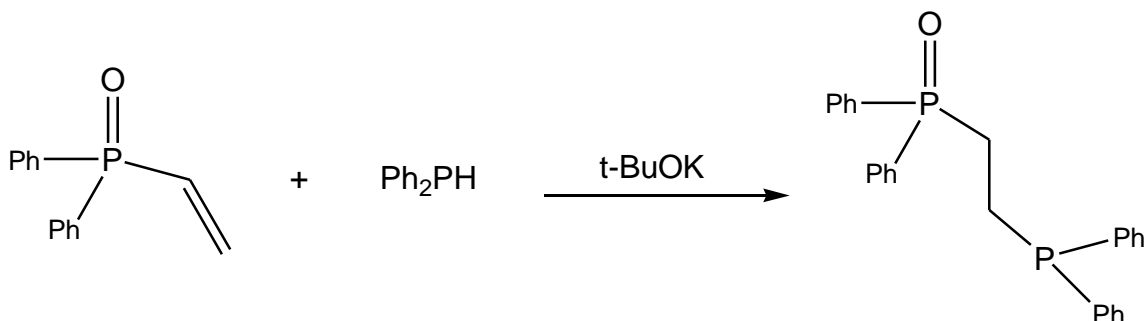
Ar= Arilo

R= H, Me, Et, Pr, Bu

R'= Alquilo o Arilo

Esquema 2. Síntesis general de BPMOs por acoplamiento de fragmentos fosforados^{3,4}

Por otro lado, se ha reportado la síntesis de dppeO por la reacción del óxido de difenilvinilfosfina con difenilfosfina en presencia de una cantidad catalítica de terbutóxido de potasio con rendimiento de 89% (Esquema 3).⁵



Esquema 3. Síntesis de dppeO.

Esta síntesis ha mostrado ser eficiente para la obtención de BPMOs sencillos, sin embargo al tratar de hacer moléculas más complejas los rendimientos son pobres.

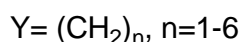
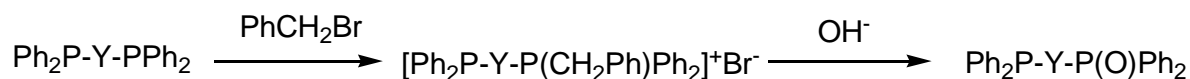
2.3.2.2 Oxidación selectiva de polifosfinas

Muchas fosfinas bidentadas están comercialmente disponibles; así, la monooxidación directa de una difosfina es la ruta más atractiva para la obtención

de BPMOs. Sin embargo, la monooxidación selectiva de fosfinas bidentadas con oxidantes convencionales (O_2 , H_2O_2 , Br_2/H_2O) no es selectiva y conduce a mezclas de monóxido y dióxido de difosfina así como difosfina sin reaccionar. La purificación de los crudos de reacción suele hacerse por cromatografía en columna de gel de sílice y se obtienen rendimientos pobres (10-30%). Las excepciones son pocas: ha sido reportada la oxidación selectiva del $Ph_2PNHPPH_2$ (del cual se hablará más adelante) con peróxido de hidrógeno al correspondiente monóxido con un rendimiento del 50%.³

Mänding y Scheller encontraron que las difosfinas fuertemente básicas, como las alquifosfinas, son susceptibles de ser oxidadas selectivamente en su forma protonada, sin embargo, esto no resuelve el problema para otras fosfinas con más aplicaciones en catálisis, como es el caso de las arilfosfinas cuya basicidad es menor.⁶

Por otro lado, Abatjoluog y Kapicak⁷ desarrollaron y patentaron un proceso de dos pasos que consiste primeramente en la monobencilación de una fosfina bidentada con un haluro de bencilo para posteriormente hidrolizar la sal de fosfonio en medio alcalino. El primer paso de este proceso se lleva a cabo en un disolvente de baja polaridad, como tolueno, para que ocurra la precipitación de la sal de fosfonio y así evitar la bencilación del segundo fósforo. La sal de fosfonio se aísla y se trata con NaOH acuoso para producir el BMPO correspondiente (esquema 4).



Esquema 4. Esquema de reacciones del proceso Abatjoluog y Kapicak.

Dicho proceso tiene rendimientos en un intervalo del 52-81% para los BPMOs donde la cadena espaciadora es alifática de entre uno y seis carbonos.

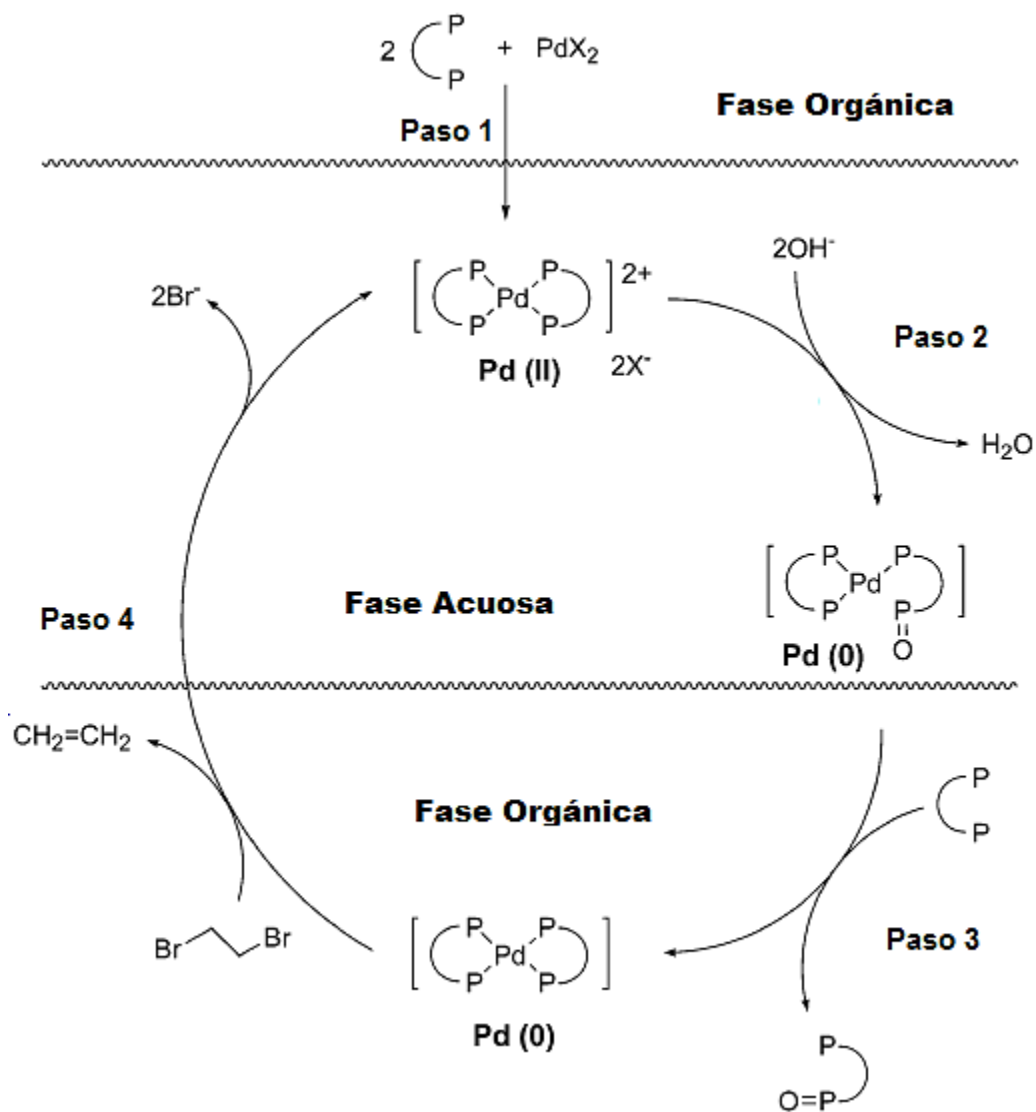
2.3.3 Síntesis catalítica de BPMOs

Se conocen métodos sintéticos tanto estequiométricos como catalíticos para la síntesis de BPMOs; un ejemplo es la oxidación catalítica de BINAP con un complejo de rodio(I) en una atmósfera de CO/O₂.

El mecanismo de esta reacción involucra la coordinación del oxígeno al centro metálico de una manera similar a la del complejo de Vaska $[(\eta^2\text{-O}_2)\text{-Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}]$.²⁶

Sin embargo, esta ruta sintética resulta impráctica, pues al usar un exceso de BINAP, el tiempo de reacción se alarga y los rendimientos no aumentan.

Grushin⁸ desarrolló un método en un paso para la oxidación catalítica de difosfinas en la presencia de un catalizador de paladio usando como oxidante 1,2-dibromoetano para producir varios BMPOs con rendimientos que van desde 50-90%. Este método se basa en la habilidad de ciertos ligantes duros como O²⁻, OH⁻ y AcO⁻ para promover la oxidación de las fosfinas coordinadas a metales de transición tardía (Esquema 5).



Esquema 5. Ciclo catalítico de la oxidación selectiva de fosfinas bidentadas.

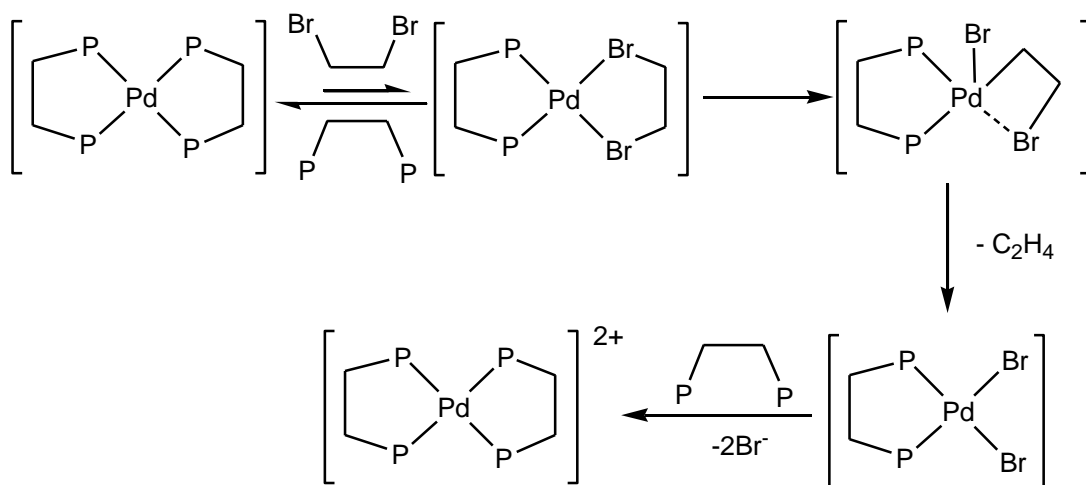
La reacción se lleva a cabo en un medio bifásico. En el **primer paso** de la reacción se disuelve acetato de paladio(II) y la fosfina bidentada (en este caso se empleó dppe) a oxidar en dicloroetano en proporción 1:2 respectivamente, formando rápidamente el complejo catiónico $[\text{Pd}(\text{dppe})_2]^{2+}$, que pasa a la fase acuosa. Éste es un complejo de 16 electrones.

En el **segundo paso** se observa que el medio básico de la fase acuosa promueve la reacción de oxidación de uno de los fósforos coordinados al metal, y la

reducción del centro metálico para formar la especie $[\text{Pd}(\text{dppe})(\text{dppeO-}k^1\text{-P})]$ la cual es una especie de 16 electrones coordinativamente insaturada; al ser una especie neutra pasa a la fase orgánica. Se ha propuesto que el mecanismo de esta reacción involucra el ataque nucleofílico del OH^- al centro metálico para posteriormente ocurrir una eliminación reductora que genera el enlace $\text{P}=\text{O}$.

En el **tercer paso** del ciclo, se observa la sustitución del ligante dppeO por otro ligante dppe en la fase orgánica generando la especie $[\text{Pd}(\text{dppe})_2]$. La fuerza directriz de esta reacción es la formación del segundo quelato dppe . La especie $[\text{Pd}(\text{dppe})_2]$ es de 18 electrones.

En el **cuarto paso** se observa la oxidación de la especie $[\text{Pd}(\text{dppe})_2]$ con 1,2-dibromoetano para generar etileno y regenerar la especie $[\text{Pd}(\text{dppe})_2]^{2+}$ (esquema 6). Se propone que, primeramente, uno de los ligantes dppe del complejo se sustituye por el 1,2-dibromoetano; posteriormente, se da una adición oxidante del enlace C-Br . El otro bromo se coordina al centro metálico facilitando la β -eliminación de este halógeno y generando etileno. Posteriormente ambos bromos coordinados al centro metálico se sustituyen por un ligante dppe , regenerando la especie $[\text{Pd}(\text{dppe})_2]^{2+}$ y cerrando así el ciclo catalítico.



Esquema 6. Reacción de oxidación del complejo $[\text{Pd}(\text{dppe})_2]$ con 1,2-dibromoetano

2.4 Complejos metálicos de BPMOs y su identificación espectroscópica

La oxidación de uno de los grupos fosfino en una fosfina bidentada no afecta la capacidad donadora del grupo fosfino restante, como resultado, el fósforo (III) en un BPMO puede coordinarse con un centro metálico, como se mencionó anteriormente.

Es posible identificar los modos de coordinación de los BPMOs mediante métodos espectroscópicos convencionales, particularmente RMN-³¹P y espectroscopía de infrarrojo. Cuando el ligante se encuentra coordinado a un centro metálico, tanto la señal del P(III) como del P(V) en RMN-³¹P aparecen a campo más bajo respecto a las señales del ligante libre. En el caso del IR, la banda correspondiente a la vibración del enlace P=O ($\nu_{P=O}=1170-1200\text{ cm}^{-1}$ para el ligante libre) aparece a frecuencias más bajas cuando el oxígeno se encuentra coordinado a un centro metálico. Sólo en algunos casos el cambio en la frecuencia de la vibración $\nu_{P=O}$ no es pronunciado, como es el caso de complejos de estos ligantes con cationes como Hg²⁺ y Cd²⁺.^{3, 27}

2.4.1 Propiedades químicas de BPMOs y su interacción con los centros metálicos.

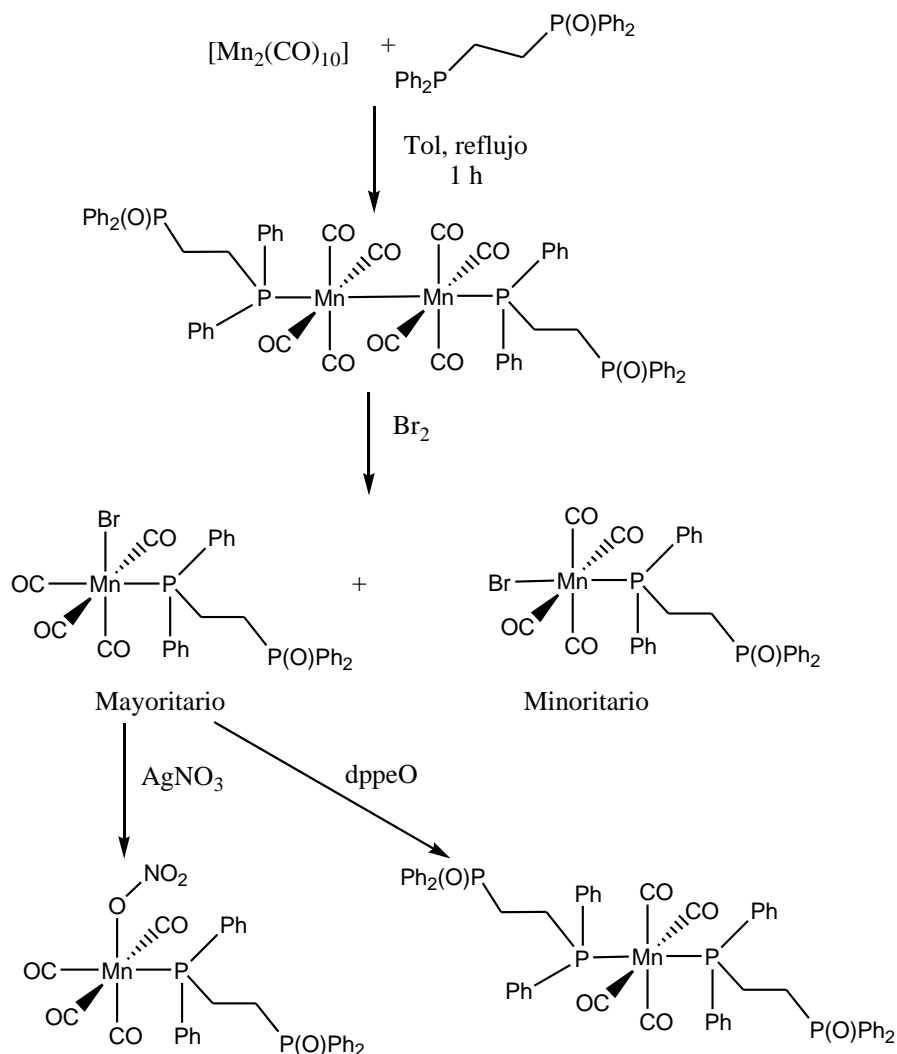
De acuerdo con la teoría de Pearson de ácidos y bases duros y blandos, se espera que el fósforo de la fosfina interactúe preferentemente con centros metálicos en bajo estado de oxidación (ácidos blandos) como es el caso de las especies Hg²⁺, Pd⁰, Pd²⁺, Pt²⁺, etc. La formación de quelatos con BMPOs y los metales antes mencionados es posible.

El oxígeno del grupo fosforilo de un BMPO puede interactuar adecuadamente con centros metálicos duros, generalmente en altos estados de oxidación. Éste es el caso de los lantánidos en estado de oxidación +3.³

2.4.2 Complejos de renio con BMPOs

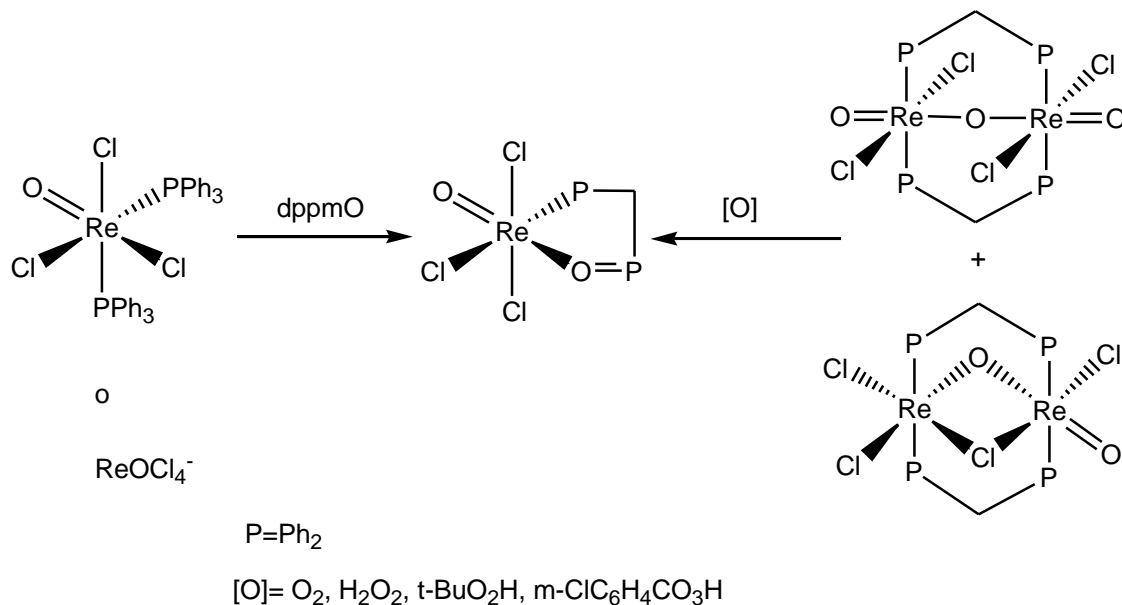
Se conocen complejos de BMPOs con metales del grupo 7 (Mn, Tc, Re) en altos y bajos estados de oxidación.

El complejo $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{dppeO}-\kappa^1\text{-P})_2]$ ($\text{dppeO} = (\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2)$) se sintetizó a partir de la reacción de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ con dos equivalentes de dppeO en reflujo de tolueno. La bromación resultante del primero con Br_2 produce mayoritariamente el isómero *cis* del complejo $[\text{MnBr}(\text{CO})_4(\text{dppeO}-\kappa^1\text{-P})]$; sin embargo, no se formó el quelato P-O esperado al tratarlo con nitrato de plata. Esto se atribuyó a la débil interacción entre el centro metálico en bajo estado de oxidación y el átomo de oxígeno del dppeO (esquema 7).²⁸



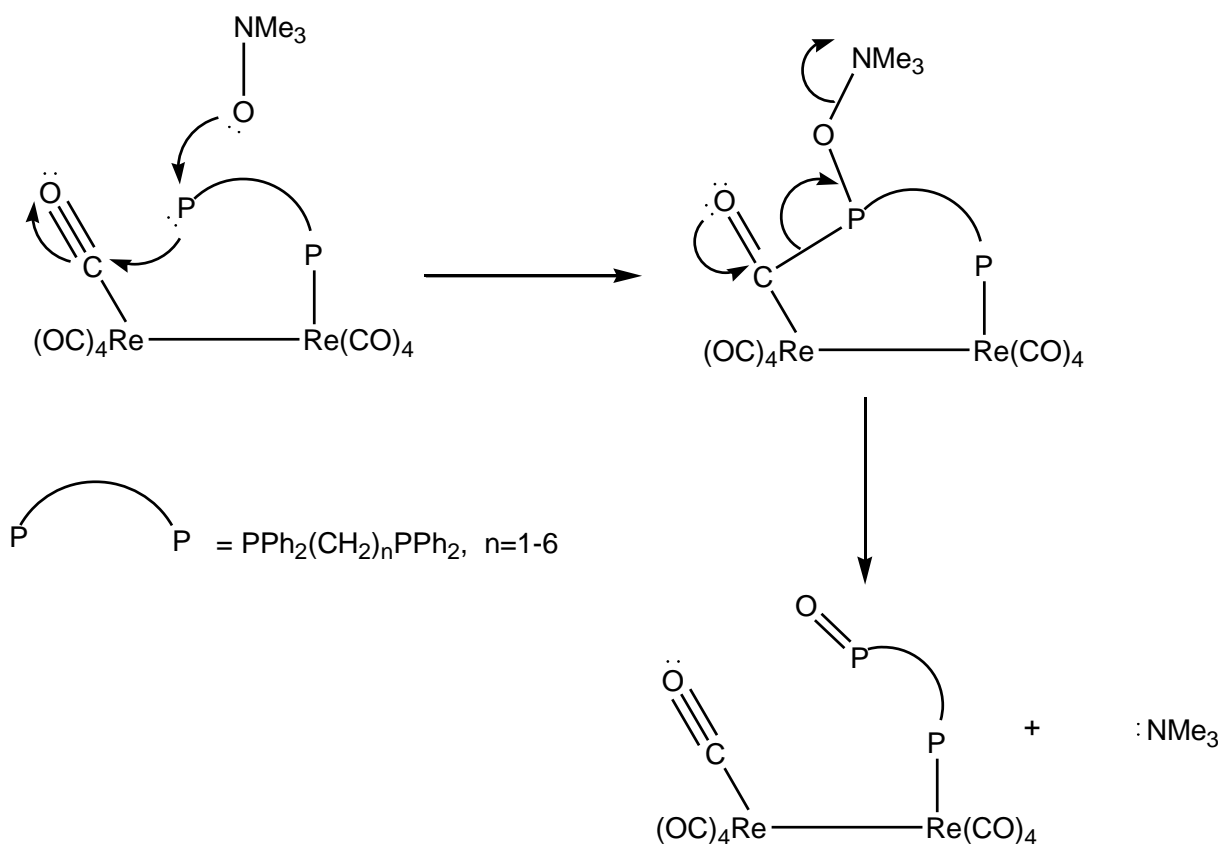
Esquema 7. Reacción de decacarbonildimanganeso con dppeO y su posterior bromación

En el caso del renio, se han logrado sintetizar quelatos como el complejo $[\text{Re}(\text{O})\text{Cl}_2(\text{X})(\text{dppmO}-\kappa^2\text{-P},\text{O})]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{OEt}$) por reacción de complejos de renio en alto estado de oxidación ($\text{Re}(\text{v})$), principalmente óxidos de renio $[\text{Re}(\text{O})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ o $[\text{ReOCl}_4]^-$ con dppmO ($\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$). También se puede preparar por la oxidación de compuestos dinucleares de renio con dppm y un oxidante común (Esquema 8).²⁹



Esquema 8. Síntesis de quelatos de renio en altos estados de oxidación con dppmO ²⁹

Se han logrado sintetizar compuestos de renio en bajos estados de oxidación con fosfinas bidentadas que se monocoordinan al centro metálico, siendo el fósforo libre susceptible de ser oxidado. Se ha observado esta reacción de oxidación para el complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{dppf}-\kappa^1\text{-P})]$; dppf = bis-difenilfosfinoferroceno donde el N-óxido de trimetilamina oxida el fósforo del grupo fosfino libre para formar el compuesto $[\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{dppfO}-\kappa^1\text{-P})]$. Un posible mecanismo de este compuesto se propone en el esquema 9.

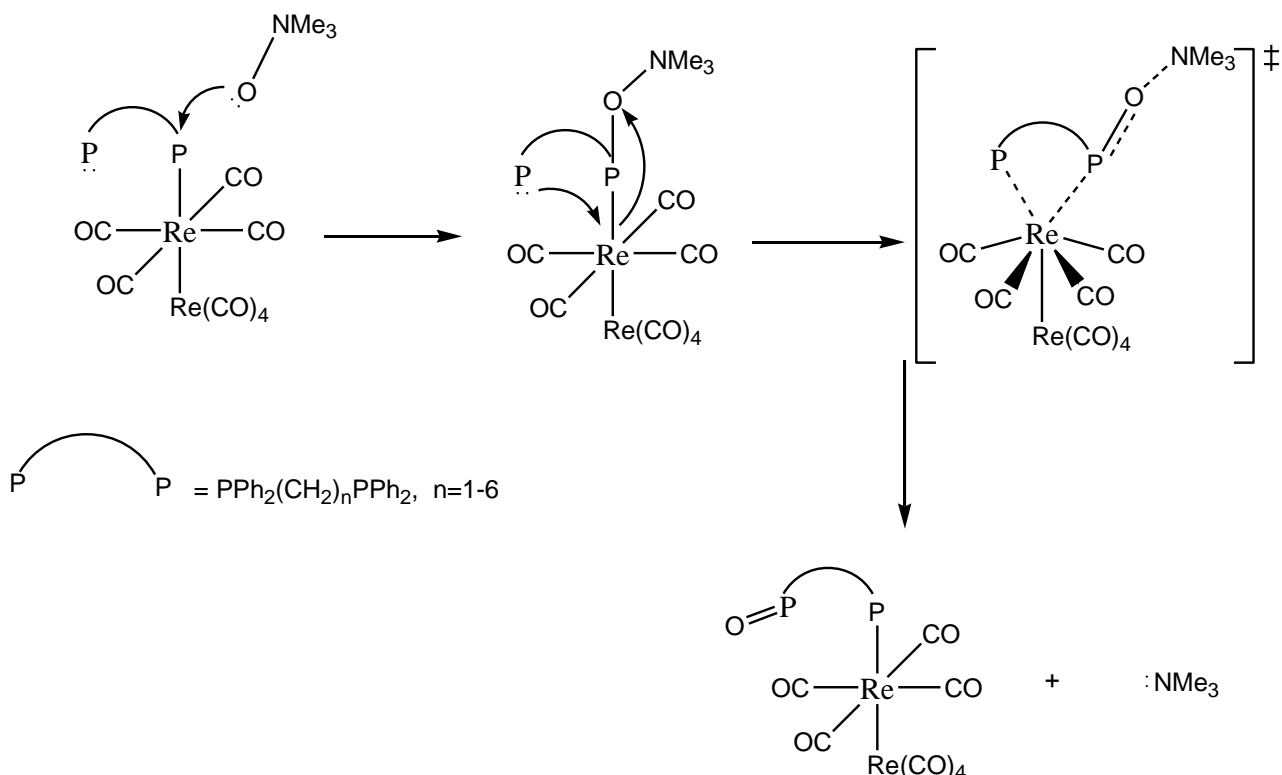


Esquema 9. Mecanismo de reacción propuesto para la oxidación de complejos del tipo $[\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2-\kappa^1\text{-P})]$, $n=1-6$ frente al N-óxido de trimetilamina³⁰

Este mecanismo involucra la interacción del átomo de fósforo libre con un carbono carbonílico con carácter electrofílico. Dicha interacción disminuye la densidad electrónica del fósforo facilitando así el ataque de un nucleófilo (cambio de polaridad). Posteriormente el flujo de electrones del oxígeno carbonílico hacia el nucleófilo, provoca la formación del enlace $\text{P}=\text{O}$ y la reducción del nucleófilo empleado.³⁰ Se sugiere que la interacción del fósforo libre con otro centro metálico es débil debido a que el metal es rico en densidad electrónica, lo cual disminuye su carácter electrofílico.

Es necesario resaltar que para que este mecanismo se lleve a cabo es necesaria la presencia de un grupo carbonilo en posición *cis* al ligante fosforado; dicha interacción se ha observado, por ejemplo, para el complejo $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{dppm}-\kappa^1\text{-P})]$, en el que el par libre de electrones está orientado hacia uno de los carbonilos *cis* a

él. Se ha observado en la estructura de rayos x de cristal único de dicho compuesto que el fósforo interactúa con el carbono carbonílico, ya que la distancia entre éstos es igual a la suma de los radios de Van der Waals de ambos átomos (3.5 Å).³¹



Esquema 10. Segundo mecanismo propuesto para la oxidación de complejos del tipo $[\text{Re}_2(\text{CO})_9(\kappa^1\text{-P}(\text{CH}_2)_n\text{P})]$, $n=1-6$ frente al óxido de trimetilamina³⁰

En el esquema 10 se muestra una segunda propuesta mecanística para la misma reacción. Dicha propuesta involucra el ataque de un nucleófilo sobre el átomo de fósforo coordinado al centro metálico que posteriormente es sustituido por el grupo fosfino libre. Al igual que en el primer mecanismo propuesto, el fósforo coordinado es activado al ataque nucleofílico al ser menos rico en densidad electrónica que el fósforo libre.

Es necesario resaltar que para que el segundo mecanismo de reacción se lleve a cabo la fosfina debe adoptar una conformación de sombrilla para formar un quelato en el estado de transición³² y también debe notarse que el intermediario es

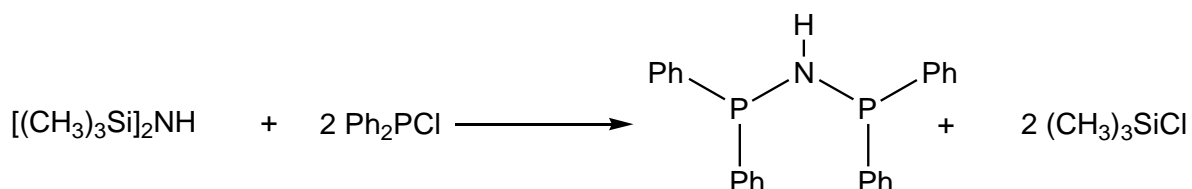
un complejo de 20 electrones, debido a esto, el estado de transición debe ser muy alto en energía, haciendo que esta propuesta mecanística sea poco probable. Se ha observado experimentalmente que el mecanismo favorecido es el primero propuesto (esquema 9).³⁰

Por otro lado, se ha observado que el fósforo libre en el complejo $[\text{ReBr}(\text{CO})_2(\text{dppm-}\kappa^2\text{-P,P})(\text{dppm-}\kappa^1\text{-P})]$ puede ser oxidado en condiciones suaves burbujeando aire a una solución de este compuesto en tolueno a temperatura ambiente por 12 días para producir $[\text{ReBr}(\text{CO})_2(\text{dppm-}\kappa^2\text{-P,P})(\text{dppmO-}\kappa^1\text{-P})]$.³

2.5 Ácidos imidodifosfínicos como ligantes

Se conocen numerosos ejemplos de ligantes bidentados que pueden formar quelatos con un centro metálico. Los ligantes más usados son aquellos que contienen carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo y azufre en su estructura. Se conocen ligantes heteroatómicos que contienen enlaces P-N ya que el fósforo tiende a formar enlaces con nitrógeno con facilidad y los compuestos que genera son muy estables.¹⁰

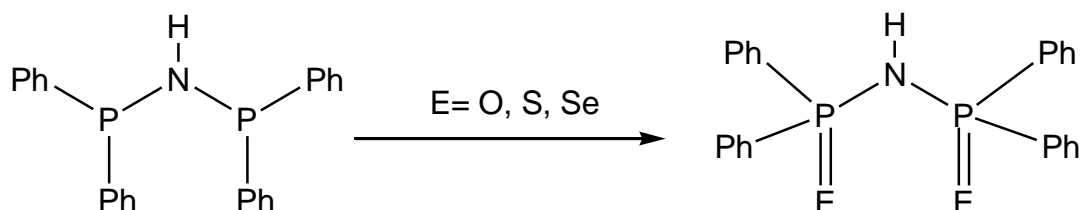
Uno de estos ligantes es el *bis*(difenilfosfino)amina ($\text{Ph}_2\text{PNHPPH}_2$) o DPPA que se prepara por la reacción de condensación entre el hexametildisilazano con dos equivalentes de clorodifenilfosfina (esquema 11).¹¹



Esquema 11. Síntesis de *bis*(difenilfosfino)amina ó DPPA^{10,11}

Como se mencionó en la sección 2.3.2.2 (página 28) uno o ambos átomos de fósforo de este compuesto son susceptibles de ser oxidados por un calcógeno (O, S, Se) para generar una nueva clase de ligantes, los ácidos calcogenoimidodifosfínicos.

En 1964 Schmidpeter y colaboradores reportaron la síntesis de algunos ácidos imidodifosfínicos por oxidación directa del DPPA con azufre elemental.^{10,12} En general, la síntesis de estos ligantes calcogenados se presenta en la Esquema 12.



Esquema 12. Oxidación de la DPPA con calcógenos. Se puede controlar la oxidación de uno de los fósforos mediante la estequiometría¹¹

2.5.1 Ácido Tetrafenilditioimidodifosfínico y sus sales alcalinas

La DPPA se oxida con azufre elemental bajo reflujo de tolueno para obtener el ácido tetrafenilditioimidodifosfínico ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NHP}(\text{S})\text{Ph}_2$); donde el protón del grupo amino es ácido debido a que la carga negativa del anión puede ser deslocalizada alrededor de toda la molécula; por lo tanto, puede ser abstraído por una base fuerte como t-BuOK o NaH para generar el tetrafenilditioimidodifosfinato del metal alcalino correspondiente¹¹

2.5.2 Modos de coordinación y complejos metálicos con estos ligantes

Generalmente este tipo de ligantes forman quelatos con diferentes centros metálicos, sin embargo, cuando existe un gran impedimento estérico en la esfera de coordinación del metal, puede coordinarse sólo por uno de los calcógenos e incluso formar puentes entre distintos centros metálicos. En la Fig. 6 se muestran algunos ejemplos de los modos de coordinación de estos ligantes.

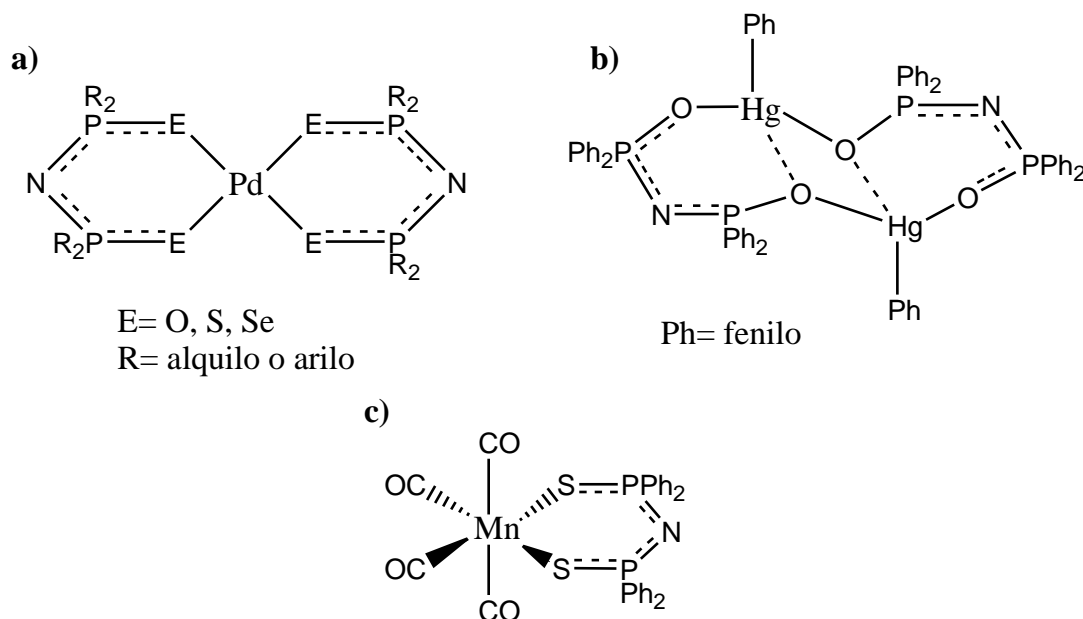


Fig. 6. Formas de coordinación de los ligantes calcogenoimidodifosfinato. a) Complejo de paladio(II) $[\text{Pd}(\text{R}_2(\text{E})\text{PNPR}_2(\text{E})-\kappa^2\text{-E,E})_2]$, se observa coordinación por ambos azufres¹¹ b) complejo dinuclear de mercurio(II) $[(\text{HgPh})_2(\mu\text{-Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2)_2]$ en el que los ligantes forman puentes entre ambos centros metálicos.¹² c) Complejo carbonílico de manganeso(I) $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNPh}_2(\text{S})-\kappa^2\text{-E,E})]$ con el ligante tetrafenilditioimidodifosfinato quelatado.¹¹

2.5.3 Complejos carbonílicos de renio con $\text{K}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]$

Se ha reportado la reacción de $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ con las sales alcalinas de este ligante para generar diferentes compuestos dependiendo de las condiciones de reacción.

Cuando se lleva a cabo la reacción con dos equivalentes de $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ y un equivalente de la sal $\text{K}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]$ se obtiene un compuesto dinuclear de fórmula $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Br})[\mu\text{-Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2-\kappa^2\text{-S,S}]]$ en el que los átomos de azufre interactúan con ambos centros metálicos, lo cual se muestra en su estructura molecular determinada por difracción de rayos X (figura 7).¹³

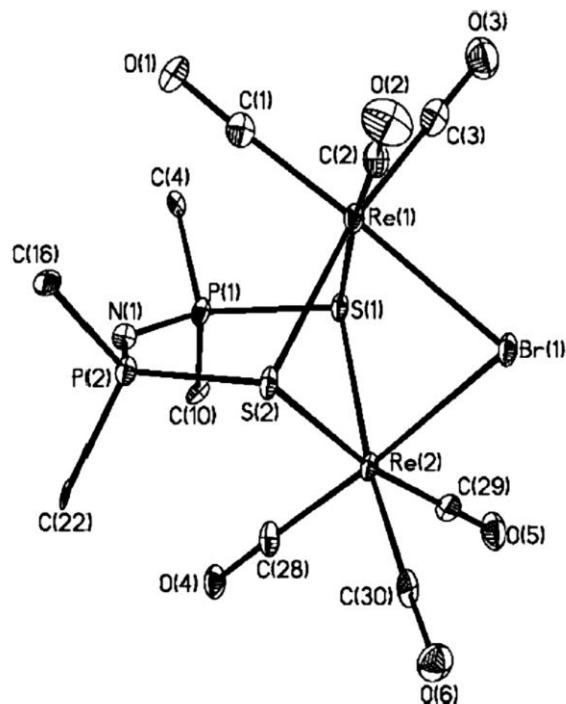


Fig. 7. Estructura molecular reportada para el compuesto $\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Br})[\mu\text{-Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S}]$. Sólo se muestran los carbonos *ipso* (C4, C10, C16 y C22) de los sustituyentes fenilo¹³

Quando se trata $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ sólo con un equivalente del ligante se obtiene el complejo $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S})]$ en el que el ligante bidentado forma un quelato con el $\text{Re}(\text{I})$. Si este compuesto se hace reaccionar con otro equivalente de $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ se obtiene de nuevo el compuesto dinuclear antes mencionado. El compuesto quelato también se ha caracterizado por análisis de difracción de rayos X (Figura 8).

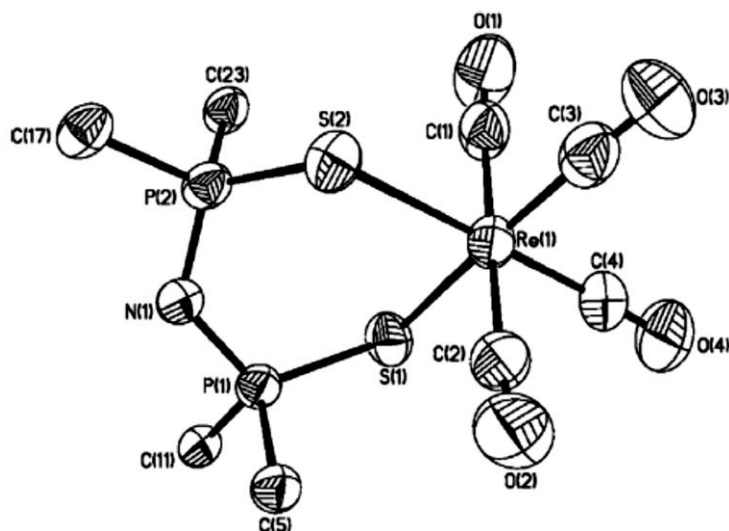
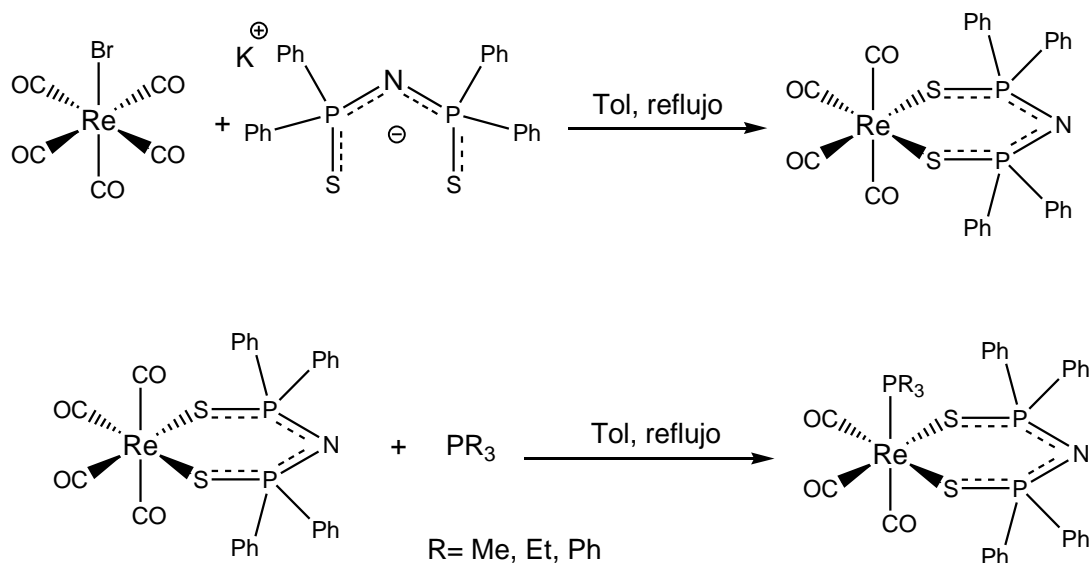


Fig. 8. Estructura molecular reportada para el compuesto $\text{Re}(\text{CO})_4[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2\text{-}k^2\text{-S,S}]$. Solo se muestran los carbonos *ipso* de los sustituyentes fenilo¹³

2.6 Reactividad del compuesto de $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2\text{-}k^2\text{-S,S})]$ frente a fosfinas monodentadas

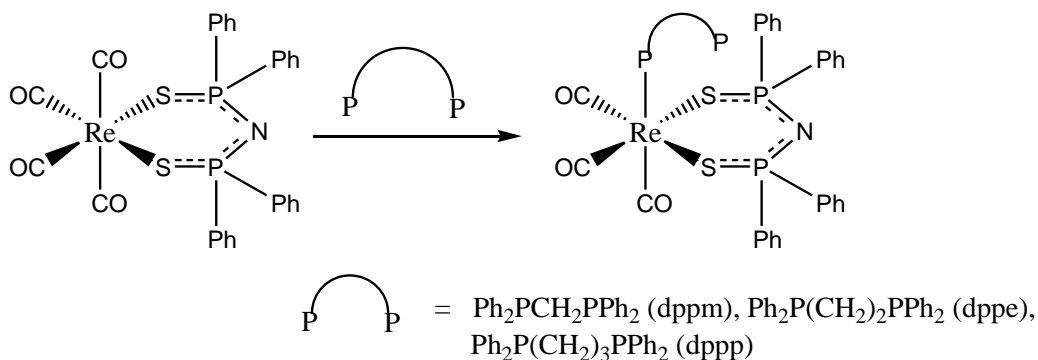
En años recientes se ha estudiado la reactividad del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2\text{-}k^2\text{-S,S})]$ frente a ligantes fosforados, particularmente fosfinas. Se ha encontrado que es posible la sustitución de uno de los carbonilos, produciendo en buen rendimiento el isómero *fac* del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)(\text{Ph}_2(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2\text{-}k^2\text{-S,S})]$; R=Me, Et, Ph (esquema 13).¹⁴



Esquema 13. Síntesis de los complejos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)(\text{Ph}_2(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2\text{-}k^2\text{-S,S})]^{14}$

2.7 Reactividad del compuesto de $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2\text{-}k^2\text{-S,S})]$ frente a fosfinas bidentadas

Así mismo, Sánchez-Guadarrama⁹ estudió la reactividad del complejo tetracarbonilado $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2\text{-}k^2\text{-S,S})]$ frente a fosfinas bidentadas, con una cadena espaciadora alquílica de uno a tres carbonos. Se observó que se favoreció la sustitución de un carbonilo por un ligante difosforado monocoordinado al centro metálico como se muestra en el esquema 14.



Esquema 14. Reactividad del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2\text{-}k^2\text{-S,S})]$ con fosfinas bidentadas

Cuando se utilizó dppm el producto final es el mostrado en el esquema 14, sin embargo, cuando la cadena espaciadora es de dos o tres átomos de carbono, se generan complejos dinucleares en los que la difosfina funge como puente (Fig. 9)

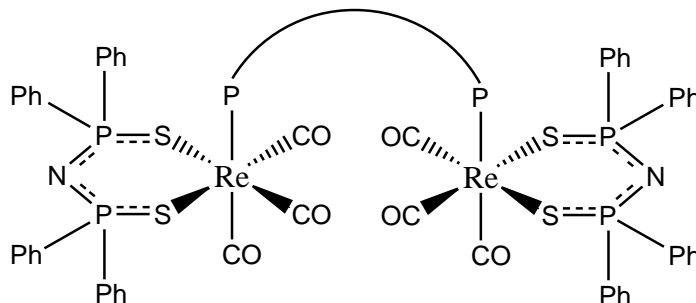
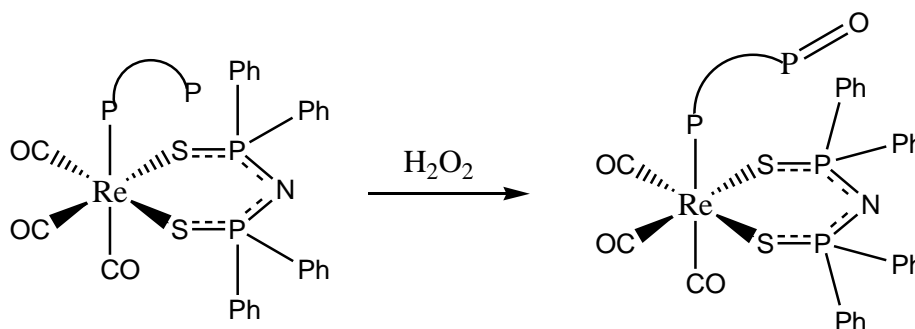


Fig. 9. Complejo dinuclear en el que la difosfina forman un puente entre los centros metálicos.

La formación de este tipo de complejos dinucleares se favorece al existir un exceso del complejo metálico $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2-k^2-\text{S},\text{S})]$ con respecto a la difosfina en el medio de reacción, o cuando la reacción se lleva a cabo a temperaturas altas, ya que éste es el producto termodinámico.

Si se tratan los complejos monocoordinados con un exceso de H_2O_2 al 30%, se observa que el fósforo libre de las difosfinas es susceptible de oxidarse selectivamente como se muestra en el esquema 15



Esquema 15. Oxidación selectiva del fósforo libre en complejos de difosfinas monocoordinadas.

Por otro lado, se ha observado que bajo condiciones drásticas de reacción (altas temperaturas y tiempos largos de reacción,) estos complejos monoocordinados pueden generar otros donde se quelata la difosfina y se monocoordina el ligante tetrafenilditioimidodifosfinato, así mismo, al proseguir la reacción por 93 horas, se observa la formación del complejo dicarbonilado tipo espiro, donde se observa el quelato del ligante difosforado y el quelato del ligante PNP (Fig. 10).

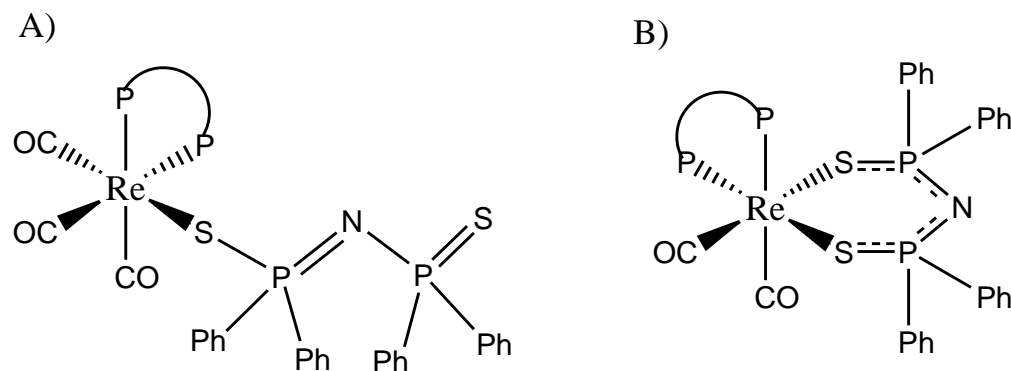


Fig. 10. A) Complejo con la difosfina quelatada y la monocoordinación del ligante PNP. B) complejo espiro; se observan ambos quelatos: el de la difosfina y el del ligante PNP

En resumen, la síntesis BPMOs por los métodos tradicionales presentan inconvenientes como la baja selectividad y mezclas de diferentes productos en las reacciones, lo que conduce a la obtención de bajos rendimientos. Se ha observado que la síntesis de estos ligantes mediada por metales presenta grandes ventajas sobre la síntesis tradicional. Es posible sintetizar dichos ligantes hemilábiles con rendimientos altos y con alta selectividad.

Así mismo existe la posibilidad de desarrollar métodos sintéticos catalíticos, como el desarrollado por Grushin que es útil en la obtención de monóxidos de fosfinas bidentadas con diferente esqueleto orgánico.

Resulta de particular interés la reactividad de complejos carbonílicos de renio en bajos estados de oxidación con este tipo de ligantes hemilábiles, ya que en la literatura los reportes para estas reacciones son escasos.

Se ha observado que la reactividad de un complejo metálico de renio donde se encuentra presente el quelato PNP con una fosfina bidentada, favorece la reacción de monocoordinación de la difosfina y facilita la oxidación del fósforo libre.

Es entonces, de interés estudiar la reactividad de estos compuestos, donde el ligante se encuentra monocoordinado y monoxidado, frente a otro centro metálico y frente a otro ligante con propiedades electrónicas semejantes.

3. Objetivos

3. Objetivos

3.1 Objetivos generales

Sintetizar selectivamente el monóxido del 1,2-*bis*(difenilfosfino)etano a través de un complejo carbonílico de renio.

3.2 Objetivos particulares

- Estudiar la reactividad del complejo $fac-[Re(CO)_3(Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S)(Ph_2P(CH_2)_2P(O)Ph_2-\kappa^1-P)]$ frente a $ReBr(CO)_5$ y frente a 1,2-*bis*(difenilfosfino)etano.
- Estudiar la monooxidación selectiva del ligante dppe empleando complejos metálicos del tipo $fac-[Re(CO)_3(Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S)]$.

3.3 Hipótesis

El ligante tetrafenilditioimidodifosfinato tendrá un papel determinante en la reactividad del $fac-[Re(CO)_3(Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S)(Ph_2P(CH_2)_2P(O)Ph_2-\kappa^1-P)]$; ya que dicho ligante auxiliar favorece las reacciones de monocoordinación de los ligantes bidentados. Se propone que, debido a efectos *trans* de los carbonilos en el complejo $fac-[Re(CO)_3(Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S)(Ph_2P(CH_2)_2P(O)Ph_2-\kappa^1-P)]$, se favorecerá la sustitución del ligante dppeO.

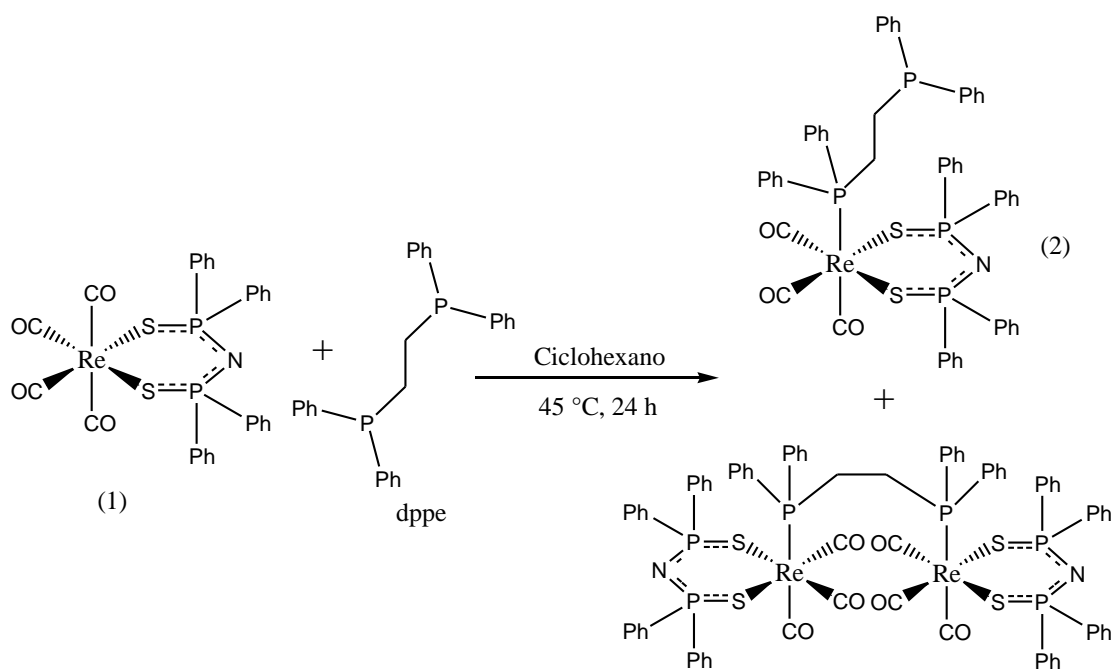
4. Resultados y Discusión

4. Resultados y Discusión

4.1 Complejo $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S})(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2-\kappa^1-\text{P})]$ (2)

Este complejo ya ha sido reportado con anterioridad⁹ y, dado que se utilizó como materia prima, se describe su síntesis a continuación.

El complejo (2) se obtuvo al hacer reaccionar, en cantidades equimolares, el complejo (1) $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S})]$ y el 1,2-*bis*(difenilfosfino)etano en ciclohexano a 45°C por 24 h. La reacción se muestra en el Esquema 16.

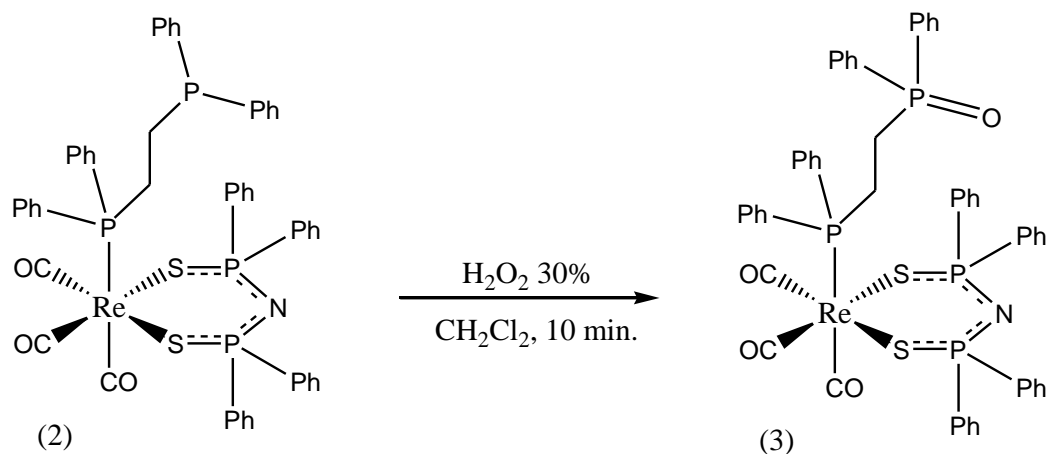


Esquema 16. Reacción de obtención del complejo (2).

Los materiales de partida fueron solubles en ciclohexano; conforme avanzó la reacción apareció un precipitado blanco en el seno de la reacción. Este precipitado pudo identificarse como la mezcla del complejo (2) y el complejo donde el 1,2-*bis*(difenilfosfino)etano se enlaza como puente entre dos centros metálicos. El producto mayoritario resultó el complejo (2) y su caracterización se describe en la sección 7.2.

4.2 Complejo $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S})(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2-\kappa^1-\text{P})]$ (**3**)

El complejo (**3**) se sintetizó al hacer reaccionar cantidades equimolares del complejo (**2**), $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S})(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2-\kappa^1-\text{P})]$, y H_2O_2 al 30% en CH_2Cl_2 por 10 minutos a temperatura ambiente. La reacción que se llevó a cabo se muestra en el Esquema 17.



Esquema 17. Reacción de oxidación del complejo (**2**) para obtener el complejo (**3**)

Se ha reportado que esta oxidación se puede llevar a cabo con un exceso de H_2O_2 al 30% (96% de rendimiento), sin embargo, en el presente trabajo se encontró que la reacción también procede con una relación molar 1:1, complejo–(**2**)–peróxido, conservando el rendimiento de la reacción (~100%). El complejo (**3**) se ha caracterizado previamente, no obstante, se presentará parte de su caracterización con el fin de facilitar la explicación de su reactividad.

En el Esquema 17 se observa que se oxida selectivamente el átomo fósforo del dppe que no está coordinado al centro metálico en el complejo (**2**) para obtener el complejo (**3**).

La reacción es rápida y no se requiere mayor purificación al término de la misma. El producto es un sólido blanco insoluble en disolventes no polares y muy soluble en diclorometano, cloroformo y acetona. Tiene un punto de fusión de 205-207°C.

4.2.1 Espectroscopía de IR

El espectro de infrarrojo del complejo **(3)** en disolución de CH_2Cl_2 muestra tres bandas de intensidades fuertes y similares en la región de carbonilos terminales correspondientes a la vibración de tensión del enlace C-O.

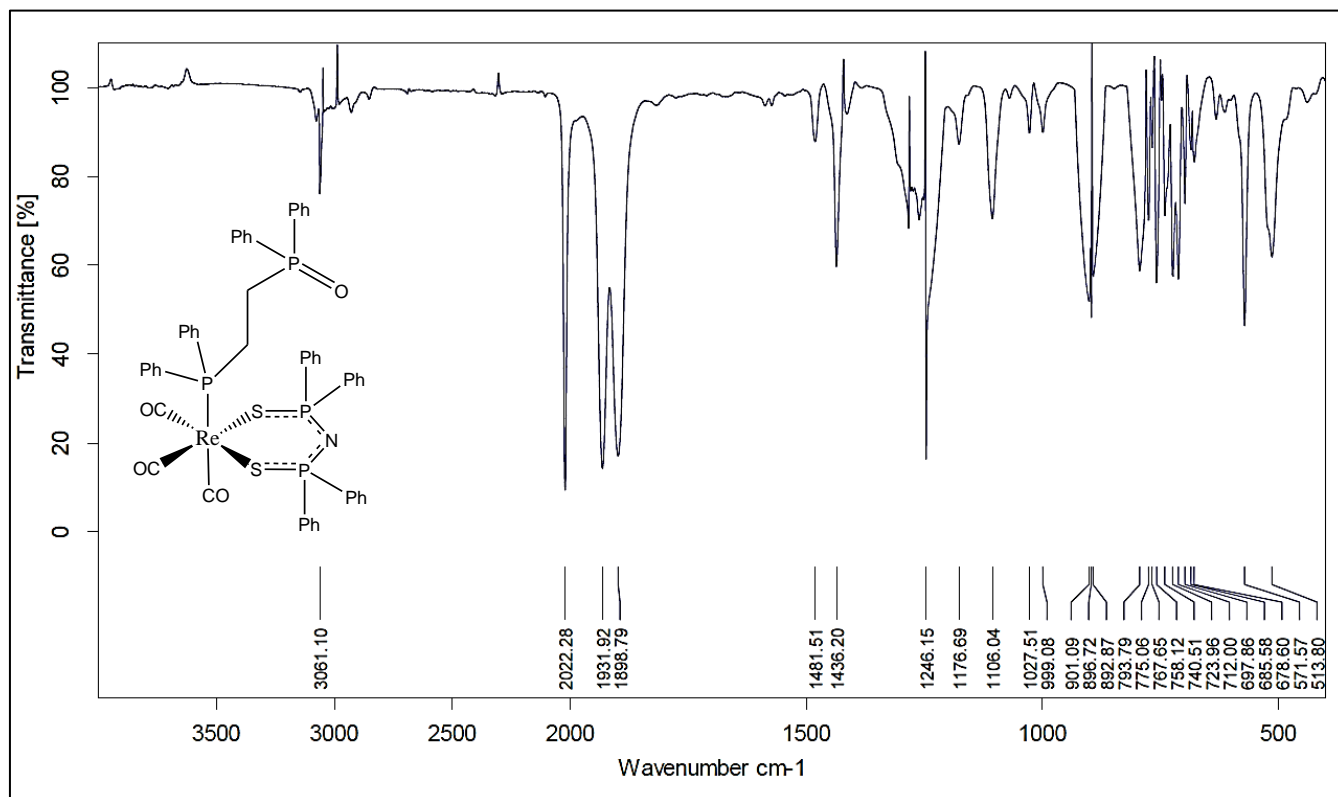


Fig. 11. Espectro de IR del complejo **(3)** en en disolución de CH_2Cl_2 , celda de NaCl

Las bandas observadas (Figura 11) son 2022(f), 1932(f) y 1899 cm^{-1} (f); y este patrón corresponde a un compuesto donde tres grupos carbonilos se encuentran en una disposición facial (*fac*),^{33,34} tal como se propone para el complejo **(3)**.

En el espectro de infrarrojo en estado sólido de **(3)** obtenido por la técnica de ATR (Figura 12) se observa una banda ancha en 3058(d) cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de tensión C-H de los grupos aromáticos presentes en el complejo **(3)**; se observa la banda en 2961(d) cm^{-1} que se asigna a la vibración de tensión del enlace C-H de los metilenos del ligante dppeO, así como la banda en 1483(d) cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de tensión de los enlaces C-C de los mismos grupos.

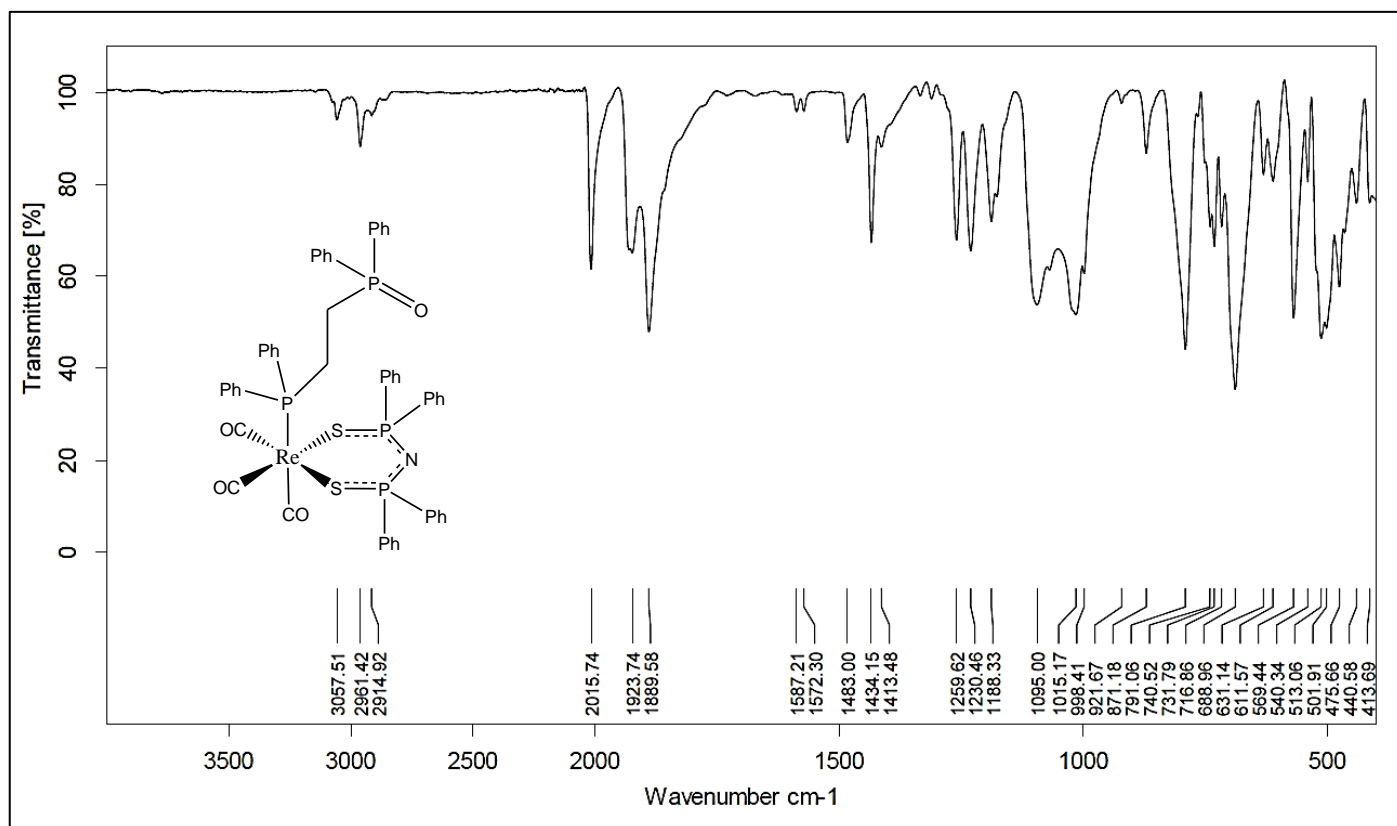


Fig. 12. Espectro de IR del complejo **(3)** en estado sólido (ATR)

También se observan las tres bandas correspondientes a carbonilos metálicos, que difieren un poco de las bandas encontradas en el espectro obtenido en disolución de diclorometano debido al efecto del disolvente. En este caso las bandas se aparecen en 2016, 1924 y 1890 cm^{-1} .

La técnica de ATR permite observar la banda correspondiente a la vibración de estiramiento-acortamiento del enlace $\text{P}=\text{O}$, que aparece en 1188(m) cm^{-1} cuando se trata del grupo óxido de fosfina libre. Este valor coincide con los valores reportados en la literatura para BPMOs libres: alrededor de 1182 cm^{-1} .²⁷

4.2.2 RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

El espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo-31 del complejo **(3)**, $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S})(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^1\text{-P})]$, (Fig. 13B), muestra tres señales. Primeramente se observa una señal doble de triples centrada en 2.18 ppm ($^3J_{\text{P}_3\text{-P}_1,\text{P}_2} = 19.5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{P}_3\text{-P}_4} = 46.2 \text{ Hz}$); además, aparece una señal doble en 33.73 ppm ($^3J_{\text{P}_4\text{-P}_3} = 46.2 \text{ Hz}$) y, por último, una señal doble en 40.03 ppm ($^3J_{\text{P}_1,\text{P}_2\text{-P}_3} = 19.5 \text{ Hz}$).

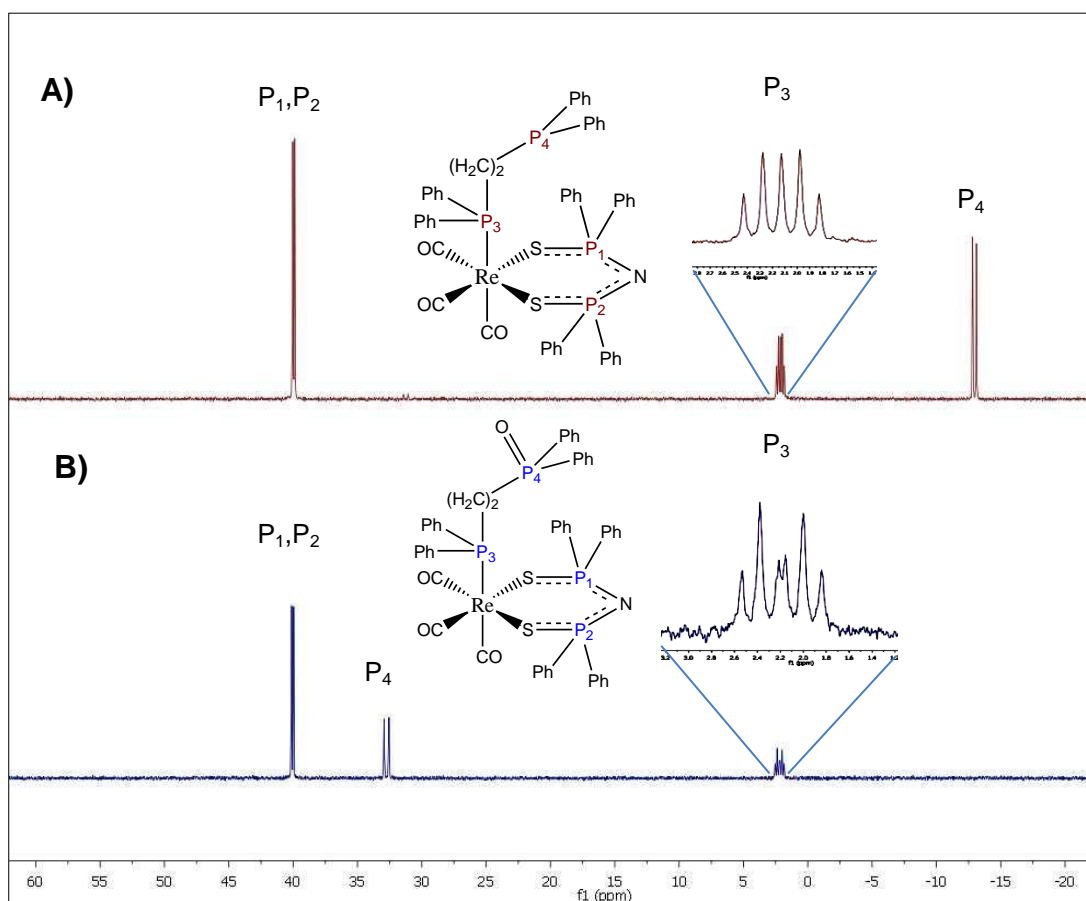


Fig. 13. A) Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 (121.6MHz) del complejo **(2)**. **B)** espectro RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 (121.6MHz) del complejo **(3)**. Se muestra respectivamente las ampliaciones de la señal múltiple alrededor de 2 ppm y las estructuras correspondientes.

La oxidación del fósforo libre del complejo **(2)** conlleva a la desaparición de la señal en -11.69 ppm, Figura 13A y la aparición de la señal en 33.73 ppm, Fig.

13B, así como el cambio en la constante de acoplamiento entre este fósforo (P_4) y el fósforo coordinado al centro metálico (P_3). En el caso del complejo **(2)** $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S})(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2\text{-}\kappa^1\text{-P})]$, la constante de acoplamiento es ${}^3J_{P_3-P_4}=36.7\text{Hz}$, mientras que para el complejo **(3)** $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S})(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^1\text{-P})]$, dicha constante de acoplamiento es ${}^3J_{P_3-P_4}=46.2\text{Hz}$. El cambio en la constante de acoplamiento implica una mayor interacción entre P_4 y P_3 a través de la cadena alquílica debido a la ausencia del par electrónico libre en el fósforo libre de **(3)**.³⁵

4.2.3 Espectrometría de Masas

En el espectro de masas del complejo **(3)** el ión $[M+1]$ aparece en 1134 m/z (Fig. 14); así mismo, se observa el ión $[M^+]$ en 1133 m/z. La fragmentación del compuesto **(3)** es característica de los compuestos carbonílicos metálicos, donde, en primer lugar, se detecta la pérdida de los grupos carbonilo.^{36,37} En el caso presente se observa la pérdida de un carbonilo (1105 m/z); y después se observa la pérdida de los dos carbonilos restantes (1049 m/z), el fragmento donde se perdieron dos carbonilos (1077 m/z) no se observa. El pico base aparece en 635 m/z que es el fragmento debido al centro metálico $\text{Re}(\text{I})$ con el anión tetrafenilditioimidodifosfinato.

En la Figura 15 se observan los espectros simulados³⁸ para **(3)**. El patrón isotópico observado experimentalmente es muy similar al simulado, sin embargo, experimentalmente se observa el fragmento $[M^++1]$. También se simuló el espectro para $[M\text{-CO}]^+$, el cual coincide con el espectro observado experimentalmente.

En la tabla 3 se muestran los fragmentos estables del complejo **(3)**

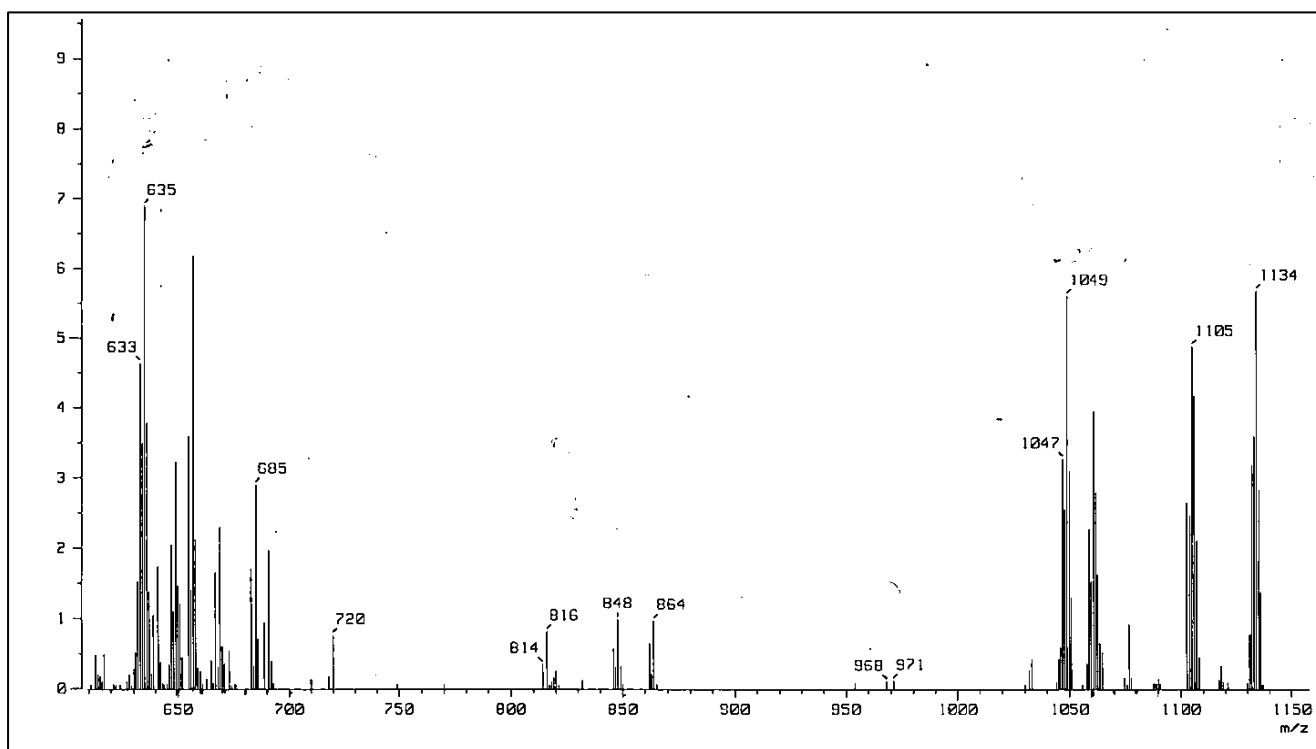


Fig. 14. Espectro de masas (FAB⁺) del complejo **(3)** [Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂P(CH₂)₂P(O)Ph₂-κ¹-P)]

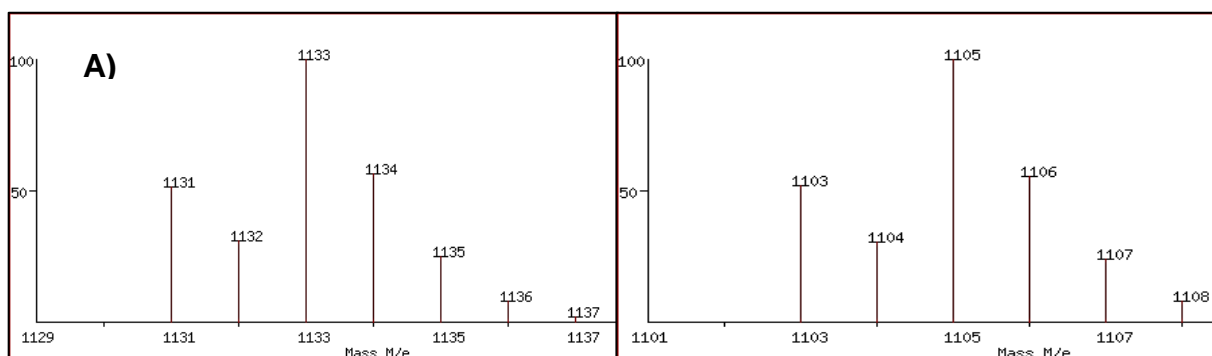


Fig. 15. Espectros de masas simulados de **(3)**. **A)** fragmento [M⁺+1] **B)** fragmento [M-CO]⁺

Fragmento	m/z
[Re(CO) ₃ (Ph ₂ P(S)NP(S)Ph ₂ -κ ² -S,S)(Ph ₂ P(CH ₂) ₂ P(O)Ph ₂ -κ ¹ -P)] ⁺	1133
[Re(CO) ₂ (Ph ₂ P(S)NP(S)Ph ₂ -κ ² -S,S)(Ph ₂ P(CH ₂) ₂ P(O)Ph ₂ -κ ¹ -P)] ⁺	1105
[Re(Ph ₂ P(S)NP(S)Ph ₂ -κ ² -S,S)(Ph ₂ P(CH ₂) ₂ P(O)Ph ₂ -κ ¹ -P)] ⁺	1049
[Re(Ph ₂ P(S)NP(S)Ph ₂ -κ ² -S,S)] ⁺	635

Tabla 3. Fragmentos estables para el complejo **(3)** en espectrometría de masas (FAB⁺)

4.2.4 Propuesta mecanística para la oxidación del fósforo libre del complejo

(2) $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S})(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2-\kappa^1-\text{P})]$

Deney, Goodyear y Goldstein³⁹ propusieron intermediarios para la reacción de fosfinas y fosfitos libres con hidroperóxidos en los que se genera el óxido de fosfina o el fosfato y el alcohol correspondiente.

Proponen como intermediario más estable una especie catiónica como la que se muestra en la figura 16.

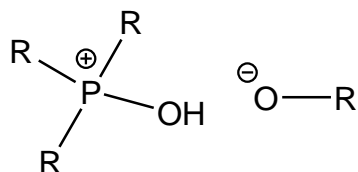
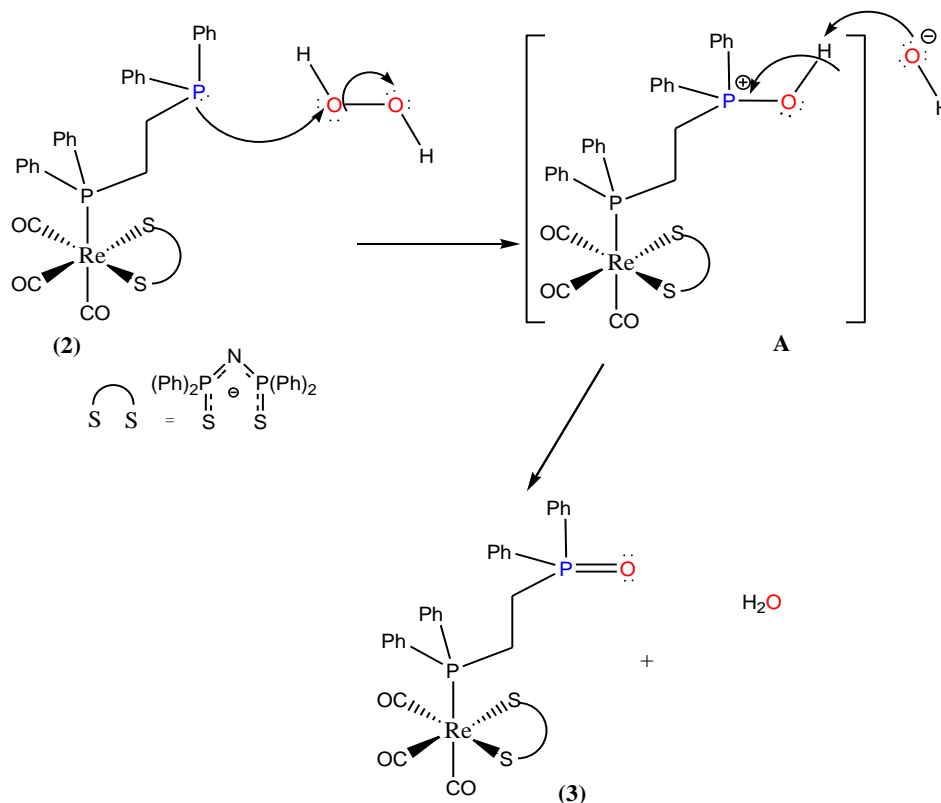


Fig. 16. Intermediario propuesto para la oxidación de fosfinas y fosfitos libres. R es un sustituyente alquílico³⁹

En el caso del complejo (2) se propone que el átomo de fósforo(III) libre del ligante dppe tiene propiedades muy similares a las de una fosfina libre; dicha observación se fundamenta en el espectro de RMN-³¹P en el que la señal correspondiente a dicho fósforo (-11.69 ppm) aparece ligeramente a campo más bajo que la correspondiente al ligante dppe libre (-12.08 ppm). Esto es indicio de que las propiedades electrónicas de dicho átomo de fósforo, así como su carácter nucleofílico, son muy similares a los de la difosfina libre.

Con base en los resultados obtenidos y a los estudios realizados por Deney y colaboradores para la oxidación de fosfinas monodentadas libres se propone el mecanismo de reacción mostrado en el Esquema 18 para la oxidación del complejo (2).



Esquema 18. Mecanismo de reacción propuesto para la oxidación selectiva de **(2)**.

En el primer paso de la reacción se propone un ataque nucleofílico por parte del fósforo libre a uno de los oxígenos del peróxido de hidrógeno para generar el intermediario catiónico **(A)** (análogo al propuesto en la literatura) y el hidroxilo.

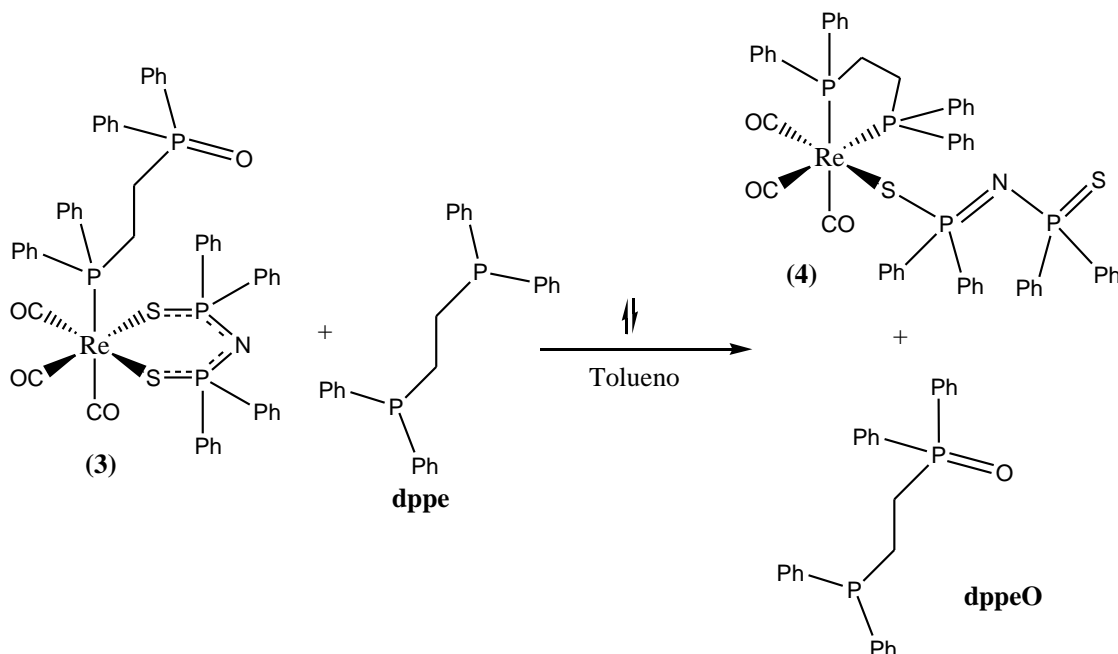
El hidrógeno unido al oxígeno en el intermediario **(A)** tiene un carácter ácido y es fácilmente abstraído por una base en el medio, en este caso, el grupo hidroxilo; la abstracción del protón neutraliza la carga positiva sobre el fósforo en el intermediario **(A)** y se genera el óxido de fosfina **(3)** y agua.

Se ha propuesto que el paso determinante en esta reacción es el ataque nucleofílico del fósforo sobre el peróxido, ya que la transferencia del protón, al ser una reacción ácido-base, es más rápida.³⁰ El mecanismo de reacción propuesto es congruente con los mecanismos reportados en la literatura para fosfinas y fosfitos libres.²⁸ El intermediario de reacción propuesto en el Esquema 18 se hizo con

base en la literatura, ya que la reacción es muy rápida e impide la observación espectroscópica de algún intermediario de reacción.

4.3 Reactividad del complejo (3), $fac-[Re(CO)_3(Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S)(Ph_2P(CH_2)_2P(O)Ph_2-\kappa^1-P)]$, frente al 1,2-*bis*(difenilfosfino)etano (dppe)

Se exploró la reactividad del complejo (3) $fac-[Re(CO)_3(Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^2-S,S)(Ph_2P(CH_2)_2P(O)Ph_2-\kappa^1-P)]$ frente a la difosfina dppe (1,2-*bis*(difenilfosfino)etano). La reacción se llevó a cabo bajo reflujo de tolueno por 5h y los reactivos se pusieron en cantidades equimolares de acuerdo con la ecuación mostrada en el Esquema 19.



Esquema 19. Reacción del complejo (3) frente al 1,2-*bis*(difenilfosfino)etano.

En el Esquema 19 se observa que ocurre una reacción de sustitución del dppeO por el dppe que forma un quelato de cinco miembros; la formación de este quelato favorece la monocoordinación del ligante aniónico PNP. Como resultado, el producto principal de la reacción es el complejo $[Re(CO)_3(Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-\kappa^1-S)(Ph_2P(CH_2)_2PPh_2-\kappa^2-P,P)]$ (4).

4.3.1 Determinación de las condiciones de reacción del complejo (3) *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂P(CH₂)₂P(O)Ph₂-κ¹-P)] frente a dppe

4.3.1.1 Seguimiento por Espectroscopía de Infrarrojo

El tiempo de reacción para la obtención de (4) se determinó monitoreando la zona de carbonilos metálicos (1700-2200cm⁻¹) por espectroscopía de infrarrojo.

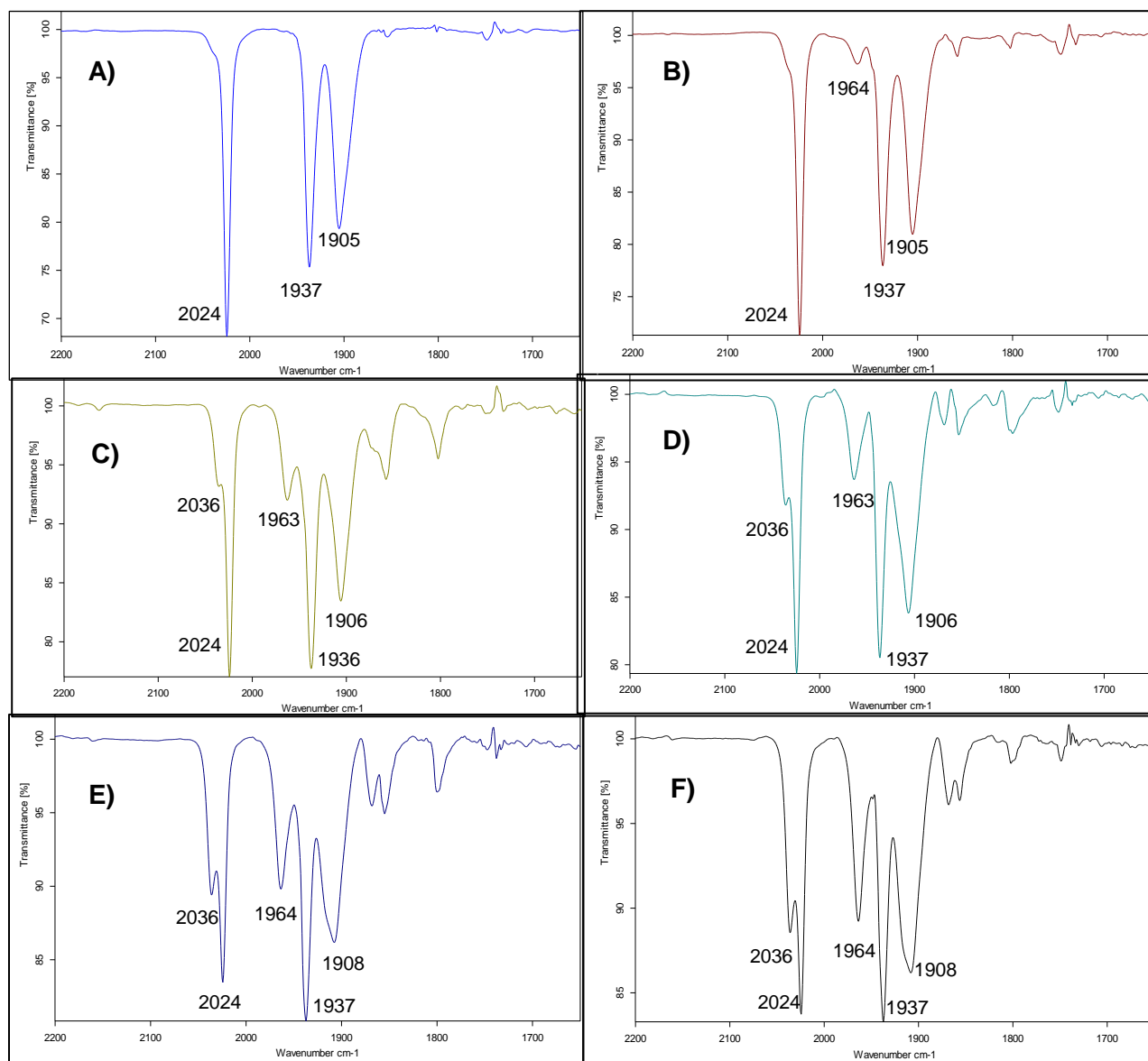


Fig. 17. Seguimiento de reacción en la región de ν_{CO} (1700-2200 cm⁻¹). A) inicio de la reacción B) 1h C) 2h D) 3h E) 4h F) 5h. Los espectros se obtuvieron en disolución de tolueno en una celda de NaCl.

Esta espectroscopía permite observar el transcurso de la reacción como se muestra en la Figura 17. En el espectro (A), correspondiente al tiempo cero de reacción, se observan las tres bandas características de **(3)**: 2024, 1937 y 1905 cm^{-1} .

En el espectro (B), cuando ha transcurrido una hora del tiempo de reacción, se mantiene el patrón de bandas característico de **(3)** antes mencionado y además se observa la aparición de una banda de intensidad débil en 1964 cm^{-1} que se asigna al complejo **(4)** *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂- κ^1 -S)(Ph₂P(CH₂)₂PPh₂- κ^2 -P,P)].²³

El espectro (C), correspondiente al transcurso de 2 horas de reacción, muestra una clara disminución de la intensidad de las bandas del complejo **(3)** (2024, 1936 y 1906 cm^{-1}). Así mismo se observa el aumento en la intensidad de la banda en 1964 cm^{-1} correspondiente al complejo **(4)** y la aparición de una banda en 2036 cm^{-1} con intensidad mediana. Esta última banda se asigna también al complejo **(4)**

En el espectro (D), correspondiente a las 3 horas de reacción, se distingue todavía el patrón de bandas del complejo **(3)** (2024, 1936 y 1906 cm^{-1}), pero con intensidad disminuida. También se observa el aumento en la intensidad de las bandas correspondientes al complejo **(4)** (2036 y 1964 cm^{-1}); debe notarse que la ausencia de una tercera banda correspondiente al complejo **(4)** se debe a que ésta aparece alrededor de 1916 cm^{-1} , por lo que se traslapa con la banda ancha de menor frecuencia del complejo **(3)** (1906 cm^{-1}).

Los patrones de bandas en la región de carbonilos metálicos que se observan en los espectros (E) y (F), que corresponden a 4 y 5 h transcurridas del tiempo de reacción respectivamente, son muy semejantes. Persiste el patrón de bandas del complejo **(3)**: (2024, 1937 y 1908 cm^{-1}). Es de notarse que la banda ancha en 1908 cm^{-1} se asigna al complejo **(4)** (1906 cm^{-1} en los espectros anteriores); esto se debe a que al aumentar la concentración del complejo **(4)** en el medio de reacción dicha banda se ensancha. Las otras dos bandas asignadas al complejo **(4)** son 2036 y 1964 cm^{-1} .

Dado que los patrones de infrarrojo no variaron con un mayor tiempo de reacción, se decidió detener la reacción. Se observa que, de acuerdo con los últimos espectros de este seguimiento, en el medio de reacción existe una mezcla de dos especies carboniladas: el complejo **(3)** *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂P(CH₂)₂P(O)Ph₂-κ¹-P)] y el complejo **(4)** *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ¹-S)(Ph₂P(CH₂)₂PPh₂-κ²-P,P)].

4.3.1.2 Seguimiento por RMN-³¹P

También se realizó el seguimiento de reacción usando la técnica de RMN-³¹P{¹H}. El tiempo de reacción concuerda con el determinado mediante espectroscopía de IR.

En la Figura 18 se muestra el espectro correspondiente al inicio de la reacción; se observan tres señales para el complejo **(3)**: una señal doble alrededor de 40.1 ppm; otra señal más alrededor de 33 ppm, sin embargo, no se aprecia claramente su multiplicidad y, por último, otra señal múltiple alrededor de 2 ppm.

Adicionalmente se observa una señal ancha y poco intensa alrededor de 11 ppm que corresponde al 1,2-*bis*(difenilfosfino)etano libre. El tamaño y ancho de la señal sugieren la existencia de un equilibrio dinámico en la coordinación del ligante difosfinado al centro metálico.

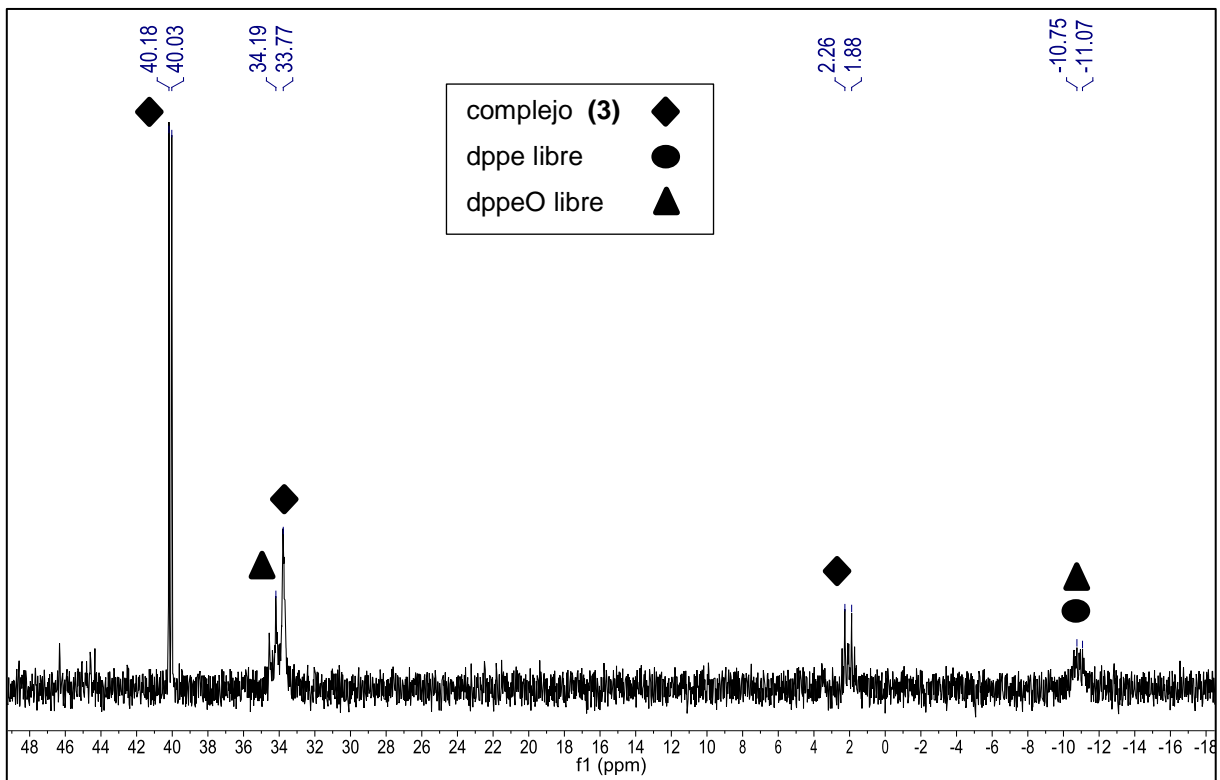


Fig. 18. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ al inicio de la reacción en CDCl_3 (121.6MHz)

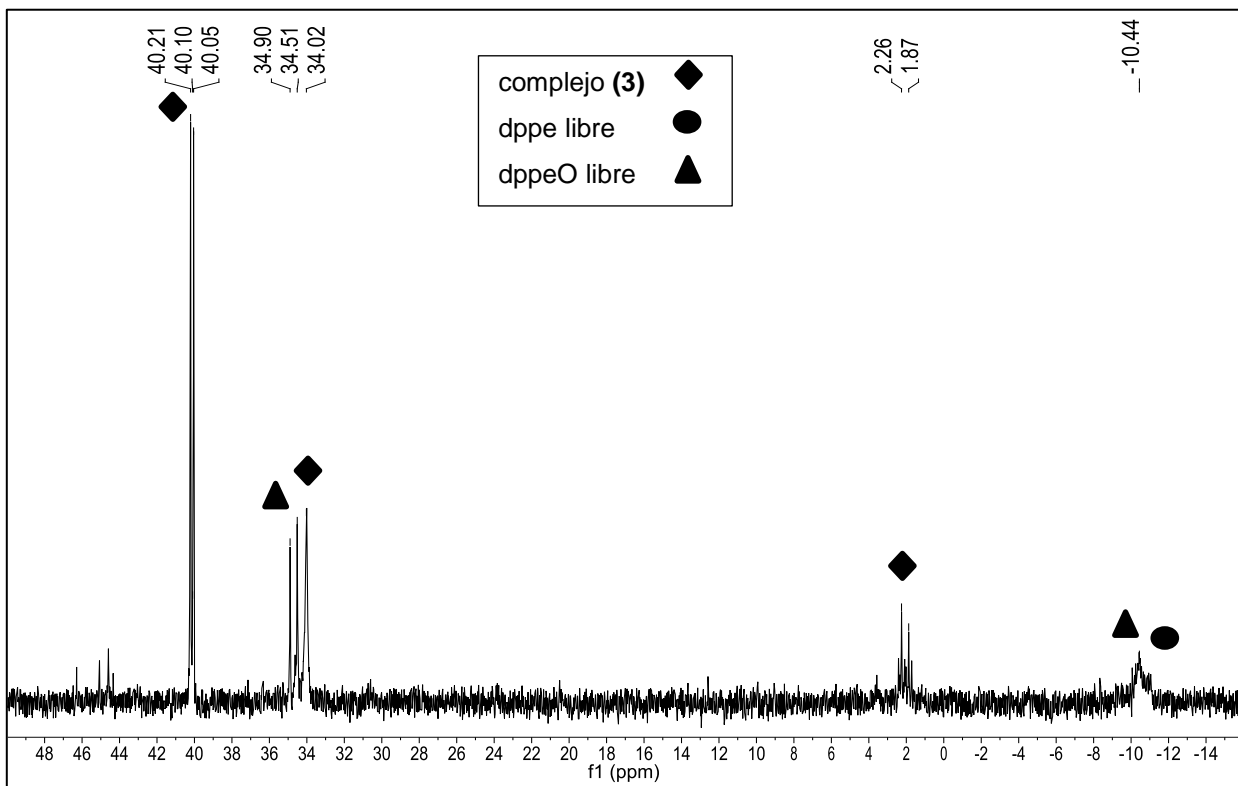
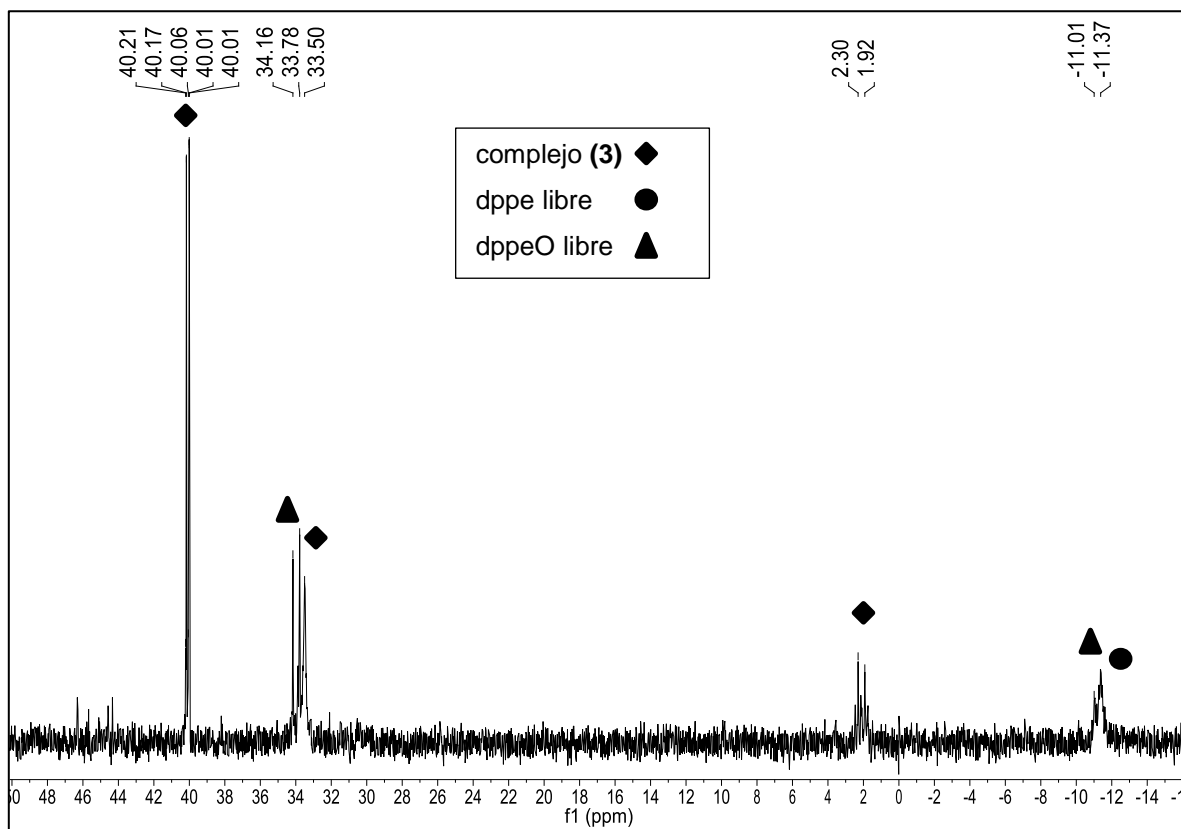


Fig. 19. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a 1 h de reacción en CDCl_3 (121.6MHz)

En la Figura 19 se observa el espectro correspondiente al transcurso de una hora de reacción. Además de las señales correspondientes al complejo **(3)**, anteriormente mencionadas, se observan dos señales más: una doble en 34.7 ppm ($J=48.6\text{Hz}$) y otra en -10.4 ppm que se asignan al ligante libre dppeO.



En el espectro de la Figura 20 aparecen tanto las señales correspondientes al complejo **(3)**, *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S})(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2-\kappa^1-\text{P})]$, descritas anteriormente, como las señales del dppeO y del dppe, ambos sin coordinar. Al igual que en el espectro anterior, las señales anchas y poco intensas sugieren la interacción de estos ligantes con el centro metálico, en un equilibrio de disociación.

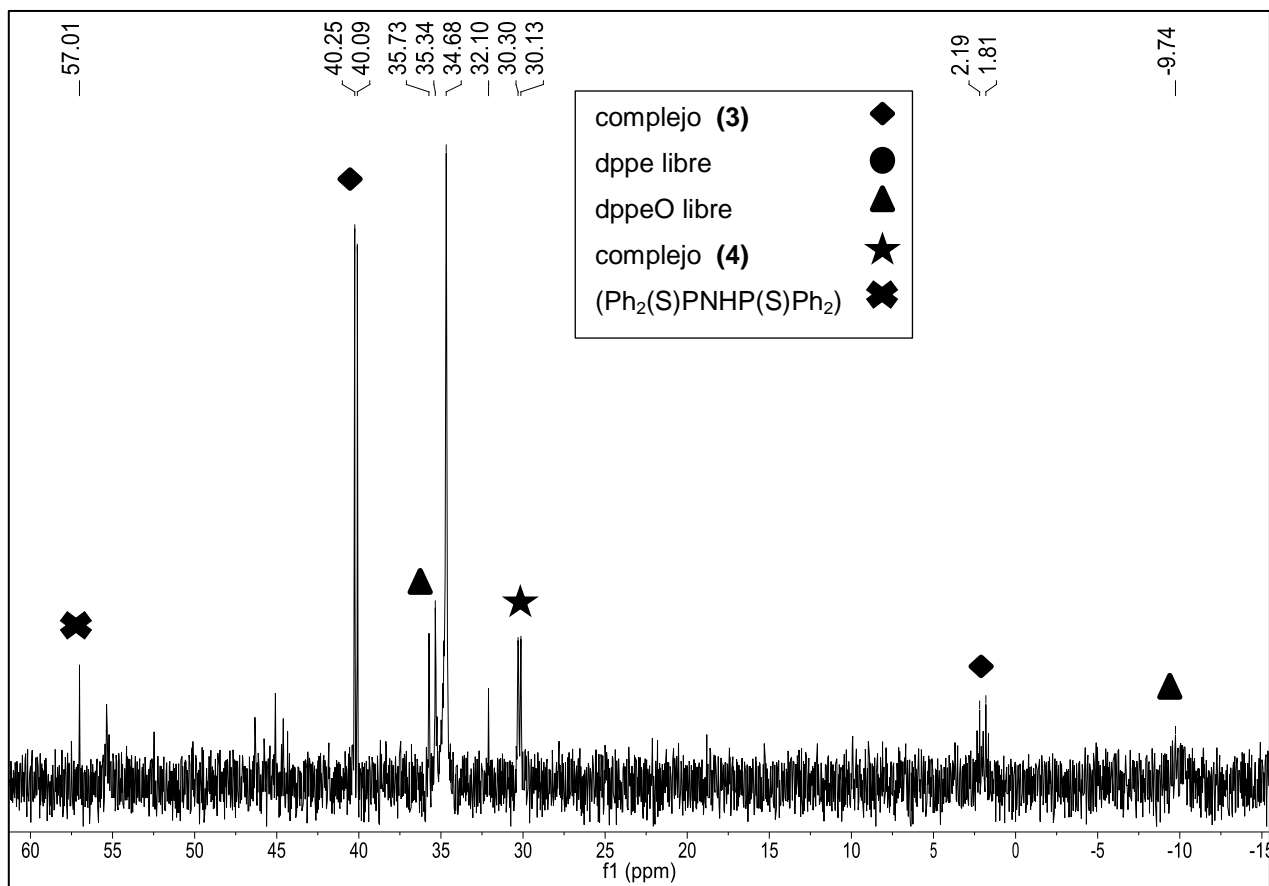


Fig. 21. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a 4 h del tiempo de reacción en CDCl_3 (121.6MHz)

En la Figura 21 se aprecia el espectro correspondiente a las 4 horas de reacción: Se observa el incremento de la señal alrededor de 33 ppm que indica la sustitución del ligante dppeO. Aparecen, también, las señales descritas con anterioridad.

La aparición de la señal en 7.01 ppm indica la formación del ácido tetrafenilditioimidodifosfínico ($\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNHP}(\text{S})\text{Ph}_2$); esto es indicativo que, bajo estas condiciones de reacción, el ligante dicalcogenado se descoordina del complejo (3). Así mismo, la aparición de las señales alrededor de 30 ppm indica la formación del complejo (4).

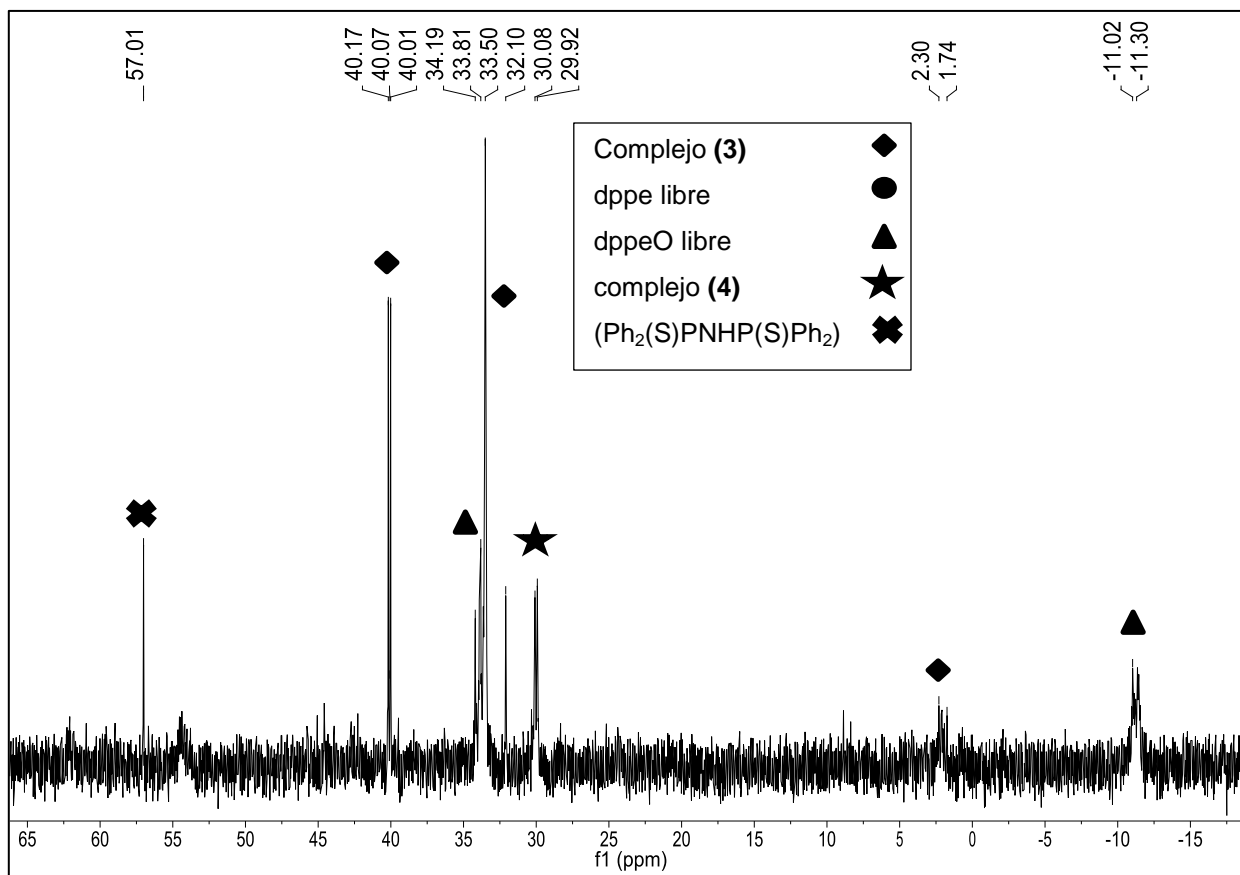


Fig. 22. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a 5h del tiempo de reacción en CDCl_3 (121.6MHz)

En la figura 22, correspondiente a las 5h del tiempo de reacción, no se observan cambios en los desplazamientos químicos observados respecto a los espectros anteriores, por lo que se decidió detener la reacción y proceder a la purificación de los productos obtenidos.

A partir de los dos seguimientos anteriores podemos concluir que, bajo estas condiciones, en esta reacción no se consume totalmente el complejo **(3)**, *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{S,S})(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^1\text{-P})]$, tal y como se observó en el seguimiento de reacción por infrarrojo.

Se infiere que la reacción llega a un equilibrio en el que la que los ligandos presentes (dppe y dppeO) interactúan con el centro metálico llegando a un equilibrio.

4.3.2 Purificación y caracterización de los productos obtenidos

La mezcla de reacción se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice, como eluyente se utilizó una mezcla de hexano-acetato de etilo en proporción 8:2 respectivamente y, posteriormente, una mezcla de hexano-acetato de etilo en proporción 6:4 respectivamente.

Se aisló el complejo **(4)** *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ¹-S)(Ph₂P(CH₂)₂PPh₂-κ²-P,P)] de una mezcla del complejo **(3)** *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂P(CH₂)₂P(O)Ph₂-κ¹-P)] y el ligante dppeO libre.

Ambos complejos organometálicos y el ligante libre dppeO ya han sido caracterizados con anterioridad⁹ por lo que se corroboró su presencia por resonancia magnética nuclear de fósforo-31 desacoplado de protón (fig. 23).

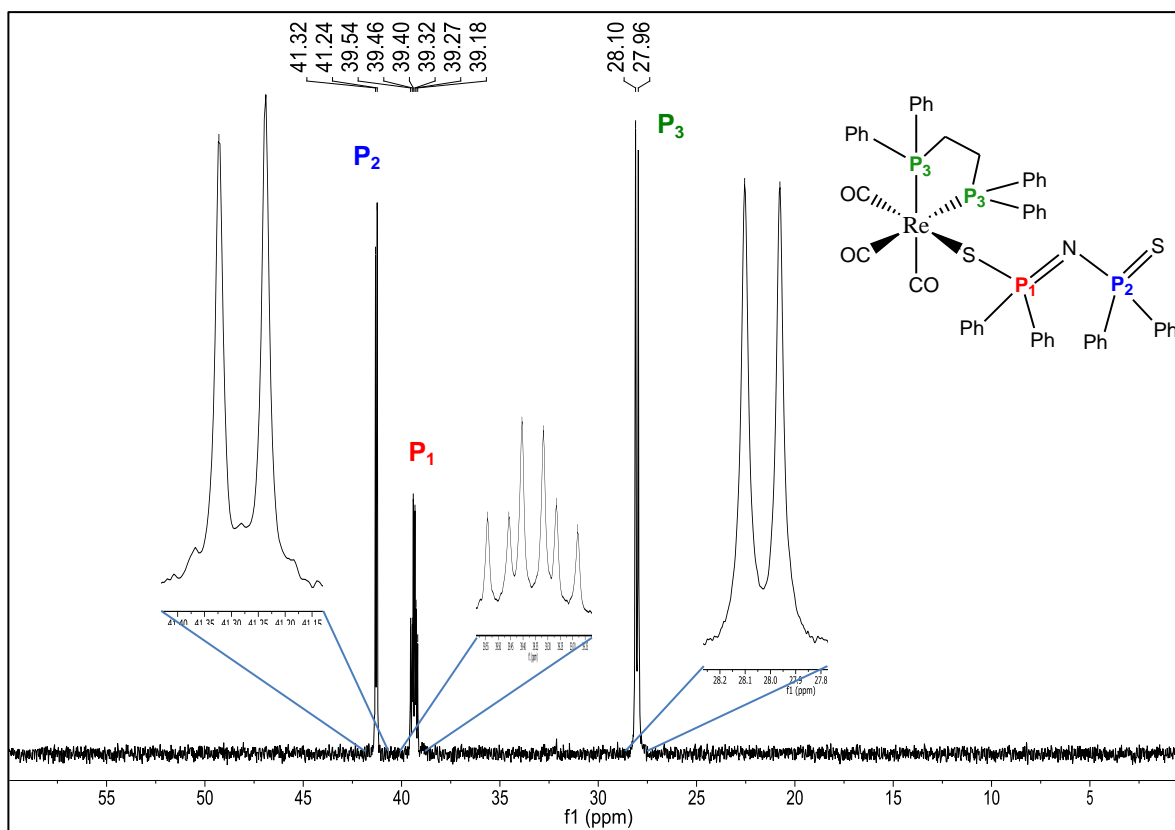


Fig. 23. Espectro de RMN-³¹P{¹H} del complejo **(4)** *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ¹-S)(Ph₂P(CH₂)₂PPh₂-κ²-P,P)] en CDCl₃ (121.6MHz)

Se observan las tres señales características de dicho complejo: la señal a campo más alto, señal doble en 28.03 ppm con una constante de acoplamiento a tres enlaces de 17.02 Hz, se asigna a los fósforos equivalentes que forman el quelato (P_3 , verde). La señal central, doble de triples en 39.36 ppm con dos constantes de acoplamiento a tres enlaces de 17.02 Hz y una constante de acoplamiento a dos enlaces de 9.73 Hz, se asigna al fósforo del ligante PNP más próximo al centro metálico (P_1 , rojo). La señal a más bajo, en 41.28 ppm señal doble con una constante de acoplamiento a dos enlaces de 9.73 Hz, corresponde al fósforo del ligante PNP más alejado del centro metálico (P_2 , azul).

Por otro lado la mezcla del complejo **(3)**, *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂P(CH₂)₂P(O)Ph₂-κ¹-P)], con el ligante libre dppeO se observó por RMN-³¹P de acuerdo con el espectro mostrado en la figura 24.

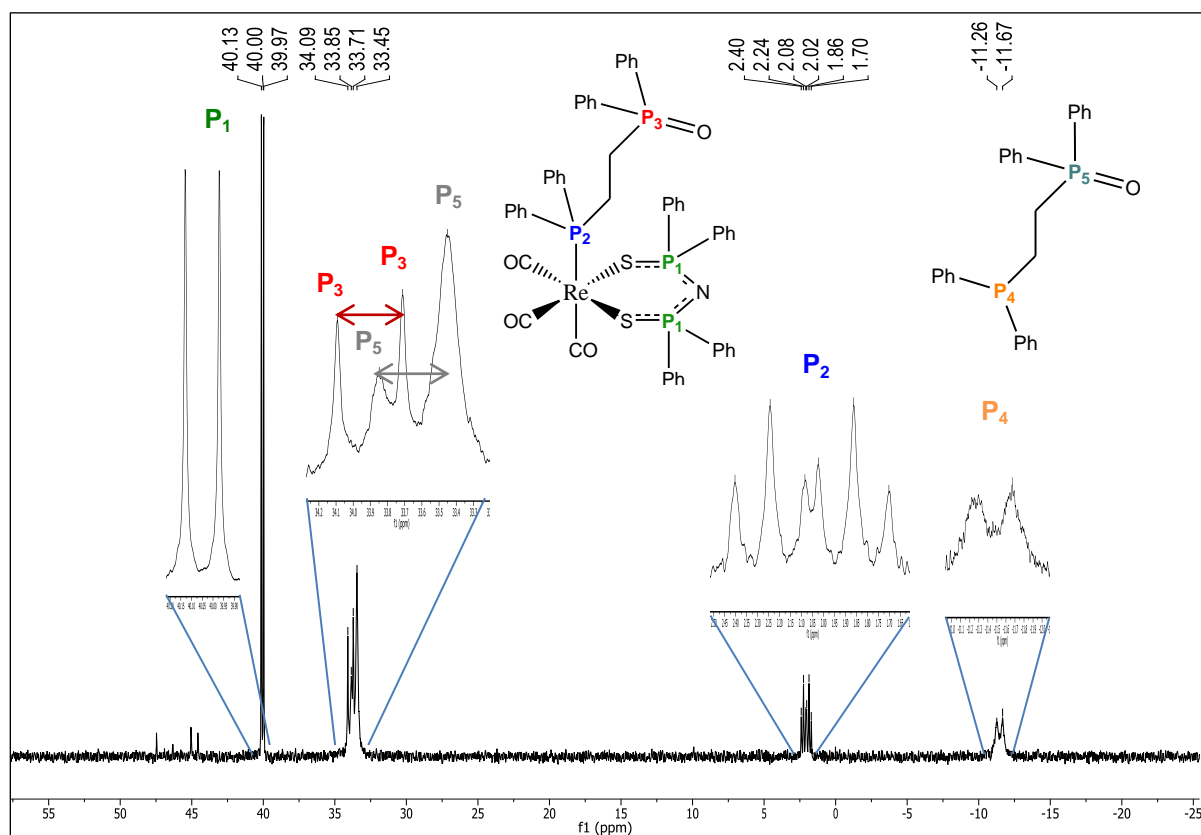
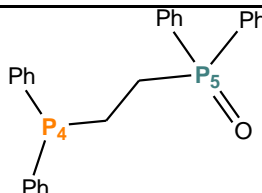


Fig. 24. Espectro de RMN-³¹P{¹H} del complejo **(3)** *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂P(CH₂)₂P(O)Ph₂-κ¹-P)] y el ligante libre dppeO en CDCl₃ (121.6 MHz)

Las señales correspondientes al complejo **(3)**, *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂P(CH₂)₂P(O)Ph₂-κ¹-P)], aparecen en 40.0ppm, ³J_{P₁-P₂}=19.5 Hz (P₁, verde) como una señal doble para los fósforos equivalentes del ligante PNP; otra señal doble de triples en 2.05 ppm con dos constantes de acoplamiento; una de ³J_{P₁-P₂}=19.5 Hz y otra de ³J_{P₂-P₃}=46.2 Hz (P₂, azul) y, finalmente, se aprecia una señal doble fina en 33.97 ppm, ³J_{P₂-P₃}=46.2 Hz (P₃ rojo). Estas señales se discutieron con anterioridad en la sección 4.2.2 (página 53).

Por otro lado, se aprecian dos señales más correspondientes al ligante dppeO libre: una señal en 33.65 ppm y tiene una constante de acoplamiento ³J_{P₄-P₅}=48.6Hz (P₅, gris); y otra señal en -11.47 ppm con una constante de acoplamiento ³J_{P₄-P₅}=48.6Hz (P₄ naranja). Se observa que los dobletes para el fósforo del grupo fosforilo del complejo **(3)** (P₃) como del ligante dppeO libre (P₅) se encuentran a desplazamientos químicos muy similares. La asignación se realizó con base en las constantes de acoplamiento y en la observación de que las señales para el ligante libre son más anchas. En la tabla 4 se muestran los valores de los desplazamiento químicos y constantes de acoplamiento reportados en la literatura y los determinados en este trabajo.



	Valores Reportados ³		Valores Encontrados*	
	δ(ppm/multiplicidad)	³ J _{P-P} (Hz)	δ(ppm/multiplicidad)	³ J _{P-P} (Hz)
P ₄	-11.5 a -13.2 (d)	48.0 a 50.0	-11.47 (d)	48.6
P ₅	31.6 a 34.7 (d)	48.0 a 50.0	33.65 (d)	48.6

*En CDCl₃ (121.6 MHz)

Tabla 4. Valores de δ(ppm) y J(Hz) en RMN-³¹P{¹H} reportados y encontrados para el ligante dppeO libre. Los valores tanto de desplazamiento químico como de constante de acoplamiento encontrados experimentalmente corresponden con los reportados en la literatura para el ligante dppeO.

Debe notarse que no fue posible cuantificar los productos obtenidos, tanto el complejo **(4)** como el ligante dppeO puro, debido a que la polaridad de **(3)** y el monóxido de 1,2-*bis*(difenilfosfino)etano libre es muy similar, sin embargo es posible estimar la proporción en la que se encuentran los productos en el crudo de reacción mediante resonancia magnética nuclear de fósforo-31 al comparar la intensidad de las señales en el espectro de RMN de dicho núcleo. Se debe tener cuidado de comparar señales para fósforos similares, en este caso, se compararon fósforos en estado de oxidación (III) (ver figura 25).

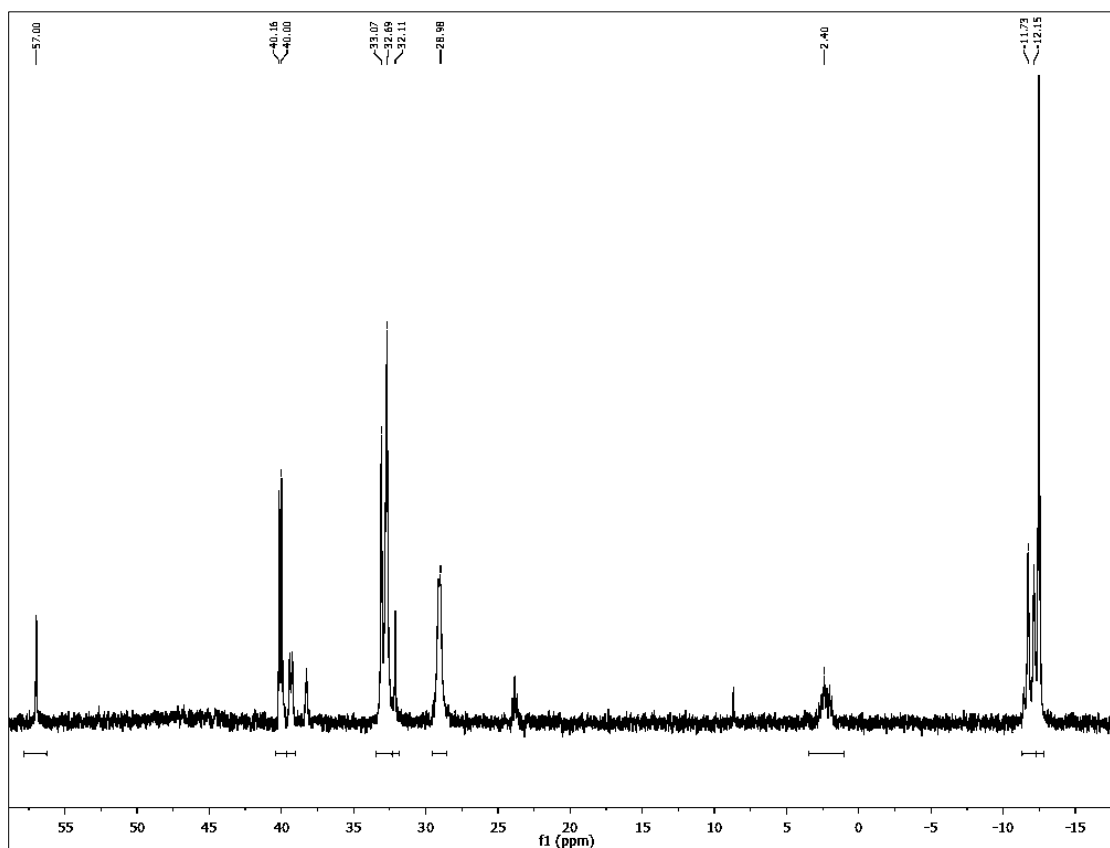


Fig. 25. Espectro de RMN-³¹P{¹H} del crudo de reacción del complejo **3** con dppe en CDCl₃ (121.6MHz). Se muestra la integración del espectro.

En la figura 25 se observa que la señal en 2.4 ppm corresponde al fósforo coordinado al centro metálico en el complejo **(3)**, comparando la proporción de esta señal con la de -11.9ppm, se propone que la relación aproximada del ligante libre dppeO respecto a **(3)** es de 3:1 respectivamente; así mismo si se compara la

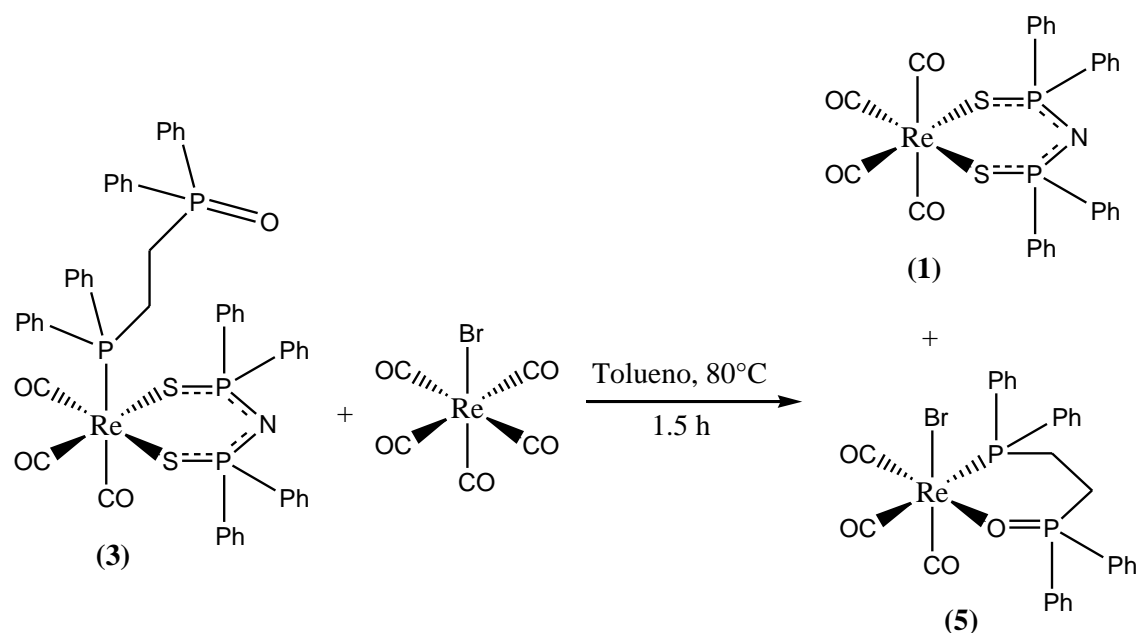
intensidad de la señal en 29.9 ppm, se puede inferir que la relación de **(4)** respecto a **(3)** es de 1.5:1. Se concluye que sólo reaccionan tres cuartas partes del complejo **(3)** para producir **(4)** y el ligante dppeO libre.

Así mismo no es posible separar el complejo **(3)** del ligante dppeO debido a que tienen propiedades muy semejantes: son insolubles en disolventes poco polares y muy solubles en disolventes polares, principalmente CH₂Cl₂ y acetona, por lo que ambos interaccionan de manera similar con el gel de sílice; al cambiar a una fase estacionaria de mayor polaridad (ej. alúmina o florisil) los compuestos interaccionarían más fuertemente con la fase estacionaria, haciendo más difícil su recuperación.

Estos compuestos podrían purificarse por cromatografía de líquidos de alta eficiencia (HPLC) empleando como eluyente una mezcla de mayor polaridad a la empleada en este trabajo. Otra técnica que podría emplearse es la recristalización ya que, empíricamente, se sabe que el complejo metálico tiende a cristalizar más rápidamente que el ligante dppeO libre.⁹

4.4 Obtención del complejo (5) *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂P(CH₂)₂P(O)Ph₂-κ²-P,O)]

El complejo **(5)** se obtuvo al poner a reaccionar cantidades equimolares del complejo **(3)**, [Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂P(CH₂)₂P(O)Ph₂-κ¹-P)], y [ReBr(CO)₅] en tolueno a 80°C por 1.5h. La reacción se muestra en el Esquema 20.



Esquema 20. Reacción de obtención de **(5)**.

El producto principal de la reacción es el complejo **(5)** *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂P(CH₂)₂P(O)Ph₂-*k*²-P,O)] que se obtiene en un rendimiento de 53%. El complejo **(5)** es un sólido blanco o ligeramente rosado, insoluble en disolventes no polares y altamente soluble en CH₂Cl₂, CHCl₃ y acetona. Tiene un punto de fusión de 215°C.

En la mezcla de reacción también se obtiene el complejo **(1)** [Re(CO)₄(Ph₂(S)NP(S)PPh₂-*k*²-S,S)]. Este compuesto se separa del complejo **(5)** lavando la mezcla de reacción con una mezcla de hexano-CH₂Cl₂ en proporción 95:5; el complejo **(1)** se disuelve, mientras que el complejo **(5)** permanece insoluble y se separa por filtración. Sin embargo, es posible que quede un remanente del complejo **(1)** en el sólido por lo que es necesario que se purifique el complejo **(5)** de las trazas de compuesto **(1)** mediante cromatografía en placa preparativa de gel de sílice, usando como eluyente una mezcla de hexano-CH₂Cl₂ en proporción 1:1.

El rendimiento con el que se obtiene el complejo **(5)** se abate debido a que es muy polar e interacciona fuertemente con la sílice; esto dificulta su recuperación

posterior a la elución de la placa preparativa. No se usó otro soporte debido a que la sílice es el soporte menos polar con el que se contaba.

4.4.1 Determinación de las condiciones de reacción para obtener el complejo (5), *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂P(CH₂)₂P(O)Ph₂-κ²-P,O)]

4.4.1.2 Seguimiento de reacción por espectroscopía de IR

El tiempo de reacción para la obtención del complejo (5) se determinó monitoreando la zona de carbonilos metálicos (1700 - 2200cm⁻¹) por espectroscopía de infrarrojo.

Esta espectroscopía permite observar el transcurso de la reacción como se muestra en la Figura 26. En el espectro (A) se observan las bandas características de las materias primas. Dos bandas, de las tres correspondientes, del ReBr(CO)₅ se distinguen: 2046 y 1988 cm⁻¹ (2150 cm⁻¹), mientras que las tres bandas características de (3), [Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂P(CH₂)₂P(O)Ph₂-κ¹-P)] aparecen en 2024, 1933 y 1899 cm⁻¹. El espectro (A) corresponde al tiempo cero de la reacción.

En el espectro (B), cuando han transcurrido 15 minutos del tiempo de reacción, no se observa ningún cambio en el patrón de bandas en la región de carbonilos metálicos.

En el espectro (C), que corresponde a 30 minutos transcurridos del tiempo de reacción se observan cambios notorios en el patrón de bandas de carbonilos metálicos. Primeramente, se observa la aparición de las bandas correspondientes al complejo (1) [Re(CO)₄(Ph₂(S)NP(S)PPh₂-κ²-S,S)]: una banda débil en 2106 cm⁻¹,

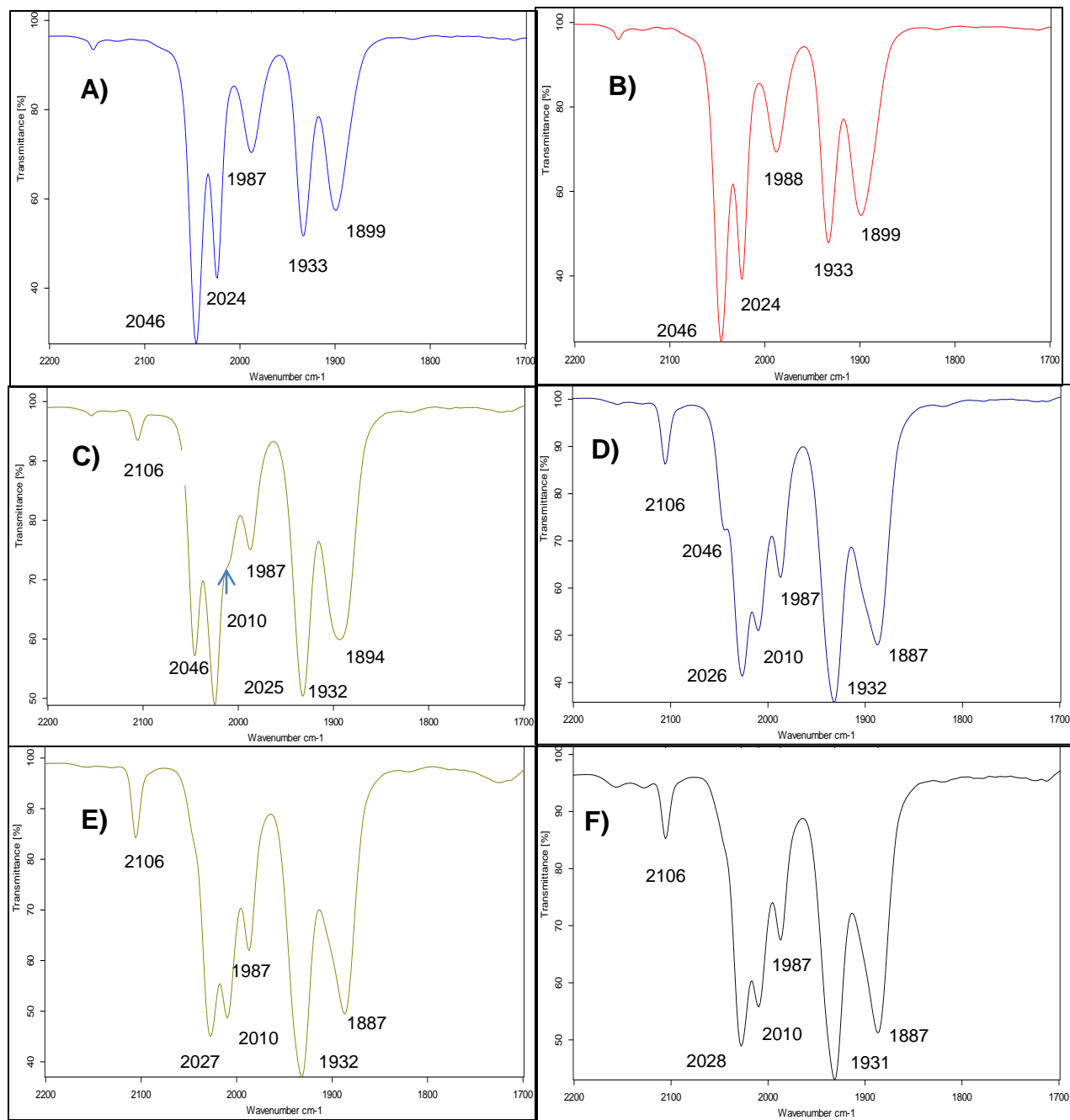


Fig. 26. Seguimiento de reacción monitoreando la región de ν_{CO} ($1700\text{-}2200\text{cm}^{-1}$) A) inicio de la reacción B) 15 min. C) 30 min. D) 45 min. E) 1 h. F) 1.5 h. Los espectros se obtuvieron en disolución de CH_2Cl_2 en una celda de NaCl.

una nueva banda en 2010 cm^{-1} como hombro de la banda de 2025 cm^{-1} y el corrimiento de la banda de 1988 a 1987 cm^{-1} . La banda correspondiente a 1940 cm^{-1} se traslapa con la banda ancha en 1932 cm^{-1} .

Así mismo se observa que la banda en 2046 cm^{-1} , que corresponde a la materia prima $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$, disminuye en intensidad considerablemente respecto a los dos espectros anteriores. Esto es indicio del avance de la reacción por transformación de la materia prima.

El último cambio evidente en esta serie de espectros es la aparición de la banda en 1894 cm^{-1} . La nueva banda es muy ancha y puede deberse a la combinación de la banda del complejo **(3)** (1899 cm^{-1}) y del complejo **(5)** (1886 cm^{-1}). Esta propuesta se fundamenta en la observación de que la banda de 1894 cm^{-1} es un promedio de las bandas antes mencionadas.

En el espectro (D), que corresponde a los 45 minutos transcurridos del tiempo de reacción, se observan las bandas correspondientes al complejo tetracarbonilado **(1)** (2106 , 2010 y 1987 cm^{-1}); la banda en 1940 cm^{-1} se traslapa con la banda ancha en 1932 cm^{-1} .

Por otro lado, la banda en 2046 cm^{-1} correspondiente al $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ sólo se aprecia ahora como un pequeño hombro de la banda en 2025 cm^{-1} .

También se puede distinguir la aparición de la banda en 1887 cm^{-1} que corresponde al compuesto **(5)**. Se observa que el complejo **(3)** $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S,S})(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2-\kappa^1-\text{P})]$ ha desaparecido del medio de reacción.

En los espectros (E) y (F), correspondientes a los tiempos 1 h y 1.5 h respectivamente, se observan patrones semejantes de bandas para carbonilos metálicos. El complejo tetracarbonilado **(1)** presenta bandas en 2106 , 2010 y 1987 cm^{-1} . La ausencia de la banda de 1940 cm^{-1} , como se mencionó con anterioridad, se debe al traslape con la banda ancha e intensa en 1932 cm^{-1} . La intensidad

disminuida de las señales para el complejo **(1)** se debe a su menor concentración en el medio de reacción; el complejo **(5)** es el producto mayoritario.

Para el complejo **(5)** *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂P(CH₂)₂P(O)Ph₂-κ²-P,O)] se observan tres bandas en la región de carbonilos (2028, 1931 y 1887 cm⁻¹).

Se puede inferir por medio de estos últimos dos espectros que la mezcla al final de la reacción está constituida por el complejo **(1)**, [Re(CO)₄(Ph₂(S)NP(S)PPh₂-κ²-S,S)], y el complejo **(5)**, *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂P(CH₂)₂P(O)Ph₂-κ²-P,O)]. Dado que los patrones de infrarrojo no variaron con un mayor tiempo de reacción, se decidió detener el calentamiento y la agitación y proceder a la purificación de los productos formados.

4.4.1.2 Seguimiento de reacción por RMN-³¹P

También se realizó el seguimiento de reacción usando la técnica de RMN-³¹P{¹H}. El tiempo de reacción es el mismo que para el seguimiento mediante espectroscopía de IR.

En este caso se observaron los cambios de los desplazamientos de los núcleos de fósforo-31 de los compuestos presentes en la mezcla de reacción.

En la Figura 27, correspondiente a los 15 min de reacción, se observan las señales correspondientes al complejo **(3)** [Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂P(CH₂)₂P(O)Ph₂-κ¹-P)]: una señal doble en 40.11 ppm, otra múltiple en 33.40 ppm y una señal múltiple en 2.14 ppm. En este caso la resolución del espectro no permite calcular las constantes de acoplamiento.

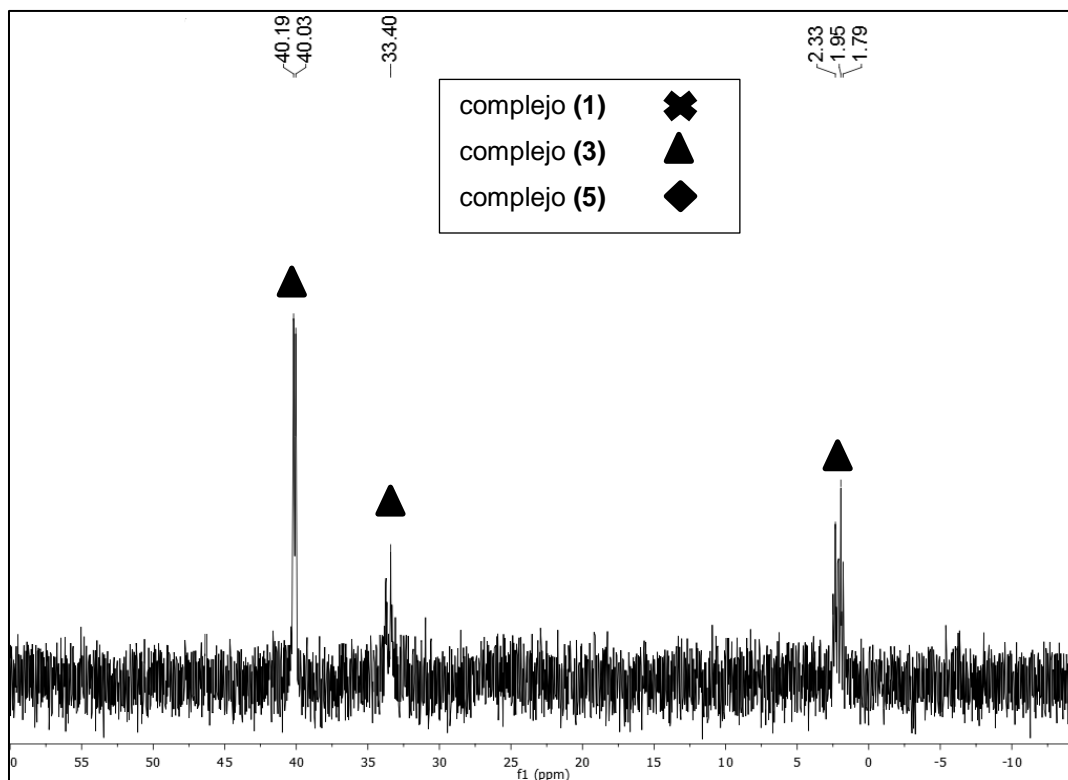


Fig. 27. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a los 15 min de reacción en CDCl_3 (121.6 MHz)

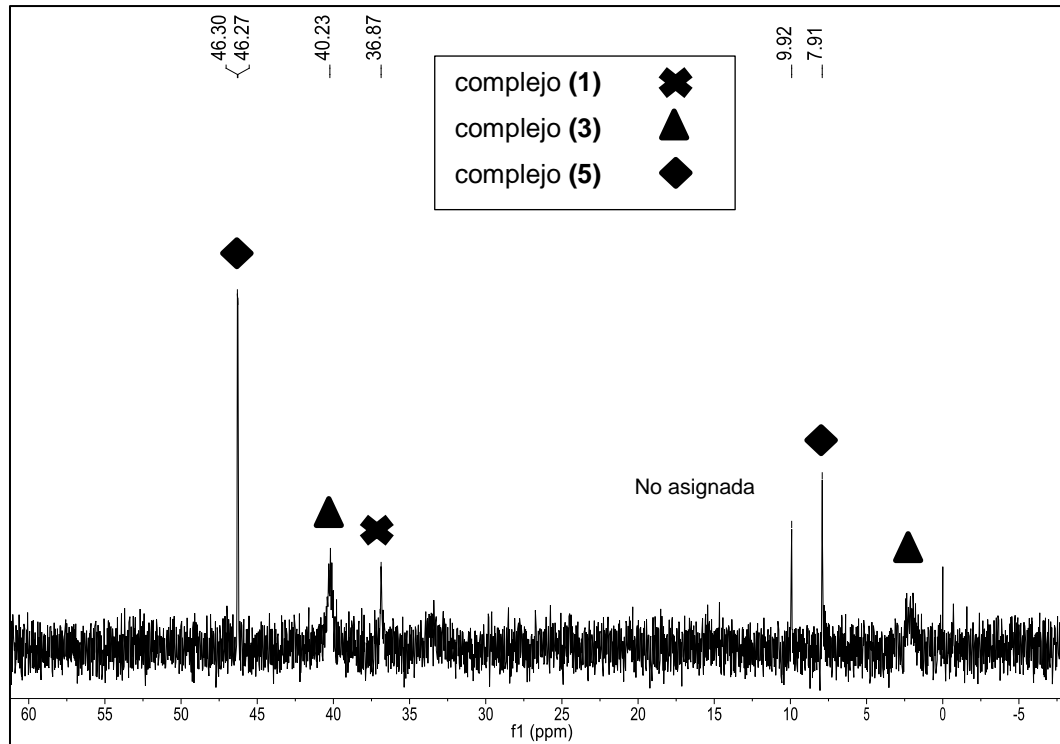


Fig. 28. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a los 45 min de reacción en CDCl_3 (121.6 MHz)

En la Figura 28 se observa la aparición de cuatro señales nuevas: 46.31 ppm, 9.94 ppm, 7.91 ppm y, por último, una señal en 36.87 ppm. Esta última señal es un singulete, y se asigna al complejo **(1)** $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S})]$. Las demás señales se deben al complejo **(5)**.

Por otro lado, se observa que las señales correspondientes al complejo **(3)** (40.11, 33.40 y 2.14 ppm) disminuyen considerablemente en intensidad.

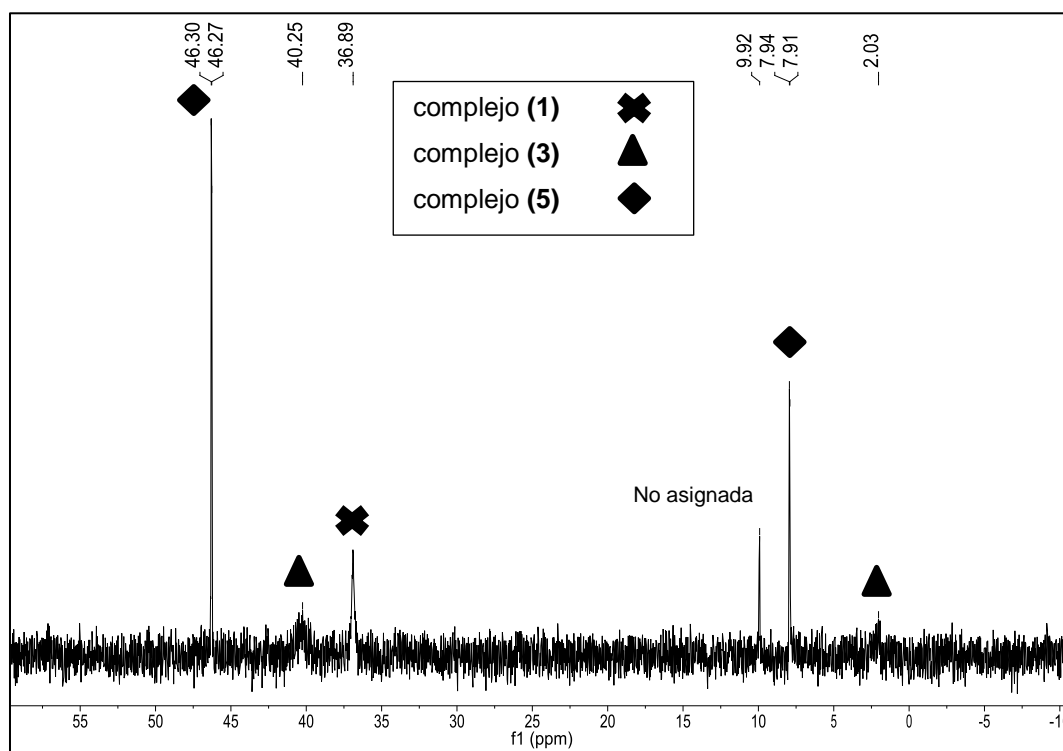


Fig. 29. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a 1 h de reacción en CDCl_3 (121.6 MHz)

En la Fig. 29, correspondiente a la hora de reacción, se observa la completa desaparición de la señal en 33.40 ppm asignada al complejo **(3)**; así mismo las otras dos señales del complejo **(3)** aparecen con baja intensidad en 40.25 y 2.03 ppm.

Las señales principales en el espectro corresponden al complejo **(1)** y al complejo **(5)**. El complejo **(1)**, $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S})]$, presenta un singulete en 36.89 ppm y el complejo **(5)** presenta tres señales; una múltiple en 46.28 ppm,

una doble en 7.93 ppm y una simple en 9.92 ppm. Debe notarse que la intensidad de la señal en 9.92 ppm disminuyó y la de 7.93 ppm aumentó respecto al espectro anterior (Figura 28). Esto sugiere que la señal a campo más alto corresponde a un isómero que se transforma en el complejo **(5)**, que es el producto mayoritario.

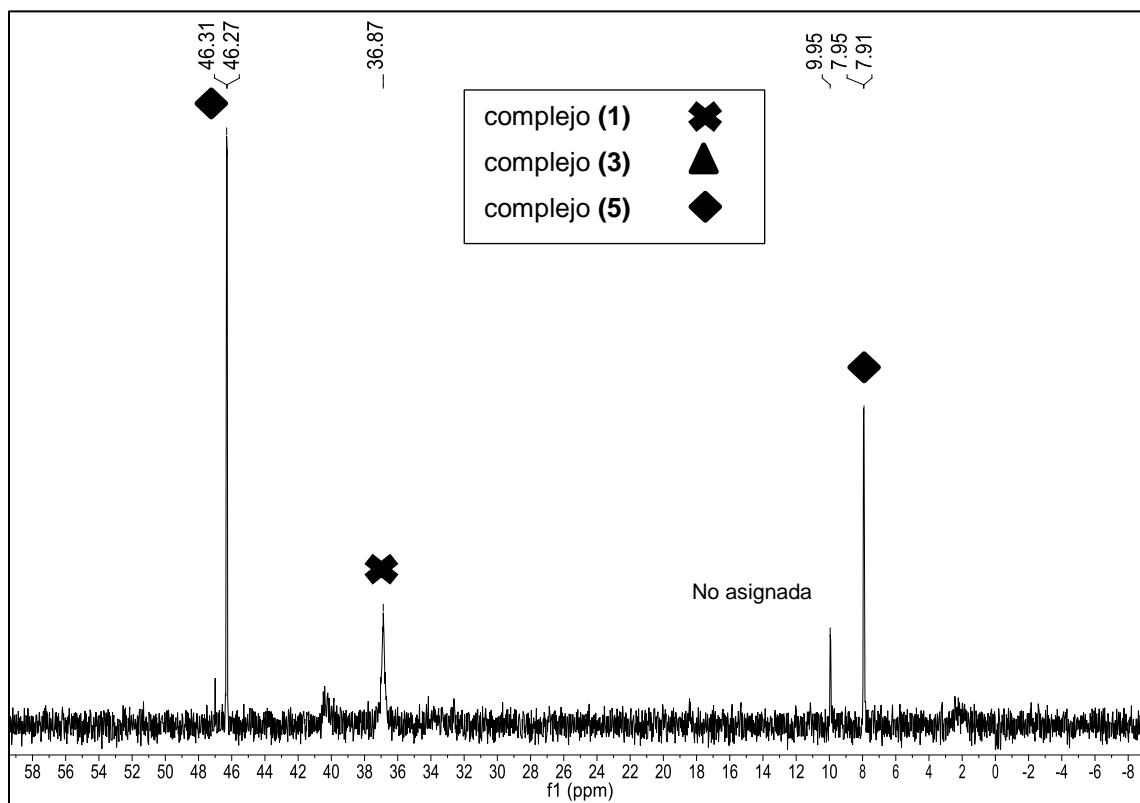


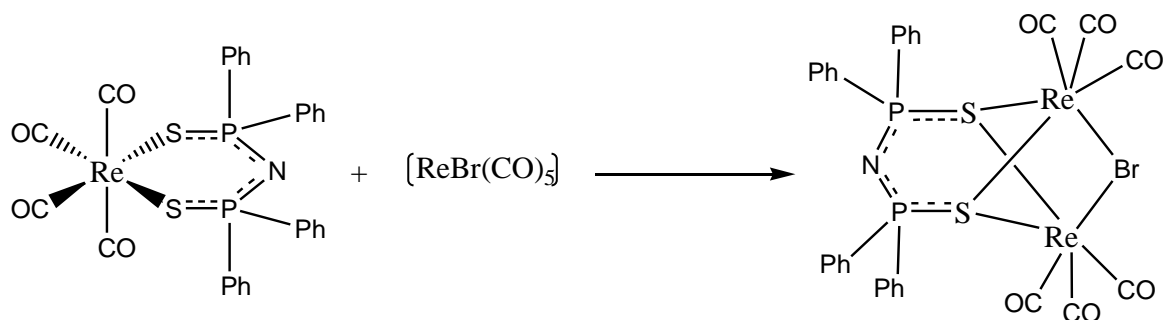
Fig. 30. Espectro de RMN-³¹P{¹H} a la 1.5h de reacción en CDCl₃ (121.6MHz)

En la Figura 30 se aprecia el espectro correspondiente a la última alícuota tomada, es decir, a las 1.5 h de reacción. Se observa que sólo existen en la mezcla de reacción el complejo **(1)** y el **(5)**.

La señal del complejo **(1)** (36.89 ppm) es un singulete de baja intensidad relativa. Esto se debe a que su concentración en la mezcla de reacción es baja, este comportamiento concuerda con el seguimiento por espectroscopía de IR, donde las bandas correspondientes al complejo **(1)** también se aprecian con intensidades relativas de medianas a débiles.

Las señales más intensas del espectro corresponden al complejo **(5)** $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{P},\text{O})]$: en 46.29ppm y la señal doble en 7.93ppm. La señal de 9.92ppm se atribuye a un posible isómero que se transforma en el producto final, **(5)**, por lo que se ve disminuida.

El seguimiento por ambas espectroscopías, tanto IR como RMN- ^{31}P , permiten concluir que las condiciones de reacción empleadas son las adecuadas pues así se evita que ocurran reacciones secundarias como la formación del complejo dinuclear de Re(I) con el anión ditioimidodifosfinato, que se forma al tener el complejo **(1)** en presencia de $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$. La reacción que ocurre se presenta en el Esquema 21 y se encuentra reportada en la literatura.¹³



Esquema 21. Reacción secundaria para producir el complejo dinuclear $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Br})[\mu\text{-Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}]$

Para evitar la formación del complejo dinuclear $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Br})[\mu\text{-Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}]$ es necesario cuidar las condiciones de reacción, ya que la formación de este complejo se favorece a temperaturas mayores a 80°C y a altas concentraciones de $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$.

Si no se establecen las condiciones de reacción adecuadas se observa un abatimiento considerable en el rendimiento del complejo **(5)** a costa de la aparición del compuesto $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Br})[\mu\text{-Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S}]$.

La purificación del producto principal de esta reacción se describió anteriormente (pág. 71).

4.4.2 Caracterización del complejo (5), *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂P(CH₂)₂P(O)Ph₂-κ²-P,O)]

4.4.2.1 Espectrometría de Masas

En la Figura 31 se muestra el espectro de masas del complejo (5). El ión molecular de éste aparece en 764 m/z. El pico base se observa en 657 m/z.

Como se mencionó anteriormente, el ión molecular [M⁺] se observa en 764 m/z, sin embargo es poco intenso y no se puede observar el patrón isotópico esperado para la molécula.

Se pueden distinguir dos posibles fragmentaciones de la molécula:

- a) La pérdida del bromo y la posterior pérdida de un carbonilo
- b) La pérdida de un carbonilo y la posterior pérdida del bromo

Si la molécula pierde primeramente el bromo, entonces se observa el fragmento [Re(CO)₃(Ph₂P(CH₂)₂P(O)Ph₂-κ²-P,O)]⁺ en 685 m/z; en este pico no se observa el patrón isotópico característico del bromo. La pérdida posterior de un carbonilo genera el fragmento [Re(CO)₂(Ph₂P(CH₂)₂P(O)Ph₂-κ²-P,O)]⁺ que aparece en 657m/z y es el pico base, por lo que se asume que este fragmento es el más estable.

Si la molécula pierde primeramente un carbonilo, se genera el fragmento [ReBr(CO)₂(Ph₂P(CH₂)₂P(O)Ph₂-κ²-P,O)]⁺ en 736 m/z. En este caso se puede apreciar claramente el patrón isotópico correspondiente a una molécula que contiene bromo; se observa el ion [ReBr(CO)₂(Ph₂P(CH₂)₂P(O)Ph₂-κ²-P,O) + 2]⁺ característico de este halógeno. La posterior pérdida del bromo genera el fragmento [Re(CO)₂(Ph₂P(CH₂)₂P(O)Ph₂-κ²-P,O)]⁺ que aparece en 657 m/z (descrito anteriormente).

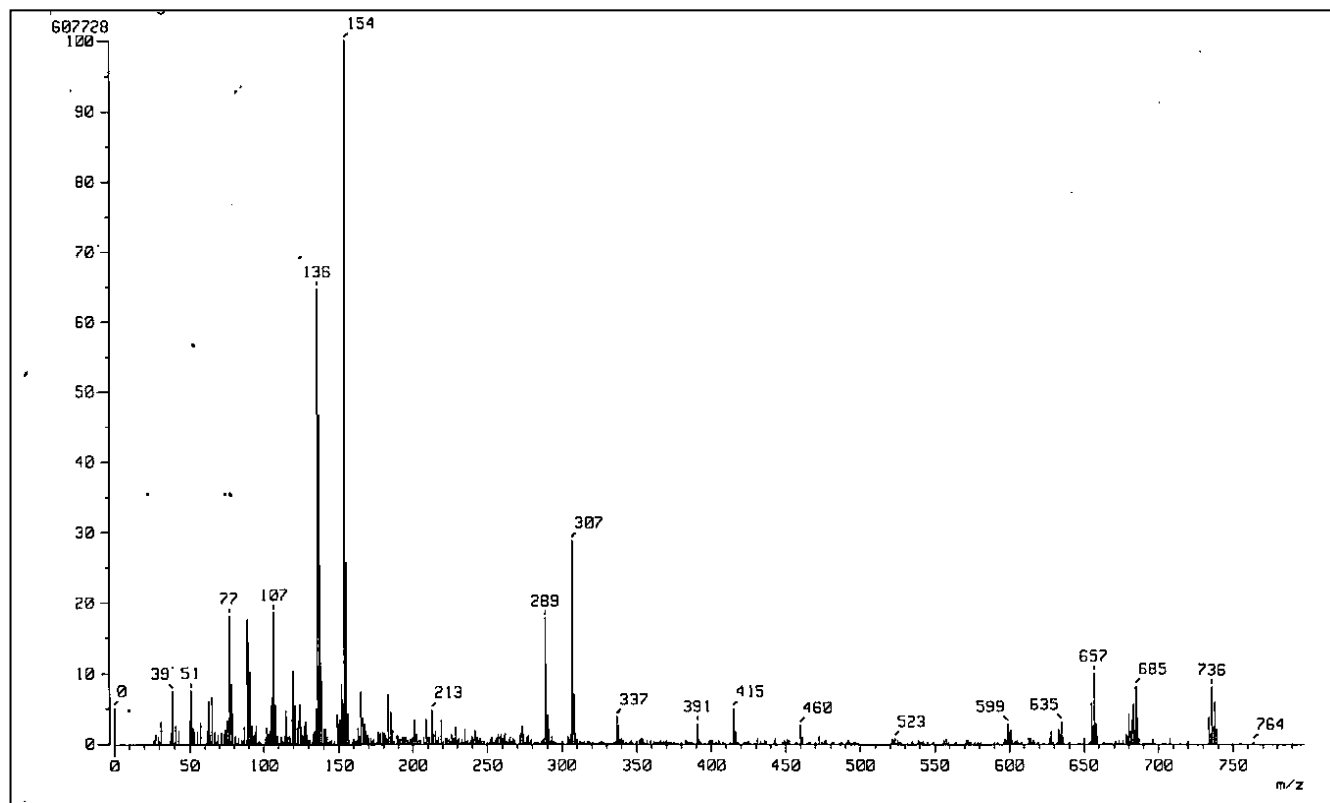


Fig. 31. Espectro de masas (FAB⁺) del complejo **(5)** [ReBr(CO)₃(Ph₂P(CH₂)₂P(O)Ph₂-κ²-P,O)]

Posteriormente se observa la pérdida de dos carbonilos para generar el fragmento $[\text{Re}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{P},\text{O})]^+$ que aparece en 599 m/z.

Para este compuesto no se observa la pérdida consecutiva de los tres carbonilos ya que no se detecta el fragmento $[\text{ReBr}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{P},\text{O})]^+$ alrededor de 680 m/z. En el espectro también se observa un pico en 415 m/z que puede ser asignado al ion $[(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2 + 1)]^+$. En la tabla 5 se muestran los fragmentos para el complejo **(5)**. Así mismo, en la fig. 32 se observan los espectros simulados³⁸ para **(5)** observando que coinciden con los obtenidos experimentalmente.

Fragmento	m/z
$[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{P},\text{O})]^+$	764
$[\text{ReBr}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{P},\text{O})]^+$	736
$[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{P},\text{O})]^+$	685
$[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{P},\text{O})]^+$	657
$[\text{Re}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{P},\text{O})]^+$	599

Tabla 5. Fragmentos estables para el complejo **(5)** en espectrometría de masas (FAB⁺)

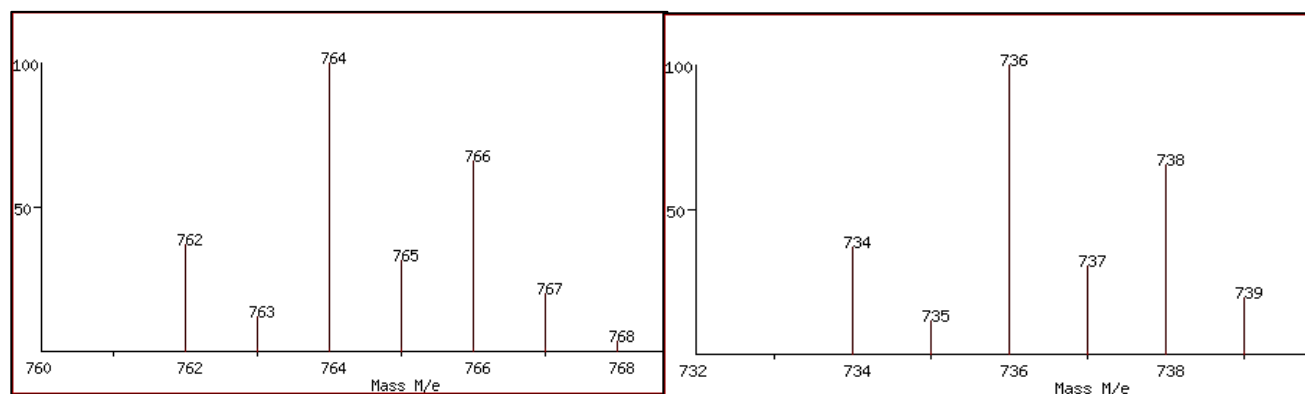


Fig. 32. Espectros de masas simulados de **(5)**. A) Ión molecular. B) Ión $[\text{M}-\text{CO}]^+$

4.4.2.2 Espectroscopía de Infrarrojo

En el espectro de infrarrojo de **(5)** (Figura 33) se observan bandas a frecuencias mayores a 3000 cm^{-1} , esto es indicativo de la presencia de los grupos aromáticos del dppeO. La confirmación de estas bandas de aromáticos se encuentra en las bandas en 1605 y 1437 cm^{-1} . La banda en 2988 cm^{-1} puede ser asignada a la vibración $\nu(\text{C-H})$ de hidrocarburos alifáticos. Esto se confirma con la banda en 1422 cm^{-1} .

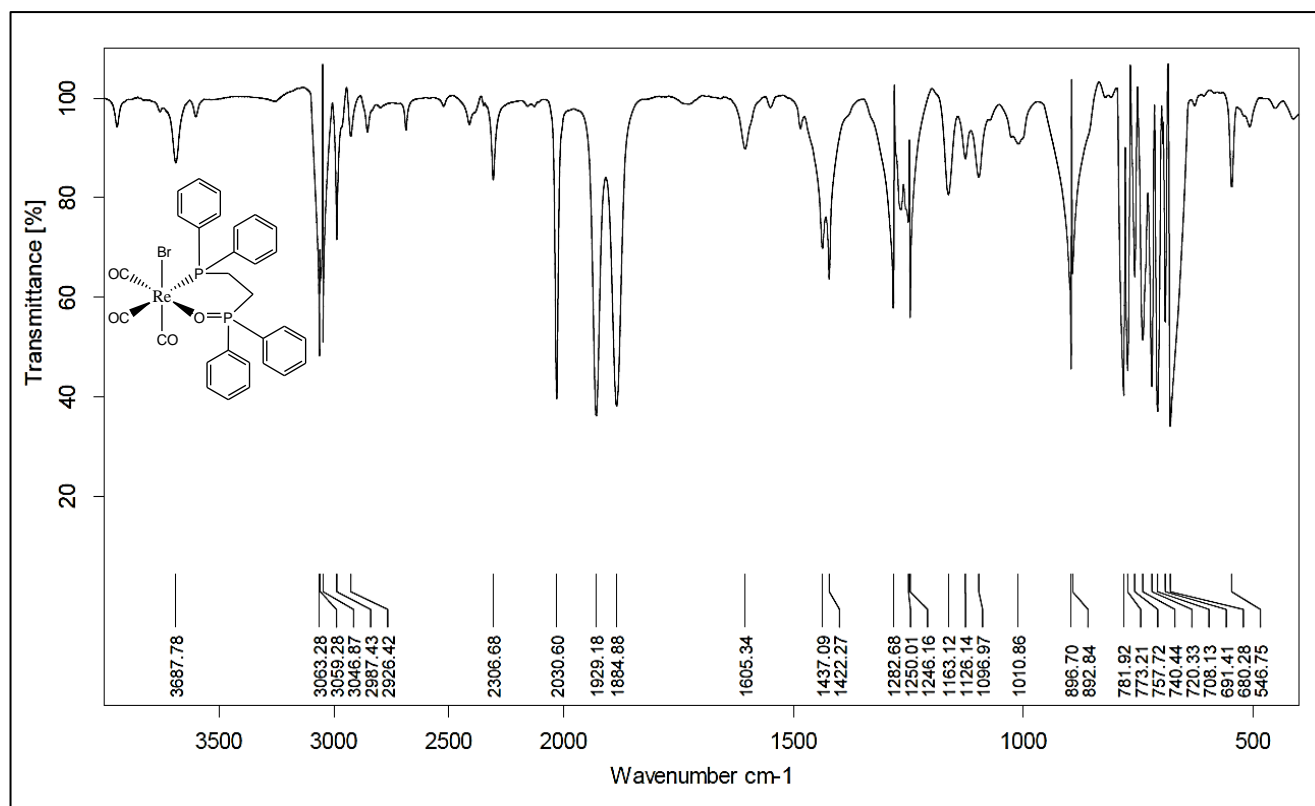
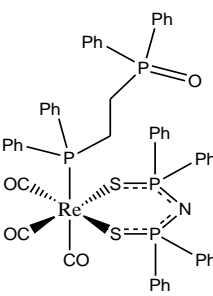
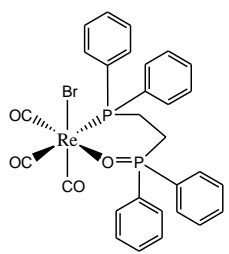


Fig. 33. Espectro de IR del complejo **(5)** $\text{fac-}[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2-\kappa^2\text{-P}, \text{O})]$ en disolución de CH_2Cl_2 , celda de NaCl

En la zona de carbonilos metálicos se aprecian tres bandas intensas y finas en 2031 , 1929 y 1886 cm^{-1} . Este patrón de bandas corresponde a una disposición espacial facial (*fac*) de los tres carbonilos en el complejo **(5)**.^{33,34}

También se aprecia una banda de mediana intensidad en 1164 cm^{-1} que se asigna a $\nu(\text{PO})$ del enlace fósforo-oxígeno.³³

Compuesto	Complejo (3)	Complejo (5)
		
ν_{CO}	2024 cm^{-1} (f) < 1934 cm^{-1} (f) > 1898 cm^{-1} (f) >>	2031 cm^{-1} (f) 1929 cm^{-1} (f) 1886 cm^{-1} (f)
ν_{PO}	1188 cm^{-1} (m)* <	1164 cm^{-1} (m)

*Esta medición se realizó con la técnica de ATR

Tabla 6. Bandas de los complejos **(3)** y **(5)** en la zona $\nu(\text{CO})$ en disolución de CH_2Cl_2

Como se puede observar en la tabla 6, a pesar de que los complejos **(3)** y **(5)** presentan un patrón de bandas correspondiente a compuestos tricarbonilados con disposición espacial facial, difieren en la frecuencia de las bandas. Las bandas a frecuencia más alta y mediana son similares en ambos caso; sin embargo, la banda a menor frecuencia es distinta, con una diferencia de 14 cm^{-1} y siendo la de menor frecuencia para el complejo **(5)**. Esto puede explicarse por la presencia del oxígeno en posición *trans* a un grupo carbonilo ecuatorial en el complejo **(5)**. El oxígeno al ser un donador σ pero pobre aceptor π favorece el efecto de retrodonación en el enlace M-C del carbonilo *trans* a él y por consiguiente ocasiona el debilitamiento del enlace carbono-oxígeno de dicho carbonilo. Este efecto se ve reflejado en el corrimiento de la banda en el espectro de IR a frecuencias particularmente bajas. Dicho comportamiento se ha observado para complejos de renio(I) tricarbonilados similares.^{40, 41} Se ha observado que el efecto del bromo en la retrodonación no es marcado.

El cambio en la frecuencia de la vibración $\nu(\text{P}=\text{O})$ del complejo **(3)** al complejo **(5)** se observa en la tabla 5. En el complejo **(3)**, el grupo fosforilo se encuentra libre, y la banda correspondiente a $\nu(\text{P}=\text{O})$ aparece en 1188 cm^{-1} , mientras que en el

complejo (**5**), cuando el oxígeno se ha coordinado al centro metálico, la fuerza del enlace P=O disminuye y por ende también disminuye su frecuencia de vibración ($\nu(\text{P}=\text{O})$ en 1164 cm^{-1}).

4.4.2.3 Espectroscopía de RMN- ^{31}P

En la Figura 34 se muestra el espectro de RMN- ^{31}P del complejo (**5**), *fac*- $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-}K^2\text{-}P, \text{O})]$

Se observan dos señales para este complejo. Ambas señales son dobles. La señal a campo alto aparece en 7.93 ppm y la otra en 46.29 ppm. La constante de acoplamiento a tres enlaces es de 3.6 Hz.

La señal en 7.93 ppm se asigna al fósforo(III) (P_1 , rojo) que se encuentra directamente coordinado al centro metálico, mientras que la señal en 46.29 ppm se asigna al fósforo(V) (P_2 , azul).

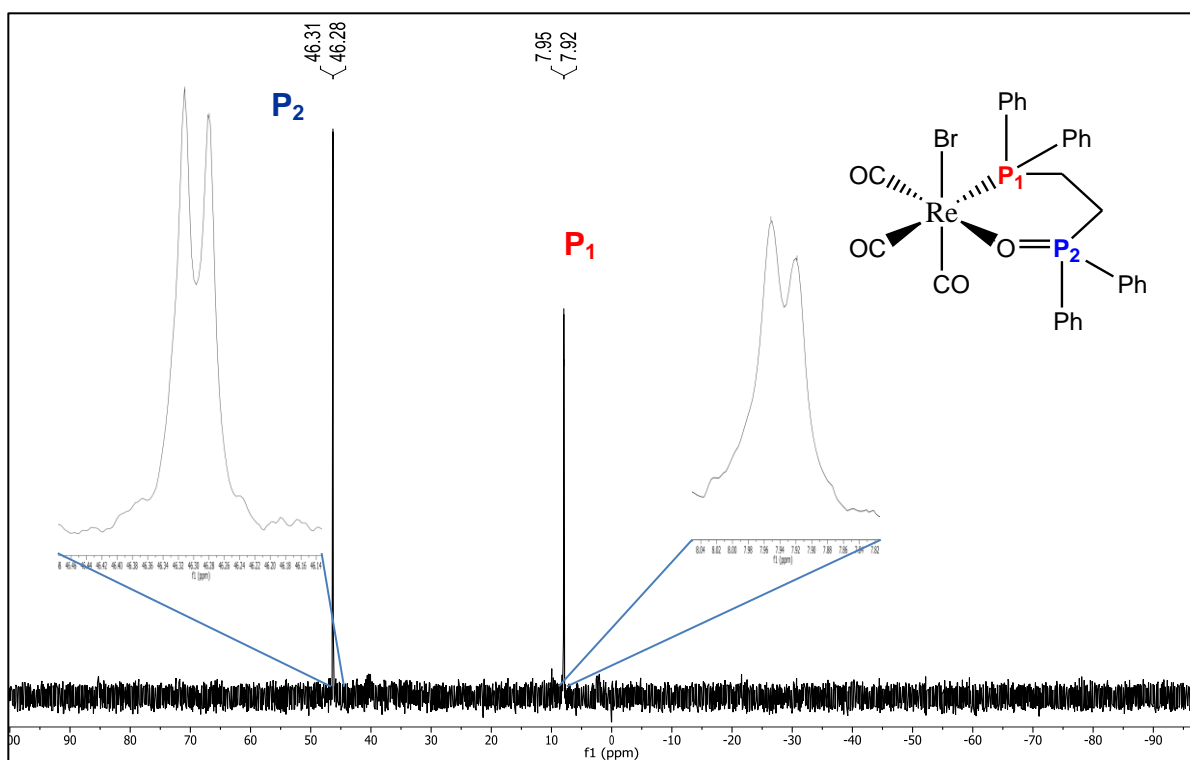
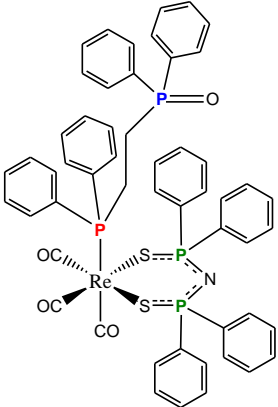
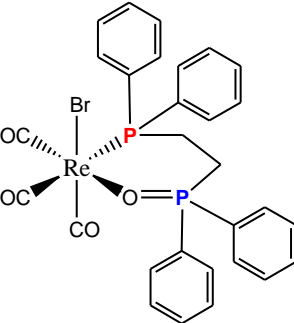


Fig. 34. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo (**5**) en CDCl_3 (121.6MHz)

En la tabla 7 se presentan las señales características del complejo **(3)**, *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ²-S,S)(Ph₂P(CH₂)₂P(O)Ph₂-κ¹-P)], y el complejo **(5)**, *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂P(CH₂)₂P(O)Ph₂-κ²-P,O)]. Se puede apreciar el cambio en el desplazamiento químico para la señal del fósforo oxidado (azul) que pasa de 33.79 ppm a 46.29 ppm ($\Delta\delta = 12.50$ ppm) mientras que el desplazamiento químico del fósforo(III) (rojo) se desplaza de 2.18 ppm a 7.93 ppm ($\Delta\delta = 5.75$ ppm).

Complejo (3)		Complejo (5)	
			
δ (ppm)	³ J (Hz)	δ (ppm)	³ J (Hz)
40.03 (d)	19.5	-----	-----
2.18 (dt)	19.5*	7.93	3.6
	46.2		
33.73 (d)	46.2	46.29	3.6

*En este caso este fósforo se acopla a los dos fósforos equivalentes del ligante PNP

Tabla 7. Señales de RMN-³¹P{¹H} de los complejos **(3)** y **(5)**

También resulta evidente el cambio en la constante de acoplamiento entre los átomos de fósforo del ligante dppeO: Cuando se encuentra monocoordinado al centro metálico de Re(I) **(3)** la constante de acoplamiento a tres enlaces tiene un valor de $^3J_{P-P} = 46.2$ Hz, sin embargo, cuando se forma el quelato dppeO en el complejo **(5)**, la constante disminuye su valor considerablemente, $^3J_{P-P} = 3.6$ Hz. Esta observación se explica si se considera que en **(3)** los fósforos se acoplan a través del esqueleto hidrocarbonado. En el caso de **(5)** el acoplamiento de los

fósforos se da, por un lado a través de la cadena hidrocarbonada, y por otro a través de los enlaces (P=O-M-P). Se propone que el signo de dichas constantes de acoplamiento es contrario y al sumarse, el resultado es una constante de acoplamiento observada pequeña. La proposición hecha se sustenta en que se ha observado que la distorsión de la geometría en quelatos con ligantes difosforados, afectan la constante de acoplamiento.^{35,42} Se propone que la $^3J_{P-P}$ a través del metal, tiene un valor absoluto ligeramente mayor al de la constante $^3J_{P-P}$ a través de la cadena alquílica.

4.4.2.3 Espectroscopía de RMN- 1H

En la figura 35 se muestra el espectro de RMN- 1H del complejo **(5)**, *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂P(CH₂)₂P(O)Ph₂- κ^2 -P,O)].

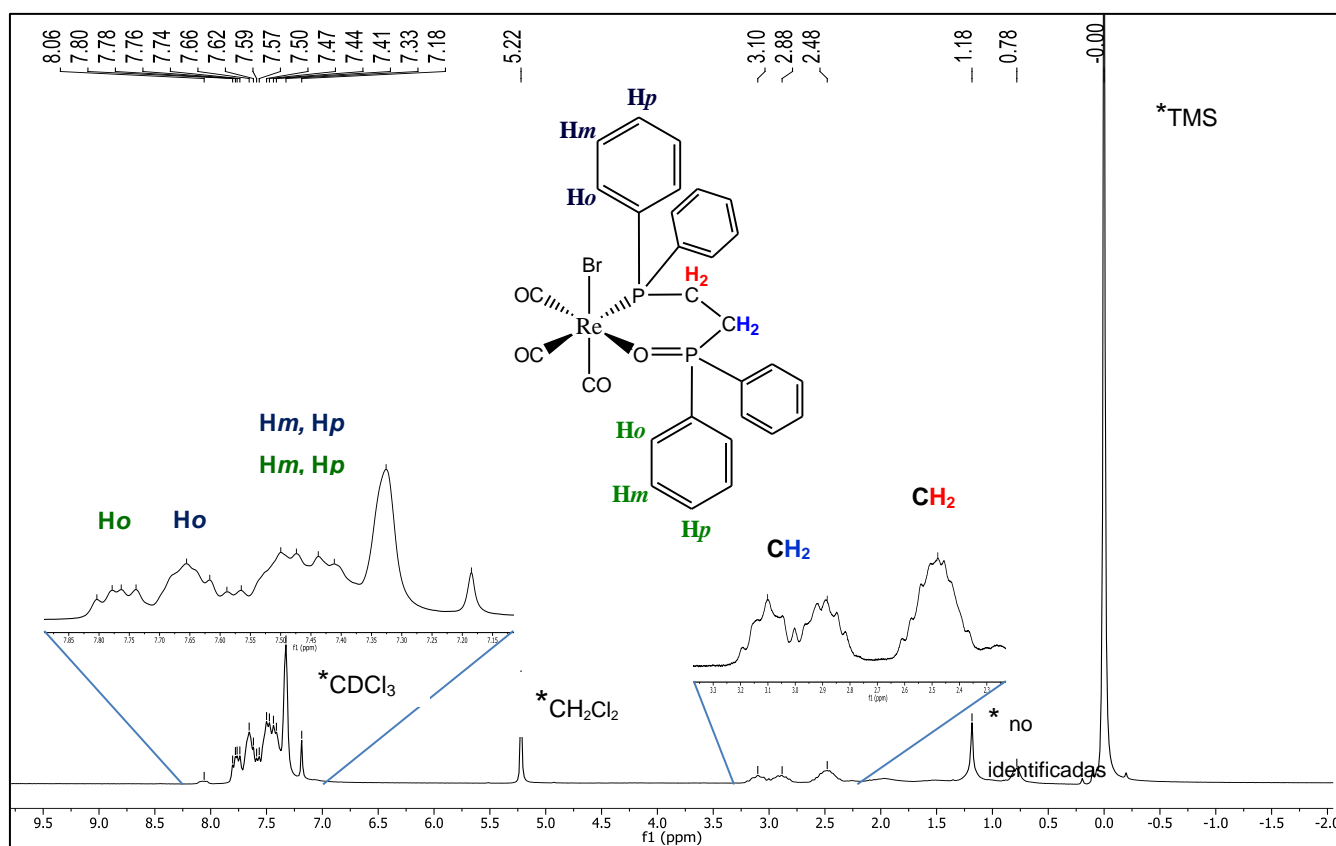


Fig. 35. Espectro de RMN- 1H del complejo **(5)** en $CDCl_3$ (300MHz), *Señales que no corresponden al complejo **(5)**.

El espectro obtenido para el complejo **(5)** no tiene la suficiente definición para asignar constantes de acoplamiento y multiplicidad, no obstante, se logra ver que las señales son múltiples.

Para los sustituyentes fenilo del grupo fosforilo se asignan los hidrógenos en posición *orto* las señales entre 7.80 ppm y 7.74 ppm; al estar unidos a un grupo electroattractor se espera que aparezcan en un desplazamiento químico mayor que los hidrógenos *orto* correspondientes al grupo fosfino, que aparecen en un desplazamiento químico entre 7.70 ppm y 7.62 ppm.

Los hidrógenos en posiciones *meta* y *para* de los fenilos en ambos grupos se asignan a las señales que aparecen entre 7.54ppm y 7.38ppm.

Finalmente, los hidrógenos correspondientes a los metilenos que forman la cadena que une al grupo fosfino y fosforilo se asignan de la siguiente manera: En el desplazamiento químico en 3.10 ppm y 2.88 ppm aparecen las señales correspondientes a los hidrógenos metilénicos del grupo fosforilo (rojo en la figura 49). Se propone que dichos hidrógenos son diasterotópicos dada la naturaleza asimétrica de la molécula,³⁵ ya que uno de los protones del metileno del fosforilo (azul) puede orientarse hacia adentro del metalacido, lo cual tiene un efecto de desprotección sobre dicho protón, haciendo que aparezca a campo más bajo; mientras que el otro protón del mismo carbono se orienta hacia afuera del ciclo, teniendo un efecto de protección por lo que aparece a campo más alto. La señal en 2.48 ppm se asigna a los hidrógenos de los metilenos unidos al grupo fosfino. El factor determinante para asignar estas señales lo da el desplazamiento químico; se asume que los hidrógenos del metileno unidos al fragmento (-P(O)Ph₂) se encuentran más desprotegidos y por lo tanto aparecen a campo más bajo; al contrario de los hidrógenos del metileno unido al fragmento (-PPh₂) los que al estar más protegidos, aparecen a campo más alto.

4.4.2.4 Espectroscopía de RMN- ^{13}C

En la Figura 36 se presenta el espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **(5)**, *fac*- $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-}k^2\text{-P,O})]$. Se observan tres grupos distintos de carbonos; a alto campo aparecen las señales correspondientes a los carbonos de la cadena alifática del ligante dppeO; alrededor de 128 ppm se distinguen las señales correspondientes a los carbonos de los sustituyentes fenilo de dicho ligante y, finalmente, alrededor de 190 ppm se observan las señales de los carbonos de los grupos carbonilo del complejo **(5)**.

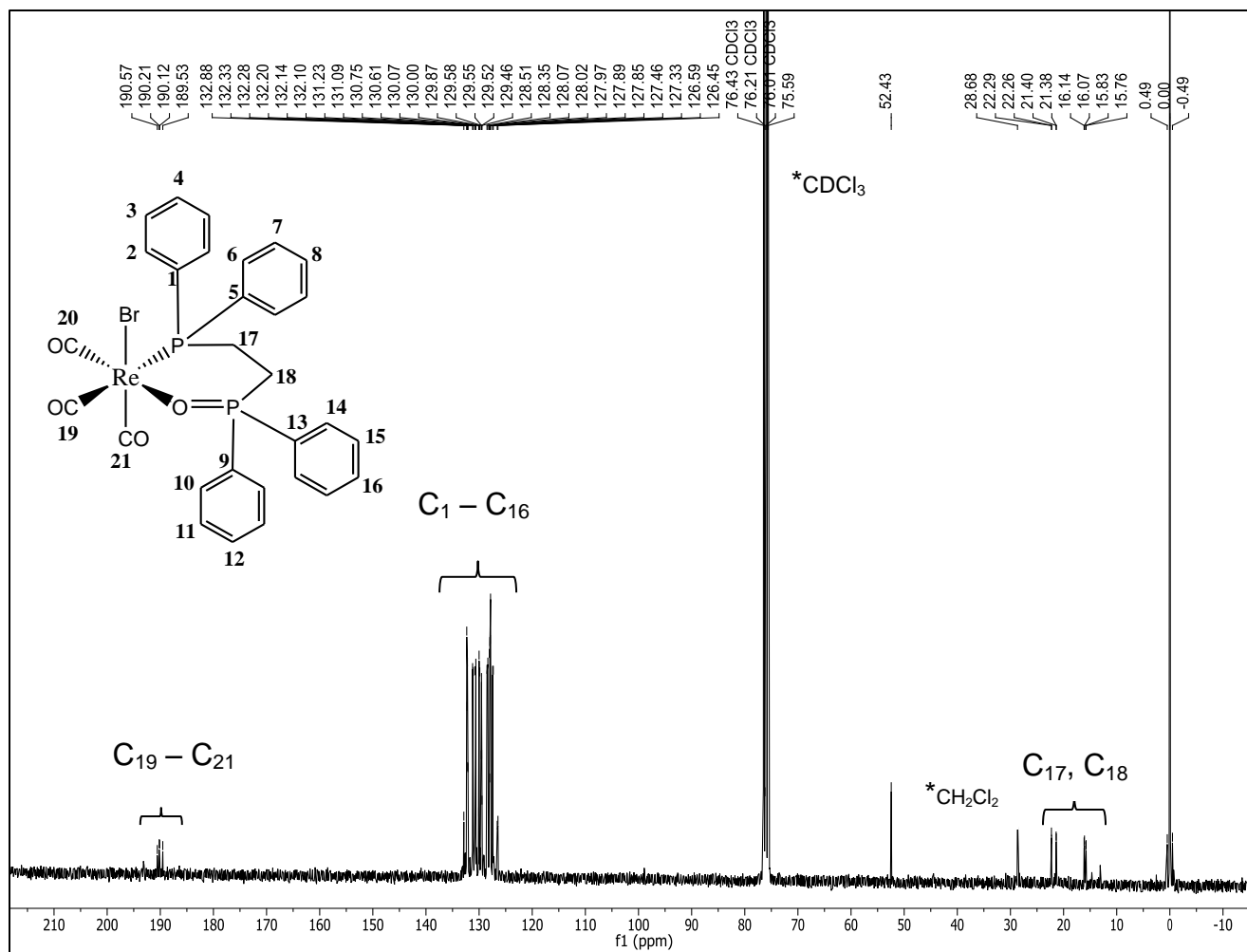


Fig. 36. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del complejo **(5)** en CDCl_3 (75.6MHz)

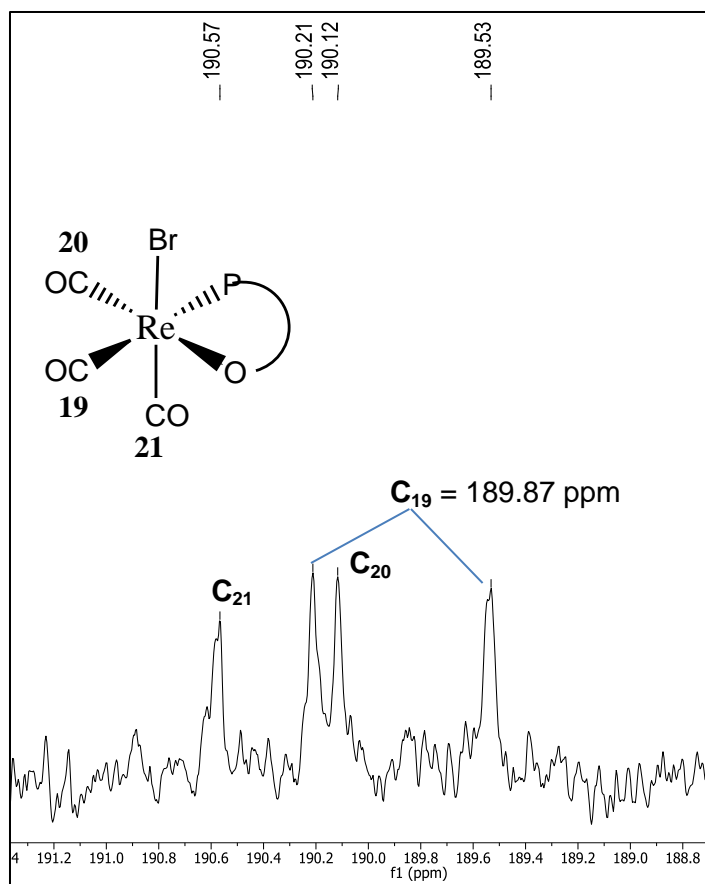


Fig. 37. Ampliación del espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de (5) en la región de carbonilos metálicos

En la Figura 37 se aprecian los tres carbonos carbonílicos del complejo (5). Primeramente, se aprecia una señal doble con desplazamiento químico en 189.87 ppm correspondiente al carbono ecuatorial que se encuentra en posición *trans* a la fosfina coordinada del ligante dppeO; dicho carbono se acopla a un núcleo de fósforo-31 a dos enlaces de distancia ($^2J_{\text{C-P}} = 51.4$ Hz). Constantes de acoplamiento similares se han observado para complejos de renio análogos.⁴³ La señal que aparece a campo más bajo se asignó al carbono *trans* al bromo; ésta es una señal simple con un desplazamiento químico de 190.57 ppm. La señal simple a campo más alto, 190.12 ppm, corresponde al carbono ecuatorial *trans* al oxígeno del ligante dppeO. En este caso no se aprecian los acoplamientos fósforo-carbono a dos enlaces de distancia de la fosfina con los carbonos *cis* debido a que éstas son más pequeñas y la resolución del espectro no permite apreciarlas, sin

embargo es posible ver que la que señales correspondientes a C₂₀ y C₂₁ son anchas.

En la figura 38 se observan las señales correspondientes a los carbonos de la cadena alifática del ligante dppeO.

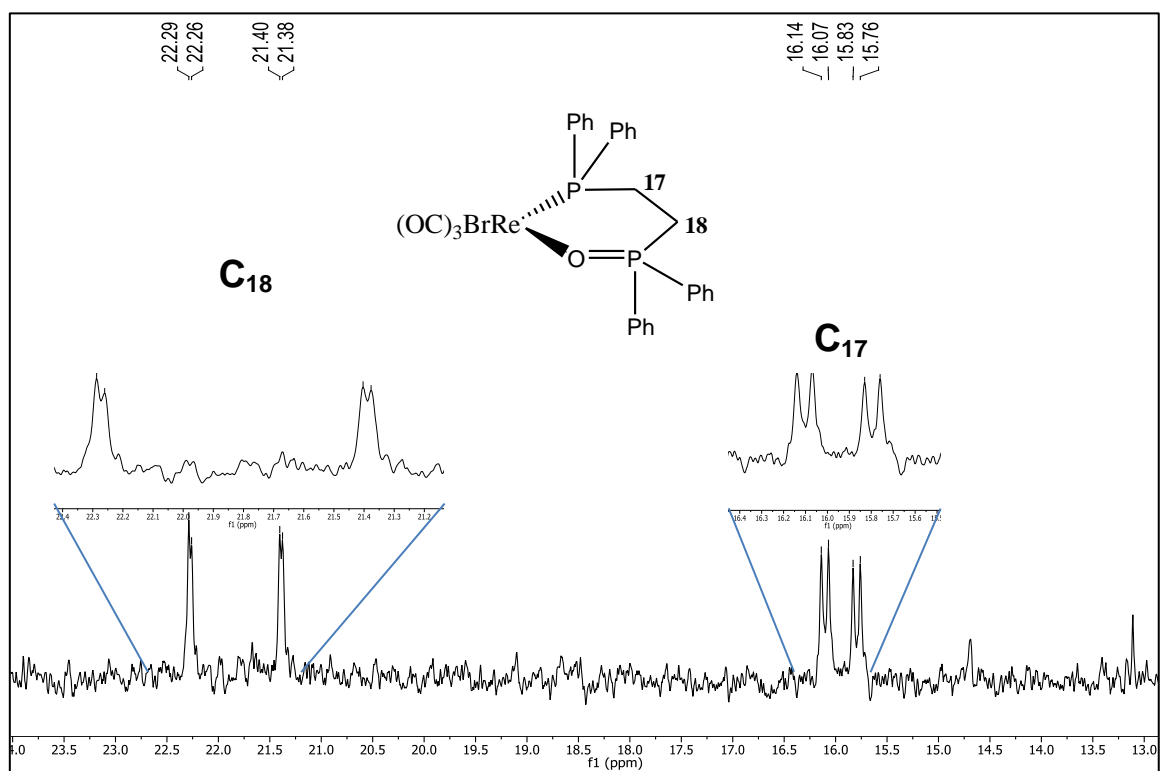


Fig. 38. Ampliación del espectro de RMN-¹³C{¹H} del complejo (5) en la región de carbonos alifáticos

La señal que se encuentra a desplazamiento químico mayor corresponde al carbono C₁₈; es una señal doble de dobles ya que se acopla tanto al fósforo del grupo fosfino como al fósforo oxidado con las constantes $^1J_{C-P} = 67.3$ Hz y $^2J_{C-P} = 2.3$ Hz, respectivamente. Para el carbono C₁₇, la señal correspondiente se encuentra en un desplazamiento químico de 15.95 Hz y sus constantes de acoplamiento son $^1J_{C-P} = 23.44$ Hz y $^2J_{C-P} = 5.29$ Hz.

Se sabe que la orientación geométrica y energía de un par electrónico libre sobre el átomo de fósforo, afecta la magnitud de su acoplamiento espín-espín; así, para un fósforo(V), donde no hay dicho par electrónico, la constante de acoplamiento

$^1J_{C-P}$ aumenta, en comparación con la constante correspondiente para un fósforo(III).^{35,42} Este hecho resulta determinante para la asignación de los carbonos de la cadena alifática del ligante dppeO en el complejo **(5)**.

Como se observa en la figura 39, aparecen varias señales en la región de los carbonos aromáticos.

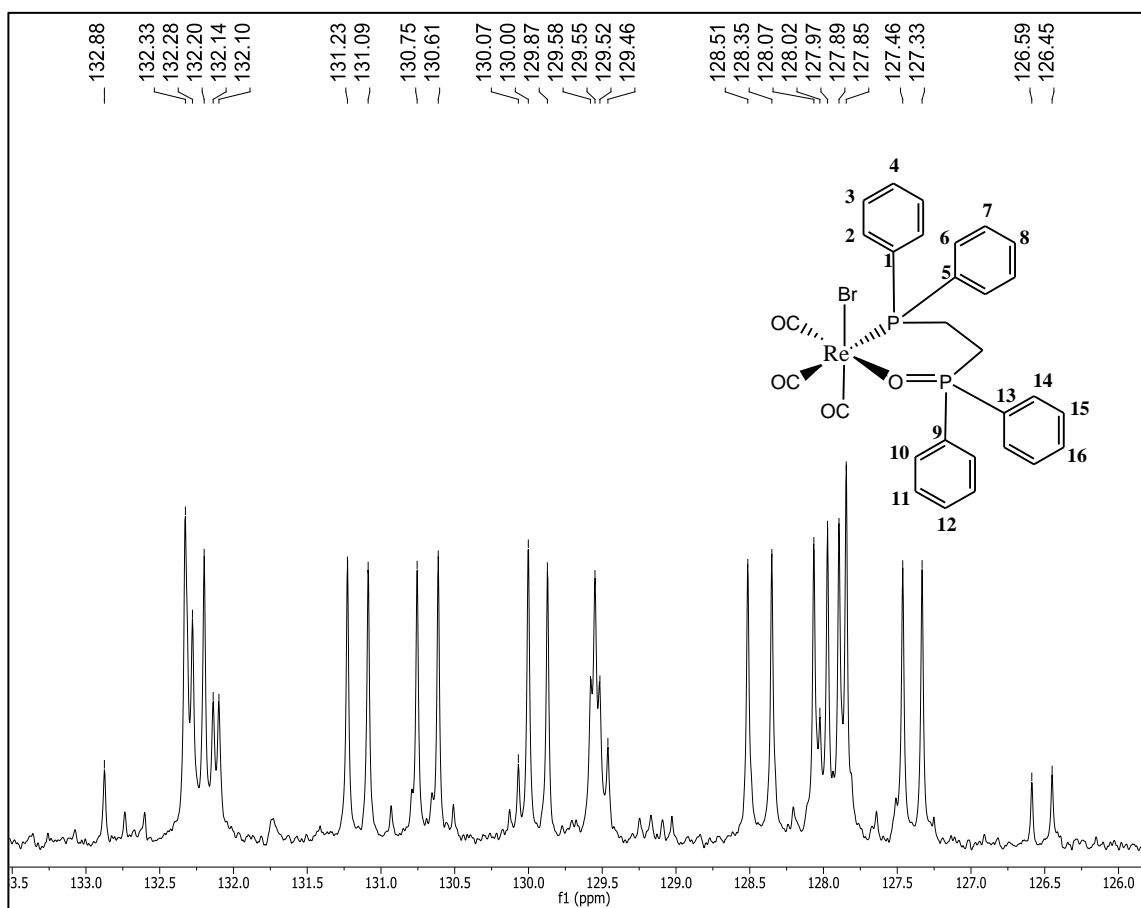


Fig. 39. Ampliación del espectro de RMN- $^{13}C\{^1H\}$ del complejo **(5)** en la región de carbonos aromáticos

Esto se debe a que los fenilos son diastereotópicos y, por lo tanto, los cuatro fenilos en la molécula son distintos. Otra consecuencia de la diastereotopicidad de los grupos fenilo consiste en la semejanza en la multiplicidad y en las constantes de acoplamiento de las señales observadas.

En la tabla 8 se presenta la asignación propuesta para las señales de los carbonos aromáticos del complejo **(5)**.

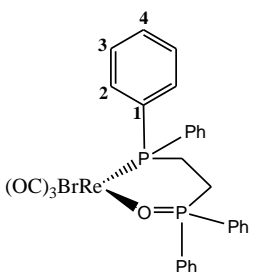
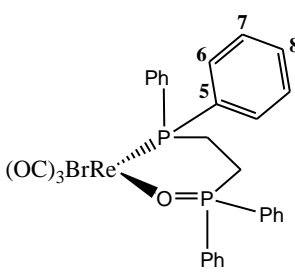
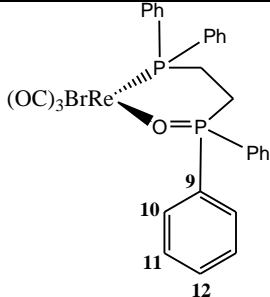
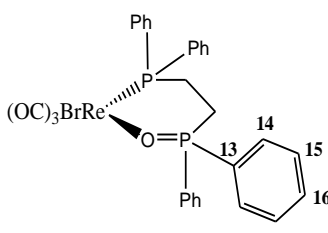
									
	δ	J	δ	J	δ	J	δ	J	
C_n	(ppm/m)	(Hz)	C_n	(ppm/m)	(Hz)	C_n	(ppm/m)	(Hz)	
ipso	C_1	129.76(d)	46.1	C_5	129.76(d)	46.1	C_9	132.58(d)	45.4
orto	C_2	128.02(d)	7.56	C_6	127.39(d)	9.83	C_{10}	131.16(d)	9.83
meta	C_3	128.43(d)	12.1	C_7	126.52(d)	10.6	C_{11}	131.26(d)	10.6
para	C_4	132.12(d)	3.02	C_8	127.87(d)	3.02	C_{12}	129.27(d)	2.27
							C_{13}	132.58(d)	45.4
							C_{14}	129.94(d)	9.83
							C_{15}	130.67(d)	10.6
							C_{16}	129.53(d)	2.27

Tabla 8. Asignación de las señales del espectro de RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los fenilos del complejo **(5)** *fac*-[ReBr(CO) $_3$ (Ph $_2$ P(CH $_2$) $_2$ P(O)Ph $_2$ - κ^2 -P,O)]

Un aspecto interesante a destacar de la tabla 8 es la equivalencia de los carbonos *ipso* de los sustituyentes y, además, son distintos para cada grupo (fosfino o fosforilo). Para el grupo fosfino el desplazamiento químico de los carbonos *ipso* (C_1 y C_5 ; $\delta=129.76$ ppm) es menor que para los mismos carbonos del grupo fosforilo (C_9 y C_{13} ; $\delta=132.58$ ppm); se observa también que la constante de acoplamiento fósforo-carbono es mayor para el grupo fosfino ($J_{\text{ipso P-C}}=46.1$ Hz) que para el grupo fosforilo ($J_{\text{ipso P-C}}=45.4$ Hz). Las señales asignadas a estos carbonos son de baja intensidad, como se espera para carbonos cuaternarios.

Para los carbonos *orto* y *meta* se asignan cuatro tipos diferentes de carbono (uno por cada fenilo), todos son señales dobles cuyas constantes de acoplamiento son similares para cada orientación. Se ha reportado que las constantes de acoplamiento fósforo-carbono J_{meta} tienen un valor de entre 7-15 Hz, mientras que las constantes J_{orto} generalmente tienen un valor menor a las *meta*,³⁵ esto se tomó en consideración para la asignación de los carbonos *orto* y *meta* para cada fenilo.

Finalmente, las constantes de acoplamiento para los carbonos en posición *para* son las más pequeñas y del orden de 2.27 a 3.02 Hz.

Así mismo se observa que las señales asignadas a los fenilos del grupo fosforilo se encuentran a campo bajo relativamente; ya que estos carbonos se encuentran más desprotegidos que los del grupo fosfino.

Es de resaltar que las constantes de acoplamiento fósforo-carbono son mayores para los carbonos del grupo fosfino que para los del grupo fosforilo.

4.4.2.6 Difracción de rayos X

El complejo **(5)**, *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂P(CH₂)₂P(O)Ph₂-*K*²-*P*,O)], se cristalizó por par de disolventes (cloroformo-hexano) durante siete días a temperatura ambiente. El cristal fue adecuado para realizar el estudio por difracción de rayos X de cristal único a baja temperatura (100 K). El complejo **(5)** cristalizó en un sistema monoclinico. En la figura 40 se muestra la celda unitaria de **(5)**.

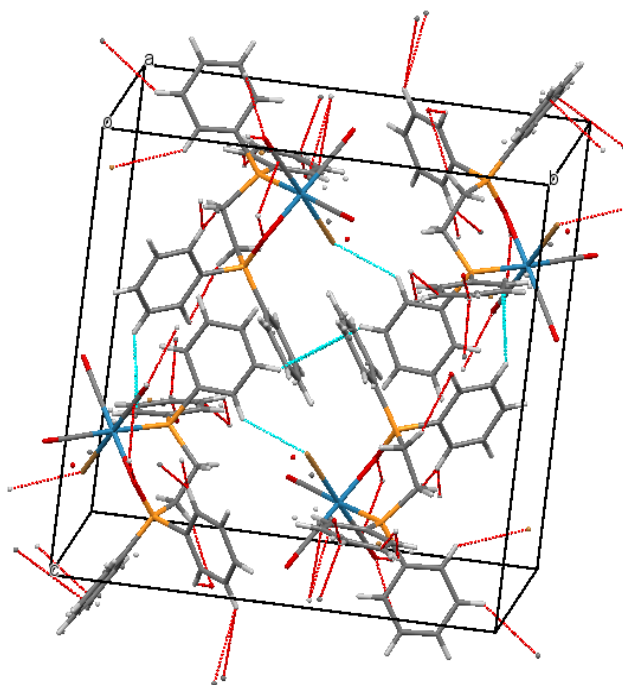


Fig. 40. Celda unitaria de **(5)**. En rojo y azul claro se muestran las interacciones intermoleculares dentro del arreglo cristalino

Se observa que hay cuatro moléculas del complejo **(5)** por celda unitaria y que las interacciones intermoleculares no conducen a un arreglo supramolecular y pueden deberse a factores de empaquetamiento.

En la figura 41 se muestra la estructura molecular del complejo **(5)**, *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂P(CH₂)₂P(O)Ph₂-*κ*²-P,O)]. **(5)** es un compuesto de 18 electrones coordinativamente saturado. Los ángulos de los tres ejes principales son Br-Re-C1=176.90°(axial), C3-Re-P1=176.69° y C2-Re-O4=178.95° concluyendo que la geometría corresponde a la de un octaedro ligeramente distorsionado. Se determinó que hay desorden en las posiciones axiales de la estructura.

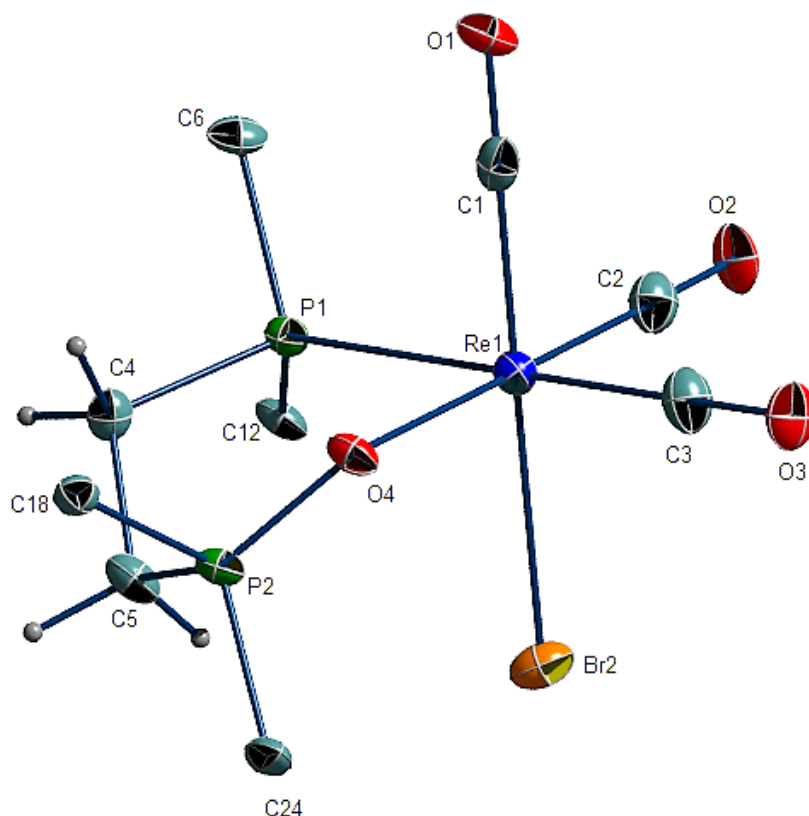


Fig. 41. Estructura molecular del complejo **(5)** *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂P(CH₂)₂P(O)Ph₂-*κ*²-P,O)] en elipsoides al 50%. Solo se muestran los carbonos *ipso* de los sustituyentes fenilo (C6, C12, C18 y C24) para mayor claridad.

Cabe resaltar que la estructura molecular de **(5)** presenta tres carbonilos en disposición facial; confirmando las observaciones hechas por espectroscopía de infrarrojo.

Enlace	Distancia (Å)
Re-C1	1.902(5)
Re-C2	1.908(3)
Re-C3	1.942(4)
Re-Br2	2.6244(7)
Re-P1	2.4693(10)
Re-O4	2.195(2)
P2-O4	1.513(2)

Tabla 9. Distancias de enlace seleccionadas para **(5)**

En la tabla 9 se muestran las distancias de enlace seleccionadas de **(5)**. Los enlaces Re-C1 y Re-C2 son iguales dentro del error experimental y son cortos en comparación con la distancia de enlace Re-C3. Esto se debe a que los primeros dos carbonilos presentan mayor retrodonación debido a que los ligantes *trans* a ellos (en este caso bromo para C1 y oxígeno para C2) son buenos donadores σ . La distancia de enlace Re-C3, que se encuentra en posición *trans* a una fosfina, está más elongada. La distancia de enlace Re-P1 concuerda con la reportada en la literatura para compuestos similares.³⁰

También es de notarse que la distancia de enlace P2-O4 corresponde a la distancia de un doble enlace P-O.⁴⁴

Por otro lado, se analizó la conformación del sistema cíclico presente en el complejo (ver fig. 42). Se encontró que la conformación del anillo quelato es de un bote torcido, donde el átomo de Re y C5 se encuentran en los ápices.

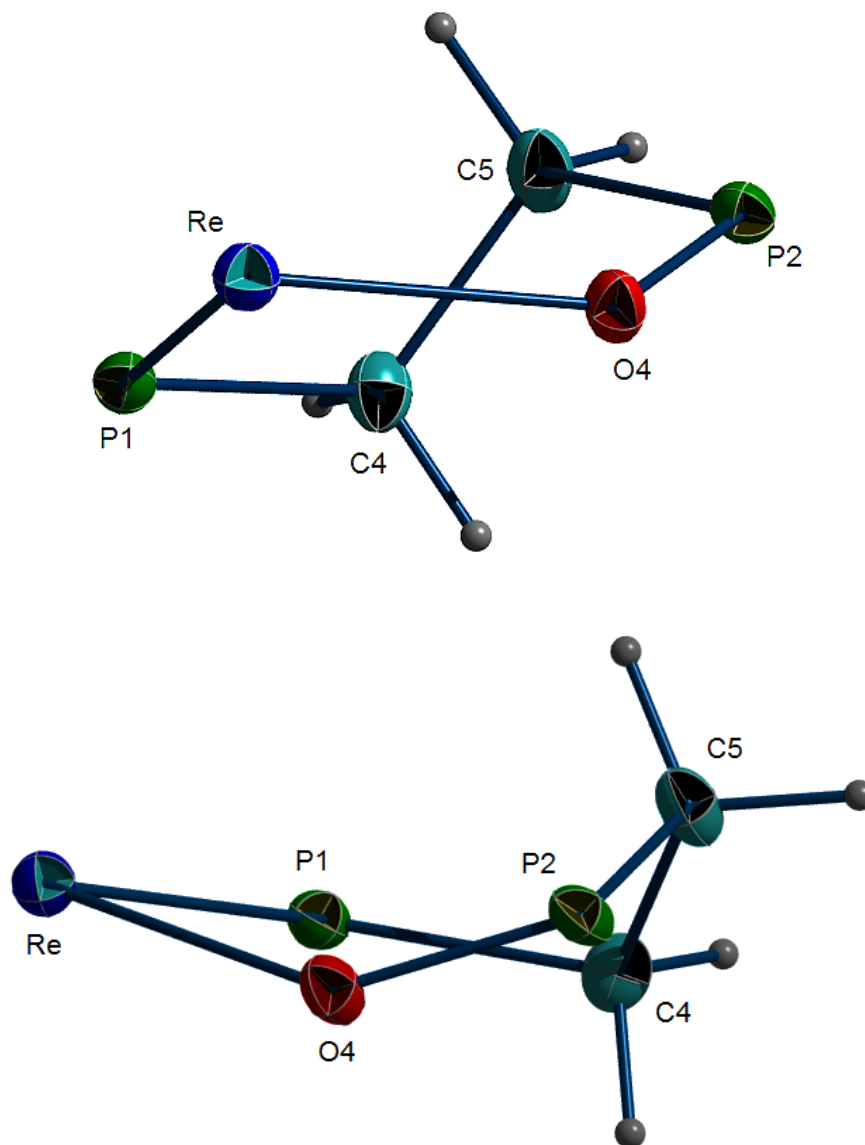
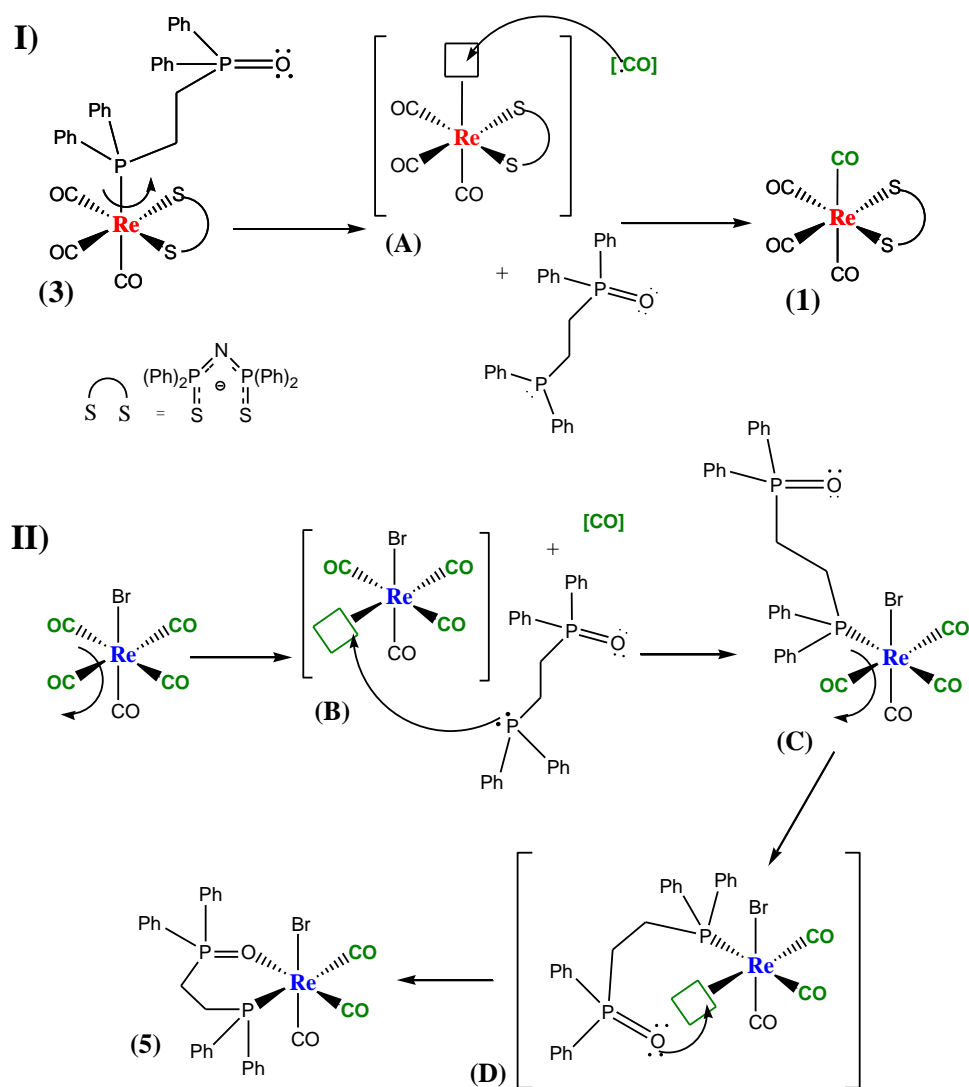


Fig. 42. Vistas de la conformación del sistema cíclico presente en (5).

Se observaron los siguientes ángulos de enlace: $C4-P1-Re=112.82^\circ$, $C5-P2-O4=111.81^\circ$ y $P2-O4-Re=133.55^\circ$ por lo que se propone que la hibridación de ambos átomos de fósforo es sp^3 , mientras que la del átomo de oxígeno del ligante dppeO es sp^2 .

4.4.3 Propuesta mecánica para la formación del complejo (5), *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂P(CH₂)₂P(O)Ph₂-κ²-P,O)]

Como se mencionó anteriormente, los seguimientos de reacción tanto por espectroscopía de IR como por RMN-³¹P no mostraron evidencia de la presencia de intermediarios de reacción en el transcurso de la misma. Se observó que, transcurrido cierto tiempo de reacción, comienzan a formarse los productos finales (complejo (1) y (5)). Se observó también que, conforme aparecen los productos, los reactivos desaparecen más rápidamente. De acuerdo con estas observaciones se propone el mecanismo de reacción mostrado en el Esquema 22.



Esquema 22. Mecanismo de reacción propuesto para la obtención del complejo (5) *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂P(CH₂)₂P(O)Ph₂-κ²-P,O)]

En este caso tanto los reactivos como los productos son complejos de 18 electrones coordinativamente saturados, por lo se propone que los procesos involucrados en estas reacciones son sustituciones disociativas.

La formación de **(5)** se lleva a cabo a través de dos reacciones simultáneas **(I y II)**; en la reacción **(I)** se propone primeramente la ruptura del enlace Re-P del complejo **(3)** (rojo) para formar el intermediario **(A)**, dicho intermediario es un complejo pentacoordinado de 16 electrones que sufre un ataque nucleofílico de un carbonilo libre (verde) presente en el medio, que proviene del complejo $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ para formar el complejo **(1)**. El enlace Re-P en el complejo **(3)** está labilizado por efecto *trans* del carbonilo en dicha posición a la fosfina, lo cual lo hace susceptible de descoordinarse bajo las condiciones de reacción dadas.

Existe la posibilidad que pueda salir un carbonilo axial del complejo **(1)**, dado que se encuentran labilizados por efecto *trans*, sin embargo, esta reacción conduce a la formación del intermediario **(A)** nuevamente.

En la reacción **(II)** se propone la disociación de un carbonilo del complejo $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ (azul) para generar el intermediario **(B)**, pentacoordinado y de 16 electrones. En este caso, los carbonilos ecuatoriales del $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ ejercen efecto *trans* entre ellos, haciendo más lábiles los enlaces Re-C de los mismos; mientras que el enlace Re-C del carbonilo axial no está tan labilizado por la donación σ del bromo *trans* a él.

El intermediario **(B)** sufre un ataque nucleofílico del fósforo del ligante dppeO libre sobre el centro metálico (azul) para formar el intermediario **(C)**.

El intermediario **(C)** bajo las condiciones de la reacción (tolueno, 80°C) puede eliminar un carbonilo ecuatorial (verde) para formar el intermediario **(D)**, ya que en **(C)** hay dos carbonilos en posición *trans*; **(D)** es una especie de 16 electrones con un sitio vacante de coordinación, susceptible de recibir un ataque nucleofílico de la oxígeno del ligante dppeO, formando el complejo **(5)**, *fac*- $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-}\kappa^2\text{-P,O})]$. Estos pasos de reacción ocurren rápidamente, en las condiciones de reacción dadas, de forma que no se

observaron intermediarios por las espectroscopías utilizadas para monitorear la reacción. Se favorece una disposición espacial facial en el complejo **(5)** debido al efecto *trans* que ejercen dos de los carbonilos ecuatoriales en **(C)**, forzando la salida de uno de ellos. Al formarse el quelato Re-dppeO lo hará en posición ecuatorial.

La fuerza directriz de esta reacción es la formación del quelato Re-dppeO con otro centro metálico diferente al del complejo **(3)**, ya que es difícil que dicho quelato se forme en el mismo complejo para formar un compuesto tipo *espiro* como se muestra en la figura 43.

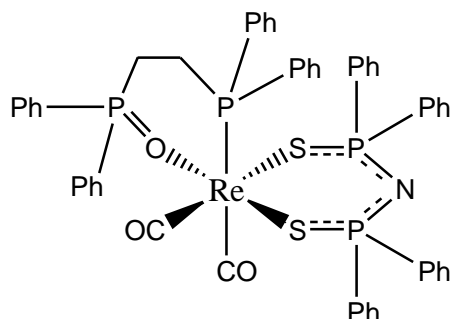
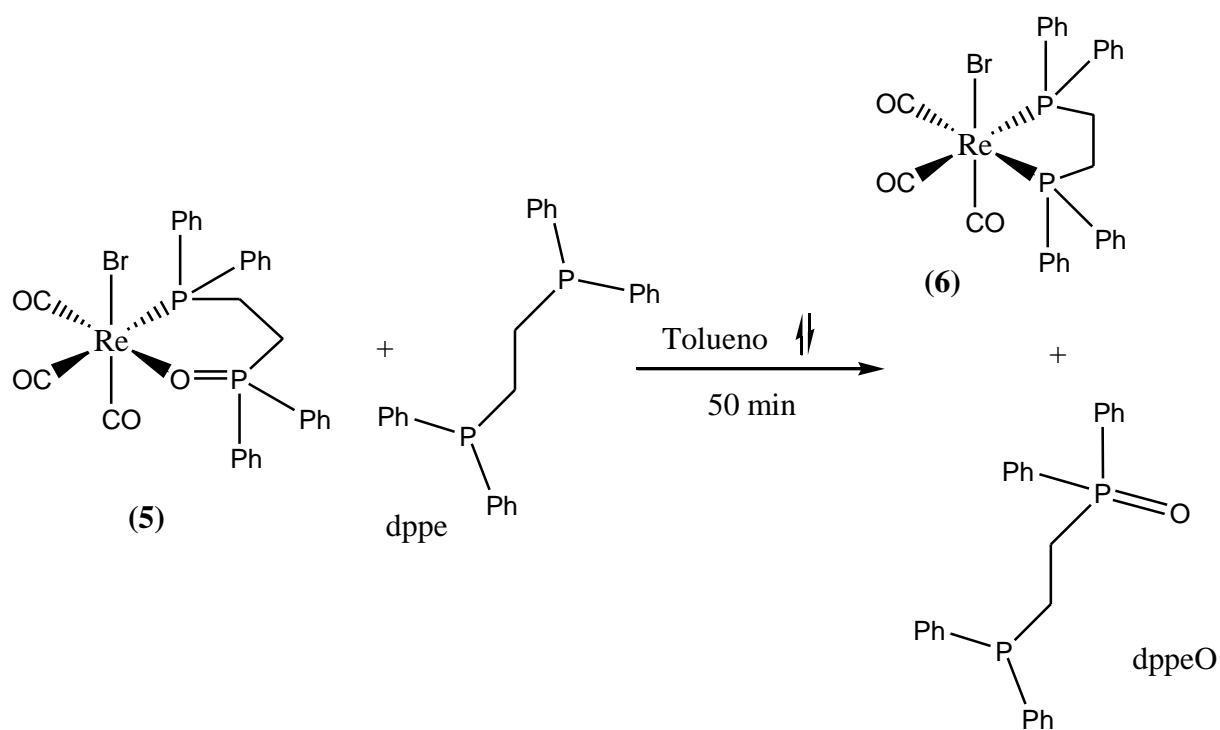


Fig. 43. Compuesto *espiro* que se formaría al quelatarse el ligante dppeO

Es importante mencionar que una mejor propuesta mecanística necesitaría de un estudio cinético más profundo.

4.5 Reactividad del complejo **(5)** *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂P(CH₂)₂P(O)Ph₂-*K*²-P,O)] frente al ligante 1,2-*bis*(difenilfosfino)etano (dppe)

Se estudió la reactividad del complejo **(5)**, *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂P(CH₂)₂P(O)Ph₂-*K*²-P,O)], frente al ligante bidentado ddpe. La reacción se llevó a cabo bajo reflujo de tolueno por 50 minutos; los reactivos se agregaron en cantidades equimolares de acuerdo con la reacción mostrada en el Esquema 23.



Esquema 23. Reacción de (5) frente al dppe

4.5.1 Determinación de las condiciones de reacción del (5), *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂P(CH₂)₂P(O)Ph₂-κ²-P,O)], frente al dppe

El tiempo de reacción se determinó monitoreando la zona de carbonilos metálicos terminales (1700 – 2200 cm⁻¹) por espectroscopía de infrarrojo.

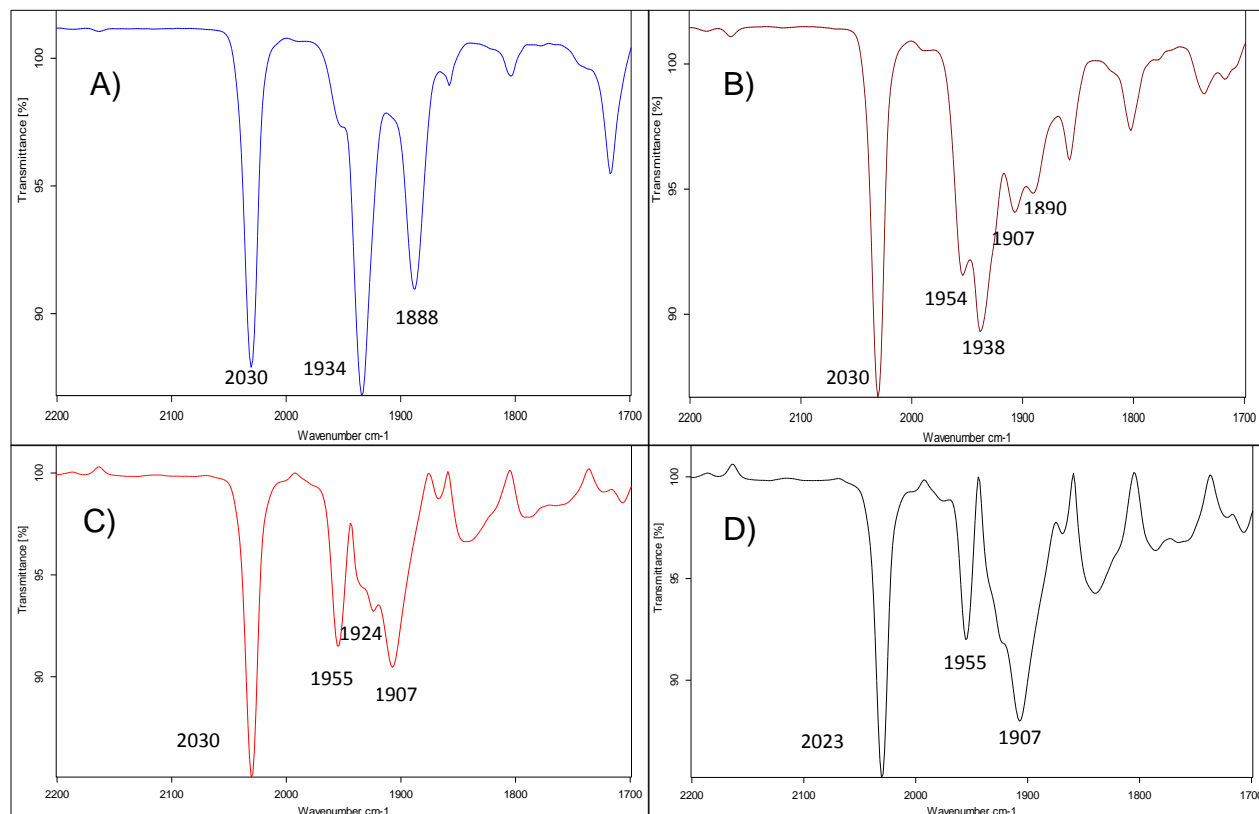


Fig. 44. Seguimiento de reacción monitoreando la región de ν_{CO} ($1700\text{-}2200\text{cm}^{-1}$) A) 10min. B) 20min. C) 40min. D) 50min. E) 1h. Los espectros se obtuvieron en disolución de Tolueno en una celda de NaCl.

En la figura 44 se observa el seguimiento de reacción del complejo **(5)** frente al ligante dppe.

En el espectro (A) correspondiente a 10 minutos de reacción se observa el patrón de bandas característico del complejo **(5)**, *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂P(CH₂)₂P(O)Ph₂- κ^2 -P,O)], (2030, 1934 y 1888 cm^{-1}); así mismo se observa un hombro en la banda de 1934 cm^{-1} , que puede atribuirse al complejo **(6)** *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂P(CH₂)₂PPh₂- κ^2 -P,P)].

En el espectro (B), correspondiente a los 20 minutos de reacción, se observa para el complejo **(5)** la señal en 2030 cm^{-1} . La señal en 1934 cm^{-1} ha desaparecido y en

1938 cm^{-1} aparece una banda. La banda en 1888 cm^{-1} presenta un corrimiento a 1890 cm^{-1} y se ve disminuida en intensidad.

Se observa la aparición de dos bandas correspondientes al complejo **(6)** (1954 y 1907 cm^{-1}), la tercera banda, en 2030 cm^{-1} , corresponde tanto al complejo **(6)** como al complejo **(5)**.

En el espectro (C), correspondiente a 40 minutos del tiempo de reacción, se observa que el patrón de bandas del complejo **(5)** ha desaparecido totalmente y se observa el patrón de bandas para el complejo **(6)** (2030, 1954 y 1907 cm^{-1}); es de notar que también se observa una señal poco intensa en 1924 cm^{-1} que, posiblemente, corresponde a un intermediario de reacción.

En el espectro (D), que corresponde a los 50 minutos del tiempo de reacción, se observa únicamente el patrón de bandas correspondiente al complejo **(6)** (2030, 1954 y 1907 cm^{-1}).

Debido que los patrones de infrarrojo no variaron con un mayor tiempo de reacción, se decidió detener la reacción y proceder a la purificación de los productos formados.

4.5.2 Purificación y caracterización de los productos obtenidos

El producto obtenido se trató por cromatografía de placa preparativa de gel de sílice empleando como eluyente una mezcla de hexano-diclorometano en proporción 6:4 respectivamente.

En la figura 45 se muestra el espectro de RMN- ^{31}P del crudo de reacción. Se observa claramente una señal simple en 28.45ppm que corresponde al complejo **(6)** *fac*- $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2\text{-}K^2\text{-}P,P)]$. Este complejo se ha caracterizado previamente.⁹

Se observan también dos señales anchas, que corresponden al ligante dppeO libre; una es la señal doble en 33.5ppm con una constante de acoplamiento a tres

enlaces de 48.6Hz. La otra señal se encuentra en -11.23ppm, sin embargo, no se distingue la multiplicidad asociada a la señal. Esto puede deberse a la formación de un aducto entre el dppeO y agua del ambiente, lo que hace que las señales en RMN- ^{31}P aparezcan más anchas.⁴⁵

Por último, se observan dos señales: una en 40.21 ppm y otra en 32.10 ppm que no fueron asignadas.

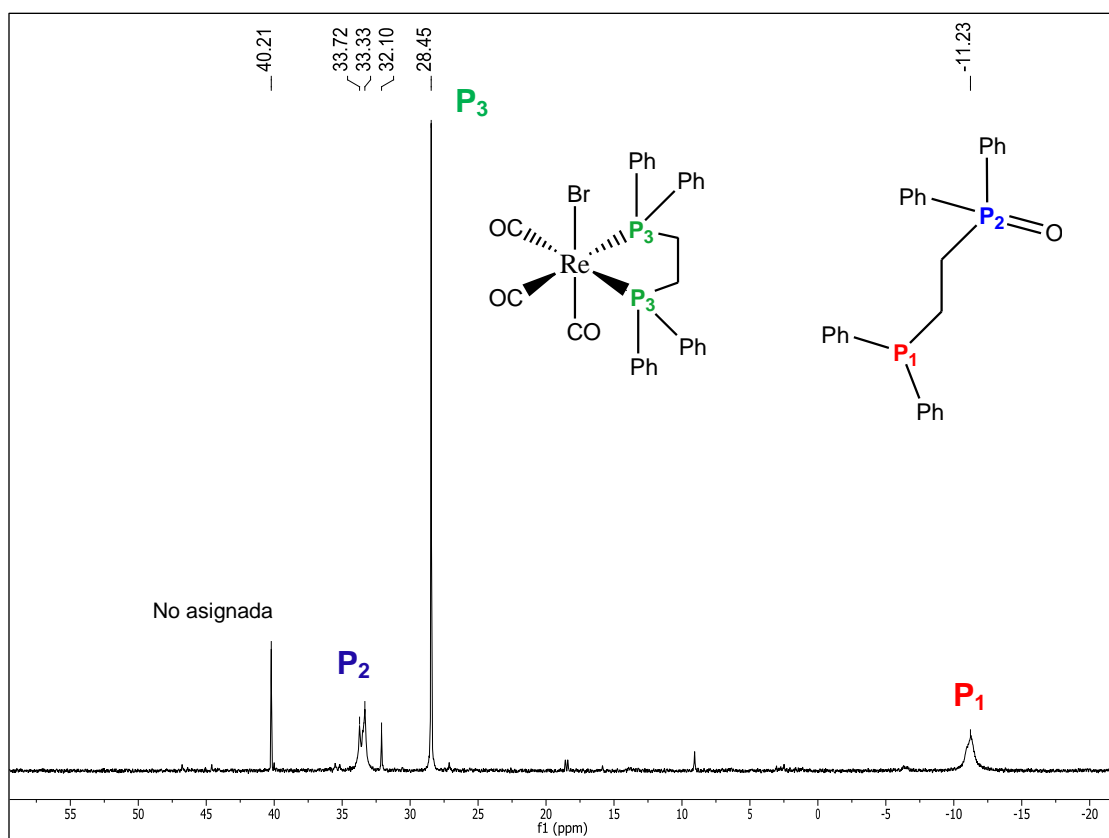


Fig. 45. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del crudo de reacción del complejo (5) con dppe en CDCl_3 (121.6MHz)

El complejo **(6)**, $fac-[ReBr(CO)_3(Ph_2P(CH_2)_2PPh_2-k^2-P,P)]$, se identificó por resonancia magnética nuclear de fósforo-31. El espectro de este complejo se muestra en la figura 46 y se observa una señal simple en $\delta=28.45$ ppm. El rendimiento con el que se obtuvo el complejo **(6)**, $fac-[ReBr(CO)_3(Ph_2P(CH_2)_2PPh_2-k^2-P,P)]$, es de 57%.

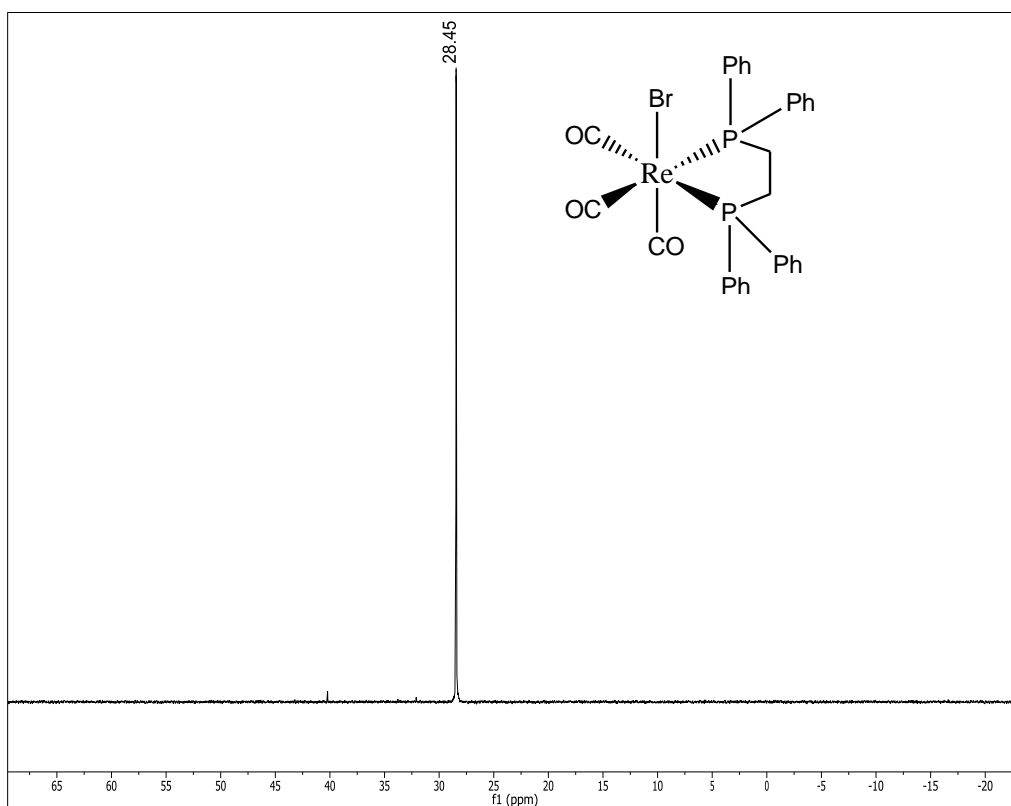


Fig. 46. Espectro de RMN- $^{31}P\{^1H\}$ del complejo **(6)** en $CDCl_3$ (121.6MHz)

Se obtuvo por otro lado el monóxido de 1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppeO), sin embargo, hubieron problemas con la purificación. En la figura 47 se muestra el espectro del dppeO. Aparecen dos señales, una señal intensa en 40.20 ppm y otra poco intensa en 40.10 ppm que no fueron asignadas. Las señales anchas en 33.45 y -12.22 ppm indican la presencia del dppeO; no se distingue la multiplicidad esperada para este ligante, esto se atribuye a que en la muestra existe agua y/o oxígeno adventicios que interfieren al momento de realizar el análisis por RMN.

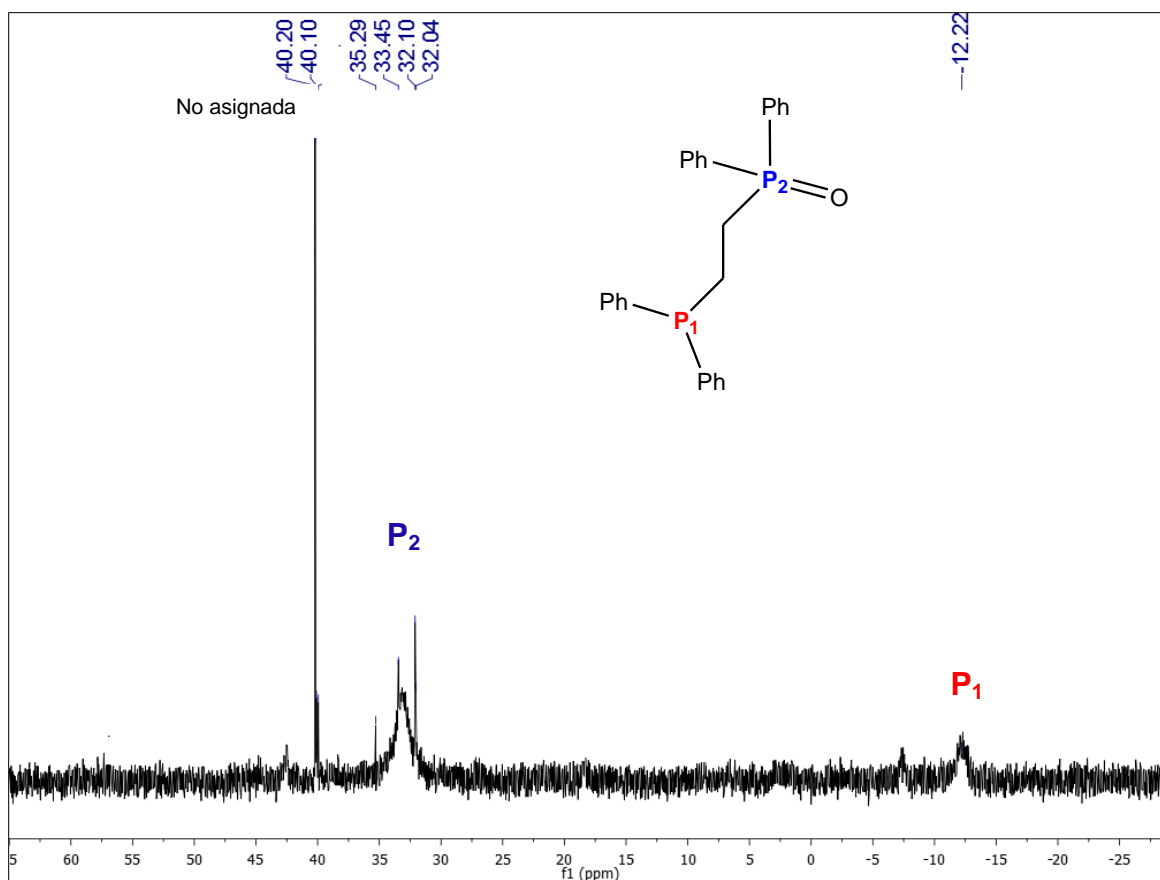


Fig. 47. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del ligante dppeO con impurezas no en CDCl_3 (121.6MHz)

Cabe resaltar que efectivamente se obtiene el monóxido de 1,2-*bis*(difenilfosfino)etano libre a partir de la reactividad de **(5)** frente a dppe. Dadas la igualdad en polaridad de los productos, es necesario emplear otro método de purificación diferente a los usuales en el laboratorio (ej. HPLC). Por otro lado deben cuidarse las condiciones en las que se almacena el producto monooxidado, así como la preparación de la muestra de RMN, empleando disolventes desoxigenados y secos con el fin de prevenir la oxidación del grupo fosfino.

5. Conclusiones

5. Conclusiones

- Se logró oxidar selectivamente el 1,2-bis(difenilfosfino)etano) utilizando complejos carbonilados de renio con el ligante $\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2$.
- Se observa que al usar cantidades equimolares en la reacción de oxidación del fósforo libre del complejo **(2)** $\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S})(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2-\kappa^1-\text{P})]$ con H_2O_2 la reacción se lleva a cabo conservando el rendimiento reportado.
- El complejo **(3)** $\text{fac}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{S},\text{S})(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})-\text{Ph}_2-\kappa^1-\text{P})]$ es poco reactivo a la sustitución del ligante dppeO por dppe. Esto se puede atribuir a la presencia del ligante diazufrado. El complejo **(5)** $\text{fac}[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{P},\text{O})]$, al no tener ligante PNP coordinado, es más susceptible de ser atacado por el 1,2-bis(difenilfosfino)etano.
- El complejo **(3)** reacciona con $\text{ReBr}(\text{CO})_5$, produciendo el complejo de transferencia del dppeO. Se propone que la reacción procede mediante sustituciones disociativas promovidas por temperaturas altas, dada la naturaleza coordinativamente saturada de los complejos. La presencia del ligante PNP favorece la transferencia del dppeO a otro centro metálico, ya que impide la formación del quelato Re-dppeO en el mismo centro.
- La estructura molecular del complejo **(5)** $\text{fac}[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2-\kappa^2-\text{P},\text{O})]$ mostró que éste presenta una geometría octaédrica ligeramente distorsionada alrededor del centro metálico.

- La sustitución del ligante dppeO por dppe en el complejo **(5)** es exitosa debido a que el quelato Re-dppe es más estable que el Re-dppeO. La hemilabilidad del ligante dppeO juega un papel determinante en esta reacción.

6. Datos Cristalográficos

Tabla 10. Datos cristalográficos y de refinamiento de la estructura del complejo (5)

Código de identificación	mo_002zvn14_0m	
Fórmula empírica	C ₂₉ H ₂₄ BrO ₄ P ₂ Re	
Masa molecular	764.53	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 2 ₁ /n	
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 10.3511(12) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 16.9921(19) \text{ \AA}$	$\beta = 104.1560(18)^\circ$.
	$c = 16.1915(18) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	2761.4(5) Å ³	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.839 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	5.997 mm ⁻¹	
F(000)	1480	
Tamaño del cristal	0.342 x 0.226 x 0.032 mm ³	
Intervalo de θ para colección de datos	1.766 a 25.350°.	
Intervalo de los índices	-12 ≤ h ≤ 12, -20 ≤ k ≤ 20, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflexiones colectadas	30087	
Reflexiones independientes	5061 [R(int) = 0.0383]	
Total a $\theta = 25.242^\circ$	99.9 %	
Corrección por absorción	Multi-scan	
Método de refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F ²	
Datos / restricciones / parámetros	5061 / 293 / 408	
Bondad en el ajuste en F ²	1.139	
Índices de R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0250, wR2 = 0.0550	
Índices de R (todos los datos)	R1 = 0.0286, wR2 = 0.0561	
Coefficiente de extinción	n/a	
Diferencia mayor entre pico máx. y min.	1.260 y -0.619 e.Å ⁻³	

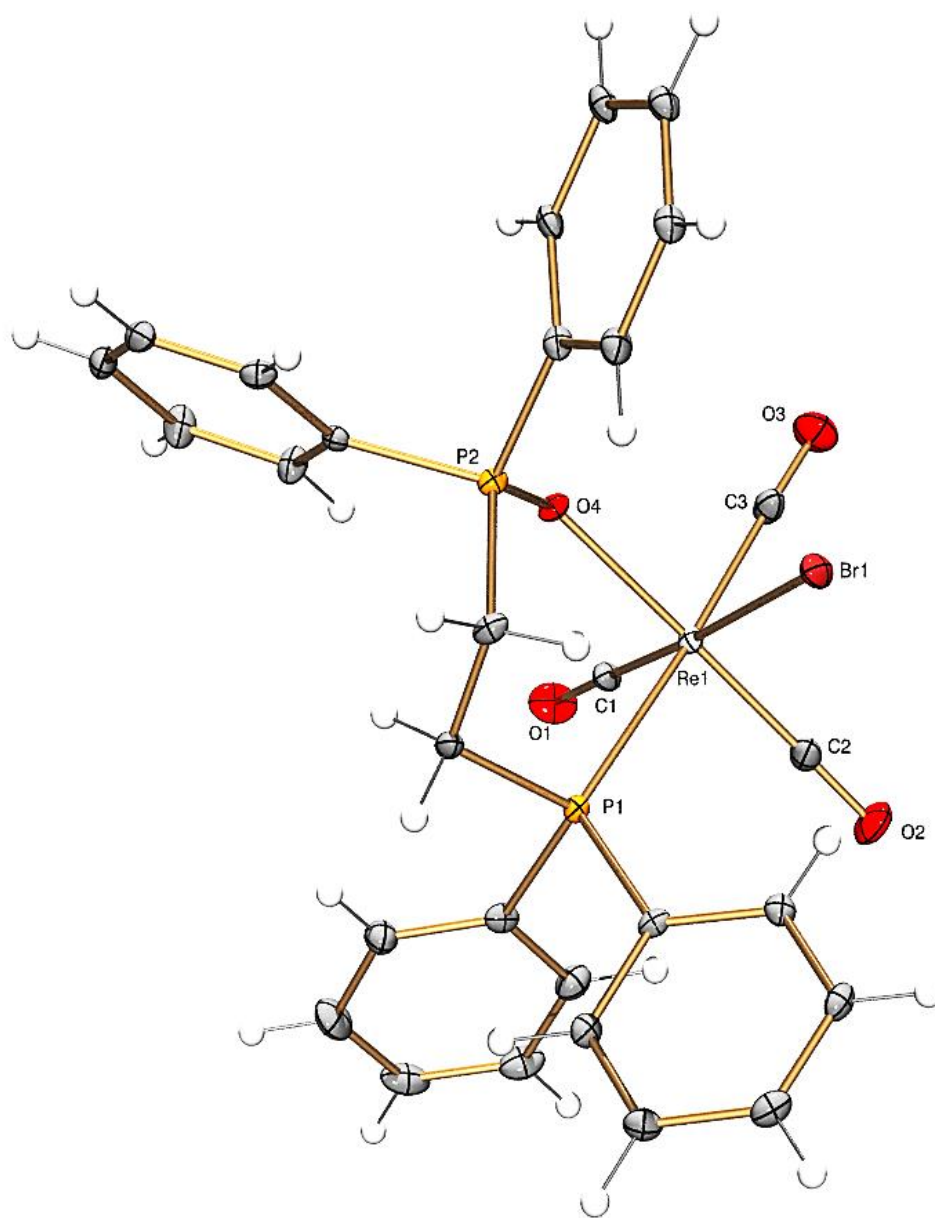


Fig. 48. Diagrama ORTEP del complejo **(5)** en elipsoides al 50%

7. Sección Experimental

7. Sección Experimental

Todas las reacciones y manipulaciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno utilizando las técnicas convencionales de Schlenk y línea de vacío. Los disolventes empleados se secaron por los métodos descritos en la literatura.⁴⁶

Los reactivos empleados fueron bromopentacarbonilrenio y 1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppe) de Strem Chemicals y se trabajó con ellos sin purificación previa. El ligante tetrafenilditioimidodifosfinato de potasio y el **Complejo (1)** $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2\text{-}k^2\text{-S,S})]$ se sintetizaron por los métodos descritos en la literatura.^{10,13}

7.1 Instrumentación

a) Espectroscopía de Infrarrojo

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

b) Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de resonancia magnética nuclear se obtuvieron en un equipo Bruker 300MHz. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente usando CDCl_3 como disolvente. Los desplazamientos químicos para los experimentos de ^1H y ^{13}C están referidos al tetrametilsilano como referencia interna y una frecuencia de 300 MHz para ^1H y 75.6 MHz para ^{13}C . Para los experimentos de ^{31}P tienen como referencia externa H_3PO_4 al 85% y se empleó una frecuencia de 121.6 MHz.

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

c) Espectrometría de Masas

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

d) Difracción de Rayos X

El análisis de rayos X de cristal único se midió a baja temperatura (100 K) en un difractómetro de rayos X APEX II DUO marca Bruker. La fuente de radiación es Mo-K α ($\lambda=0.7103\text{\AA}$).

e) Análisis Elemental

Los análisis elementales se realizaron en un analizador por combustión marca Elementar modelo Vario Micro Cube con una temperatura de combustión de 900°C y una temperatura de reducción de 700°C.

f) Punto de fusión

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

7.2 Síntesis del Complejo (2) *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂- κ^2 -S,S)(Ph₂P(CH₂)₂PPh₂- κ^1 -P)]

En un matraz bola de tres bocas de 500 mL, previamente purgado con ciclos de vacío-nitrógeno y con barra de agitación magnética, se adaptó un refrigerante en la boca central, un termómetro en una lateral y en la tercera un septum; se

adicionaron, a contraflujo de nitrógeno, 0.255 g (3.4×10^{-4} mol) del complejo **(1)** $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{PPh}_2\text{-}\kappa^2\text{-S,S})]$ y se agregan 325 mL de ciclohexano seco. Se calentó la mezcla de reacción a 45°C y se agregaron, a contraflujo de nitrógeno, 0.156 g (3.9×10^{-4} mol, 1.2 equivalentes) de 1,2-*bis*(difenilfosfino)etano. La mezcla de reacción se dejó en agitación a 45°C por 24h bajo atmósfera de nitrógeno. Al término de este tiempo se observó la aparición de un precipitado blanco; se evaporaron dos terceras partes del disolvente y se filtró el sólido con cánula. El producto obtenido se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice usando como eluyente una mezcla de hexano/acetato de etilo 8:2. Se obtuvieron 0.102 g (9.2×10^{-5} mol) del complejo **(2)**; rendimiento de reacción: 27%.

El complejo **(2)** es un sólido blanco medianamente soluble en disolventes no polares y muy soluble en tolueno y diclorometano. **IR(CH₂Cl₂)** ν_{CO} : 2022(f), 1932(f) y 1899(f)cm⁻¹. **RMN-³¹P{¹H}** (CDCl₃, 121.6 MHz) δ /(ppm): 40.08 (d, ³J_{P-P}= 18.9 Hz), 2.61 (ddd ³J_{P-P}= 18.9, ³J_{P-P}= 18.9 Hz, ³J_{P-P}= 36.7 Hz), -11.69 (d, ³J_{P-P}= 36.7 Hz).

7.3 Síntesis del Complejo (3) [*fac*-Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂- κ^2 -S,S)(Ph₂P(CH₂)₂P(O)Ph₂- κ^1 -P)]

En un matraz bola de 100 mL con barra de agitación magnética se agregaron 0.0717 g (6.5×10^{-5} mol) del complejo **(2)** y se disuelve en 10mL de CH₂Cl₂ seco. Se agregaron 0.007 mL (6.5×10^{-5} mol, 1 equivalente) de H₂O₂ al 30% y se dejó en agitación la mezcla de reacción por 10 minutos. Al término de la reacción se evaporó el disolvente a presión reducida obteniéndose 0.0737 g ($\sim 6.5 \times 10^{-5}$ mol) del complejo **(3)**. No es necesario purificarlo. El rendimiento de la reacción es $\sim 100\%$.

El complejo **(3)** es un sólido blanco insoluble en disolventes no polares, parcialmente soluble en tolueno y muy soluble en CH₂Cl₂ y acetona. **pf.** 205-207°C. **Análisis Elemental:** teórico (C: 56.18% H: 3.91% N: 1.24%) experimental (C: 56.03% H: 3.99% N: 1.16%) **IR(CH₂Cl₂)** ν_{CO} : 2024(f), 1934(f) y 1902(f)cm⁻¹. **IR(ATR)** ν_{PO} : 1188 cm⁻¹(m). **RMN-³¹P{¹H}** (CDCl₃, 121.6 MHz) δ /(ppm): 40.03 (d,

$^3J_{P-P} = 19.5$ Hz), 2.18 (dt, $^3J_{P-P} = 19.5$ Hz, $^3J_{P-P} = 19.5$ Hz, $^3J_{P-P} = 46.2$ Hz), 33.73 (d, $^3J_{P-P} = 46.2$ Hz). **MS(FAB⁺)** m/z: 1134[M⁺+1], 1133[M⁺], 1049[M⁺-3CO], 635[M⁺-3CO-dppeO].

7.4 Reacción del Complejo (3) *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)PPh₂-κ²-S,S)(Ph₂P(CH₂)₂P(O)Ph₂-κ¹-P)] con dppe

En un matraz bola de dos bocas de 100mL previamente purgado con ciclos de vacío-nitrógeno se adaptó un refrigerante a una de las bocas y en la otra se colocó un septum. Se adicionaron 0.051g (4.5×10^{-5} mol) del complejo (3) y 60mL de tolueno seco a contraflujo de nitrógeno; posteriormente se agitó hasta observar la disolución del reactivo y se agregaron, a contraflujo de nitrógeno, 0.018g (4.5×10^{-5} mol, 1 equivalente) de dppe. La reacción se llevó a temperatura de reflujo.

El monitoreo de la reacción se llevó a cabo por espectroscopía de IR en la región de carbonilos metálicos ($1700 - 2200$ cm⁻¹) tomando muestras cada 15 minutos. El calentamiento se detuvo cuando ya no se observaron cambios en el patrón de bandas de carbonilos (5h). Se evaporó el disolvente a presión reducida obteniendo un sólido blanco. El producto obtenido se purificó por cromatografía en gel de sílice usando como eluyente una mezcla de hexano/acetato de etilo 6:4.

Se obtuvo el complejo (4) *fac*-[Re(CO)₃(Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-κ¹-S)(Ph₂P(CH₂)₂PPh₂-κ²-P,P)]. Este compuesto es un sólido blanco con baja solubilidad en disolventes poco polares y muy soluble en CH₂Cl₂ y CHCl₃. **IR(Tolueno)** ν_{CO}: 2036(f), 1964(f) y 1916(f)cm⁻¹. **RMN-³¹P{¹H}** (CDCl₃, 121.6MHz) δ/(ppm): 28.03 (d, $^3J_{P-P} = 17.02$ Hz), 39.36 (dt, $^3J_{P-P} = 17.02$ Hz, $^3J_{P-P} = 17.02$ Hz, $^2J_{P-P} = 9.73$ Hz), 41.28 (d, $^2J_{P-P} = 9.73$ Hz).

Se obtuvo una mezcla del complejo (3) (ver sección 7.3) con el ligante libre dppeO. Las señales para el ligante libre dppeO se muestran a continuación. **RMN-³¹P{¹H}** (CDCl₃, 121.6MHz) δ/(ppm): 28.03 (d, $^3J_{P-P} = 48.6$ Hz), -11.47 (d, $^3J_{P-P} = 48.6$ Hz).

7.5 Síntesis del Complejo (5) *fac*-[ReBr(CO)₃(Ph₂P(CH₂)₂P(O)Ph₂-κ²-P,O)]

En un matraz bola de tres bocas de 100 mL previamente purgado con ciclos de vacío-nitrógeno y con barra de agitación magnética se adaptó un refrigerante en la boca central, un termómetro en una lateral y en la última un septum; se colocaron 0.101g (8.9×10^{-5} mol) del complejo (3) y se agregaron 100 mL de tolueno seco a contraflujo de nitrógeno. La mezcla de reacción se calentó hasta 80°C y se agregaron 0.038g (9.2×10^{-5} mol, 1.05 equivalente) de [ReBr(CO)₅] a contraflujo de nitrógeno. Se observó la disolución de los reactivos al alcanzar dicha temperatura. La mezcla de reacción se tornó ligeramente amarilla al pasar 30 minutos.

El monitoreo de la reacción se llevó a cabo por espectroscopía de IR en la región de carbonilos metálicos ($1700 - 2200 \text{ cm}^{-1}$) tomando muestras cada 10 minutos. El calentamiento se detuvo cuando ya no se observaron cambios en el patrón de bandas de carbonilos (1.5h). Se evaporó el disolvente a presión reducida obteniendo un sólido rosa pálido. Posteriormente se realizó un lavado con 30mL de hexano seco. El sólido remanente (5) se filtró con cánula. El producto se obtiene razonablemente puro; una mayor purificación se logró mediante cromatografía en placa preparativa de gel de sílice usando como eluyente una mezcla de hexano/CH₂Cl₂ 6:4.

Se obtuvieron 0.036g (4.9×10^{-5} mol) del complejo (5); el rendimiento de la reacción es de 53%. El compuesto se cristalizó por par de disolventes (CHCl₃-hexano) por

siete días a temperatura ambiente, obteniendo cristales adecuados para realizar el análisis de difracción de rayos X de cristal único.

El complejo (5) es un sólido color rosa pálido insoluble en disolventes no polares, parcialmente soluble en tolueno y muy soluble en CH₂Cl₂ y acetona. **pf.** 215°C. **IR(CH₂Cl₂)** ν_{CO} 2031(f), 1929(f) y 1886(f) cm^{-1} . **IR(ATR)** ν_{PO} 1154 cm^{-1} (m). **RMN-¹H** (CDCl₃, 300 MHz) δ /(ppm): 7.80-7.74(m, H_{orto} -P(O)Ph₂), 7.70-7.62(m, H_{orto} -PPh₂),

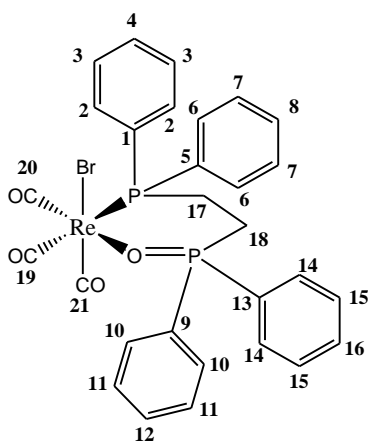


Fig. 49. Numeración de los carbonos del complejo (5)

7.54-7.38(m, H_{meta} y H_{para}), 3.10(m, 1H, $-CH_2P(O)Ph_2$), 2.88(m, 1H, $-CH_2P(O)Ph_2$), 2.48(m, 2H, $-CH_2PPh_2$). **RMN- $^{31}P\{^1H\}$** ($CDCl_3$, 121.6 MHz): δ /(ppm) 7.93 (d, $^3J_{P-P}=3.6$ Hz), 46.31(d, $^3J_{P-P}=3.6$ Hz). **RMN- $^{13}C\{^1H\}$** (**Fig. 49**) ($CDCl_3$, 75.6 MHz) δ /(ppm): 129.76(d, C_1 y C_5 , $J_{C_{ipso-P}}=46.11$ Hz), 128.02(d, C_2 , $J_{C_{orto-P}}=7.56$ Hz), 128.43(d, C_3 , $J_{C_{meta-P}}=12.09$ Hz), 132.12(d, C_4 , $J_{C_{para-P}}=3.02$ Hz), 127.39(d, C_6 , $J_{C_{orto-P}}=9.83$ Hz), 126.52(d, C_7 , $J_{C_{meta-P}}=10.58$ Hz), 127.87(d, C_8 , $J_{C_{para-P}}=3.02$ Hz), 132.58(d, C_9 y C_{13} , $J_{C_{ipso-P}}=45.36$ Hz), 132.26(d, C_{10} , $J_{C_{orto-P}}=9.83$ Hz), 131.16(d, C_{11} , $J_{C_{meta-P}}=10.58$ Hz), 129.56(d, C_{12} , $J_{C_{para-P}}=2.27$ Hz), 129.94 (d, C_{14} , $J_{C_{orto-P}}=9.83$ Hz), 130.67(d, C_{15} , $J_{C_{meta-P}}=10.58$ Hz), 129.53(d, C_{16} , $J_{C_{para-P}}=2.27$ Hz), 15.95(dd, C_{17} , $^1J_{C-P}=23.44$ Hz, $^2J_{C-P}=5.29$ Hz), 21.83(dd, C_{18} , $^1J_{C-P}=67.28$ Hz, $^2J_{C-P}=2.27$ Hz), 189.87(d, C_{19} , $^2J_{C-P}=51.4$ Hz), 190.12(s, C_{20}), 190.57(s, C_{21}). **MS(FAB $^+$)** m/z: 764[M $^+$], 736[M $^+$ -CO], 685[M $^+$ -CO], 657[M $^+$ -CO-Br], 599[M $^+$ -3CO-Br].

7.6 Reacción del Complejo (5) *fac*-[ReBr(CO) $_3$ (Ph $_2$ P(CH $_2$) $_2$ P(O)Ph $_2$ - k^2 -P,O)] con dppe

En un matraz bola de dos bocas de 100mL previamente purgado con ciclos de vacío-nitrógeno se adaptó un refrigerante a una de las bocas y en la otra se colocó un septum; se adicionaron 0.034g (4.5×10^{-5} mol) del complejo (5) y 60mL de tolueno seco a contraflujo de nitrógeno, posteriormente se agitó hasta observar la disolución del reactivo y se agregaron, a contraflujo de nitrógeno, 0.018g (4.5×10^{-5} mol, 1 equivalente) de dppe. La reacción se llevó a temperatura de reflujo.

El monitoreo de la reacción se llevó a cabo por espectroscopía de IR en la región de carbonilos metálicos ($1700 - 2200$ cm^{-1}) tomando muestras cada 10 minutos. El calentamiento se detuvo cuando ya no se observaron cambios en el patrón de bandas de los carbonilos (50min). Se evaporó el disolvente a presión reducida obteniendo un sólido blanco. El producto obtenido se purificó por cromatografía de placa preparativa de gel de sílice (eluyente hexano- CH_2Cl_2 6:4).

Se obtiene como producto principal el complejo **(6)** con un rendimiento de 57%. El producto es un sólido blanco parcialmente soluble en disolventes poco polares y muy soluble en disolventes polares. **IR(Tolueno)** ν_{CO} : 2032(f), 1955(f) y 1907 (f) cm^{-1} . **RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (CDCl_3 , 121.6MHz) δ /(ppm): 28.45 (s).

Se obtuvo el ligante libre dppeO con un rendimiento de 45% sin embargo al purificarlo se oxida al ligante dppeO₂. Las señales para el ligante libre dppeO se muestran a continuación. **RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (CDCl_3 , 121.6MHz) δ /(ppm): 33.5 (d, $^3J_{\text{P-P}}=48.6\text{Hz}$), -11.23 (s, ancho). Se observa una señal para el ligante dioxidado dppeO₂ **RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** (CDCl_3 , 121.6MHz) δ /(ppm): 33.5 (s).

8. Referencias

8. Referencias

- 1) Elschenbroich, C. *Organometallics*. 3^a ed. Wiley-VCH. E.U.A., **2005** pp 11-19, 275-284, 356-371.
- 2) Crabtree, R. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*. 4^a ed. Wiley-Interscience. Nueva Jersey, E.U.A. **2005**; pp 235-238, 417.
- 3) Grushin, V. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1629.
- 4) Seyfert, D.; Welch, D.; Heeren, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1100.
- 5) Kabachnik, M.; Medved, T.; Pisareva, S.; Ignateva, T.; Lomakina, L.; Kozachenko, A.; Matrosov, E.; Petrovskii, P.; Komarova, M. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* , **1980**. 673.
- 6) Mänding, P.; Scheller, D. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *567*, 179.
- 7) Abatjoglou, A.; Kapicak, L. *U.S. Patent 4429161*. **1984**. Citado por Grushin, V. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1629.
- 8) Grushin, V. *Organometallics*. **2001**, *20*, 3950.
- 9) Sánchez-Guadarrama, O. *Síntesis de compuestos carbonílicos de renio con ligantes imidodifosfóricos*. Tesis de doctorado, UNAM. **2014**.
- 10) Schmidpeter, A.; Groeger, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *345*, 106.
- 11) Ly, T.; Woollins, J. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 451.
- 12) Silvestru, C.; Drake, J. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 117.
- 13) Rodríguez-Palacios, R.; Reyez-Lezama, M.; Márquez-Pallares, L.; Lemus-Santana, A.; Sánchez-Guadarrama, O.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N. *Polyhedron*. **2010**, *29*, 3103.
- 14) Sánchez-Guadarrama, O.; Reyes-Lezama, M.; Höpfl, H.; Zúñiga-Villarreal, N. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *706-707*, 135.
- 15) Powell, P. *Principles of Organometallic Chemistry*. 2^a ed. Chapman and Hall Ltd. E.U.A. **1988**; pp 148-191.
- 16) Spessard, G. Miessler, G. *Organometallic Chemistry*. 2^o ed. Oxford University. R.U. **2009**; pp 140-144.
- 17) Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; Murillo, C.; Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*. 6^a ed. Wiley-Interscience. E.U.A. **1990**; pp 974-978, 996-1000.

- 18) Hurlburt, P.; Rack, J.; Luck, J.; Dec, F.; Webb, J.; Anderson, O.; Strauss, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10003.
- 19) Robertson, R.; Poole, A.; Payne, M.; Cole-Hamilton, D. *Chem. Commun.* **2001**, 47. DOI: 10.1039/b007989h.
- 20) Faller, J.; Grimmond, B.; Curtis, M. *Organometallics*. **2000**, *19*, 5174.
- 21) Faller, J.; Parr, J. *Organometallics*. **2001**, *20*, 697.
- 22) Boezio, A.; Pytkowicz, J.; Cöte, A.; Charette, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14260.
- 23) Wegman, R.; Abatjoglou, A.; Harrison, A. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1987**, 1981.
- 24) Brassat, I.; Keim, W.; Killat, S.; Möthraht, M.; Mastrorilli, P.; Nobile, C.; Suranna, G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *157*, 41.
- 25) Issleib, K.; Balaudf, L. *Pharm. Zentralhalle*. **1960**, *99*, 329.
- 26) Bunter, K.; Farrar, D.; Poë, J.; Lough, A. *Organometallics*. **2002**, *21*, 3344.
- 27) Mohamed, M. E.; Neels, A.; Stoeckli-Evans, H.; Panchanatheswaran, K. *Polyhedron*. **2007**, *26*, 1277.
- 28) Blargborough, T.; Davis, R.; Ivison, P. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *467*, 85.
- 29) Shin, K. Fanwick, P. Walton, R. *Inorg. Chim. Acta* **1993**. 208. 17.
- 30) Fan, W.; Zhang, R.; Kee Leong, W.; Kay Chu, C.; Kai Yan, Y. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3765.
- 31) Keiter, R.; Benson, J.; Keiter, E. J.; Jia, Z.; Lin, W.; Olson, D.; Brandt, D.; Wheeler, J. *Organometallics*. **1998**, *17*, 4291.
- 32) Kieter, R.; Benson, J.; Jia, Z.; Keiter, E.; Brandt, D. *Organometallics*. **2000**, *19*, 4518.
- 33) Wuyts, L.F. Van Der Kelen, G.P. *Inorg. Chim. Acta*. **1977**, *23*, 19-22.
- 34) Bruce S.; Thomas M.; Qing Li, G.; Orchin, M. *Spectrochimica Acta*. **2004**, *Part A 60*, 2567.
- 35) Pregosin, P. *NMR in Organometallic Chemistry*. Wiley-VCH. Weinheim, Alemania. **2012**; pp 392.

- 36)** Henderson, W. McIndoe, J. S. *Mass Spectrometry of Inorganic, Coordination and Organometallic Compounds*. **2005**. 1° ed. John Wiley & Sons. 195-203pp.
- 37)** Barbazán, P.; Carballo, R.; Prieto, I.; Turnes, M.; Velázquez-López, E. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 3102.
- 38)** Manura, J.; Manura, D. Scientific Instrument Services. 1996-2012.
<http://www.sisweb.com/mstools/isotope.htm>.
- 39)** Deney, D. B.; Goodyear, W. F.; Goldstein, B. J. *Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 1393.
- 40)** Wang, W.; Springler, B.; Alberto, R. *Inorg, chim. Acta.* **2003**, 355, 386.
- 41)** Ledesma, C.; Alvarez, A.; Suades J. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 2775.
- 42)** Pregosin, P.; Kunz, R. *³¹P and ¹³C NMR of transition Metal Phosphine Complexes*. Springer-Verlag. Berlín, Alemania. **1976pp** 56 .
- 43)** Bolaño, S.; Bravo, J.; Castro, J.; García, S.; Marín, M.C.; Z. Anorg. All. Chem. 2010, 636, 506.
- 44)** Huheey, J. *Inorganic Chemistry: Principles of structure and reactivity*. 3^a ed. Harper International SI Edition. E.U.A. **1983**; pp 312-319.
- 45)** Sartorelli, U.; Canziani, F.; Zingales, F. *Inorg. Chem.* **1965**, 5, 2233.
- 46)** Perrin, D. Amarengo, W.L.F. *Purifications of the Laboratory Chemicals*. 3^a ed. Pergamon. Oxford, Inglaterra. **1998**; pp 145.