



00550

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

TEMA DE TESIS

ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN DE LOS FRAGMENTOS $[Mn(CO)_{4-x}PR_3]$, $X = 0, 1$ Y 2 ; $PR_3 = P(C_6H_5)_3, PCH_3(C_6H_5)_2$ Y $\frac{1}{2}(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2$ CON EL TETRAFENILIMIDODISELENOFOSFINATO DE POTASIO.

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

NOMBRE DEL ALUMNO

Q. JUAN MANUEL GERMÁN ACACIO



TUTOR: NOÉ ZÚÑIGA VILLARREAL
AÑO: 2005

m345085

Jurado Asignado:

Presidente
Vocal
Secretario
Primer suplente
Segundo suplente

Dr. Norberto Farfán García
Dr. Miguel Ángel Muñoz Hernández
Dr. Armando Marín Becerra
Dra. Elizabeth Gómez Pérez
Dr. Efrén Venancio García Báez

El presente trabajo se desarrolló en el laboratorio 3 del Edificio C, del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Noé Zúñiga Villarreal.

Sustentante



Lic. Juan Manuel Germán Acacio

Asesor



Dr. Noé Zúñiga Villarreal

ABREVIATURAS

dppe	bis-1,2-(difenilfosfina)etano
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
δ	Desplazamiento químico
${}^nJ_{A-B}$	Constante de acoplamiento a n enlaces del núcleo A con el núcleo B
ppm	Partes por millón
Hz	Hertz
M	Mega
TMS	Tetrametilsilano
<i>s</i>	Singulete
<i>d</i>	Doble
<i>dd</i>	Doble de dobles
<i>dt</i>	Doble de triples
<i>t</i>	Triple
<i>m</i>	Multiplete
IR	Infrarrojo
mf	Muy fuerte
f	Fuerte
m	Mediana
d	Débil
md	Muy débil
m/z	Relación masa sobre carga
p.f.	Punto de fusión

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Noé Zúñiga Villarreal por su total ayuda y apoyo, mostrados a lo largo de la realización de este trabajo.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo financiero otorgado.

Al Instituto de Química de la UNAM, por las facilidades otorgadas para el desarrollo de la presente tesis, así como a los técnicos académicos: Dr. Alfredo Toscano y M. en C. Simón Hernández Ortega (rayos X); Ing. Luis Velasco (masas FAB); M. en C. Ma. De la Nieves Zavala Segovia (RMN) e I.Q. Eréndira García (IR).

ABSTRACT

The complexes $[\text{Mn}(\text{CO})_{4-x}(\text{L})_x\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}]$, $x = 0, 1, 2$; $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ and $\frac{1}{2}\text{dppe}$, were synthesized by two different routes. Reaction of the compound $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}\text{-Se.Se}]$ with phosphines was the first route. The other method consisted in the reaction of the complexes $[\text{MnBr}(\text{CO})_{5-x}(\text{L})_x]$, $x = 1, 2$; $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ and dppe with the anion $[\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^-$.

We found out that reaction of the complex $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}\text{-Se.Se}]$ with the phosphines, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ and dppe turned out to be best method for obtaining the complexes $[\text{Mn}(\text{CO})_{4-x}(\text{L})_x\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}]$, $x = 0, 1, 2$; $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ and $\frac{1}{2}\text{dppe}$.

The phosphine- manganese precursors $[\text{Mn}(\text{CO})_{4-x}(\text{L})_x\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}]$, $x = 0, 1, 2$; $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ and $\frac{1}{2}\text{dppe}$ were synthesized according to known procedures; the X-ray structure of complex $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2]$ is reported herein.

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	3
2.1. ANTECEDENTES DE LOS LIGANTES INORGÁNICOS [HN(Se(P(C ₆ H ₅) ₂) ₂)] y K[N(Se(P(C ₆ H ₅) ₂) ₂)].	3
2.2. QUÍMICA PRESENTADA POR EL LIGANTES INORGÁNICOS [N(Se(PR ₂) ₂)] ⁻ (R= ALQUILOS O ARILOS) CON DIVERSOS METALES	3
3. OBJETIVOS	6
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	7
5. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRECURSORES FOSFINADOS Y DE LOS NUEVOS COMPUESTOS SELENADOS	22
5.1. OBTENCIÓN DE LOS COMPUESTOS	23
5.2. PROPIEDADES FÍSICAS Y COMPOSICIÓN QUÍMICA	25
5.3. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO	26
5.4. ESPECTROMETRÍA DE MASAS	28
5.5. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	30
5.5.1. RMN ¹ H	30
5.5.2. RMN ¹³ C	34
5.5.3. RMN ³¹ p	38
5.5.4. RMN ⁷⁷ Se	43
5.6. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	45
6. CONCLUSIONES	56

7. PARTE EXPERIMENTAL	57
7.1 REACTIVOS, DISOLVENTES Y EQUIPO UTILIZADO	
7.2. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS	57
7.2.1. SÍNTESIS DE LOS PRECURSORES HALOFOSFORADOS DE MANGANESO	58
7.2.2. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS [HN(P(C₆H₅)₂)₂] [HN(Se(P(C₆H₅)₂)₂)] y K[N(Se(P(C₆H₅)₂)₂)].	59
7.2.3. SÍNTESIS DEL COMPUESTO [Mn(CO)₄{N(Se(P(C₆H₅)₂)₂)}]	60
7.2.4. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DEL TIPO [Mn(CO)_{4-x}(L)_x{N(Se(P(C₆H₅)₂)₂)}] A PARTIR DE LA INTERACCIÓN DEL COMPUESTO [Mn(CO)₄{N(Se(P(C₆H₅)₂)₂)}] Y LAS CORRESPONDIENTES MONOFOSFINAS Y dppe. (Método 1)	60
7.2.5. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DEL TIPO [Mn(CO)_{4-x}(L)_x{N(Se(P(C₆H₅)₂)₂)}] A PARTIR DE LA INTERACCIÓN DE KN(Se(P(C₆H₅)₂)₂) CON LOS PRECURSORES HALOFOSFORADOS DE MANGANESO. (Método 2)	62
BIBLIOGRAFÍA	65
APÉNDICE	67

1. INTRODUCCIÓN

La Química de las interacciones metal-calcógeno, ha sido más ampliamente estudiada para el átomo S, Se y Te han recibido menor atención, probablemente porque se asume que estos pueden presentar un comportamiento similar en la forma de enlazarse a centros metálicos como sus congéneres de S, y segunda por la creencia de que materiales M-Se ó M-Te tendrán un alto nivel de toxicidad y olores desagradables asociados a estos compuestos.^{1,2a} Trabajos acerca de compuestos conteniendo -Se y -Te ha demostrado que en varios casos compuestos metálicos del tipo M-Se presentan comportamientos similares a los de sus análogos azufrados, y por otra parte el telurio, átomo más grande que los antes mencionados, imparte algunas propiedades inusuales a sus compuestos metálicos, debido probablemente, a que aun siendo del grupo 16 al igual que sus congéneres, puede presentar un mayor carácter metálico.²

El Se es menos electronegativo que S, de primera instancia se puede anticipar que los ligantes con selenio sean mejores donadores σ hacia un centro metálico que los de S, sin embargo los datos experimentales para esta hipótesis son muy limitados.

Ha existido un reciente interés en el área de la interacciones metal-calcógeno² (en especial Se y Te) debida a diversos factores: (a) ambos átomos presentan un espín nuclear de $\frac{1}{2}$, con una abundancia natural razonable ($^{77}\text{Se} = 7.58$ y $^{125}\text{Te} = 6.99$), pudiendo ser detectados por técnicas espectroscópicas tales como NMR, (b) existen aplicaciones prácticas para compuestos del tipo metal selenoéter y teluroéter (o mezclas de metal halogenuros o alquilos y R_2Se y R_2Te), incluyendo varios tipos de procesos de depositación química por vapor para la fabricación de delgadas capas que pueden funcionar como semiconductores.

Dentro de las interacciones metal-calcógeno, existen diversos tipos, entre ellas podemos destacar; metal-calcogenuros^{1,3,4-6}, metal-calcogenatos^{7,8}, metal-calcogenoéter^{2,8-10}, metal-fosfinocalcogenuro¹¹⁻¹⁷ ($\text{R}_3\text{P}=\text{X}$, X = calcógeno). La interacción del ligante aniónico $[\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)]^-$ ^{18b}, con diversos metales tales como; representativos, de transición, alcalinos, alcalinos-térreos y lantánidos, y ha

INTRODUCCIÓN

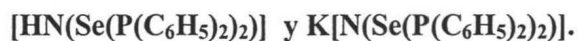
demostrado una gran versatilidad en lo que a tipos de coordinación y conformaciones se refiere.

Previamente nuestro grupo de investigación ha sintetizado carbonilos metálicos del grupo 7 con aniones del tipo $[R_2P(X)NP(X')R_2]^-$ (donde $X = X'=O$ o S y $R = CH_3$ o C_6H_5). Los resultados obtenidos entre la interacción del ligante $K[N(S(P(CH_3)_2)_2)]$ con el compuesto $[MnBr(CO)_5]$, fueron la formación de un complejo con un anillo quelato $[Mn(CO)_4\{N(S(P(C_6H_5)_2)_2)-S,S\}]$, coordinándose a través de ambos átomos de azufre¹⁹.

El cambio del sustituyente fenilo por metilo llevó a la obtención de un compuesto dimérico $[Mn(CO)_3\{N(S(P(CH_3)_2)_2)-S,S\}_2-Mn(CO)_3]$ donde los dos ligantes PNP funcionan como puentes y, a la vez, como ligantes quelatantes²⁰: esta nueva forma de enlace para el ligante $[N(S(P(CH_3)_2)_2)]^-$ no había sido reportada con anterioridad. Debido a la naturaleza del metal las reacciones redox no están ausentes en este tipo de sistemas, de forma que el ligante $[N(O(P(C_6H_5)_2)_2)]^-$ propició la oxidación del manganeso en el $[MnBr(CO)_5]$ (estado de oxidación formal de (+1) a Mn(+3) en el complejo $[Mn\{N(O(P(C_6H_5)_2)_2)-O,O\}_3]$ ²¹. Estudios detallados mostraron que en la reacción anterior, un intermediario de reacción de la oxidación de Mn(+1) a Mn(+3), podría ser el complejo de valencia mixta Mn(I)/Mn(II), $[(CO)_3MnMn\{N(O(P(C_6H_5)_2)_2)\}_3]$, el cual no presenta enlace metal-metal²². Un comportamiento semejante lo muestra el ligante $[(C_6H_5)_2P(O)NP(S)(C_6H_5)]$, sólo que en este caso el estado de oxidación del manganeso es +2 formando un complejo tetraédrico, $[Mn\{(C_6H_5)_2P(O)NP(S)(C_6H_5)_2\}]$ donde los ligandos se enlazan al metal formando anillos quelato²³.

2. ANTECEDENTES

2.1. ANTECEDENTES DE LOS LIGANTES INORGÁNICOS



El primer reporte acerca de estos compuestos, fue el del ácido, hecho por Wang y colaboradores²⁴, en donde reporta su síntesis a partir de la reacción entre el compuesto $[\text{HN}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$ y KSeCN en CH_3CN . Posteriormente Bhattacharyya y colaboradores^{18a} parten igualmente del $[\text{HN}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$, pero esta vez lo hacen reaccionar con selenio elemental bajo reflujo de tolueno, reportando también su estructura molecular por rayos X. Posteriormente el mismo Bhattacharyya^{18b} publica la formación de la sal de potasio, haciendo reaccionar el ácido $[\text{HN}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)]$ con *tert*-butóxido de potasio en etanol.

2.2. QUÍMICA PRESENTADA POR LOS LIGANTES INORGÁNICOS



El interés surgido en los aniones imidodifosfintetrafenildicalcogenuro $[\text{N}(\text{X}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)]^-$ (donde $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$), es su gran versatilidad que presentan, principalmente en la formación de anillos quelatos inorgánicos (libres de carbono)²⁵. La incorporación de estos ligantes a metales de transición ha demostrado que presentan una mayor estabilidad térmica y química con respecto a los complejos metálicos que contienen el compuesto acetilacetato, los cuales son susceptible de oxidación y polimerización²⁵. Por otro lado la posibilidad de una coordinación selectiva de estos ligantes $[\text{N}(\text{X}(\text{PR}_2)_2)]^-$ a centros metálicos, a través de la manipulación de los grupos R o de los átomos donadores X, ha sugerido que pueden presentar una mayor eficacia, comparado con los compuestos β -dicetonatos, que se utilizan para la extracción selectiva de iones $\text{Al}(\text{III})$ e $\text{In}(\text{III})$ ²⁶.

ANTECEDENTES

Estos ligantes $[N(X(PR_2)_2)]^-$ ($X = O, S$ o Se y $R =$ alquilo o arilo), presentan una amplia versatilidad en la forma de coordinación frente a diversos centros metálicos²⁷. Por medio de difracción de rayos X, se ha podido encontrar que el anión $[N(Se(P(C_6H_5)_2)_2)]^-$, puede unirse a centros metálicos de diversos modos (ver figura 1), tal es el caso de; (a) donde el ligante forma un anillo de seis miembros, cuando se encuentra unido a Cu^{28} , coordinado de forma η^2 (b) en el caso de la interacción con el metal Y^{29} , presenta un motivo de enlace tricoordinativo η^3 , (c) puede funcionar como ligante puente binucleante³⁰ y (d) en el que el propio anión sirve de puente y ligante quelato a la vez, formando un compuesto trinuclear³¹.

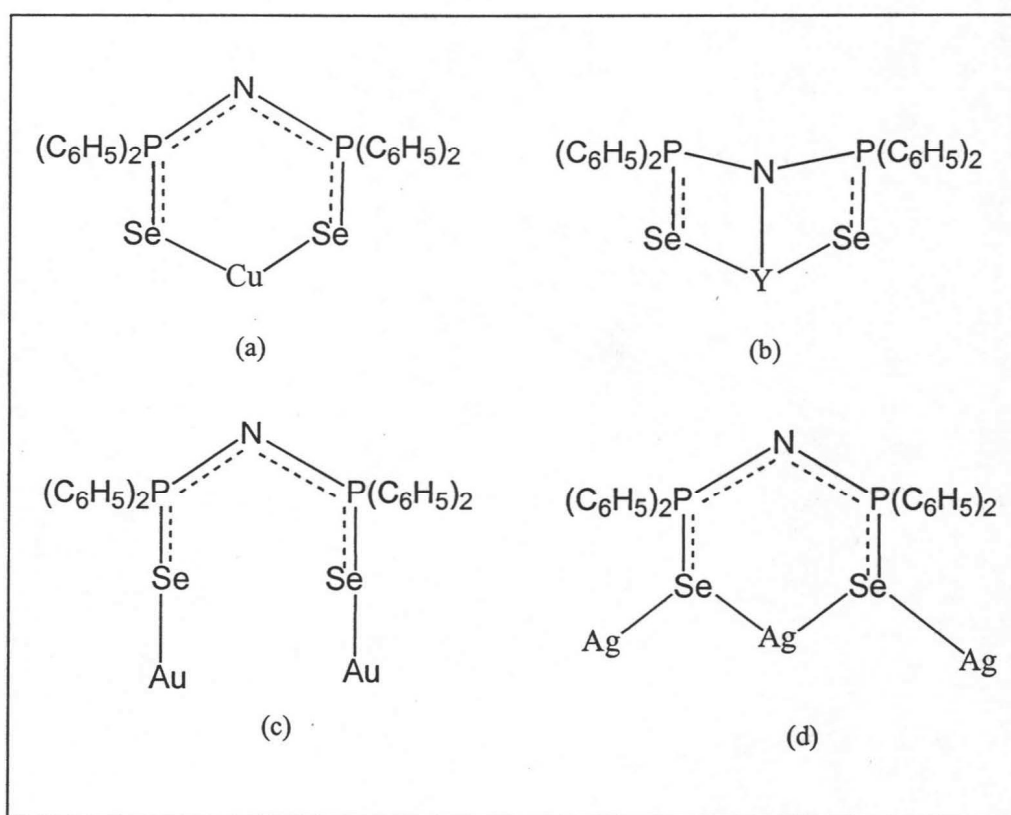


Figura 1. Diferentes formas de coordinación presentadas por el anión $[N\{Se(P(C_6H_5)_2)_2\}]^-$ frente a diversos centros metálicos

Por otra parte el ligante al interactuar con diversos metales, da lugar a la generación de compuestos homolépticos con diferentes geometrías tales como; cuadrada plana (Pd^{32} , Pt^{32} y Sn^{33}), tetraédrica (Co^{28}), pirámide de base cuadrada (Sn^{33}), octaédrica (V^{34}), (Cr^{34}), (Sb^{35} , Bi^{35} e In^{35}), bipirámide pentagonal (Y^{36}).

ANTECEDENTES

Ha surgido un interés particular en el caso del anión $[\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^-$, porque se ha reportado su capacidad para poder estabilizar compuestos con metales de transición en altos y bajos estados de oxidación, tal es el caso de $\text{Os}(\text{II})^{37}$ y $\text{Os}(\text{VI})^{38}$. También este ligante estabiliza centros metálicos en altos estados de oxidación (ver figura 2), del grupo 5 ($[\text{VO}\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\text{-Se,Se}\}_2]^{39}$) y del grupo 7 ($[\text{ReOCl}\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\text{-Se,Se}\}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^{41}$, $[\text{Re}(\text{NMe})\text{Cl}_2\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\text{-Se,Se}\}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^{41}$, $[\text{Re}(\text{NMe})\text{Cl}\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\text{-Se,Se}\}_2]^{41}$ y $[\text{Re}(\text{N})\text{Cl}\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\text{-Se,Se}\}_2]^{41}$. En el caso del compuesto oxo de $\text{Re}(\text{V})$, cuando se encuentra en disolución es poco estable ya que se transforma en el compuesto ($[\text{ReOCl}\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)\text{-Se,P}\}_2]^{41}$, en donde se cree que el fragmento $[\text{Re}=\text{O}]^{3+}$, es un centro demasiado duro para un entorno de cuatro átomos de selenio blandos, llevando a cabo una doble ruptura $\text{P}=\text{Se}$.

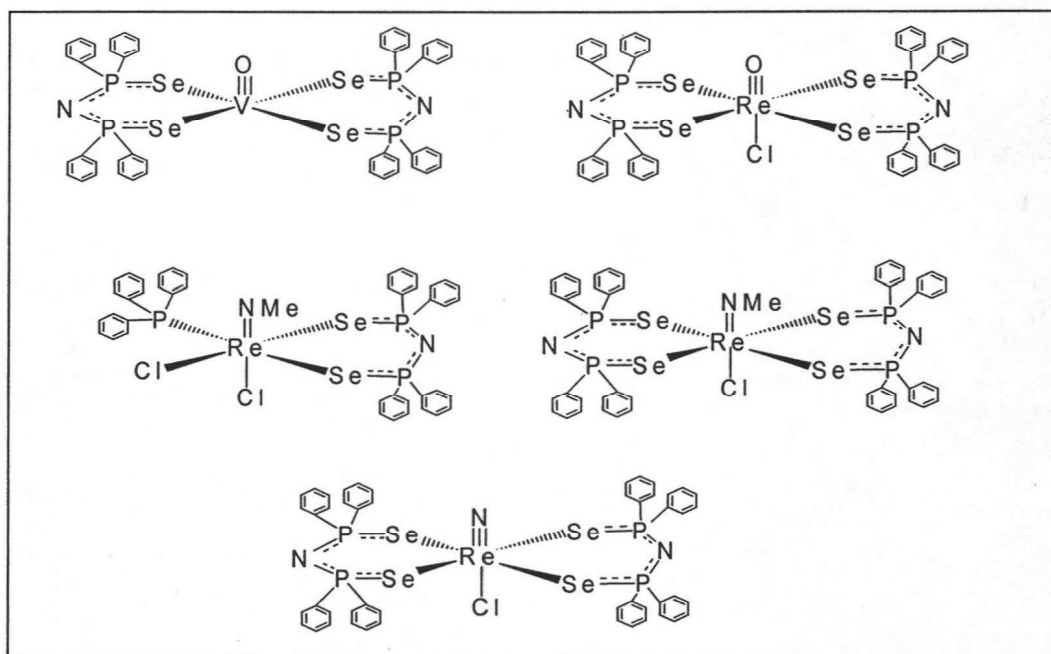


Figura 2. Compuestos metálicos en altos estados de oxidación con el ligante $[\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^-$

Existen limitados reportes de compuestos organometálicos conteniendo el anión $[\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^-$: (Sn^{42}), (Al^{26} y Ga^{26}), (Pd^{27} y Pt^{27}), (Ir^{43}) (La^{44} , Gd^{44} , Er^{44} y Yb^{44}), (Rh^{45}), (Os^{37}).

Nuestro grupo de trabajo, es el único que ha reportado información acerca de la interacción entre el ligante $[\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^-$ y compuestos carbonilados de $\text{Mn}(\text{I})$ y $\text{Re}(\text{I})$, específicamente de los complejos $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ y $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]^{46}$, donde a partir de los resultados de rayos X, se constata que el fragmento $[\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^-$, se encuentra coordinado de forma η^2 al centro metálico.

3. OBJETIVOS

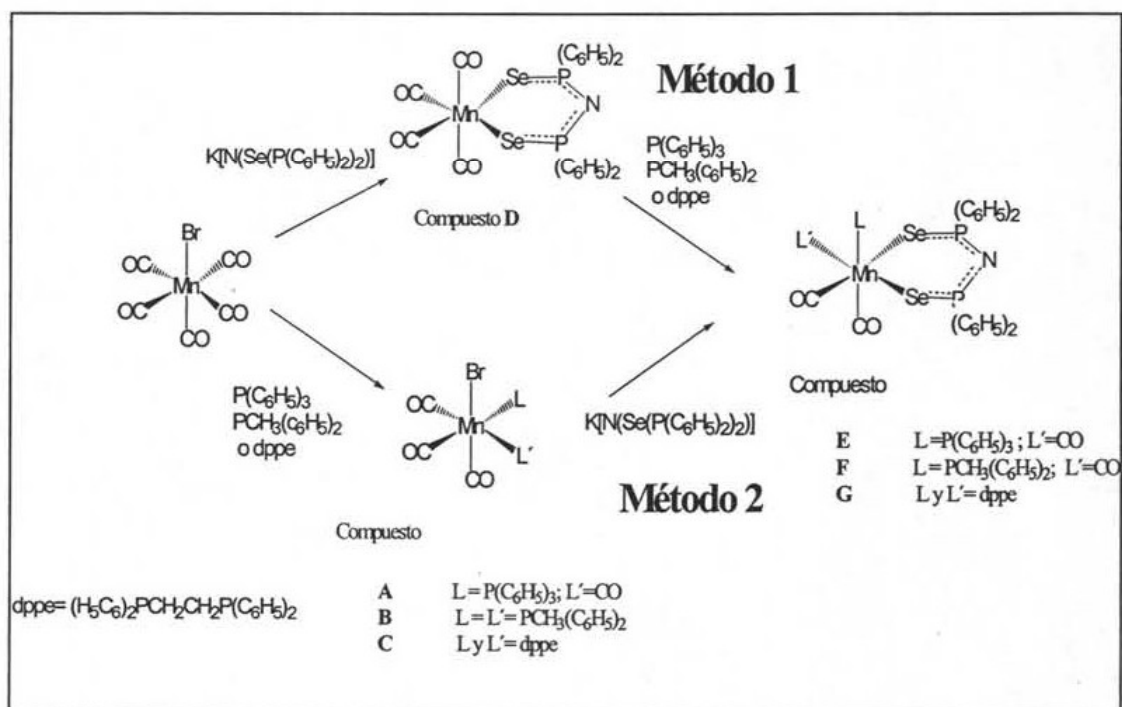
Ante la gran versatilidad en la forma de coordinación de los ligantes del tipo $[N(X(PR_2)_2)]^-$ ($X = O, S$ o Se y $R =$ alquilo o arilo), debido al cambio de sustituyentes o átomos calcógenos, nuestro interés se ha centrado en el estudio del comportamiento de compuestos carbonilados de manganeso (I), haciéndolos reaccionar con la sal $K[N(Se(P(C_6H_5)_2)_2)]^-$, pero utilizando adicionalmente ligantes fosforados, como monofosfinas terciarias PR_3 (donde $R = (C_6H_5)_3$ o $CH_3(C_6H_5)_2$) y el dppe, con el objetivo de estudiar el efecto electrónico de estos donadores fosforados, observando de que manera influyen en la interacción del anión $[N(Se(P(C_6H_5)_2)_2)]^-$ con complejos carbonilados de manganeso (I); ya sea actuando estos ligantes fosforados como: (a) nucleófilos o (b) estando directamente unidos al centro metálico, ya que es bien conocido las propiedades donadoras σ y medianamenteceptoras π^{47} de estos moduladores de densidad electrónica.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

En este apartado se discutirá la diferencia en la reactividad de dos métodos, para sintetizar los compuestos selenados del tipo $[\text{Mn}(\text{CO})_{4-x}(\text{L})_x\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}]$ (donde; $x = 0, 1$ ó 2 ; $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ y $\frac{1}{2}\text{dppe}$) (ver esquema 1); ya que, como se expuso en los objetivos, se trata de observar la influencia que muestran estas fosfinas, actuando como; nucleófilos (método 1), o ya sea: unidas al centro metálico (método 2) en la interacción de la sal $\text{K}[\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$ con compuestos carbonilados de manganeso(I) (ver esquema 1).

Los nuevos compuestos E, F y G, fueron obtenidos por dos rutas distintas: en donde el método 1 consiste en la interacción del compuesto D $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}]^{46}$ con las fosfinas: $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ y dppe ($(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), y por otro lado el método 2, partiendo de los compuestos A, B y C del tipo $[\text{MnBr}(\text{CO})_{5-x}(\text{L})_x]$ (donde $X = 1$ o 2 ; $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ y dppe) se hicieron reaccionar con la sal $\text{K}[\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$.



Esquema 1. Métodos de obtención de los nuevos compuestos selenados E, F y G.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los tiempos de reacción fueron determinados por seguimiento de infrarrojo en la zona de $\nu(\text{CO})$, hasta que ya no se observó cambio aparente en el patrón de desdoblamiento. En la figura 3 se muestra el seguimiento correspondiente a la obtención del compuesto G [$\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{dppe})\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}$] por el método 2

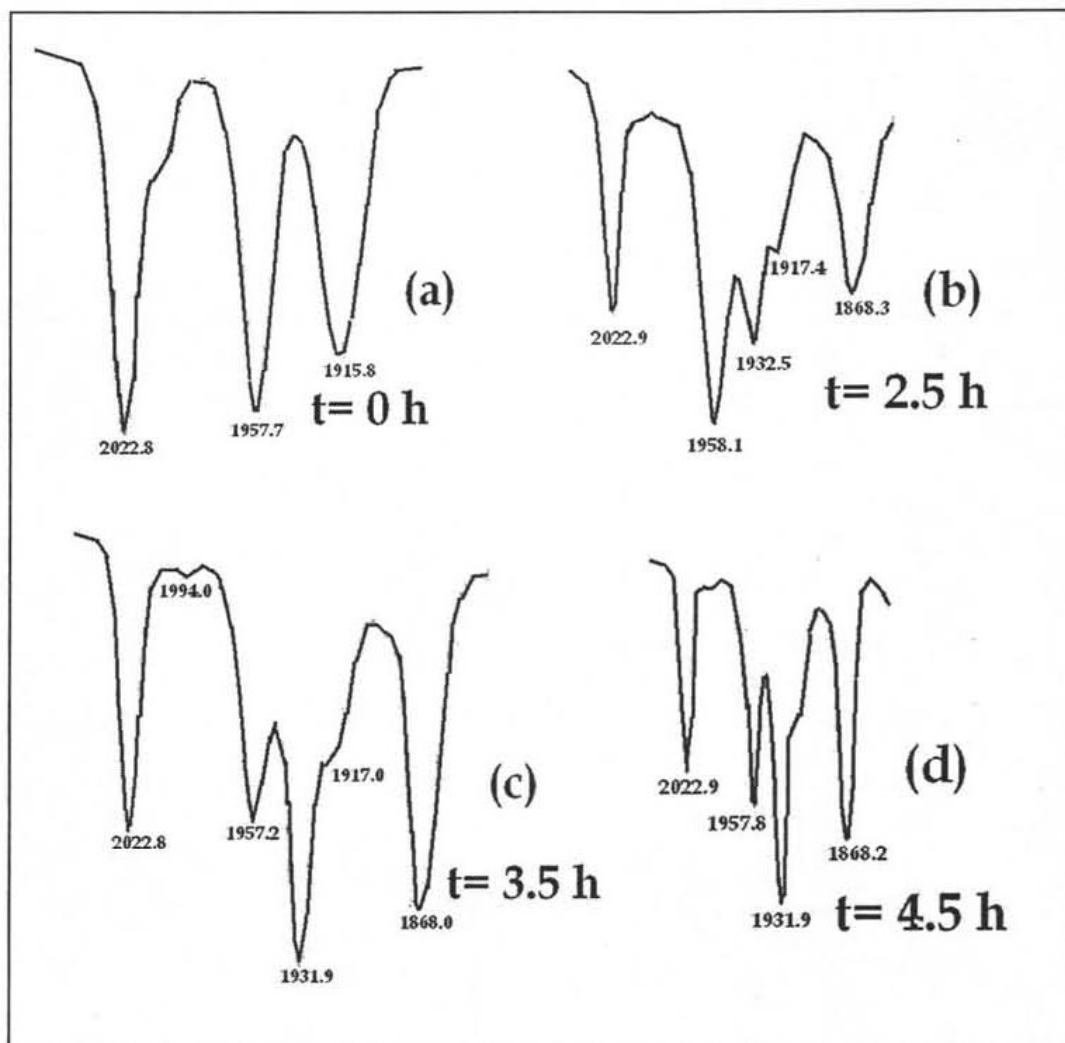


Figura 3. Seguimiento de reacción por IR en tolueno del compuesto G por el método 2.

En lo correspondiente al inciso (a), el patrón observado al $t = 0$ h, es típico de una simetría local C_{3v} (2023 , 1958 y 1916 cm^{-1}), que se presentan en el compuesto de partida [$\text{MnBr}(\text{CO})_3(\text{dppe})$]. Posteriormente, a las 2.5 h de reacción inciso (b), se observa la aparición de dos nuevas señales (1933 y 1868 cm^{-1}), así como la disminución en intensidad de las señales originales (2023 y 1917 cm^{-1}) vistas en $t = 0$ h, aparentemente la señal en 1958 permaneció con la misma intensidad con respecto a $t = 0$ h. En el inciso (c), correspondiente a 3.5 h, se observa una disminución de la señal 1957 cm^{-1} ,

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

comparándola con $t = 2.5$ h, así como el aumento en intensidad de 1932 y 1868 cm^{-1} con respecto a $t = 2.5$ h, aparentemente 2023 y 1917 cm^{-1} permanecieron en la misma intensidad. En el caso del inciso (d) a las 4.5 h de reacción no se observa cambio aparente con el patrón e intensidades observadas a las 3.5 h de reacción, por lo que el tiempo de reacción se toma como 3.5 h.

Todas las reacciones, en ambos métodos, se llevaron a cabo en reflujo de tolueno; de aquí que las diferencias en los tiempos de reacción se pueden asociar directamente con la reactividad de los materiales de partida. En la tabla 1 se registran los tiempos de reacción para la generación de los productos E [$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}$], F [$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2)\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}$] y G [$\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{dppe})\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}$] para cada método.

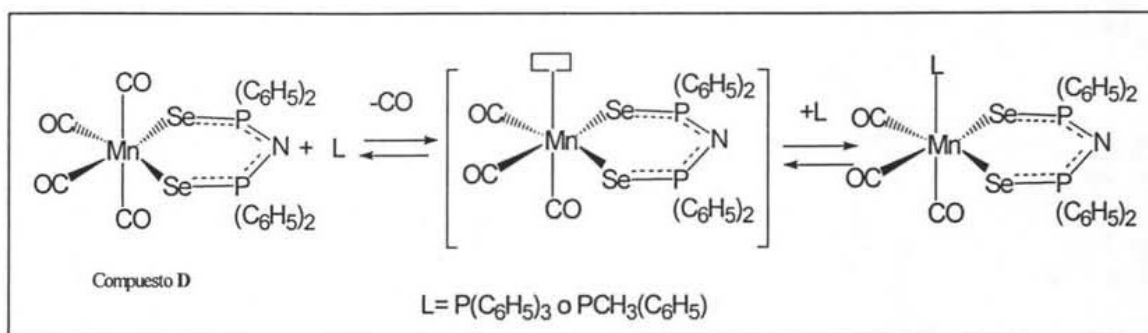
Compuesto	Método 1	Método 2
E	1 h	10 min
F	2 h	5 min
G	4½ h	30 min
En el caso del compuesto D se utilizó THF y el tiempo de reacción fue de 1 h		

Tabla 1. Tiempos de reacción para los métodos. En ambos métodos se llevaron las reacciones en tolueno a ebullición.

Método 1. La reacción de sustitución de un carbonilo por una monofosfina ha sido extensivamente estudiada⁴⁸. En el caso presente, el complejo D [$\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}$] el material de partida, se sometió a condiciones de reflujo haciéndolo reaccionar con las fosfinas antes mencionadas, para generar los compuestos E, F y G. En los casos de las reacciones con las monofosfinas solamente hay intercambio de un carbonilo por una fosfina, mientras que en el caso del dppe, involucra la sustitución de dos grupos carbonilos por el ligante bidentado. Se destaca que se hicieron varios ensayos con este método, donde se aumentaba la relación molar de la fosfina o difosfina con respecto al compuesto de manganeso, sin observar un cambio aparente en los tiempos de reacción. Ante estos resultados, se puede sugerir que en el caso del método 1, la cinética observada puede ser $\text{S}_{\text{N}}1$. Es así, que para la formación de los compuestos E y F se puede proponer un intermediario de reacción

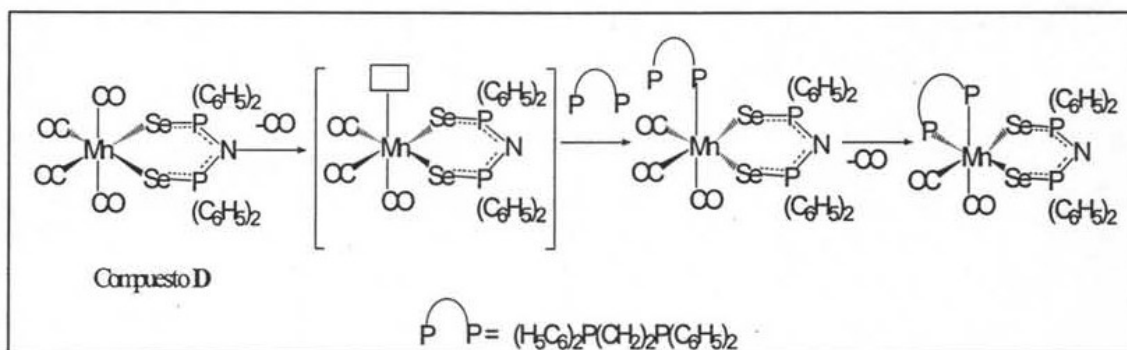
DISCUSIÓN DE RESULTADOS

pentacoordinado, el cual es coordinativamente insaturado, siendo una especie de 16 electrones (ver esquema 2).



Esquema 2. Mecanismo disociativo propuesto para la sustitución de un grupo carbonilo por una monofosfina.

Hay que observar que en este método la entrada de la monofosfina al centro metálico, ocupará el lugar de un carbonilo axial, debido al efecto labilizante que presentan los carbonilos al encontrarse mutuamente *trans*⁴⁹. Por otra parte se ha propuesto que compuestos del tipo [MnX(CO)₅] (donde X = Cl, Br o I), al hacerlos reaccionar con dppe, obedecen a un mecanismo disociativo⁵⁰; esto nos hace pensar que muy probablemente el compuesto G [Mn(CO)₂(dppe){N(SeP(C₆H₅)₂)₂}], en el método 1, siga un proceso disociativo, es decir, en dos pasos; ya que si se comparan los tiempos de reacción de éste con los de los compuestos E y F, por el mismo método existe una diferencia considerable; ya que el segundo ataque nucleofílico propuesto aumenta el tiempo de reacción, como se muestra en el esquema 3.

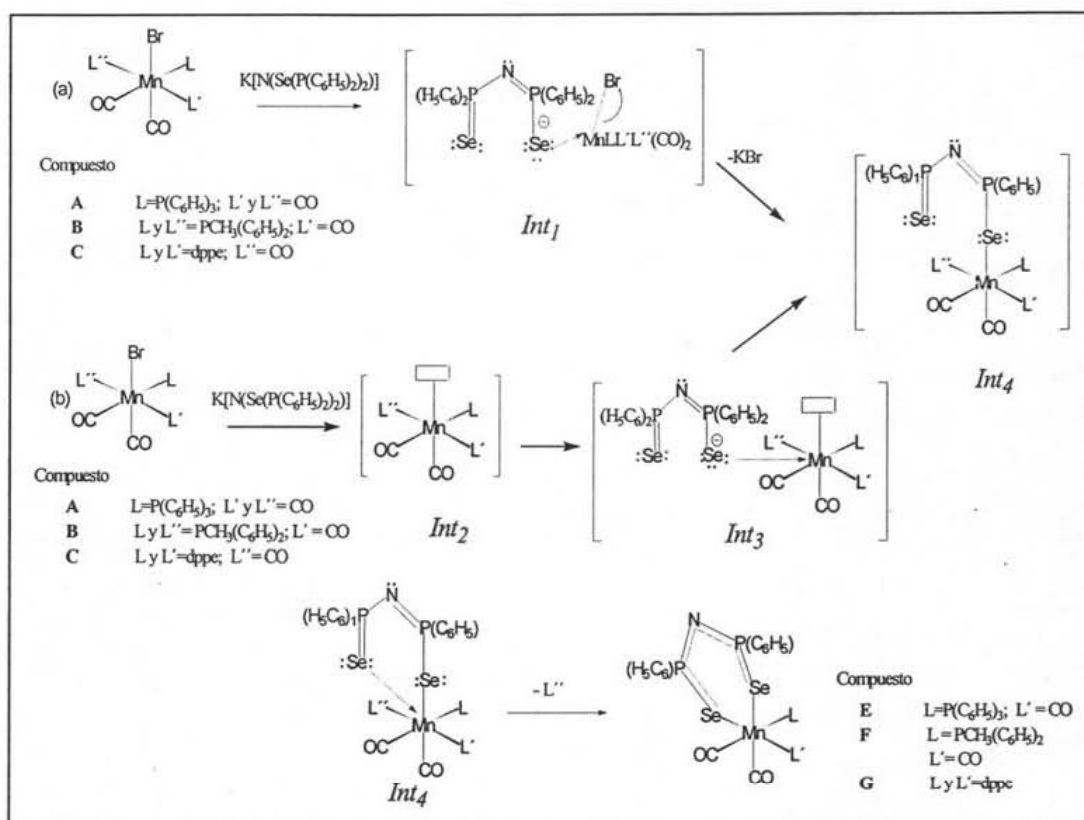


Esquema 3. Mecanismo disociativo en dos pasos propuesto para la sustitución de dos grupos carbonilo por el dppe.

Método 2. En este método se partieron de los compuestos A [MnBr(CO)₄{P(C₆H₅)₃}], B [MnBr(CO)₃{PCH₃(C₆H₅)₂}₂] y C [MnBr(CO)₃{dppe}], y se hicieron interaccionar con la sal (ver esquema 4), cabe mencionar que no se realizaron ensayos con diferentes relaciones molares de los reactivos. Por este motivo, este método se puede visualizar de dos formas: en donde la reacción sea concertada, es

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

decir, la entrada del selenio sea en un solo paso, siendo una reacción S_N2 proponiendo un solo intermediario (Int_1 ver esquema 4, inciso (a)), u otra donde sea en dos pasos por separado, mecanismo S_N1 proponiendo dos intermediarios (Int_2 e Int_3 , ver esquema 4, inciso (b)), donde en ambos mecanismos se propone la formación de un intermediario en común el cual se denominará Int_4 , donde a partir de este dará lugar a la formación de los compuestos E, F y G.

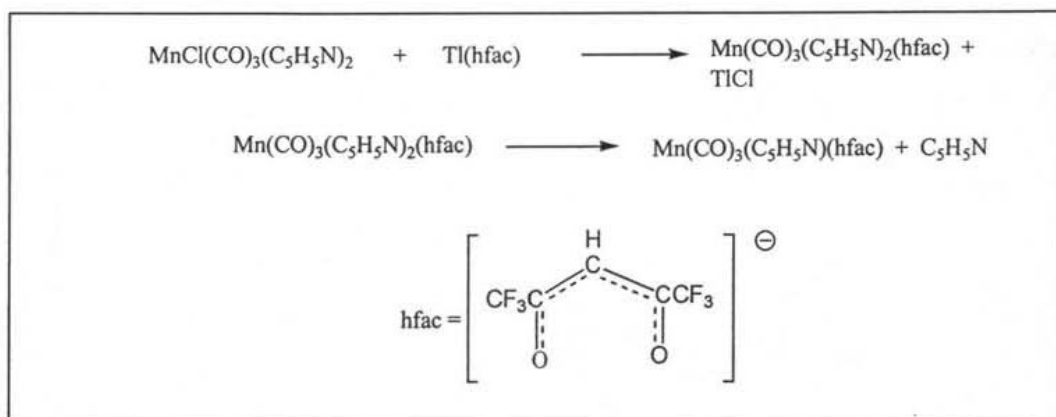


Esquema 4. Posibles mecanismos propuestos del método 2; (a) mecanismo concertado, (b) mecanismo en dos pasos.

Debido a los tiempos de reacción observados para este método los cuales se encuentran en el intervalo de 1-4½ h (ver tabla 1), se sugiere que estas reacciones obedecen a un mecanismo S_N1 (mecanismo en dos pasos inciso (b)), ya que si fuera un mecanismo S_N2 , los tiempos de reacción serían iguales o similares a los del método 1, los cuales se encuentran en el intervalo de 5-30 min.

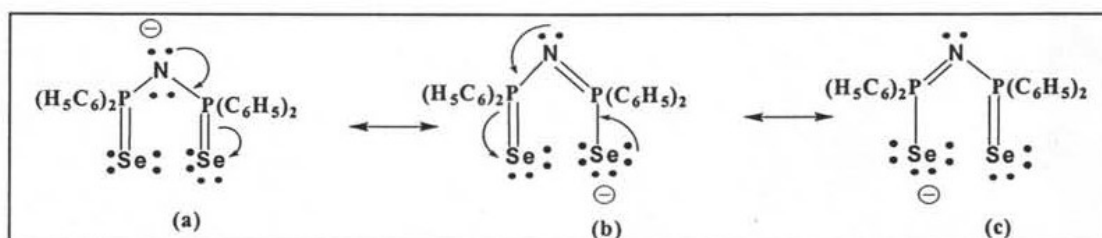
DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Hartman y colaboradores⁵¹, propusieron el siguiente mecanismo (ver esquema 5), cuando se hace reaccionar *fac cis* $[\text{MnCl}(\text{CO})_3(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]$ y $\text{Ti}(\text{hfac})$, donde el primer ataque propuesto es por cargas; posteriormente se da un segundo ataque del átomo de oxígeno neutro desplazando una molécula de piridina.



Esquema 5. Mecanismo de reacción propuesto en la reacción del $[\text{MnCl}(\text{CO})_3(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]$ y $\text{Ti}(\text{hfac})$

Ante esto, se propone que el primer ataque será el de un selenuro, desplazando a un bromuro dando lugar a la formación de KBr (Int_1 o Int_3 ver esquema 4), y el otro ataque es el de un selenio neutro, el cual atacará otro ligante neutro (Int_4 esquema ver 4), ya que el anión imidodiselenofosfinato puede presentar estructuras resonantes, dos de ellas, donde la carga este alojada en uno de los selenios (selenuros, ver esquema 6 estructuras (b) y (c)) y otra se encuentra en el átomo de nitrógeno (amiduro, ver esquema 6 estructura (a)).

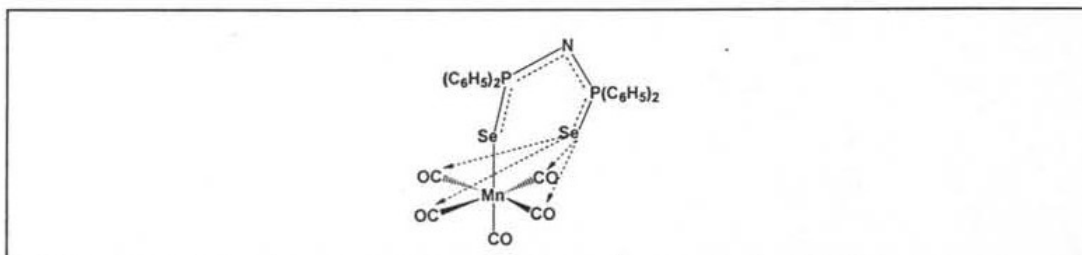


Esquema 6. Estructuras de resonancia propuestas para el anión $[\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]^-$.

Situándonos en el ataque del intermediario Int_4 propuesto (ver esquema 4) donde el átomo de selenio neutro puede desplazar cualquiera de los cuatro potenciales ligantes neutros en el plano ecuatorial (CO o una fosfina), da lugar a distintos casos, y esto dependerá principalmente de efectos *trans* como se verá a continuación:

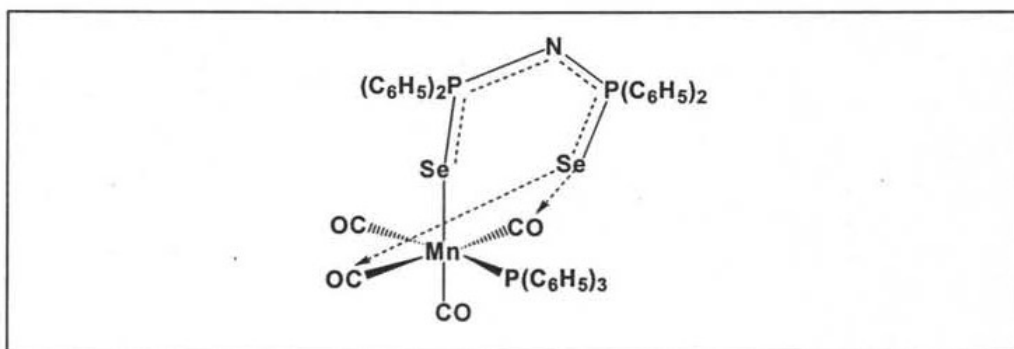
DISCUSIÓN DE RESULTADOS

- i) En este caso, aunque no fue una reacción propiamente del método 2, se propone la existencia de un intermediario similar a *Int.4*. Para la obtención del compuesto **D** $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}]$, aquí el selenio puede desplazar cualquiera de los ligantes CO que son equivalentes y se encuentran en el plano ecuatorial (ver esquema 7), el hecho de encontrarse mutuamente *trans* uno del otro aumenta el efecto labilizante⁴⁹.



Esquema 7. Potencial ataque nucleofílico del segundo paso del mecanismo propuesto para el método 2 del compuesto **D**.

- ii) El análisis para la obtención del compuesto **E** $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}]$, en donde en el plano ecuatorial hay dos carbonilos mutuamente *trans*, y un carbonilo *trans* a $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (ver esquema 8), desplazando cualquiera de los carbonilos *trans*, ya que es bien conocido el mayor efecto *trans* de un CO sobre un grupo fosfina⁵², debido a que el carbonilo *trans* a $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, fortalece su enlace con el manganeso a expensas de la fosfina.

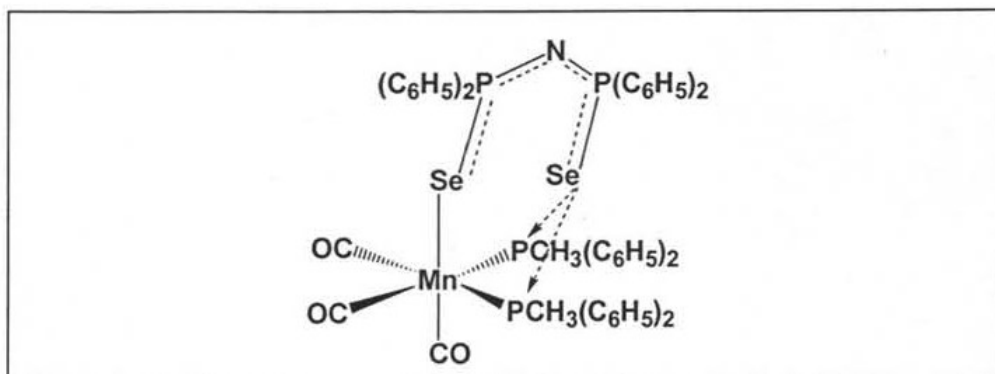


Esquema 8. Potencial ataque nucleofílico del segundo paso del mecanismo propuesto para el método 2 del compuesto **E**.

- iii) Para el compuesto **F** $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}]$, hay dos grupos fosfinas *trans* a carbonilos (ver esquema 9), y como se mencionó anteriormente los carbonilos presentan mayor efecto *trans* sobre los ligantes fosfina⁵², y así dará lugar a la salida de una metildifenilfosfina al momento del ataque del átomo Se, ya que el carbonilo fortalece su enlace

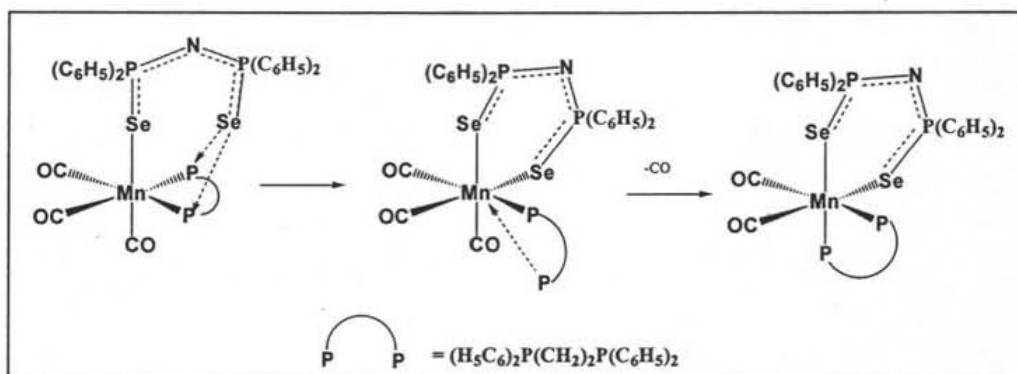
DISCUSIÓN DE RESULTADOS

a expensas de la donación de la fosfina, debilitando el enlace Mn-P, haciéndolo susceptible de ser desplazado.



Esquema 9. Potencial ataque nucleofílico del segundo paso del mecanismo propuesto para el método 2 del compuesto F.

- iv) El caso del el compuesto G $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{dppe})\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}]$ es similar al caso anterior, pero debido a que presenta mayor tiempo de reacción, se sugiere que sufre un paso adicional, en donde el átomo de selenio desplaza un fósforo del dppe quedando un fósforo (III), y este posteriormente atacará nucleofílicamente al centro metálico desplazando un ligante CO.



Esquema 10. Potenciales ataques nucleofílico del segundo paso del mecanismo propuesto para el método 2 del compuesto G.

Para un mejor entendimiento de los cambios en la reactividad dependiendo de los materiales de partida, utilizados en los métodos antes descritos, es recomendable tratar por separado los ligantes involucrados, como es el caso de los carbonilos, las fosfinas y el anión imidoselenofosfinato.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el caso de los carbonilos, es bien conocido que son buenos aceptores π y pobres donadores σ^{53} , y por otro lado, las fosfinas presentan gran habilidad donadora σ y mediana capacidad aceptora π^{47} . En el caso de las propiedades electrónicas del ligante selenado no son tan claras como en caso de las fosfinas y los carbonilos, por falta de estudios, pero se intentará interpretarlas con base en los resultados obtenidos.

Se sabe que los ligantes carbonilos dan estabilidad térmica y evitan la oxidación a compuestos con metales de transición en bajos estados de oxidación⁵⁴, además, los carbonilos son entidades blandas. Se conocen los compuestos $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{O}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)-\text{O},\text{O}\}]^{21}$, $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{S}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)-\text{S},\text{S}\}]^{19}$ y $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)-\text{Se},\text{Se}\}]^{46}$, donde los ligantes se encuentran unidos al Mn(I) a través de los átomos calcógenos. En el caso de los compuestos $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{O}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)-\text{O},\text{O}\}]$ y $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{S}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)-\text{S},\text{S}\}]$, para su obtención, presentaron tiempos de reacción de 30 min mientras que el selenado fue en una hora, los tres en reflujo de THF, lo que nos sugiere que las sales de los imidodifosfinatos con los átomos O y S son los que presentan una mayor nucleofilia sobre el selenado. La particularidad más notable fue que el compuesto oxigenado presenta muy poca estabilidad en disolución, dando lugar a la oxidación del centro metálico de Mn(I) a Mn(III), formando un compuesto homoléptico $[\text{Mn}\{\text{N}(\text{O}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)-\text{O},\text{O}\}_3]^{21}$. Se cree que el fragmento $\text{Mn}(\text{CO})_4$ no es un centro lo suficientemente duro para estabilizar al anión $[\text{N}(\text{O}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)]^-$, oxidándose a Mn(III) con la suficiente dureza para estabilizarlo, con un centro MnO_6 . Esto también ha sido observado en sistemas que contienen ligantes donadores P/O o P/S del tipo $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{X}(\text{CH}_2)_2\text{X}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (donde X = O o S), cuando se hacen reaccionar con $[\text{MnCl}(\text{CO})_5]$, se forman complejos quelato P/S, donde ambos átomos están unidos al centro metálico, mientras que en el ligante P/O, sólo se coordina a través de las fosfinas, ya que se piensa que el átomo de O de éteres es muy duro para iones metálicos blandos, mientras que los átomos donadores P/S son especies más blandas y compatibles con metales en bajos estados de oxidación⁵². Así, se puede proponer que los compuestos tetracarbonil Mn(I) con el ligante imidotetrafenilditiofosfinato o el imidotetrafenildiselenofosfinato, presentan mayor estabilidad que su análogo oxigenado, ya que aunque el tiempo de reacción para la formación de los compuestos $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{O}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)-\text{O},\text{O}\}]$ y $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{S}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)-\text{S},\text{S}\}]$, son menores

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

que para el compuesto $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\text{-Se,Se}\}]$, a las mismas condiciones (reflujo de THF), estos dos últimos tuvieron rendimientos apreciablemente mayores (azufrado = 74% y selenado = 78%), en comparación con 36% del oxigenado. Los complejos azufrado y selenado presentaron una mayor estabilidad en disolución con respecto al oxigenado, y se pudieron obtener cristales adecuados para difracción de rayos X, presentando una estructura molecular *cis* $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{X}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\}]$ (donde X = S¹⁹ o Se⁴⁶). En el caso de las frecuencias de vibración $\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$, al cambio del átomo donador existe un corrimiento a bajas frecuencias del compuesto selenado con respecto al azufrado (ver tabla 2), lo que sugiere que existe una mayor donación electrónica σ de los átomos de Se al centro metálico.

Compuesto	Frecuencia de vibración $\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$
$[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{S}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\text{-S,S}\}]$	2080, 2000, 1993 y 1960
$[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\text{-Se,Se}\}]$	2076, 2003, 1985 y 1932

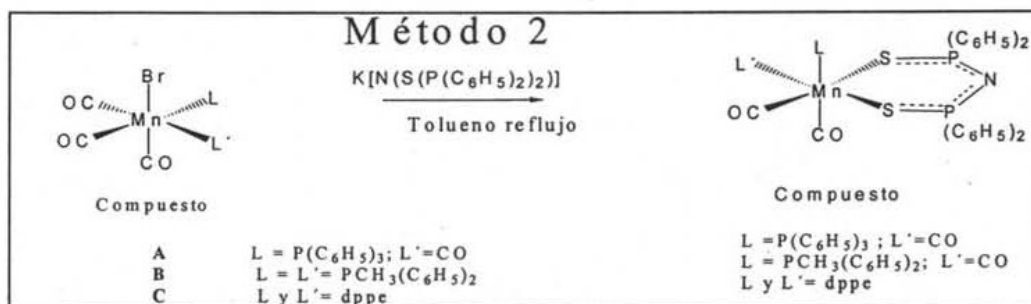
Tabla 2. Valores de las frecuencias de vibración en la región de carbonilos en KBr

Esto ya ha sido observado con anterioridad en compuestos del tipo *fac*- $[\text{MnY}(\text{CO})_3(\text{L}^2\text{L})]^{56}$ (donde Y = Cl, Br o I; L²L=ditioéteres, diselenoéteres y diteluroéteres), se encontró que: el halógeno que se encuentre presente, el tamaño del anillo quelato y los grupos R unidos al átomo donador, tienen cierta influencia en las frecuencias de vibración $\nu(\text{CO})$; pero el factor más preponderante, es el cambio del átomo donador. La siguiente es la tendencia relativa de donación al metal por el calcógeno S<Se<Te; ya que el incremento de la densidad electrónica en el metal, es directamente proporcional a la donación σ del átomo donador, y ésta es mayor como se vaya descendiendo en el grupo 16. Esto, en términos del modelo de enlace convencional M-CO, refleja gran densidad electrónica en el centro metálico resultando en un mayor retrodonación π hacia los carbonilos observándose una disminución en el orden de enlace C-O.

Se realizaron intentos por tratar de obtener compuestos del tipo $[\text{Mn}(\text{CO})_{4-x}(\text{L})_x\{\text{N}(\text{S}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\}]$ (donde; x = 0, 1 ó 2; L = $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ y $\frac{1}{2}\text{dppe}$), a partir de la reacción de los compuestos $[\text{MnBr}(\text{CO})_{5-x}(\text{L})_x]$ (donde X = 1 o 2; L = $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ y dppe) con la sal $\text{K}[\text{N}(\text{S}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)]$ (ver esquema 11 método 2), y

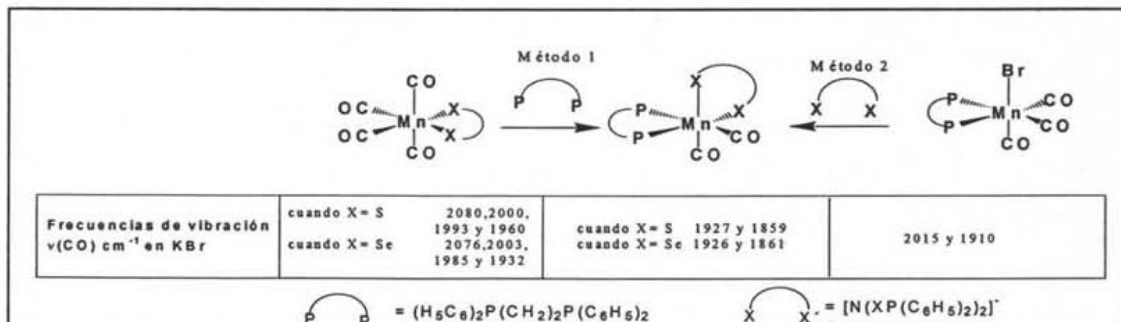
DISCUSIÓN DE RESULTADOS

solamente se logró caracterizar el complejo anaranjado $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{dppe})\{\text{N}(\text{S}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\}_2]$, sin lograr obtener cristales para rayos X, los otros compuestos conteniendo las monofosfinas presentaron muy poca estabilidad en disolución y al aire haciendo imposible su caracterización. El compuesto $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{dppe})\{\text{N}(\text{S}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\}_2]$ presentó una mayor estabilidad probablemente por la formación de un anillo quelato de seis miembros $[\text{Mn}\{\text{N}(\text{S}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\}_2]$. No se intentó la obtención de estos compuestos por el método 1 (ver esquema 11) a partir de la reacción entre $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{S}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\}_2]$ y $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ y dppe , aunque ya con anterioridad se habían hecho reacciones entre el compuesto $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{S}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\}_2]$ y la trifenilfosfina en tolueno y THF ambos en reflujo sin observar cambio aparente.



Esquema 11. Reacciones entre los compuestos $[\text{MnBr}(\text{CO})_{5-x}(\text{L})_x]$ (donde $x = 1$ o 2 ; L = $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ y $\frac{1}{2}\text{dppe}$) con la sal $\text{K}[\text{N}(\text{S}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)]$

A continuación se discutirá la influencia electrónica que presenta el dppe, ya sea actuando como nucleófilo (método 1), o estando directamente unidas al metal (método 2), a partir de los valores de frecuencia de $\nu(\text{CO})$, dependiendo del material de partida (ver esquema 12), para la formación de los complejos del tipo $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{dppe})\{\text{N}(\text{X}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\}_2]$ (donde X = S o Se).



Esquema 12. Valores de las frecuencias de vibración en la región de carbonilos en (KBr) de los materiales de partida de ambos métodos y los correspondientes a los complejos $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{dppe})\{\text{N}(\text{X}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\}_2]$.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Antes que nada hay que destacar, que en cualquiera de los tres compuestos de partida presentan grupos puntuales distintos; C_{2v} (en cualquiera de los dos casos del método 1, cuando $X = S$ o Se) y C_s (método 2), pero al ser complejos mononucleares octaédricos, cualquiera de los grupos puntuales anteriores son subgrupos del grupo puntual O_h , permitiéndonos realizar el análisis a partir de los valores de $\nu(CO)$. Comparando estos valores, se observa que en el caso del compuesto $[MnBr(CO)_3(dppe)]$ (material de partida del método 2), este se encuentran a frecuencias mucho más bajas con respecto a cualquiera de los complejos de partida $[Mn(CO)_4\{N(X(P(C_6H_5)_2)_2)\}]$ (donde $X = S$ o Se) del método 1. El complejo $[MnBr(CO)_3(dppe)]$, presenta mayor densidad electrónica en el metal con respecto a cualquiera de los compuestos $[Mn(CO)_4\{N(X(P(C_6H_5)_2)_2)\}]$ (donde $X = S$ o Se), donde se propone la siguiente tendencia de donación hacia el metal dependiendo del ligante: $[N(S(P(C_6H_5)_2)_2)] < [N(S(P(C_6H_5)_2)_2)] \ll dppe$. Esto ha sido observado anteriormente en compuesto catiónicos del tipo *fac*- $[Mn(CO)_3(L)]^+$ (donde $L =$ ligante tridentado con átomos donadores de S, Se, Te, P o As)⁵⁷, donde se propone que la tendencia de donación de los átomos del grupo 15 y 16 hacia el metal, es de la siguiente manera: $S < Se < Te \sim P < As$, siendo esta tendencia muy similar a la observada a partir de los valores $\nu(CO)$ conjuntados de en el esquema 11.

Comparando los valores de frecuencia de vibración $\nu(CO)$ de los compuestos $[Mn(CO)_2(dppe)\{N(S(P(C_6H_5)_2)_2)-S,S\}]$ y $[Mn(CO)_2(dppe)\{N(Se(P(C_6H_5)_2)_2)-Se,Se\}]$ (ver esquema 12), se observa nuevamente un desplazamiento a bajas frecuencias del compuesto selenado, atribuyéndose una mayor donación σ del Se hacia el metal.

Esta tendencia resulta congruente con respecto a los tiempos de reacción observados en los dos métodos sintéticos mencionados, ya que en el método 1, cuando se parte del compuesto **D** $[Mn(CO)_4\{N(Se(P(C_6H_5)_2)_2)-Se,Se\}]$ y se hace reaccionar con las fosfinas $P(C_6H_5)_3$, $PCH_3(C_6H_5)_2$ y $dppe$, cualquiera de estas reacciones presentó tiempos de reacción menores a cualquiera de las reacciones del método 2, ya que en términos del modelo de enlace $M-CO$, se sugiere que al existir menos densidad electrónica en el centro metálico en el compuesto de partida del método 1, con respecto a los complejos del método 2 $[MnBr(CO)_{5-x}(L)_x]$ (donde $X = 1$ o 2 ; $L = P(C_6H_5)_3$, $PCH_3(C_6H_5)_2$ y $dppe$), sugiriendo que el enlace $Mn-CO$ es mucho más débil por lo que

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

un carbonilo es más susceptible de ser desplazado por una fosfina, caso contrario al otro método, donde la acción de las fosfinas fortalecen el enlace Mn-CO dificultando el desplazamiento del carbonilo. Aunque esto no es aplicable en el caso de la interacción entre el complejo $[\text{MnBr}(\text{CO})_3(\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$ y la sal de selenio, como esta descrito para el caso (iii) (ver esquema 9), en el segundo ataque del selenio propuesto, ya que este desplazará una metildifenilfosfina por efectos *trans* esencialmente.

Se sugiere que el anión $[\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)]^-$, es un donador más pobre al metal que cualquiera de las fosfinas antes mencionadas, con excepción de la trifenilfosfina, en el compuesto $[\text{MnBr}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}]$ (2089, 2016 y 1963 cm^{-1} en KBr), que presenta valores de $\nu(\text{CO})$ muy similares a las del compuesto $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\text{-Se,Se}\}]$ (ver esquema 12), lo que sugiere que el poder de donación de la trifenilfosfina es muy similar a la del anión que contiene dos átomos donadores de Se.

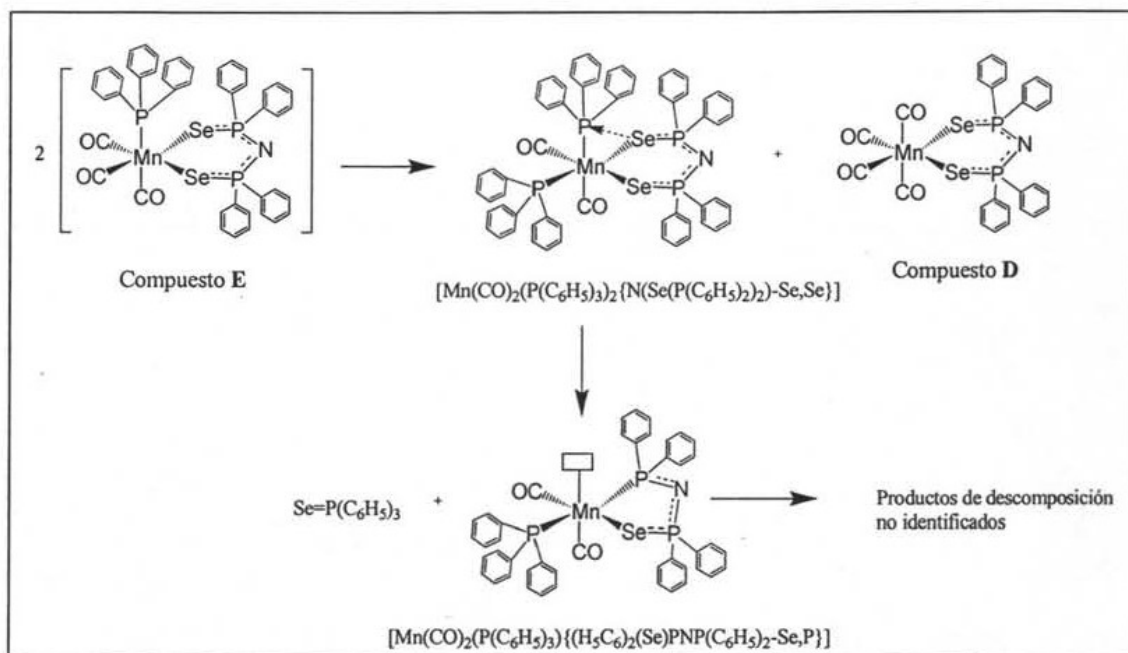
Se piensa también que en el caso del método 2, el desplazamiento del selenuro por el bromuro, influye en el tiempo de reacción, ya que se llevó a cabo la reacción del ligante neutro $[\text{HN}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)]$ con el $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ en 30 min de reflujo de THF, tiempo menor que cuando se hizo reaccionar con la sal en el mismo disolvente. Se obtuvo una serie de compuestos en la reacción del ácido de selenio con el bromopentacarbonil manganeso que no fueron posibles de aislar.

Sería recomendable ampliar los estudios para la obtención de los compuestos $[\text{Mn}(\text{CO})_{4-x}(\text{L})_x\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\}]$ (donde; $x = 0, 1$ ó 2 ; $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ y $\frac{1}{2}\text{dppe}$), por ambos métodos, en diferentes disolventes y estequiometrías para poder obtener datos que puedan conducir a una conclusión más contundente en la tendencia relativa propuesta $\text{S} < \text{Se} < \text{P}$. Se menciona el uso de diferentes disolventes ya que los primero intentos para la obtención de los compuestos $[\text{Mn}(\text{CO})_{4-x}(\text{L})_x\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\}]$ (donde; $x = 0, 1$ ó 2 ; $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ y $\frac{1}{2}\text{dppe}$), por ambos métodos fueron llevados a cabo sin éxito bajo reflujo de THF.

Por otra parte, el compuesto E $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\text{-Se,Se}\}]$ es inestable en disolución: en pocos minutos disuelto la coloración se torna oscura. Intentos por obtener cristales para difracción de rayos X fueron infructuosos, obteniéndose cristales blancos correspondientes al compuesto $\text{Se}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ⁵⁸, además

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

de que en RMN ^{31}P (ver el espectro correspondiente a este compuesto en la sección de caracterización), se observa una señal en 35.9 ppm, con una constante de $^1J_{\text{P-Se}} = 731$ Hz, consistente con lo reportado para el selenuro de trifenilfosfina⁵⁹ y una señal correspondiente al compuesto **D** $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\text{-Se,Se}\}]$, el cual se cree que proviene del siguiente proceso (ver esquema 13).



Esquema 13. Proceso de descomposición propuesto para el compuesto E.

El compuesto $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\text{-Se,Se}\}]$, no se detecta, el cual se sugiere da lugar a la formación del compuesto $\text{Se}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ y productos de descomposición que no fueron identificados.

Esto nos hace suponer que el compuesto **E** $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\text{-Se,Se}\}]$ (ver esquema 13), encontrándose en disolución por largos periodos, suceda probablemente un proceso de extrusión del enlace P-Se, en la esfera de coordinación. Donde muy probablemente en el compuesto propuesto $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\text{-Se,Se}\}]$ (ver esquema 13), un átomo de selenio del ligante ataque nucleofílicamente a un átomo de fósforo de cualquiera de los dos ligantes de la trifenilfosfina, dando lugar a la ruptura del enlace Se-P, y a la formación de $\text{Se}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, formando una especie de 16 electrones $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\{\text{(H}_5\text{C}_6)_2(\text{Se})\text{PNP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{-Se,P}\}]$, la cual puede ser atacada

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

fácilmente por oxígeno atmosférico descomponiendo eventualmente al complejo. Se sugiere que debido a la humedad ambiental el ligante $(H_5C_6)_2(Se)PNP(C_6H_5)_2$ puede transformarse al compuesto $[HN(O(P(C_6H_5)_2)_2)]$.

Lo interesante es que el compuesto **F** $[Mn(CO)_3(PCH_3(C_6H_5)_2))\{N(SeP(C_6H_5)_2)_2\}]$, resulta ser más estable en disolución y no hay indicios de formación del compuesto $Se=PCH_3(C_6H_5)_2$, ya que, sólo se diferencia del compuesto **E** por la naturaleza de la fosfina coordinada a cada centro metálico. Esto puede explicarse a que el proceso de descomposición sugerido, la energía de activación a temperatura ambiente en el caso del compuesto **E** es mucho menor que la de **F**. Aun a temperaturas más bajas ($4^\circ C$), el compuesto **E** se descompone, pero de forma más lenta. Por otro lado al parecer este complejo en estado sólido es más estable. En contraparte, el compuesto **F**, es más estable en disolución, y se pudieron obtener cristales apropiados para rayos X. Se determinó que ambos compuestos **E** y **F**, presentan isomería del tipo *fac cis*- $[Mn(CO)_3(PR_3)\{N(SeP(C_6H_5)_2)_2\}]$ (donde $R = (C_6H_5)_3$ o $CH_3(C_6H_5)_2$) (ver sección de caracterización).

Por otro lado en el caso de los compuestos **F** y **G**, se piensa que también sufren un proceso de descomposición similar al de **E**; (ver esquema 13), aunque se piensa que es más lento, ya que, ambos estando en largos periodos en disolución, no hay un cambio aparente en el color de la disolución, pero como se discutirá en la sección de caracterización, en los espectros de ^{13}C , ^{31}P y ^{77}Se se observan muchas más señales de las esperadas, atribuidas a productos de descomposición, haciendo difícil en muchos casos la asignación de señales.

5. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRECURSORES FOSFINADOS Y DE LOS NUEVOS COMPUESTOS SELENADOS.

En este capítulo se discutirá la caracterización por rayos X de los precursores fosfinados (compuestos A-C, figura 4), utilizados como materiales de partida para el método 2, descrito en la discusión de resultados. La química de los compuestos carbonílicos halofosforados de manganeso se encuentra ampliamente descrita.^{60, 61} Sólo se presentarán las estructuras moleculares de los compuestos $[\text{MnBr}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}]$ A y $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2]$ B, ya que en el caso del compuesto $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{dppe}\}]$ C, ya se encuentra reportada.⁶² Por otra parte se describirá la obtención y caracterización de los compuestos del tipo $[\text{Mn}(\text{CO})_{4-x}(\text{L})_x\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\}]$ (donde; $x = 0, 1$ ó 2 ; $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ y $\frac{1}{2}\text{dppe}$); $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)-\text{Se.Se}\}]$ ⁴⁶ D, $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)-\text{Se.Se}\}]$ E, $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2)\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)-\text{Se.Se}\}]$ F y $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{dppe})\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)-\text{Se.Se}\}]$ G (ver figura 4), por diversas técnicas espectroscópicas, tales como IR, espectrometría de masas, RMN multinuclear (^1H , ^{13}C , ^{31}P y ^{77}Se), así como las estructuras moleculares obtenidas por difracción de rayos X (ver esquema 14). Los espectros de infrarrojo, espectroscopia de masas, datos cristalográficos y de refinamiento correspondientes a los compuestos A, B, D, E (no presenta datos cristalográficos), F y G, se encuentran en el apéndice.

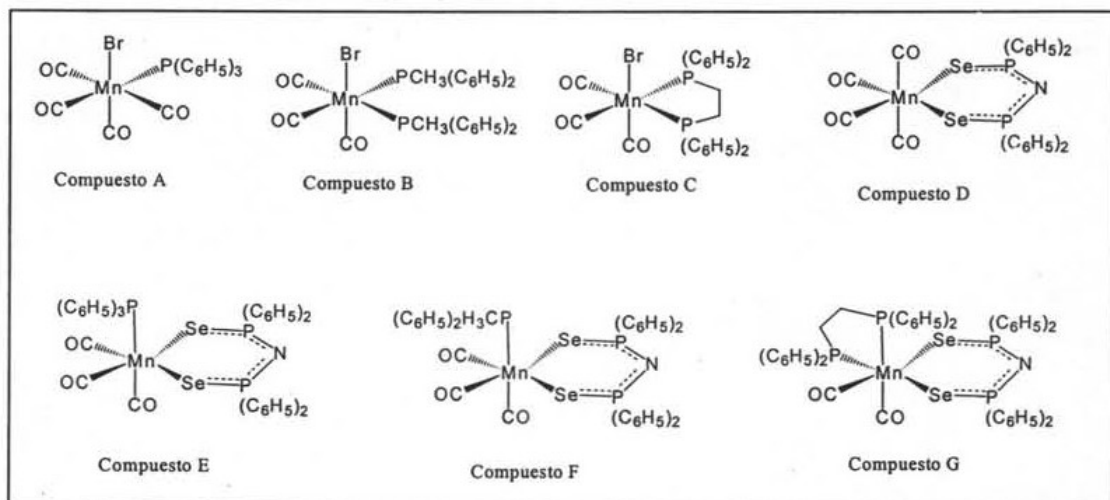


Figura 4. Compuestos bromocarbonilfosforados de manganeso (A-C) y compuestos carbonilfosforados de manganeso con el ligante imidotetrafenildiselenofosfinato (D-G).

CARACTERIZACIÓN

5.1. OBTENCIÓN DE LOS COMPUESTOS.

En el caso del compuesto **A** $[\text{MnBr}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}]$, este sólido de color amarillo, se obtuvo con la técnica reportada por Angelici⁴⁹ con unas modificaciones (ver parte experimental). Haciendo interaccionar el compuesto $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ y la trifenilfosfina en una relación equimolar, a temperatura ambiente en CHCl_3 durante 24 h, la reacción fue monitoreada por cromatografía de placa fina usando como eluyente hexano:AcOEt (7:1), hasta la desaparición de la señal correspondiente a la fosfina. Es muy soluble en disolventes polares y especialmente clorados y muy poco en hexano. Se obtuvieron cristales adecuados para difracción de rayos X en un sistema de cristalización $\text{CHCl}_3/\text{hexano}$ (1:1) a 4°C. Por otro lado el compuesto **B** $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\}_2]$, material de color amarillo naranja, fue obtenido de forma similar a su análogo $[\text{MnBr}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}]$, pero con 22 horas de agitación a temperatura ambiente, aunque la relación de los reactivos fue equimolar, se incorporaron dos moléculas de la fosfina $\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ al centro metálico; esto ya ha sido anteriormente observado⁶⁰. La reacción se siguió por cromatografía en capa fina hasta la desaparición de la señal correspondiente a la fosfina, usando como eluyente hexano:AcOEt (9:1). El compuesto es muy soluble en disolventes clorados y muy poco en hexano. Se obtuvieron cristales apropiados para difracción de rayos X en sistemas de cristalización $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{hexano}$ (1:1) a 4°C. Compuestos del tipo $[\text{MnX}(\text{CO})_3\{\text{dppe}\}]$ (X= Cl, y Br) han sido ampliamente descritos.⁶³ Para la obtención del compuesto amarillo **C** $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{dppe}\}]$, se siguió la técnica descrita por Carriedo y colaboradores.^{63b} El compuesto **C** es muy soluble en disolventes clorados y muy poco en hexano. Se obtuvieron cristales adecuados para rayos X en sistemas de cristalización $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{hexano}$ (1:1).

La parte experimental de los compuestos **D**, **E**, **F** y **G** se encuentran descritos en la parte experimental. El compuesto **D** $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\text{-Se}_2\}]$, fue obtenido con un razonable rendimiento (78%), haciendo reaccionar equimolarmente $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ y la sal $\text{K}[\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)]^7$, bajo reflujo de THF por una hora, la reacción fue monitoreada por cromatografía en placa fina hasta la desaparición de la mancha correspondiente a la sal. Es soluble en la mayoría de disolventes orgánicos, principalmente hexano y CH_2Cl_2 . Se obtuvieron cristales adecuados en hexano a 4°C.

CARACTERIZACIÓN

Los subsecuentes compuestos **E** $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\text{-Se.Se}\}]$, **F** $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2)\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\text{-Se.Se}\}]$ y **G** $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{dppe})\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\text{-Se.Se}\}]$, fueron obtenidos por dos distintas rutas sintéticas descritas en el capítulo de discusión de resultados y fueron seguidas por infrarrojo, la obtención de estos complejos por ambos métodos fue corroborado por la comparación de sus espectros de infrarrojo. Cabe mencionar que para el caso del método 1, para todos los casos, aún con un exceso de fosfina, con respecto al centro metálico solamente se incorpora una molécula al metal. En el caso del método 2 todas las reacciones se hicieron equimolarmente. Estos sólidos son solubles en disolventes polares y preferentemente clorados, y muy poco en hexano. Se utilizaron sistemas de cristalización $\text{CHCl}_3/\text{hexano}$ (1:1) a 4°C , y sólo se lograron obtener cristales apropiados para análisis por rayos X de los compuestos **F** y **G**, en el caso de **E** se encontraron cristales correspondientes al compuesto $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P=Se}$.⁵⁸ La purificación de los compuestos **E**, **F** y **G** fue por medio de cristalización fraccionada, ya que se descomponían en columna.

CARACTERIZACIÓN

5.2. PROPIEDADES FÍSICAS Y COMPOSICIÓN QUÍMICA.

En la tabla 3 se presentan las propiedades físicas y análisis elemental de los compuestos carbonílicos fosfinoselenados **D-G** de manganeso.

Compuesto (Color)	Punto de fusión	Análisis elemental	
$[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)-\text{Se.Se}\}],$ D (Anaranjado)	223-225 °C	Exp. C= 46.9%, H= 3.1%, N= 1.56%	Teo. C= 47.4%, H= 2.8%, N= 1.97%
$[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)-\text{Se.Se}\}],$ E (Amarillo)	157-159 °C	Exp. C= 59.9%, H= 4.55%, N= 1.00%	Teo. C= 57.8%, H= 2.8%, N= 1.97%
$[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2)\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)-\text{Se.Se}\}],$ F (Amarillo)	162-164 °C	Exp. C= 55.31%, H= 4.49%, N= 1.16%	Teo. C= 54.5%, H= 3.77%, N= 1.59%
$[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{dppe})\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)-\text{Se.Se}\}],$ G (Ocre)	195-196 °C	Exp. C= 56.28%, H= 4.53%, N= 1.30%	Teo. C= 59.39%, H= 4.22%, N= 1.33%

Tabla 3. Propiedades físicas y análisis elemental de los nuevos compuestos.

En el caso del compuesto **D**, los valores experimentales se ajustan satisfactoriamente a los teóricos. Por otro lado, muchos de los valores de los compuestos **E**, **F** y **G**, se encuentran fuera del intervalo de confiabilidad, esto se puede atribuir a distintas razones; ya que como se mencionó anteriormente estos fueron purificados por cristalización fraccionada, ya que por columna se descomponían. Además si se encuentran por largos periodos en disolución, se piensa que sufren procesos de descomposición, esto detectado por los espectros de resonancia de diversos núcleos. De forma adicional, se observa que la presencia de las fosfinas, desestabilizan a los

CARACTERIZACIÓN

compuestos **E**, **F** y **G**, ya que en el caso del compuesto **D**, este no presenta procesos de descomposición, ya que en todas las técnicas de caracterización mostraban espectros limpios. Se sugiere que aún en estado sólido los compuestos **E**, **F** y **G** descomponen.

5.3. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.

En la tabla 4 presentan los valores de frecuencia de vibración de los compuestos en CHCl_3 y KBr. Las intensidades de las señales se encuentran abreviadas de la siguiente manera: (mf = muy fuerte, f = fuerte, m = mediana, d = débil y md = muy débil)

En lo concerniente al compuesto **D**, el espectro muestra cuatro bandas en la región de vibración de carbonilos correspondientes a las vibraciones no degeneradas $\nu(\text{CO})$. $(2A_1 + B_1 + B_2)^{64}$. Estas cuatro bandas son las esperadas para un compuesto octaédrico con una simetría local C_{2v} , siendo esto consistente para un compuesto monometálico bidentado. En el espectro de KBr aparece una señal en 540 cm^{-1} de intensidad media asignada a la vibración $\nu(\text{PSe})$ y en 1204 y 794 cm^{-1} aparecen otras bandas de media intensidad asignada a la frecuencia de vibración $\nu(\text{P}_2\text{N})$.

Por otro lado para el compuesto **E**, el espectro presenta tres señales correspondientes a las vibraciones de los carbonilos νCO , correspondientes a las vibraciones no degeneradas $(2A' + A'')^{65}$, para un grupo puntual C_s , por lo tanto, se le atribuye una estereoquímica *fac, cis*. Se encuentran en el espectro de KBr las siguientes señales correspondientes a las vibraciones $\nu(\text{PSe})$ (540m cm^{-1}) y $\nu(\text{P}_2\text{N})$ (1177m y 780md cm^{-1}). Por otro lado, se observan las frecuencias de vibración del esqueleto de los anillos aromáticos del producto $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}_2)]$ (1482md ($\text{C}=\text{C}$), 1436d ($\text{C}=\text{C}$) y 1102d ($\text{C}-\text{H}$) cm^{-1} en CHCl_3)⁶⁶.

El espectro del compuesto **F** presenta, en la región de los carbonilos, un patrón de desdoblamiento de tres señales, consistente para un grupo puntual C_s . Estas señales $\nu(\text{CO})$ son correspondientes a las vibraciones no degeneradas $(2A' + A'')^{65}$. La estereoquímica del complejo es *fac, cis* igual que el compuesto **E**. En el espectro de KBr aparecen las bandas correspondientes a $\nu(\text{PSe})$ (539m cm^{-1}) y $\nu(\text{P}_2\text{N})$ (1177m y 780md cm^{-1}).

CARACTERIZACIÓN

En lo referente a las señales debidas a las frecuencia de vibración del esqueleto de los anillos aromáticos y el metilo de la fosfina en el producto $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}\{\text{N}(\text{S}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\}]$ se observan las siguientes bandas (2985d (CH_3), 1482d ($\text{C}=\text{C}$), 1436m ($\text{C}=\text{C}$), 1070d ($\text{C}-\text{H}$) y 888d ($\text{C}-\text{H}$) cm^{-1} en CHCl_3)⁶⁶.

Por último, el complejo G muestra dos bandas en la región de vibración de carbonilos, correspondientes a las vibraciones no degeneradas ($\text{A}' + \text{A}''$)⁶⁷, para un grupo puntual C_s . En lo concerniente al espectro en KBr en 538m y 511m cm^{-1} aparecen las señales correspondientes a las vibraciones $\nu(\text{PSe})$, y en 1175m y 738m las correspondientes a $\nu(\text{P}_2\text{N})$.

Compuesto	$\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$ en CHCl_3	$\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$ en KBr
<i>cis</i> - $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\text{-Se.Se}\}]$, D	2080f, 2007mf, 1991mf y 1950f	2076m, 2003mf, 1985f y 1932f
<i>fac, cis</i> - $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\text{-Se.Se}\}]$, E	2010mf, 1938m y 1908m	2005mf y 1902mf
<i>fac, cis</i> - $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2)\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\text{-Se.Se}\}]$, F	2012mf, 1938f y 1906f	2003mf, 1923mf y 1904mf
<i>cis</i> - $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{dppe})\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\text{-Se.Se}\}]$, G	1930mf y 1863f	1925m y 1859m

Tabla 4. Frecuencias de vibración $\nu(\text{CO})$ de los nuevos compuestos.

5.4. ESPECTROMETRÍA DE MASAS.

El compuesto **D**, presenta una señal de muy baja intensidad correspondiente al ión molecular 709. Posteriormente aparece una señal asignada al fragmento $[\text{Mn}\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}]^+$ 599, y presenta la mayor intensidad relativa, el patrón de fragmentación se presenta en la figura 5.

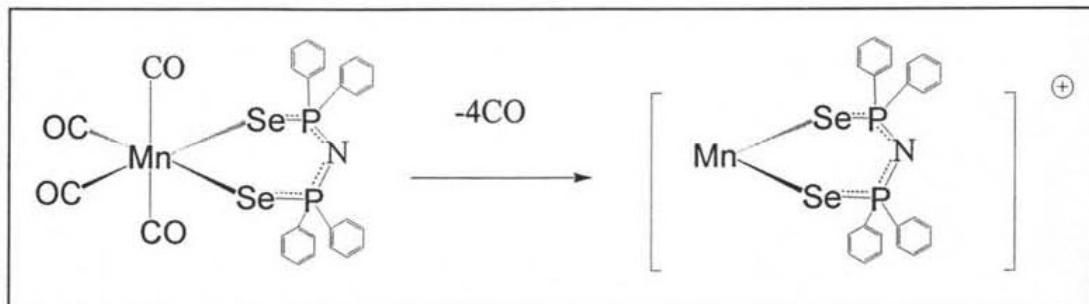


Figura 5. Patrón de fragmentación correspondiente al compuesto D.

En el espectro correspondiente al complejo **E**, en el espectro se observa ión correspondiente al fragmento asignado a la pérdida de dos carbonilos $[\text{Mn}(\text{CO})\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}]^+$ con un valor m/z de 888. Posteriormente en m/z 597 se atribuye a la porción $[\text{Mn}\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}]^+$. Se observa un valor de m/z 341, el cual se puede asignar al compuesto $\text{PPh}_3=\text{Se}$, que, como ya se dijo, se genera cuando **E** se pone en sistemas de cristalización. En m/z 262 se encuentra el valor correspondiente a PPh_3 , el cual puede provenir del fosfinoselenuro, el patrón de fragmentación se presenta en la figura 6.

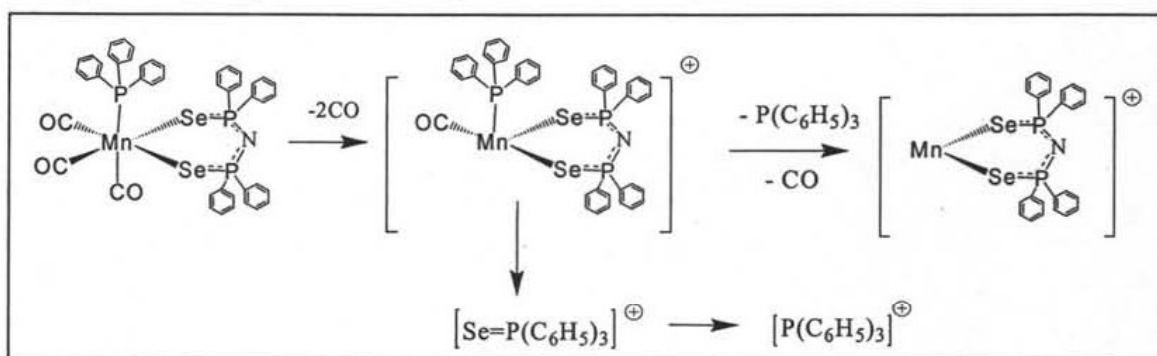


Figura 6. Patrón de fragmentación correspondiente al compuesto E.

En lo concerniente a **F**, se aprecia el ión m/z 797 asignado al fragmento $[\text{Mn}\{\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}]$ correspondiente a la pérdida de tres carbonilos. Posterior a éste se observa el pico en m/z 597, donde se atribuye a la salida de la fosfina dando lugar a la generación del fragmento $[\text{Mn}\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}]$, este es el ión de

CARACTERIZACIÓN

mayor intensidad relativa con respecto a los demás, el patrón de fragmentación se presenta en la figura 7.

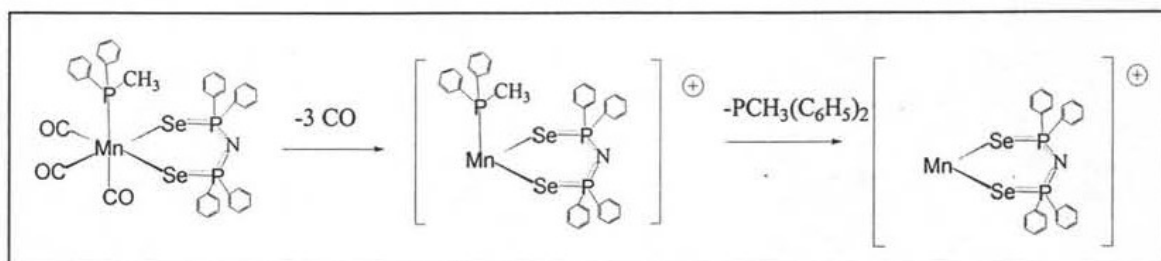


Figura 7. Patrón de fragmentación correspondiente al compuesto F.

Por último G, el espectro presenta en un pico de muy baja intensidad asignada al ión molecular 1054 m/z correspondiente a $[\text{Mn}(\text{dppe})\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\}^+]$. Posteriormente aparece también otro pico correspondiente al fragmento $[\text{Mn}(\text{dppe})\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\}^+]$ en m/z 996. Se observa un ión de muy alta intensidad correspondiente a la porción $[\text{Mn}\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\}^+]$ en m/z 597, el patrón de fragmentación se presenta en la figura 8.

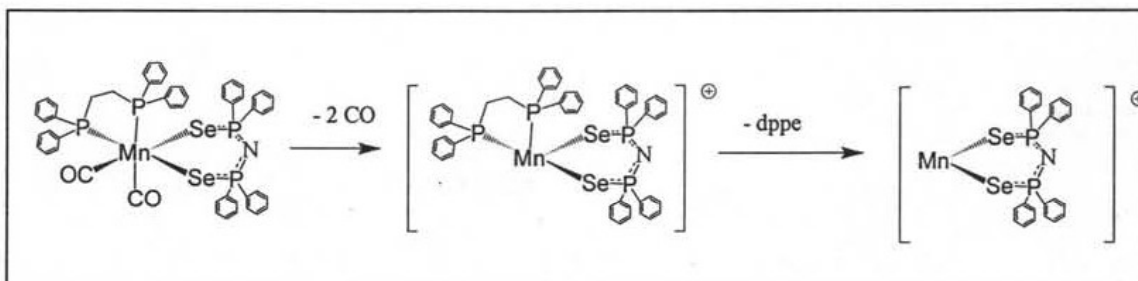


Figura 8. Patrón de fragmentación correspondiente al compuesto G.

CARACTERIZACIÓN

5.5. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

Como se mencionó en la discusión de resultados, el compuesto **E**, **F** y **G** son pocos estables en disolución; siendo el compuesto **E** $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)_2\}]$ el más inestable; de aquí que varios de los espectros en RMN de ^1H , ^{13}C , ^{31}P y ^{77}Se , presenten más señales de las que corresponden a los compuestos caracterizados.

5.5.1. RMN ^1H .

En el espectro del compuesto **D** $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}]$, se observan dos señales múltiples en 7.4 ppm y 7.87 ppm correspondientes a los protones aromáticos de los fenilos del ligante (ver figura 9). Los multipletes que se encuentran a campo alto (7.4 ppm) se asignan a los hidrógenos *meta* y *para*, ya que se encuentran más protegidos por encontrarse a menos enlaces del sistema PNP; por otro lado, la señal en 7.87 ppm corresponde a los protones *orto* debido a que se encuentra en una relación 3:2 con respecto a la otra señal, esta señal es doble de dobles. Se encontró una constante de acoplamiento $^3J_{\text{Ho-P}} = 14 \text{ Hz}$ y otra $^3J_{\text{Ho-Hm}} = 7 \text{ Hz}$.

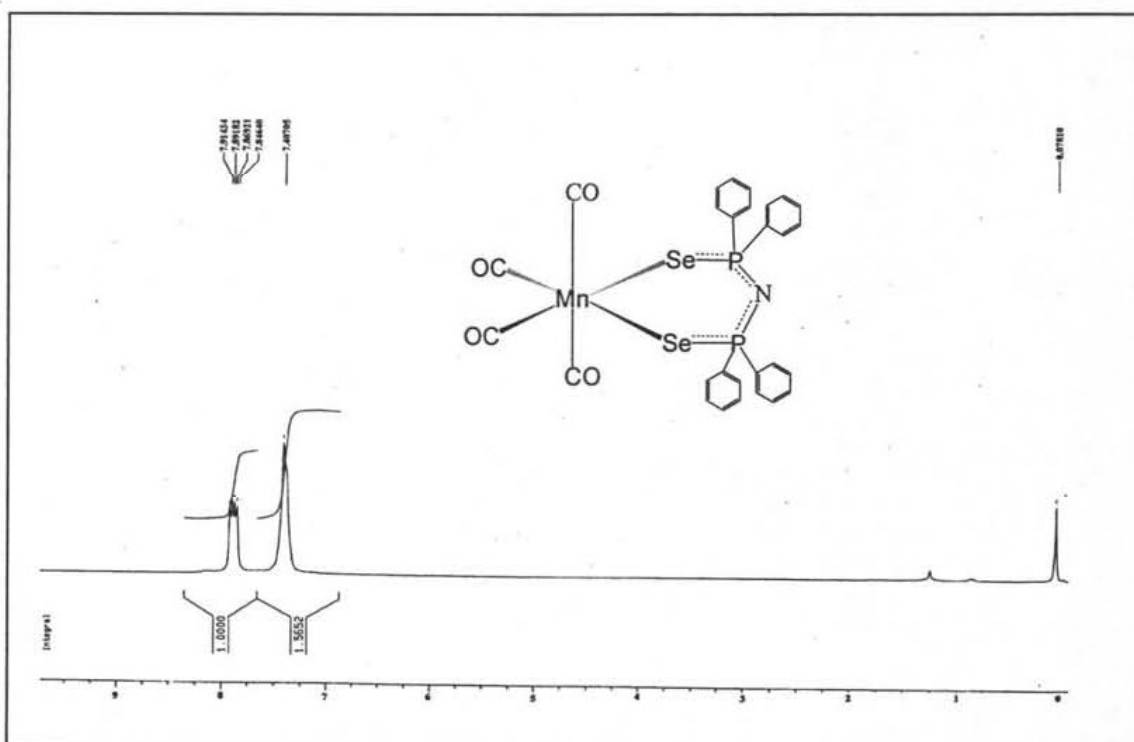


Figura 9. Espectro de RMN ^1H correspondiente al compuesto **D** en CDCl_3 a 300 MHz.

CARACTERIZACIÓN

En lo referente al compuesto E $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}]$, en el intervalo de 7.98-7.0 ppm se encuentra una serie de señales múltiples, debidos a los protones aromáticos contenidos tanto en la trifenilfosfina, como en el anillo imidoselenofosfinato (ver figura 10). En 7.96 ppm se observa una señal doble con una constante de $^3J_{\text{H}_o\text{-P}} = 14$ Hz, asignado a los protones *orto* pertenecientes al ligante PNP.

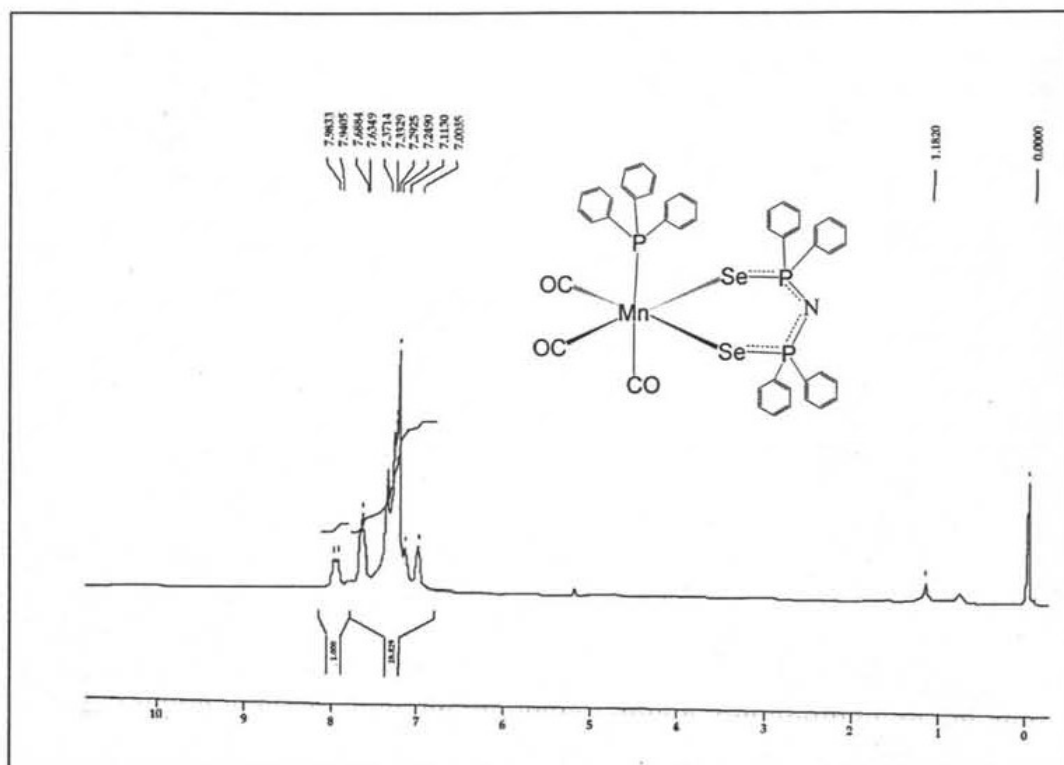


Figura 10. Espectro de RMN ^1H correspondiente al compuesto E en CDCl_3 a 300 MHz.

En el espectro de F $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2)\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}]$, a campos altos en 2.26 ppm se encuentra una señal doble (figura 11), correspondiente al metilo de la fosfina, presentando una constante $^2J_{\text{P-H}} = 8$ Hz. A campos bajos en el intervalo de δ 7.13-8.0 aparecen una serie de señales múltiples correspondientes a los protones aromáticos tanto de la fosfina como del ligante selenado imidofosfinato, al parecer la relación de las integrales entre los hidrógenos aromáticos y los del CH_3 no se ajustan, probablemente porque en disolución existen otros productos (compuestos de descomposición), esto observado en RMN ^{31}P , por la aparición de más señales de las esperadas. En 8.06 ppm, aparecen las señales de los protones *orto* pertenecientes al ligante PNP, con una constante $^3J_{\text{H}_o\text{-P}} = 11$ Hz.

CARACTERIZACIÓN

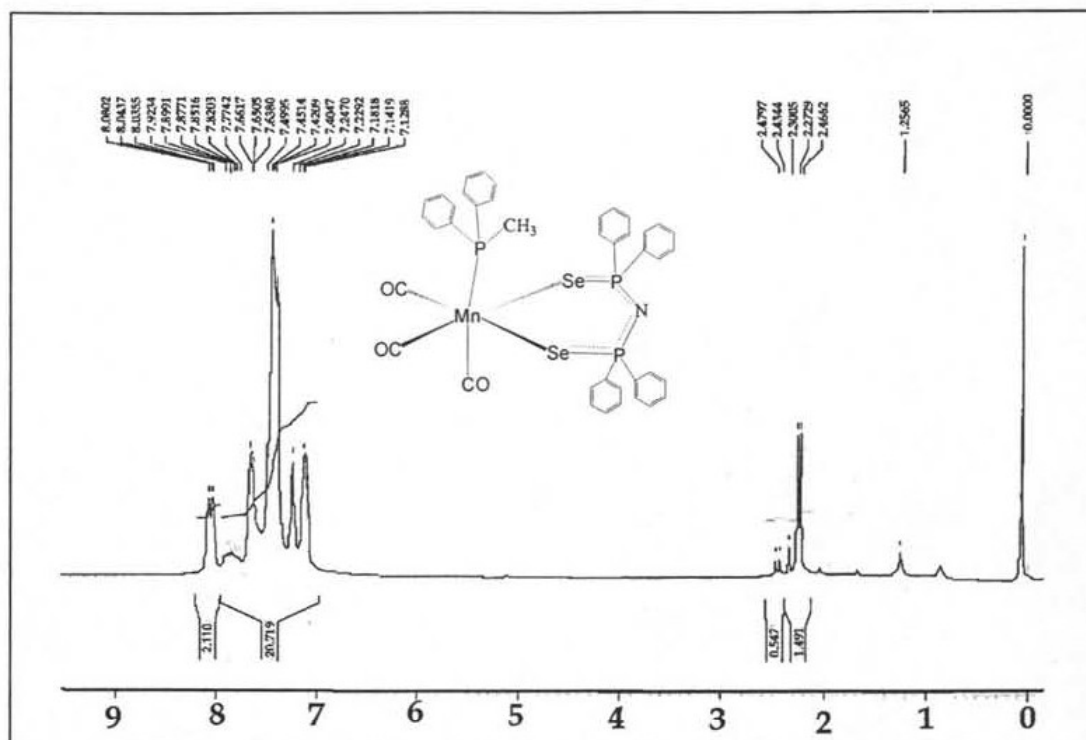


Figura 11. Espectro de RMN ^1H correspondiente al compuesto F en CDCl_3 a 300 MHz.

Por otro lado el compuesto G $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{dppe})\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}]$, en el espectro, se observa a campos altos la presencia de dos señales debidas a los protones metilénicos de la cadena del dppe, y estas se encuentran en una relación aparente 1:9 con respecto a las señales múltiples que se encuentran a campo bajo correspondiente a los hidrógenos aromáticos de los fenilos unidos al dppe y al metalaciclo $[\text{Mn}\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}]$ (ver figura 12). En el espectro se aprecia en 2.40 ppm, una señal que parece ser un pseudotriple, esta es asignada a los protones H_b ya que se acoplan directamente a P_d y posteriormente al otro a P_c , por otro lado en 2.90 ppm se atribuyen a los protones H_a , y esta señal se piensa que está acoplada a P_c y P_d del dppe y probablemente al átomo Se_b (ver figura 12). La relación de las integrales ajusta satisfactoriamente a lo propuesto. En el intervalo de 7.76-7.83, aparece señales múltiples asignadas a los protones *orto* pertenecientes al ligante PNP (ver figura 13), con una constante $^3J_{\text{H}_o-\text{H}_p} = 14 \text{ Hz}$ y $^3J_{\text{H}_o-\text{H}_m} = 6 \text{ Hz}$ y en el intervalo de 8.21-8.28 aparece señales múltiples correspondientes a los hidrógenos *orto* del dppe presentando constantes $^3J_{\text{H}_o-\text{P}} = 15 \text{ Hz}$ y $^3J_{\text{H}_o-\text{H}_m} = 6 \text{ Hz}$.

CARACTERIZACIÓN

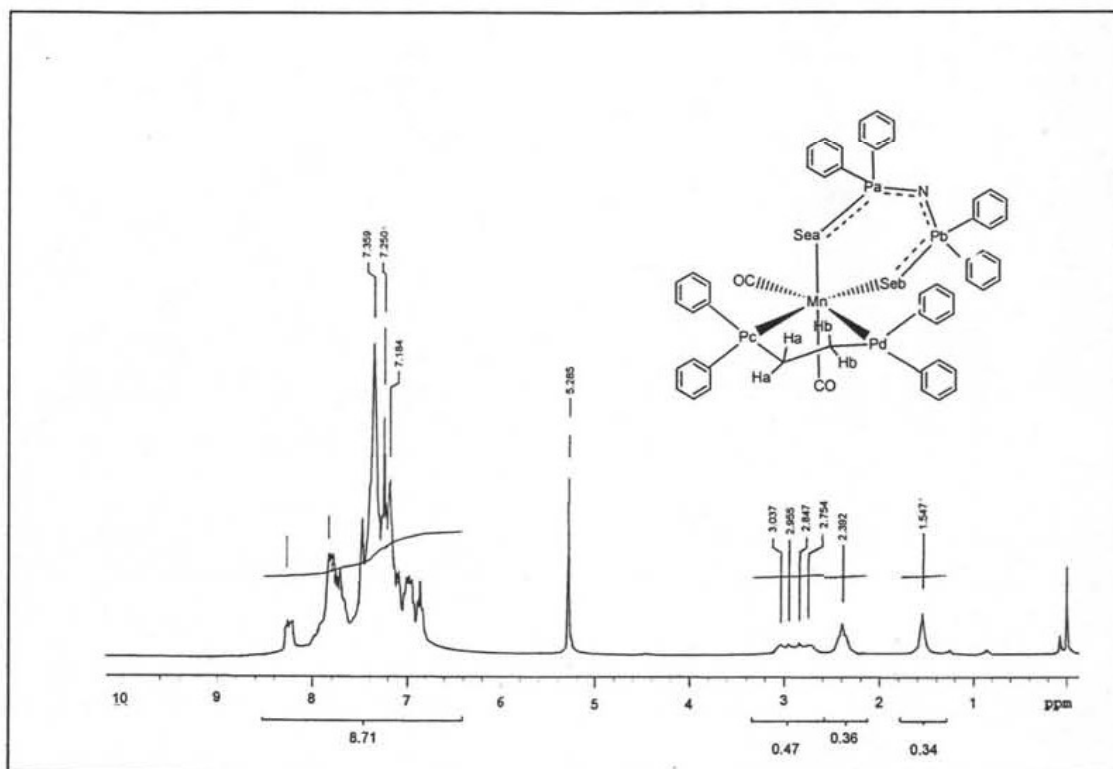


Figura 12. Espectro de RMN ^1H correspondiente al compuesto G en CDCl_3 a 300 MHz.

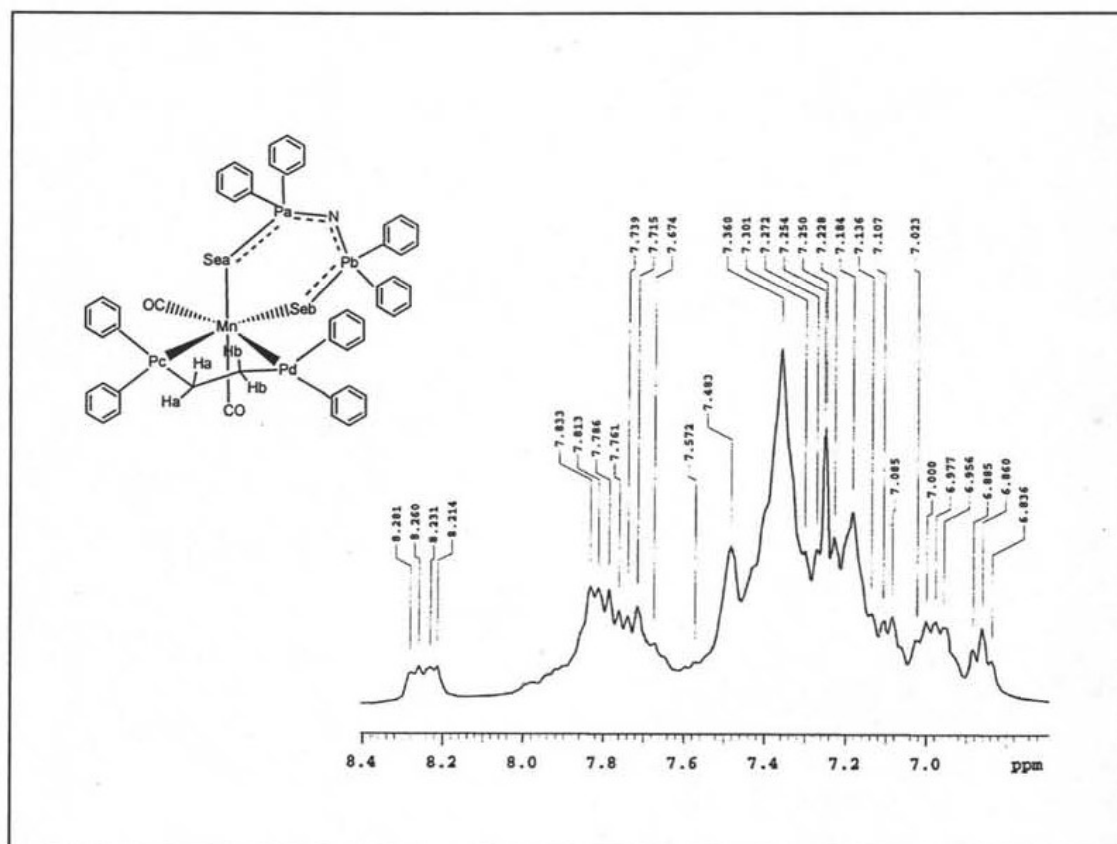


Figura 13. Ampliación del espectro de RMN ^1H correspondiente al compuesto G en CDCl_3 a 300 MHz.

CARACTERIZACIÓN

5.5.2. RMN ^{13}C .

En el espectro para **D** $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}]$, aparecen a campo bajo aparece una señal doble de dobles en 135.5 ppm, asignada al carbono *ipso* (ver figura 14), presentando los siguientes acoplamientos carbono-fósforo $^1J_{\text{Cipso-P}} = 99 \text{ Hz}$ y $^3J_{\text{Cipso-P}} = 4 \text{ Hz}$. Por otro lado a campos más altos aparecen tres señales 127.2, 129.8 y 130.3 ppm; la última es asignada al C_{para} . De las otras dos (127.2 y 129.8 ppm), la primera es debida al C_{orto} ($^1J_{\text{Co-P}} = 14 \text{ Hz}$), y la segunda al C_{meta} ($^2J_{\text{Cm-P}} = 12 \text{ Hz}$). Por último en 209.9 ppm y 214.8 ppm aparecen dos señales simples anchas asignadas a los grupos carbonilo. Se sugiere que la señal en 209 ppm es correspondiente a los carbonos de los carbonilos ecuatoriales porque se encuentran más protegidos, y la señal en 214.8 ppm a los carbonilos axiales.

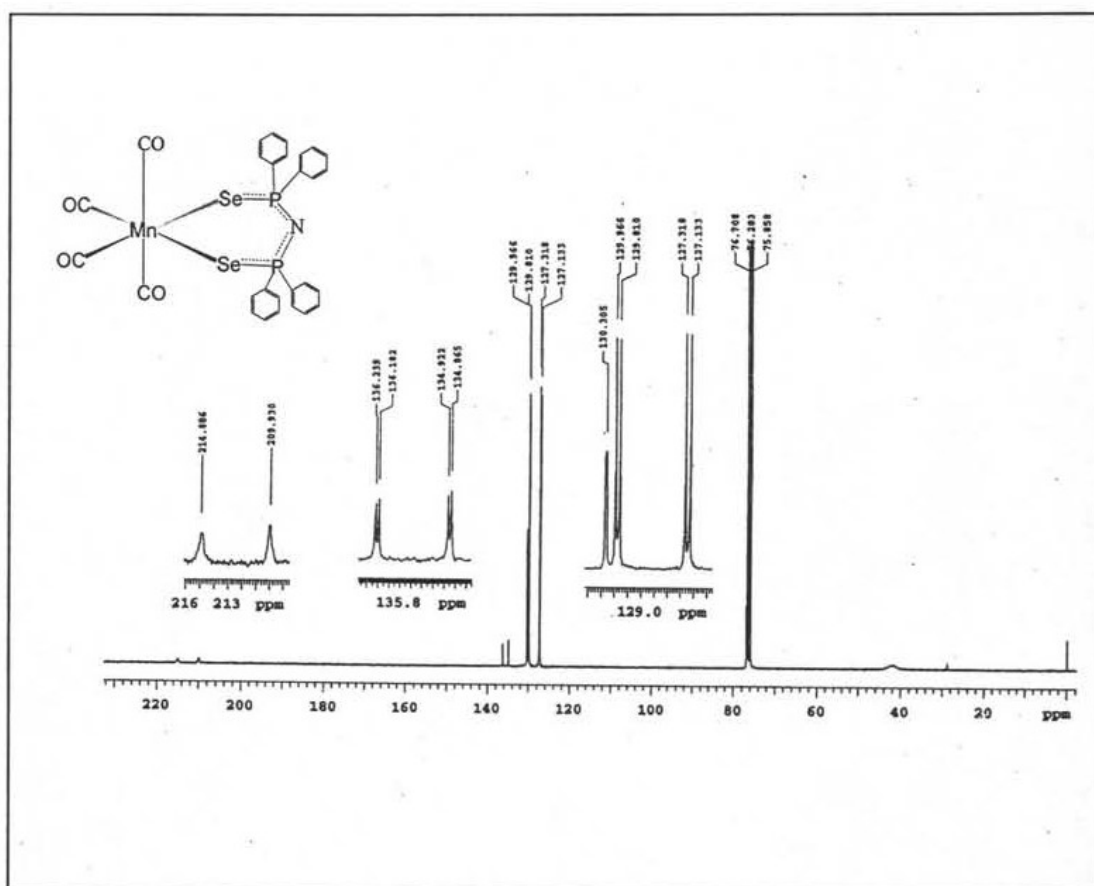


Figura 14. Espectro de RMN ^{13}C correspondiente al compuesto **D** en CDCl_3 a 75.6 MHz.

CARACTERIZACIÓN

En el espectro de E $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\}]$, se observa en 127.36 ppm una señal doble, asignada al carbono *meta* de los anillos aromáticos de la trifenilfosfina (ver figura 15), con una constante $^3J_{\text{Cm-P}} = 7$ Hz, posteriormente en 127.9 ppm aparece una señal doble correspondiente al carbono *meta* del fenilo del PNP con una constante $^3J_{\text{Cm-P}} = 10$ Hz. En 129.67 ppm y 130.19 ppm se observan dos señales simples, asignadas para los carbonos *para*, el primero para el carbono del fenilo del anillo imidoselenado y el segundo para el carbono aromático de la trifenilfosfina. En 130.82 ppm se observa una señal doble asignada al carbono *ipso* del fenilo de la fosfina presentando una constante $^1J_{\text{Cipso-P}} = 22$ Hz y en 130.97 ppm la señal doble correspondiente al carbono *ipso* pero del PNP con una constante de $^1J_{\text{Cipso-P}} = 22$ Hz. En 132.49 ppm y 134.05 ppm aparecen dos señales dobles correspondientes a los carbonos *orto* de los anillos aromáticos, el primero para la trifenilfosfina con una constante de $^2J_{\text{Co-P}} = 11$ Hz, y el segundo para el ligante inorgánico con una constante de $^2J_{\text{Co-P}} = 10$ Hz. Por último en 218.70 ppm y 218.0 ppm aparecen las señales correspondientes a los carbonos de los carbonilos en una relación aparente 2:1 (ver figura 16), consistente con la estereoquímica sugerida en infrarrojo.

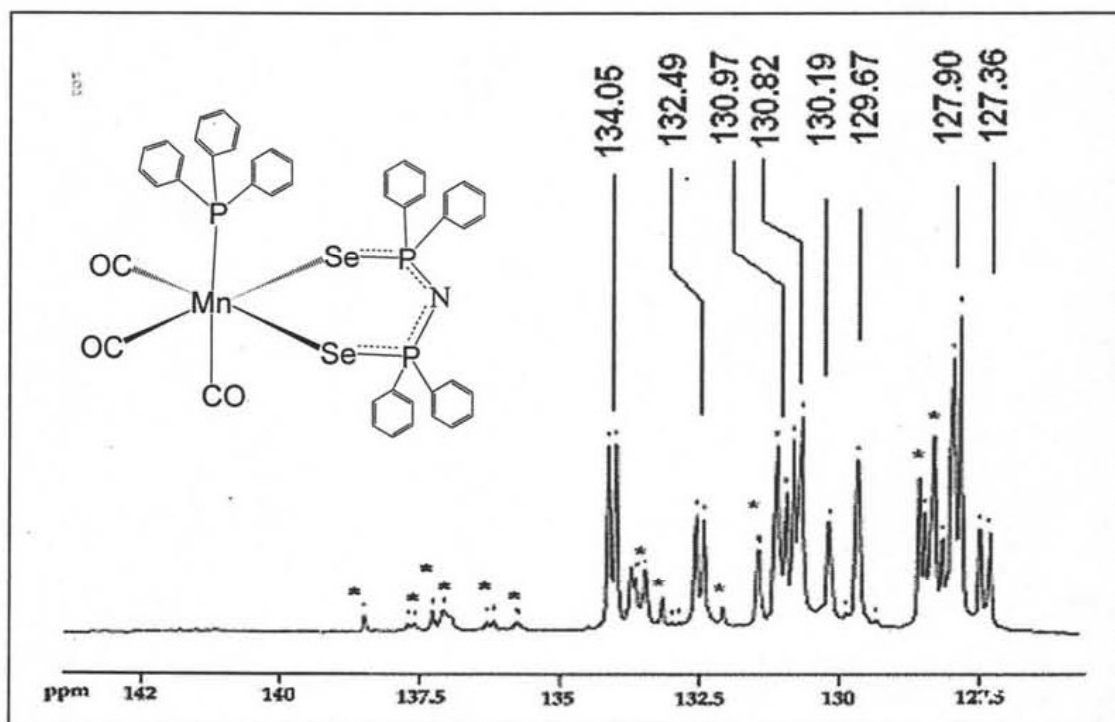


Figura 15. Espectro ampliado de RMN ^{13}C correspondiente al compuesto E en CDCl_3 a 75.6 MHz. * Productos de descomposición

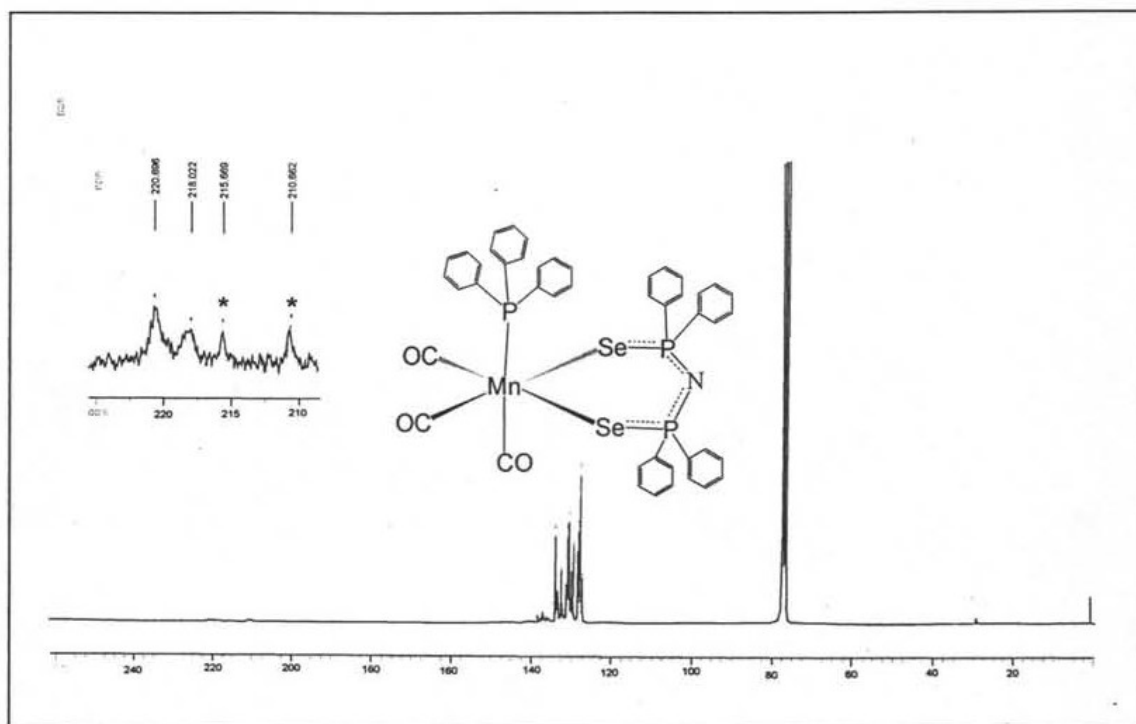


Figura 16. Espectro de RMN ^{13}C correspondiente al compuesto E en CDCl_3 a 75.6 MHz.
* Compuesto D $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}]$

Para F $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2)\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}]$, en 15.46 ppm aparece una señal doble que corresponde al carbono del CH_3 , con una constante de acoplamiento $^1J_{\text{P-C}} = 26$ Hz (ver figura 17), teniendo una disminución con respecto a la materia prima $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2]$ $^1J_{\text{P-C}} = 30$ Hz. Posteriormente a campos bajos en el intervalo de 127.3-132.57 ppm se observan una serie de señales debidos a los carbonos fenílicos de la fosfina y del metalaciclo (ver figura 17). Y en 220.88 ppm se encuentra una señal, en una aparente relación (2:1) con respecto a otra observada en 217.12 ppm, atribuyéndose a los carbonos de los carbonilos, siendo esto consistente para la estereoquímica sugerida en IR (ver figura 17).

CARACTERIZACIÓN

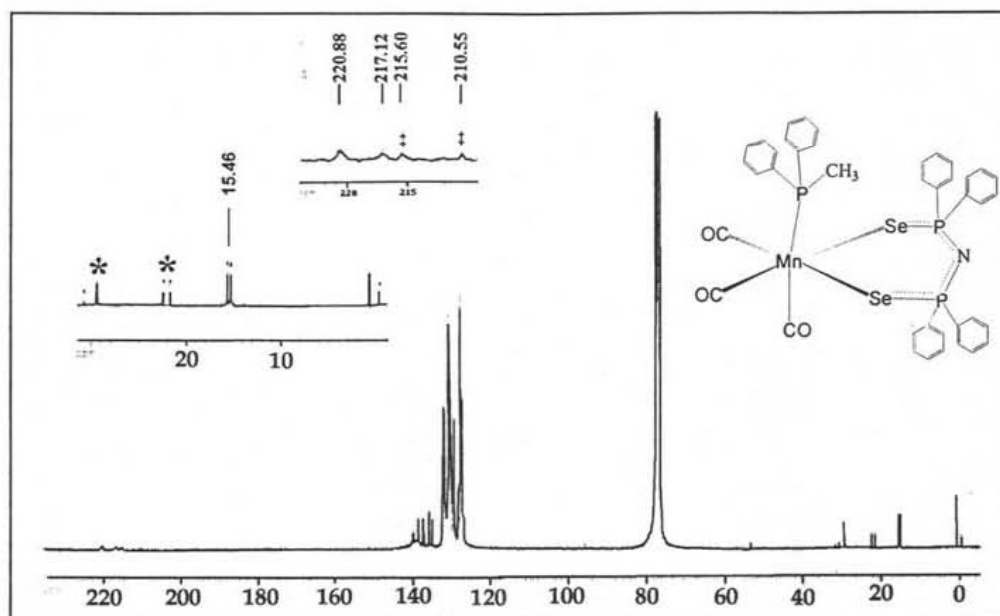


Figura 17. Espectro de RMN ^{13}C correspondiente al compuesto F en CDCl_3 a 75.6 MHz.
*Productos de descomposición; ‡Compuesto D [$\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}$]

En el caso de G, el espectro a campos altos en 28.0 ppm aparece una señal múltiple la cual es asignada para los carbonos metilénicos (ver figura 18), pertenecientes a la cadena del dppe, aunque aparentemente podría parecer un doble de dobles, es difícil tratar de asignar la multiplicidad de esta señal aún con la imagen ampliada.

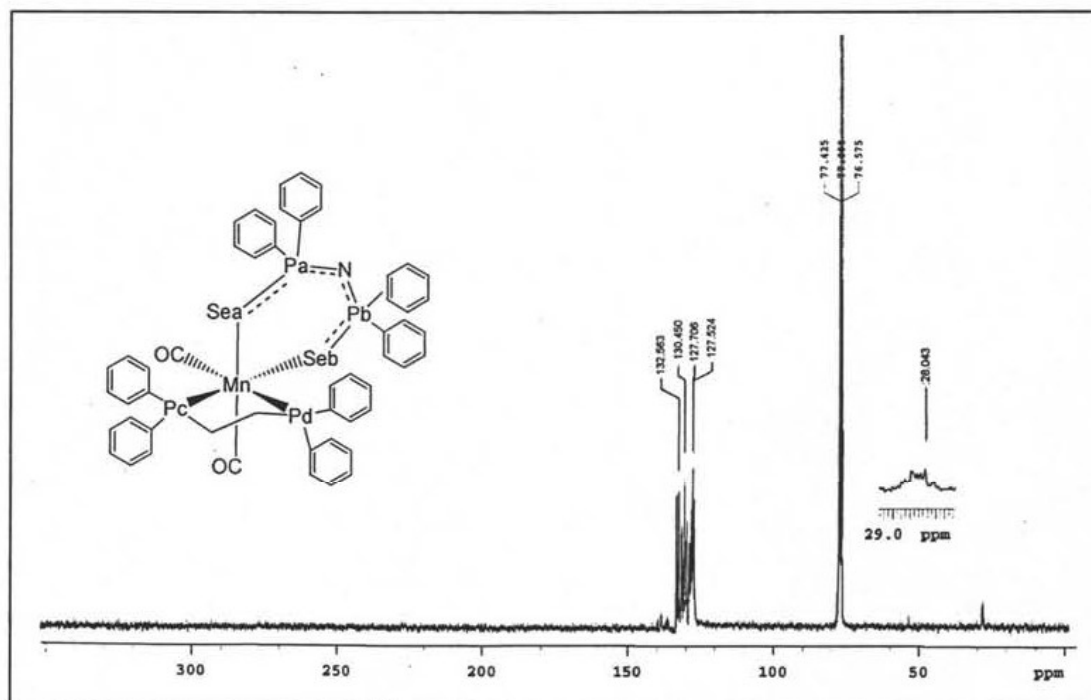


Figura 18. Espectro de RMN ^{13}C correspondiente al compuesto G en CDCl_3 a 75.6 MHz.

CARACTERIZACIÓN

5.5.3. RMN ^{31}P .

El espectro de **D** presenta una señal en el desplazamiento químico de 27.0 ppm, sugiriendo que ambos átomos de fósforo presentan equivalencia, lo que da la pauta para una especie con una configuración *cis* (ver figura 19), esta señal se encuentra acompañada con sus respectivos satélites de selenio, una señal doble presentando una constante de $^1J_{\text{Se-P}} = 562$ Hz, este valor sugiere que el ligante está unido directamente al manganeso, a través de los átomos de selenio, ya que existe una disminución en el valor de la constante de acoplamiento Se-P, comparándolo con la sal de potasio $\text{K}[\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)]$, ($^1J_{\text{Se-P}} = 627$ Hz).

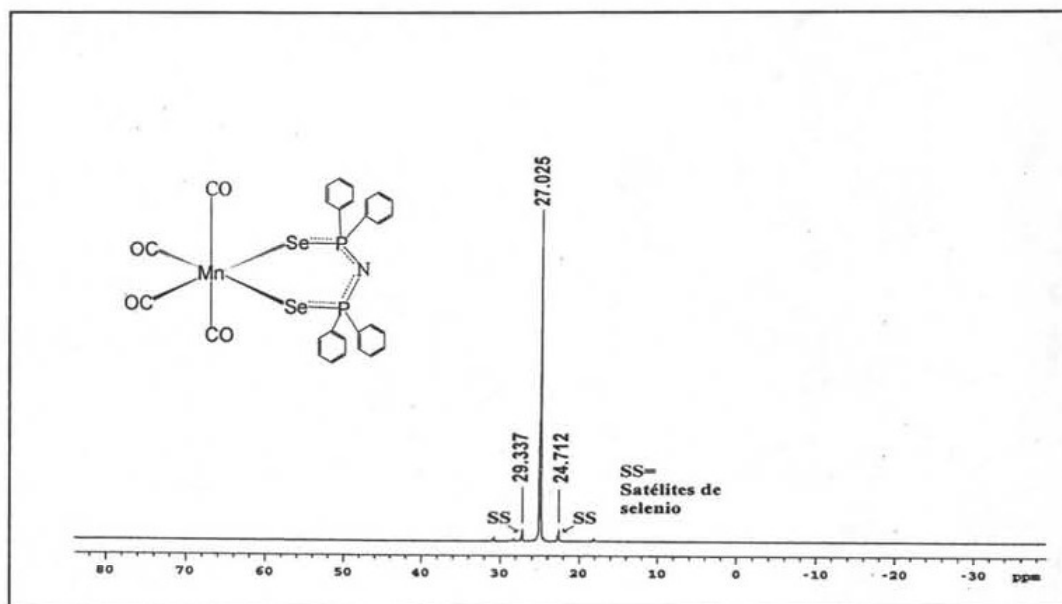


Figura 19. Espectro de RMN ^{31}P correspondiente al compuesto **D** en CDCl_3 a 121.7 MHz.

En el espectro del compuesto **E**, se encuentra en 28.3 ppm una señal doble (ver figura 20), correspondiente a los dos fósforos equivalentes del ligante, sugiriendo que la molécula debe presentar una estereoquímica *fac cis*, consistente con lo acordado en el análisis de infrarrojo de este compuesto. Esta señal presenta una constante de acoplamiento de $^3J_{\text{P-P}} = 21$ Hz, así como la presencia de sus respectivos satélites (doble de dobles), debido al acoplamiento con los átomos de selenio, $^1J_{\text{P-Se}} = 575$ Hz y $^2J_{\text{P-Se}} = 22$ Hz. Por otro lado en 48.45 ppm aparece una señal que se atribuye a la trifenilfosfina ya que ésta no presenta satélites.

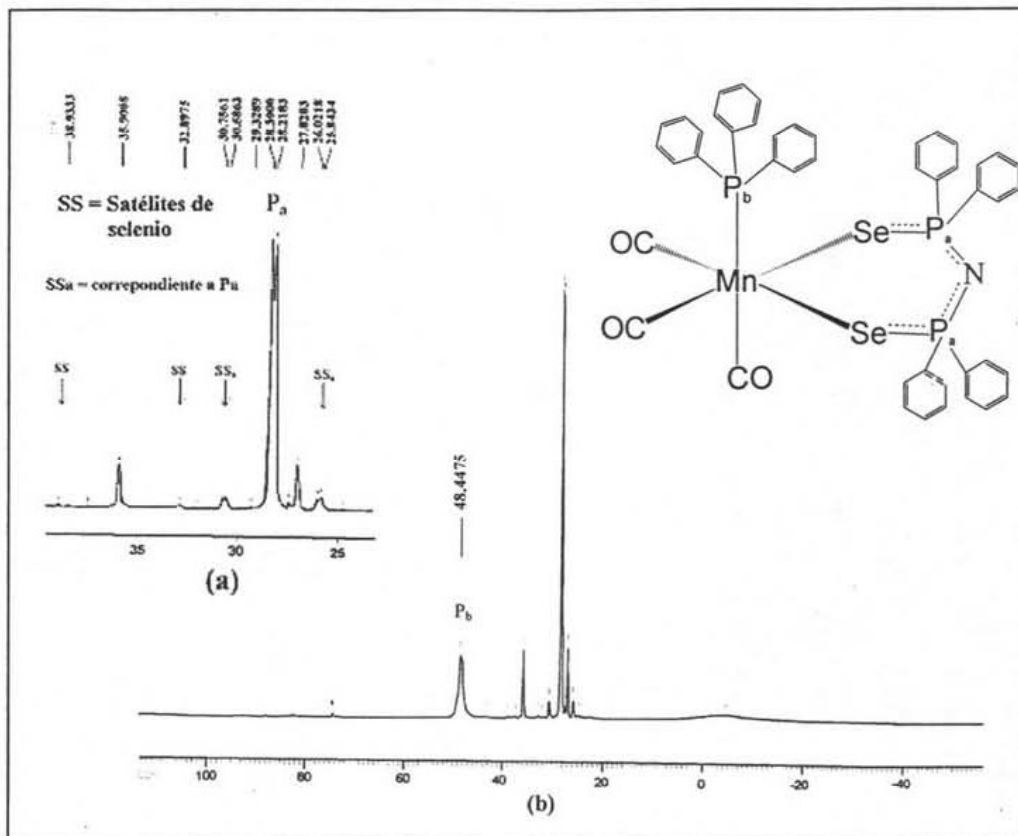


Figura 20. Espectro de RMN ^{31}P correspondiente al compuesto E en CDCl_3 a 121.7 MHz: (a) ampliación.(b) completo

Como se mencionó en el apartado de discusión de resultados, este compuesto en disolución es muy poco estable, dando lugar a la formación de $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{Se}$, que aparece en 35.9 ppm como una señal simple con sus respectivos satélites con una constante de $^1J_{\text{P-Se}} = 731$ Hz, congruente con el desplazamiento descrito en la literatura⁵⁹. Por otro lado aparece una señal en 27.02 ppm, la cual se atribuye al compuesto D, $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}]$ (el proceso de descomposición propuesto está detallado en la sección de la discusión de resultados).

Cabe mencionar que esta muestra se obtuvo por medio del método 1, lo que descarta que la señal de ^{31}P en 27.02 ppm se deba a la sal $\text{K}[\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$ (δ 27.5 $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$), que presenta un desplazamiento químico similar.

CARACTERIZACIÓN

En lo correspondiente al espectro de F $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}$, se observa en 28.02 ppm una señal doble asignado a los fósforos contenidos en el anillo inorgánico (ver figura 21), sugiriendo una esteoquímica *fac cis* y que aparentemente es el doble a otra señal observada en 31.6 ppm atribuido al fósforo de la fosfina $\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, la señal doble se debe a un acoplamiento fósforo-fósforo $^3J_{\text{P-P}} = 22$ Hz, presentando sus correspondientes satélites (doble de dobles) debidos a los acoplamientos P-Se; $^1J_{\text{P-Se}} = 578$ Hz y $^3J_{\text{P-Se}} = 23$ Hz.

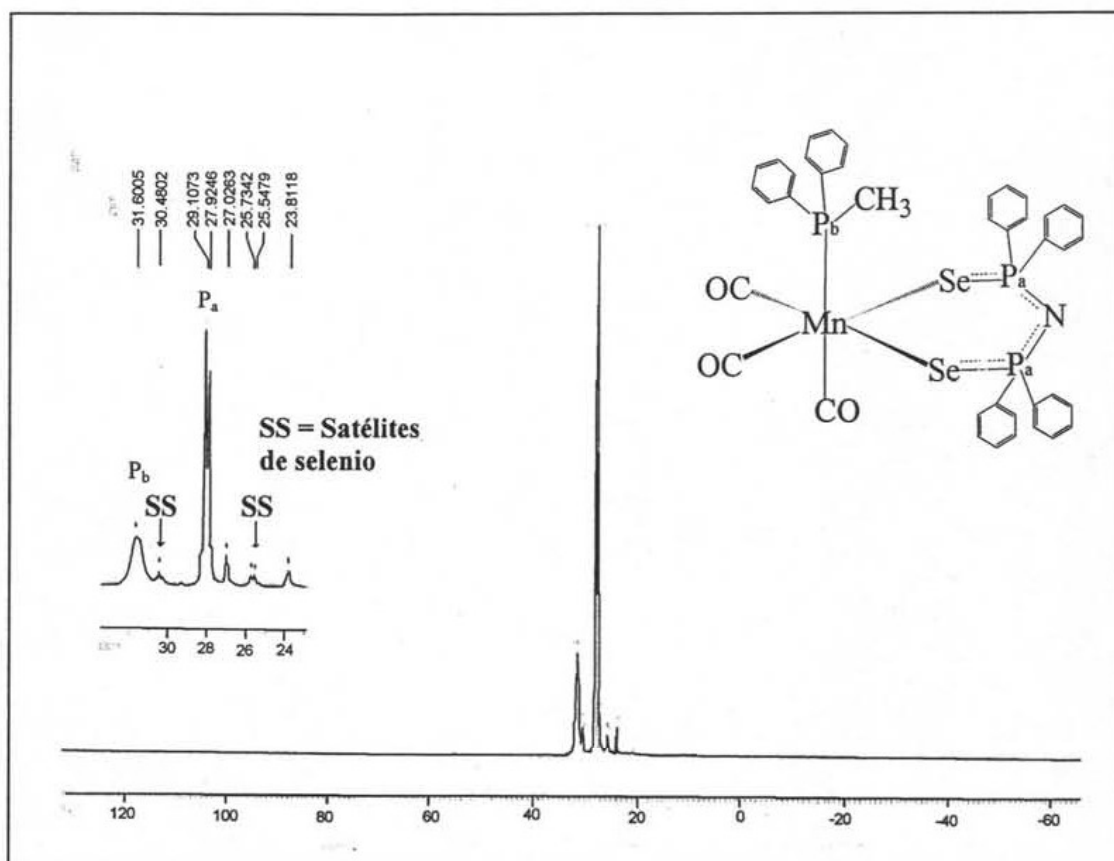


Figura 21. Espectro de RMN ^{31}P correspondiente al compuesto F en CDCl_3 a 121.7 MHz.

En el espectro del compuesto G $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{dppe})\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}]$, se observan a campo alto en el intervalo de 24.5-35.6 ppm cuatro señales con intensidades aproximadamente iguales, tres de ellas presentan satélites de selenio (ver figura 22); la señal en 35.6 ppm presenta una constante $^1J_{\text{P-Se}} = 717$ Hz característico para un sistema P=Se sin coordinar. La señal en 24.5 ppm es una señal simple sin satélites, posteriormente en 26.35 ppm aparece una señal doble con sus respectivos satélites de selenio también dobles, presentando un valor de constante $^1J_{\text{P-Se}} = 605$ Hz, así como $^3J_{\text{P-Se}} = 26$ Hz, y en 27.33 ppm aparece una señal triple, también con sus respectivos

CARACTERIZACIÓN

satélites, observándose un valor de $^1J_{P-Se} = 604$ Hz y $^3J_{P-Se} = 21$ Hz. Los valores de las constantes $^1J_{P-Se}$ de las señales δ 26.35 y 27.33 son consistentes para átomos de selenio coordinados, por esta razón se piensa que las dos señales corresponden a los fósforos del imidoselenofosfinato. En el caso de las señales en 24.56 y 35.6 ppm, se sugiere que sean del compuesto $(C_6H_5)_2P(Se)(CH_2)_2P(O)(C_6H_5)_2$ ⁶⁸, que probablemente puede provenir como un compuesto de descomposición, como se describe en el esquema 14.

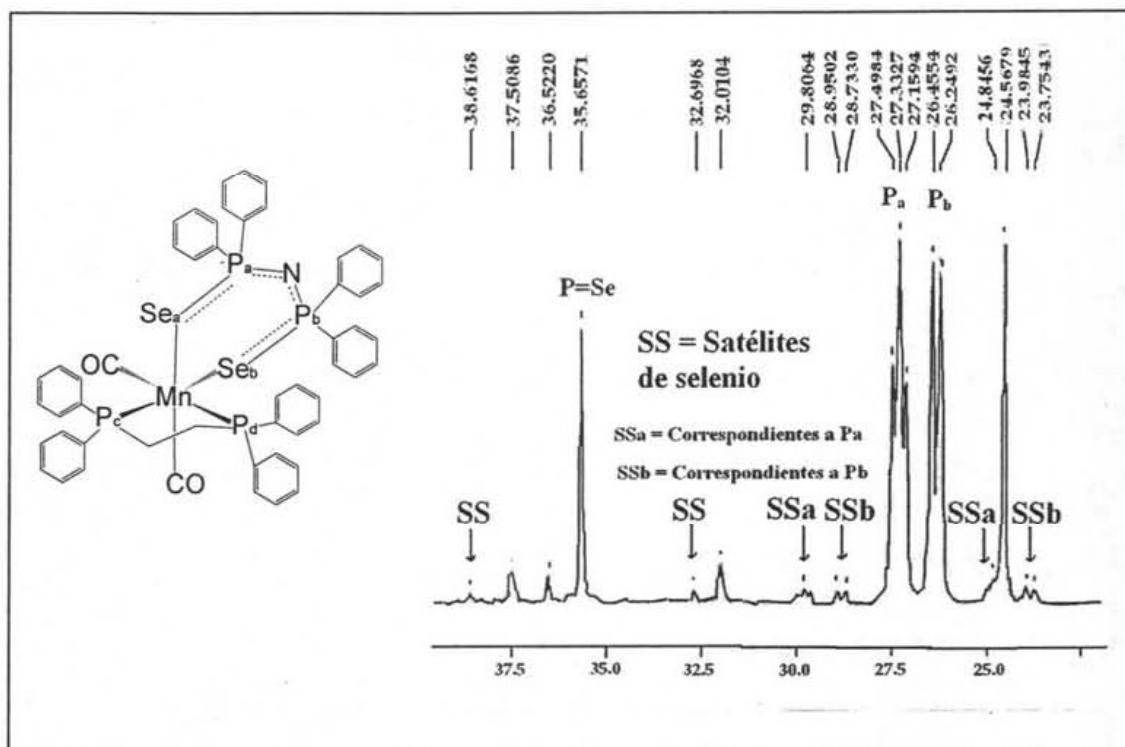
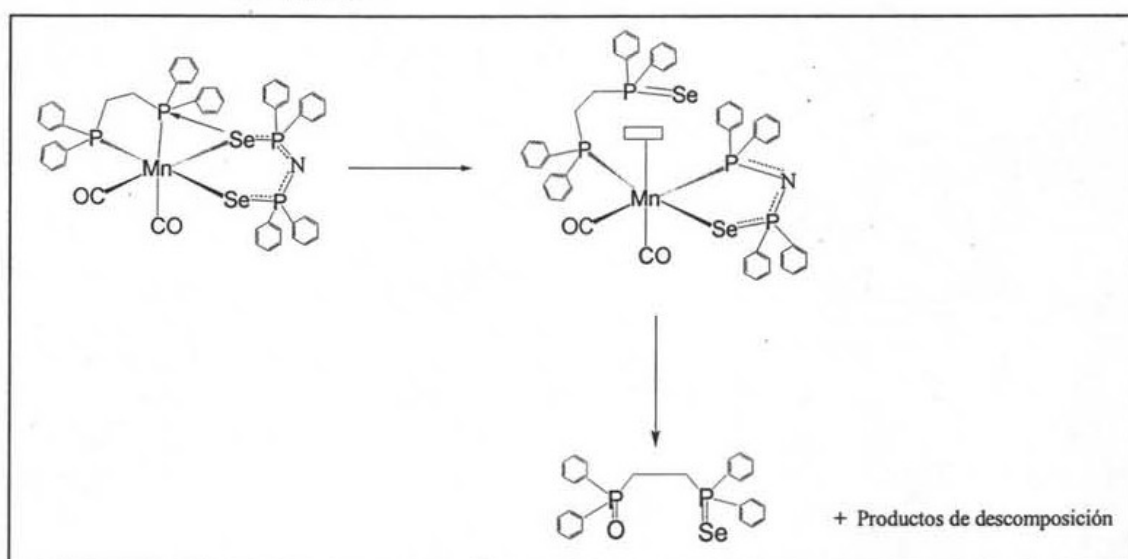


Figura 22. Espectro ampliado de RMN ^{31}P correspondiente al compuesto G en $CDCl_3$ a 121.7 MHz.



Esquema 14. Probable proceso de descomposición del compuesto G

CARACTERIZACIÓN

Donde probablemente, existe un ataque nucleofílico de uno de los átomos de selenio, a cualquiera de los átomos del dppe, quedando una especie de 16 electrones, susceptible de ser atacada y descomponerse eventualmente, dando lugar a la formación de la bifosfina asimétrica $(C_6H_5)_2P(Se)(CH_2)_2P(O)(C_6H_5)_2$.

De acuerdo con lo anterior, se asigna el P_b a la señal doble en 26.35 ppm, ya que sólo se acopla con el átomo P_c , con un valor de $^3J_{P-P} = 25$ Hz, y el núcleo P_a se acopla con P_c y P_d asignándose a la señal triple en 27.35 ppm con una constante de acoplamiento para la señal del átomo P_a de $^3J_{P-P} = 20$ Hz. A campo bajo aparece, en 66.01 ppm, una señal doble y una simple en 94.37 ppm (ver figura 23), y estas señales deben pertenecer a los fósforos correspondientes al dppe, ya que se encuentran en proporción similar con las señales asignadas a P_a y P_b (pertenecientes al PNP). Se espera que P_c , debe ser la señal doble (66.01 ppm), pues se encuentra acoplada con P_b con un valor de $^3J_{P-P} = 19$ Hz. Por último P_d se asigna a la señal en 94.37 ppm pues se espera que P_d se encuentre más desprotegida (campo bajo) que P_c ya que se encuentra *trans* a un carbonilo.

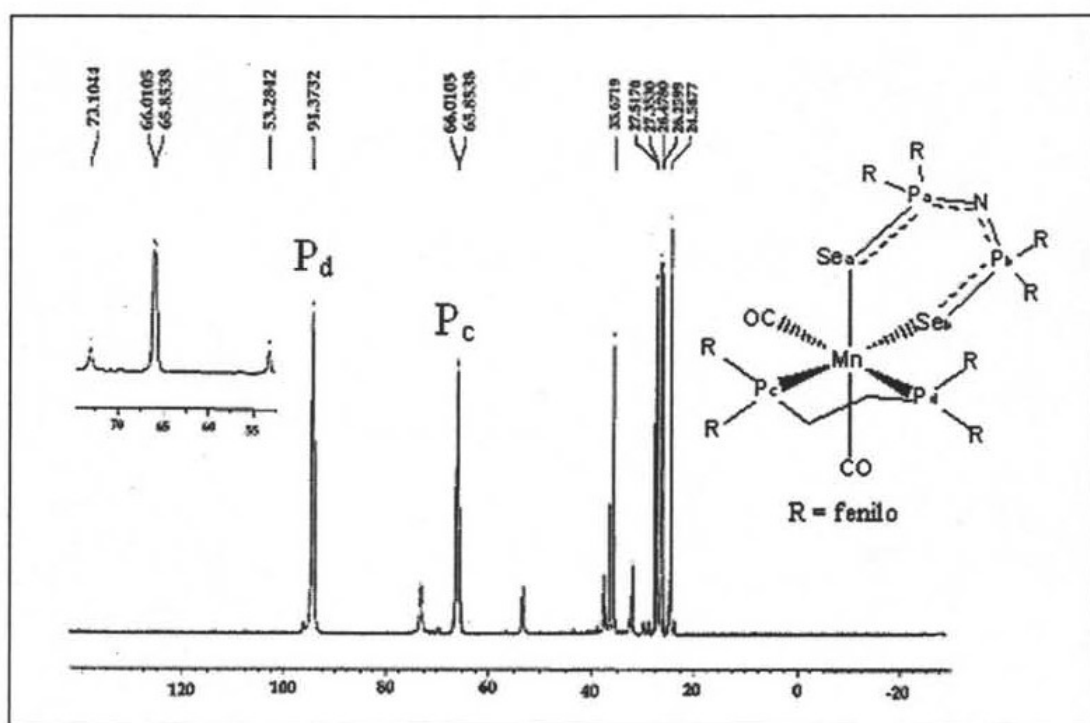


Figura 23. Espectro de RMN ^{31}P correspondiente al compuesto G en $CDCl_3$ a 121.7 MHz.

5.5.4. RMN ^{77}Se .

Se observa en el espectro del compuesto **D** $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}]$, una señal doble en (-352.1 ppm) lo que sugiere la equivalencia presentada por ambos átomos calcógeno (ver figura 24), que se encuentran directamente acoplados a fósforo ($^1J_{\text{Se-P}} = 562 \text{ Hz}$).

En el espectro de **E** $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}]$ (ver espectro en el apéndice), se observa en (-281.7 ppm) una señal doble de dobles, consistente con lo visto en el espectro de ^{31}P , atribuyendo que los átomos de selenio son equivalentes, encajando con la esteoquímica *fac cis*, presentando valores de constantes de acoplamiento de $^1J_{\text{P-Se}} = 575 \text{ Hz}$ y $^2J_{\text{P-Se}} = 25 \text{ Hz}$. Adicionalmente en (-266.51 ppm) se observa una señal doble con un valor de $^1J_{\text{P-Se}} = 731 \text{ Hz}$, idéntico al encontrado para el compuesto $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{Se}$ en el espectro de ^{31}P .

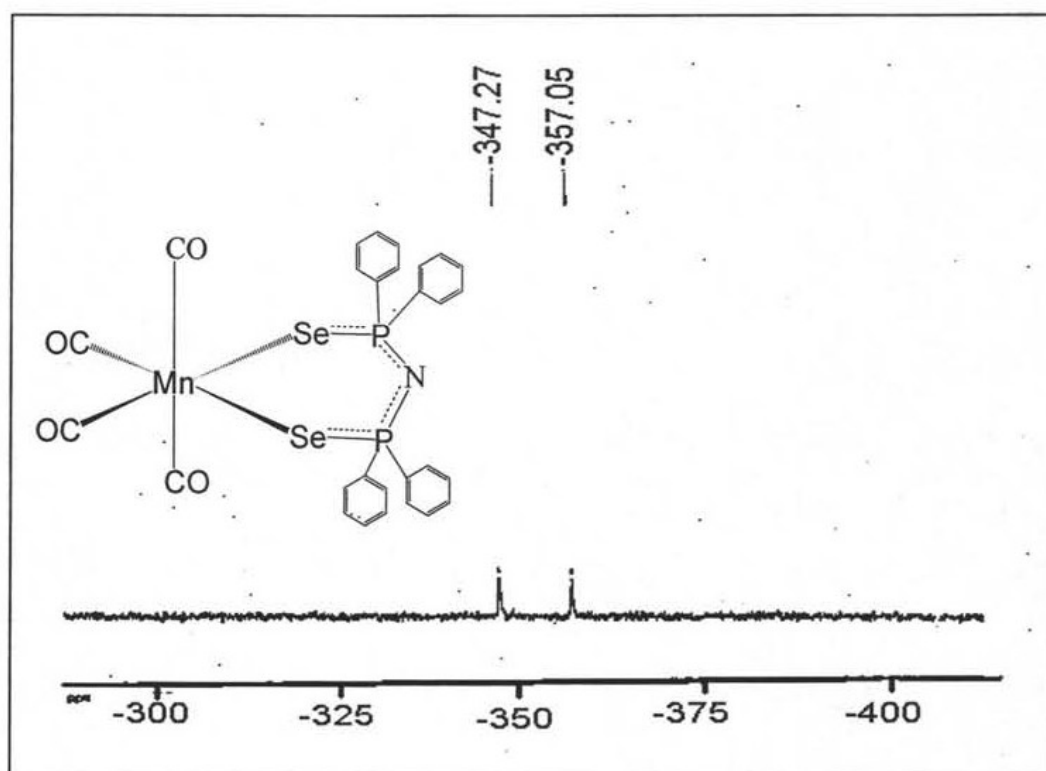


Figura 24. Espectro de RMN ^{77}Se correspondiente al compuesto **D** en CDCl_3 a 57.34 MHz.

Se observa en el espectro de **F** $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2)\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}]$ (ver espectro en el apéndice), en (-285.2 ppm) una señal doble de dobles, debida a los

CARACTERIZACIÓN

acoplamientos Se-P; $^1J_{P-Se} = 573$ Hz y $^2J_{P-Se} = 28$ Hz, encajando en una esteoquímica *fac cis* similar a la del compuesto E.

En el espectro de G $[Mn(CO)_2(dppe)\{N(SeP(C_6H_5)_2)_2\}]$, en (-227.65 ppm) se observa la presencia de un doble de triples (ver figura 25), este tipo de desdoblamiento fue observado también en el espectro de ^{31}P , para la señal en 27.33 ppm y presentaba satélites doble de triples, por lo tanto se asigna esta señal a Se_a acoplado directamente a P_a presentando un valor de $^1J_{P-Se} = 605$ Hz y posteriormente se encuentra acoplado a P_c y P_d , observándose $^2J_{P-Se} = 43$ Hz. Por otra parte en (-328.1 ppm) se observa una señal doble asignado a Se_b , ya que está directamente acoplado a P_b siendo $^1J_{P-Se} = 604$ Hz. Y a campos bajos (-147.41 ppm) se observa una señal doble con un valor de $^1J_{P-Se} = 723$ Hz, con un valor de constante similar a la hallada en la señal en 35.6 ppm, observada en el espectro de ^{31}P asignada al sistema P=Se del compuesto $(C_6H_5)_2P(Se)(CH_2)_2P(O)(C_6H_5)_2$.

En la tabla 5 se presentan los valores de RMN de ^{77}Se correspondiente a los compuestos D, E, F y G.

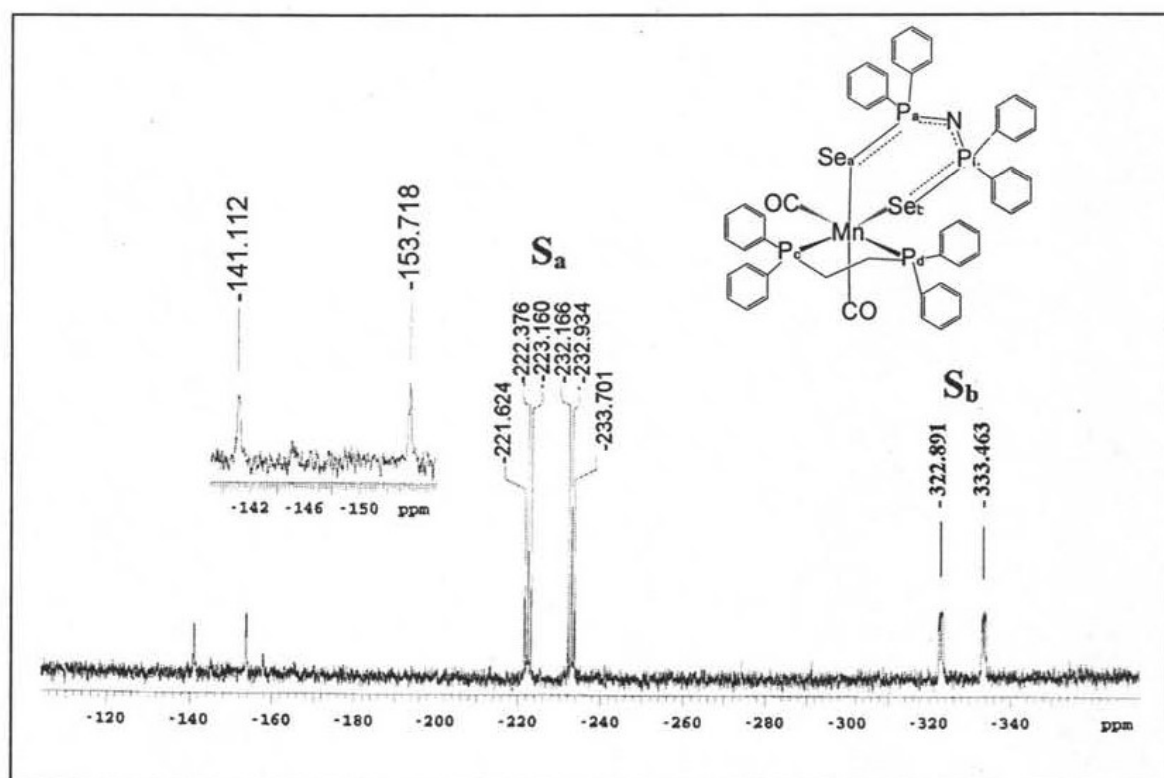


Figura 25. Espectro de RMN ^{77}Se correspondiente al compuesto G en $CDCl_3$ a 57.34 MHz.

CARACTERIZACIÓN

Compuesto	δ ^{77}Se [ppm]	$^1J_{\text{P-Se}}$ [Hz]	$^2J_{\text{P-Se}}$ [Hz]
<i>cis</i> -[Mn(CO) ₄ {N(Se(P(C ₆ H ₅) ₂) ₂)-Se.Se}], D	-352.1	562	-
<i>fac, cis</i> - [Mn(CO) ₃ {P(C ₆ H ₅) ₃ }{N(Se(P(C ₆ H ₅) ₂) ₂)-Se.Se}], E	-282.72	575	25
<i>fac, cis</i> - [Mn(CO) ₃ (PCH ₃ (C ₆ H ₅) ₂){N(Se(P(C ₆ H ₅) ₂) ₂)- Se.Se}], F	-285.0	573	28
<i>cis</i> -[Mn(CO) ₂ (dppe){N(Se(P(C ₆ H ₅) ₂) ₂)- Se.Se}], G	-227.65 -328.1	611 598	43 -

Tabla 5. Datos de RMN ^{77}Se de los compuestos D, E, F y G en CDCl_3 a 57.34 Mhz

5.6. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

El compuesto A [MnBr(CO)₄{P(C₆H₅)₃}], presenta una estructura, que tiene una geometría cercana al octaedro, presentando una configuración *cis* (ver figura 26). La celda presenta cuatro moléculas, y en la unidad asimétrica se encuentran dos moléculas cristalográficamente independientes. Se coleccionan en la tabla 6 y 7 las distancias de enlace y ángulos de enlace más representativos de las dos moléculas.

Distancia de enlace seleccionados [Å]		Ángulos de enlace seleccionados [°]	
Mn(1)-C(1)	1.792(4)	C(1)-Mn(1)-C(2)	89.19(16)
Mn(1)-C(2)	1.821(4)	C(2)-Mn(1)-C(4)	89.28(18)
Mn(1)-C(4)	1.845(4)	C(1)-Mn(1)-C(4)	92.04(16)
Mn(1)-C(3)	1.855(4)	C(1)-Mn(1)-C(3)	95.41(15)
Mn(1)-P(1)	2.3628(9)	C(2)-Mn(1)-C(3)	88.17(17)
Mn(1)-Br(1)	2.5215(6)	C(4)-Mn(1)-C(3)	172.08(16)
C(1)-O(1)	1.133(3)	C(1)-Mn(1)-P(1)	91.10(11)
C(2)-O(2)	1.135(4)	C(2)-Mn(1)-P(1)	178.20(14)
C(3)-O(3)	1.129(3)	C(4)-Mn(1)-P(1)	92.49(12)
C(4)-O(4)	1.131(4)	C(3)-Mn(1)-P(1)	90.63(10)
		C(1)-Mn(1)-Br(1)	173.42(11)
		C(2)-Mn(1)-Br(1)	89.63(12)
		C(4)-Mn(1)-Br(1)	81.47(12)
		C(3)-Mn(1)-Br(1)	91.02(10)
		P(1)-Mn(1)-Br(1)	90.29(3)

Tabla 6 . Distancias y ángulos de enlace importantes de la molécula 1 del compuesto A.

CARACTERIZACIÓN

Distancia de enlace seleccionados [Å]		Ángulos de enlace seleccionados [°]	
Mn(2)-C(23)	1.796(4)	C(23)-Mn(2)-C(26)	93.63(15)
Mn(2)-C(26)	1.831(4)	C(23)-Mn(2)-C(24)	90.34(15)
Mn(2)-C(24)	1.839(4)	C(26)-Mn(2)-C(24)	89.69(18)
Mn(2)-C(25)	1.849(4)	C(23)-Mn(2)-C(25)	92.63(15)
Mn(2)-P(2)	2.3677(10)	C(26)-Mn(2)-C(25)	173.64(15)
Mn(2)-Br(2)	2.5215(6)	C(24)-Mn(2)-C(25)	89.13(16)
C(23)-O(5)	1.146(3)	C(23)-Mn(2)-P(2)	92.52(11)
C(24)-O(6)	1.125(4)	C(26)-Mn(2)-P(2)	90.09(13)
C(25)-O(7)	1.118(3)	C(24)-Mn(2)-P(2)	177.14(12)
C(26)-O(8)	1.133(4)	C(25)-Mn(2)-P(2)	90.78(10)
		C(23)-Mn(2)-Br(2)	175.23(10)
		C(26)-Mn(2)-Br(2)	90.49(11)
		C(24)-Mn(2)-Br(2)	87.28(11)
		C(25)-Mn(2)-Br(2)	83.21(11)
		P(2)-Mn(2)-Br(2)	83.21(11)

Tabla 7. Distancias y ángulos de enlace importantes de la molécula 2 del compuesto A.

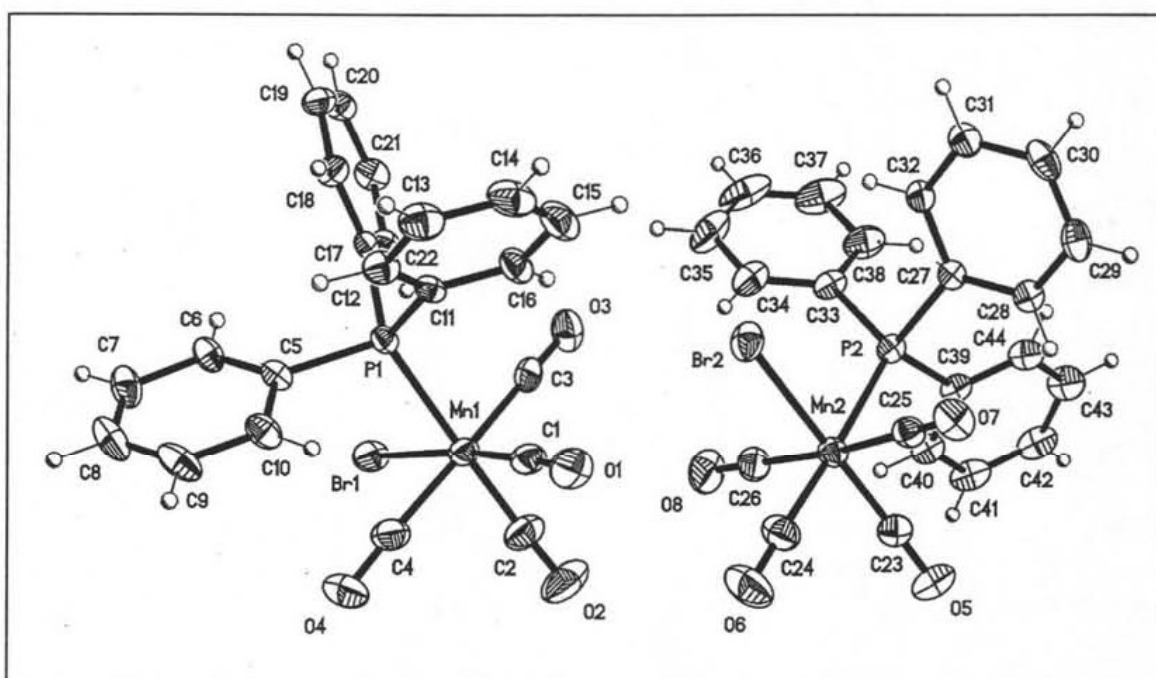


Figura 26. Estructuras de rayos X de las dos moléculas cristalográficamente independientes del compuesto A.

En lo que respecta a los enlaces Mn-P (2.3628(9) Å) y Mn-Br (2.5215(6) Å), se destaca que ambos presentan naturaleza covalente ($\Sigma_{\text{cov}}(\text{Mn}, \text{P}) = 2.49\text{Å}$) y ($\Sigma_{\text{cov}}(\text{Mn}, \text{Br}) = 2.53\text{Å}$)⁶⁹. La estructura molecular del compuesto análogo $[\text{MnCl}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}]$, ya ha sido reportada⁷⁰.

CARACTERIZACIÓN

Para el compuesto B $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\}_2]$, la estructura molecular obtenida tiene una geometría cercana al octaedro, con una isomería *fac cis*. (ver figura 27). Cabe destacar que en la celda se encuentran ocho moléculas, y en la unidad asimétrica se encuentran dos moléculas. En la tabla 8 se presentan las longitudes de enlace y ángulos de enlace más representativos de esta molécula.

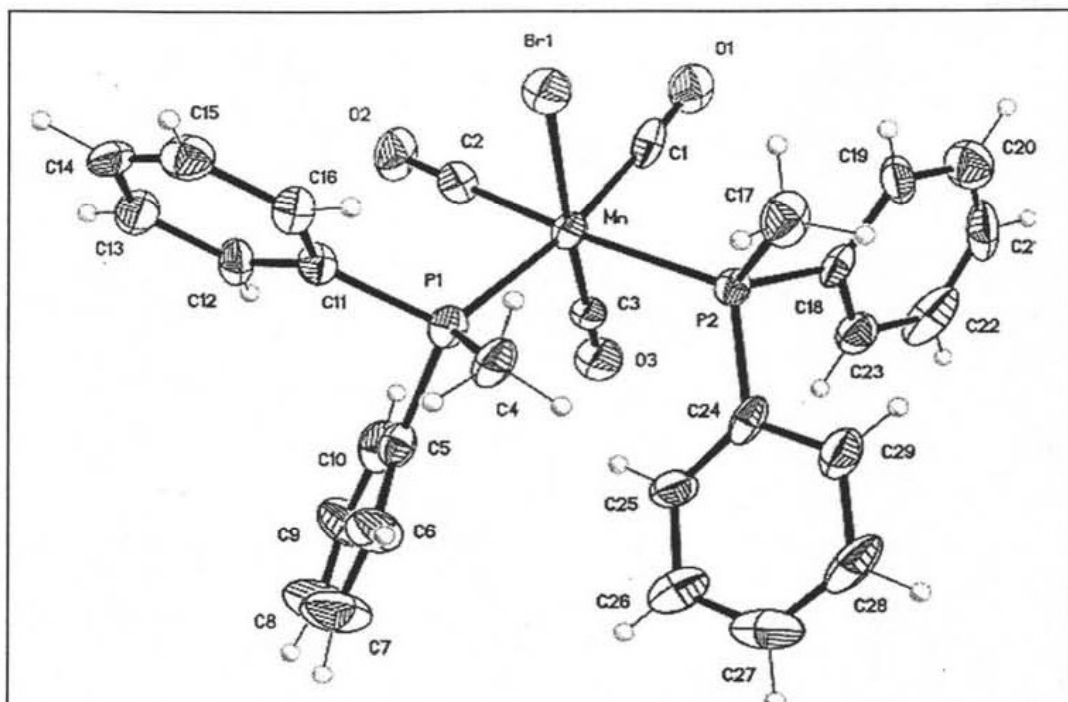


Figura 27. Estructura de rayos X del compuesto B.

Distancia de enlace seleccionados [Å]		Ángulos de enlace seleccionados [°]	
Mn-C(1)	1.810(9)	C(1)-Mn-C(2)	87.8(3)
Mn-C(2)	1.814(7)	C(1)-Mn-C(3)	90.7(3)
Mn-P(2)	2.3654(19)	C(3)-Mn-C(2)	90.7(3)
Mn-C(3)	1.818(9)	C(3)-Mn-P(2)	88.2(3)
Mn-P(1)	2.387(2)	C(2)-Mn-P(2)	174.5(2)
Mn-Br(1)	2.5270(14)	C(1)-Mn-P(2)	86.5(2)
C(1)-O(1)	1.140(8)	C(3)-Mn-P(1)	99.1(3)
C(2)-O(2)	1.098(7)	C(2)-Mn-P(1)	89.3(2)
C(3)-O(3)	1.021(11)	C(1)-Mn-P(1)	169.8(2)
		P(2)-Mn-P(1)	96.16(7)
		C(3)-Mn-Br(1)	175.4(3)
		C(2)-Mn-Br(1)	88.4(2)
		C(1)-Mn-Br(1)	84.7(2)
		P(2)-Mn-Br(1)	92.16(6)
		P(1)-Mn-Br(1)	85.41(6)

Tabla 8. Distancias y ángulos de enlace importantes del compuesto B.

CARACTERIZACIÓN

Los enlaces Mn-P (Mn-P(1) 2.387(2) y Mn-P(2) 2.3654(19) Å) y Mn-Br (Mn-Br(1) 2.5270(14) Å), son indicativos de una interacción covalente ($\Sigma_{cov}(\text{Mn}, \text{P})=2.49 \text{ Å}$) y ($\Sigma_{cov}(\text{Mn}, \text{Br})= 2.53 \text{ Å}$)⁶⁹.

Para el compuesto **D** [$\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}$], es una estructura monometálica con una geometría octaédrica distorsionada alrededor del átomo manganeso, presentando una configuración *cis* (ver figura 28). En la celda se encuentran 4 moléculas. El ligante imidodiselenofosfinato se encuentra unido simétricamente al manganeso a través de los átomos de selenio, ambos enlaces Mn-Se presentan una distancia de 2.54(4) Å, presentando una naturaleza covalente ($\Sigma_{cov}(\text{Mn}, \text{Se})= 2.56\text{Å}$)⁶⁹. En lo que respecta al fragmento SePNPSe forma un anillo de seis miembros, y las distancias de enlace P1-N1 y P1A-N1 son equivalentes presentando un valor de 1.59(11)Å, por otro lado la distancia presentada en el enlace Se(1)-P(1) es de 2.17(6)Å lo que sugiere que existe deslocalización de carga a lo largo del metalaciclo. Los valores de distancias de enlace y ángulos de enlace más representativos de esta molécula se presentan en la tabla 9.

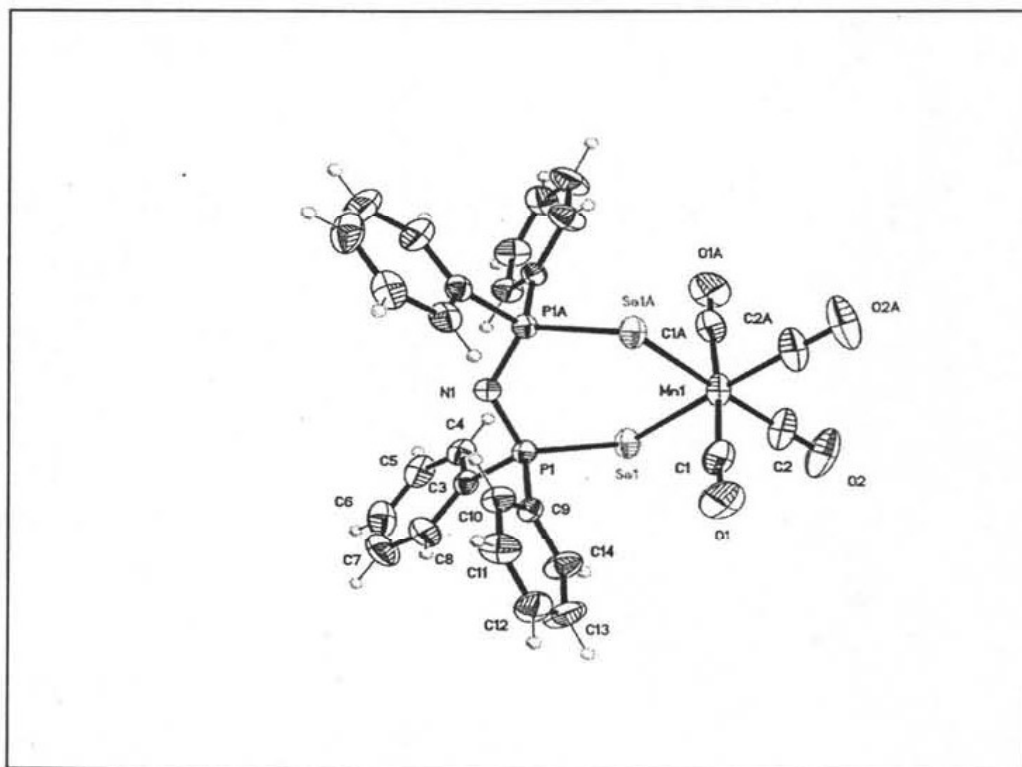


Figura 28. Estructura de rayos X del compuesto D.

CARACTERIZACIÓN

Distancia de enlace seleccionados [Å]		Ángulos de enlace seleccionados [°]	
Mn(1)-C(1)	1.859(3)	C(1)-Mn(1)-C(1A)	175.69(16)
Mn(1)-C(2)	1.795(3)	C(2A)-Mn(1)-Se(1)	174.20(9)
Mn(1)-C(1A)	1.859(3)	C(2)-Mn(1)-Se(1A)	174.20(9)
Mn(1)-C(2A)	1.795(3)	C(2A)-Mn(1)-C(2)	91.4(2)
Mn(1)-Se(1)	2.541(4)	C(2A)-Mn(1)-C(1)	92.08(13)
Mn(1)-Se(1A)	2.541(4)	C(2)-Mn(1)-C(1)	90.93(13)
Se(1)-P(1)	2.1799(6)	C(2A)-Mn(1)-C(1A)	90.93(13)
P(1)-N(1)	1.5911(11)	C(2A)-Mn(1)-C(1A)	92.08(13)
P(1A)-N(1)	1.5911(11)	C(2)-Mn(1)-Se(1)	83.94(10)
O(1)-C(1)	1.138(3)	C(1)-Mn(1)-Se(1)	91.39(8)
O(2)-C(2)	1.143(3)	C(1A)-Mn(1)-Se(1)	85.86(8)
		C(2A)-Mn(1)-Se(1A)	83.94(10)
		C(1)-Mn(1)-Se(1A)	85.86(8)
		C(1A)-Mn(1)-Se(1A)	91.39(8)
		Se(1)-Mn(1)-Se(1A)	100.94(2)
		P(1)-Se(1)-Mn(1)	107.25(19)
		N(1)-P(1)-Se(1)	117.57(7)
		P(1A)-N(1)-P(1)	129.99(16)

Tabla 9. Distancias y ángulos de enlace importantes del compuesto D.

La conformación que presenta el metalaciclo es de bote torcido⁷¹ (ver figura 29). La distancia de mordida Se---Se es de 3.921 Å, y los ángulos de torsión del ligante son Mn1-Se1A-P1A-N1= M1-Se1-P1-N1=56.89°

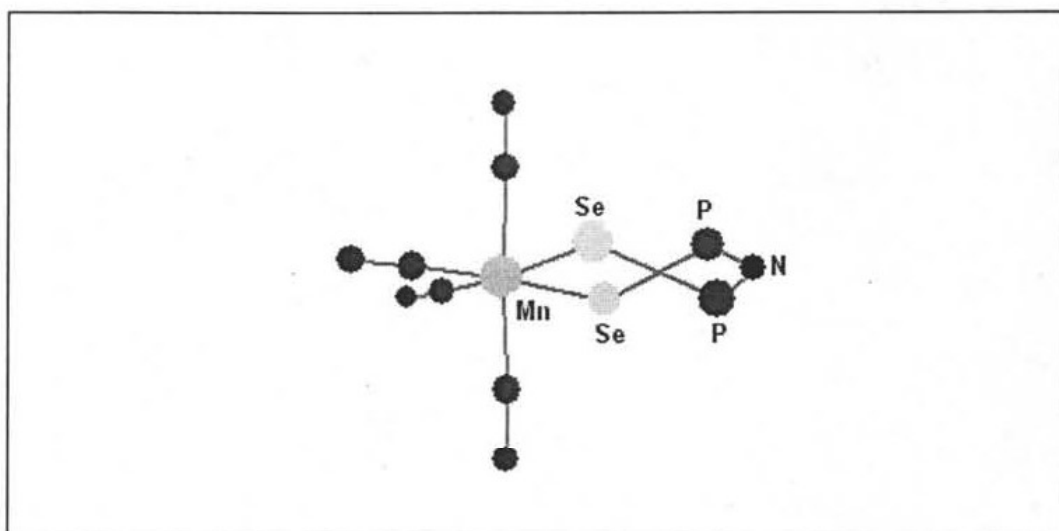


Figura 29. Conformación del fragmento $[Mn\{N(SeP(C_6H_5)_2)_2\}]$ en el compuesto D.

Las longitudes de enlace Mn-C axiales son más largas que las ecuatoriales ($\Delta = 0.064$ Å), esto debido a la influencia *trans* de los átomos de selenio.

CARACTERIZACIÓN

La estructura molecular que presenta el compuesto F $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}$, es monometálica pseudooctaédrica, teniendo una geometría *fac cis* (ver figura 30). En la celda se encuentran ocho moléculas, y presenta dos moléculas cristalográficamente independientes en la unidad asimétrica. El ligante imidofosfinato se encuentra unido al manganeso a través de los átomos de selenio. En las tablas 10 y 11, se indican las distancias de enlace y ángulos de enlace seleccionados de las dos moléculas.

Distancia de enlace seleccionados [Å]		Ángulos de enlace seleccionados [°]	
		C(1)-Mn(1)-Se(2)	90.4(2)
		C(2)-Mn(1)-C(5)	86.2(3)
		C(1)-Mn(1)-C(5)	88.3(3)
		C(2)-Mn(1)-P(5)	92.5(2)
		C(1)-Mn(1)-P(5)	91.7(2)
		C(5)-Mn(1)-P(5)	178.7(2)
		C(2)-Mn(1)-Se(2)	176.6(2)
		C(5)-Mn(1)-Se(2)	95.3(2)
		P(5)-Mn(1)-Se(2)	85.97(6)
		C(2)-Mn(1)-Se(1)	86.0(2)
		C(1)-Mn(1)-Se(1)	176.7(2)
		C(5)-Mn(1)-Se(1)	94.6(2)
		P(5)-Mn(1)-Se(1)	85.30(5)
		Se(2)-Mn(1)-Se(1)	90.87(4)
		P(1)-Se(1)-Mn(1)	103.19(6)
		P(2)-Se(2)-Mn(1)	102.63(6)
		N(1)-P(1)-Se(1)	119.4(2)
		N(1)-P(2)-Se(2)	118.57(19)
		P(2)-N(1)-P(1)	139.0(3)
		O(1)-C(1)-Mn(1)	177.3(7)
		O(2)-C(2)-Mn(1)	176.2(7)
		O(5)-C(5)-Mn(1)	171.1(7)
Mn(1)-C(1)	1.764(7)		
Mn(1)-P(5)	2.369(2)		
Mn(1)-C(2)	1.766(7)		
Mn(1)-C(5)	1.810(7)		
Mn(1)-Se(1)	2.5391(12)		
Mn(1)-Se(2)	2.5352(12)		
Se(1)-P(1)	2.1732(19)		
Se(2)-P(2)	2.1675(19)		
P(1)-N(1)	1.557(5)		
P(2)-N(1)	1.601(5)		
O(1)-C(1)	1.170(7)		
O(2)-C(2)	1.164(7)		
O(5)-C(5)	1.158(7)		

Tabla 10. Distancias y ángulos de enlace importantes de la molécula 1 del compuesto F.

CARACTERIZACIÓN

Distancia de enlace seleccionados [Å]		Ángulos de enlace seleccionados [°]	
Mn(2)-C(4)	1.767(7)	C(4)-Mn(2)-C(3)	91.5(4)
Mn(2)-P(6)	2.361(2)	C(4)-Mn(2)-C(6)	86.8(3)
Mn(2)-C(6)	1.799(7)	C(3)-Mn(2)-C(6)	88.2(3)
Mn(2)-C(5)	1.810(7)	C(4)-Mn(2)-P(6)	93.0(2)
Mn(2)-Se(4)	2.5340(13)	C(3)-Mn(2)-P(6)	90.1(2)
Mn(2)-Se(3)	2.5383(12)	C(6)-Mn(2)-P(6)	178.3(2)
Se(3)-P(3)	2.1682(19)	C(4)-Mn(2)-Se(4)	178.3(2)
Se(4)-P(4)	2.1736(19)	C(3)-Mn(2)-Se(4)	89.7(3)
P(3)-N(2)	1.557(5)	C(6)-Mn(2)-Se(4)	92.8(2)
P(4)-N(2)	1.585(5)	P(6)-Mn(2)-Se(4)	87.45(6)
O(4)-C(4)	1.147(8)	C(4)-Mn(2)-Se(3)	87.2(3)
O(5)-C(5)	1.158(7)	C(3)-Mn(2)-Se(3)	174.5(2)
O(6)-C(6)	1.158(7)	C(6)-Mn(2)-Se(3)	97.0(2)
		P(6)-Mn(2)-Se(3)	84.63(6)
		Se(4)-Mn(2)-Se(3)	91.63(4)
		P(3)-Se(3)-Mn(2)	101.66(6)
		P(4)-Se(4)-Mn(2)	105.19(6)
		N(2)-P(3)-Se(3)	118.39(19)
		N(2)-P(4)-Se(4)	138.5(3)
		P(4)-N(2)-P(3)	177.3(7)
		O(4)-C(4)-Mn(2)	175.6.2(8)
		O(5)-C(5)-Mn(2)	171.1(7)
		O(6)-C(6)-Mn(2)	172.2(7)

Tabla 11. Distancias y ángulos de enlace importantes de la molécula 2 del compuesto F.

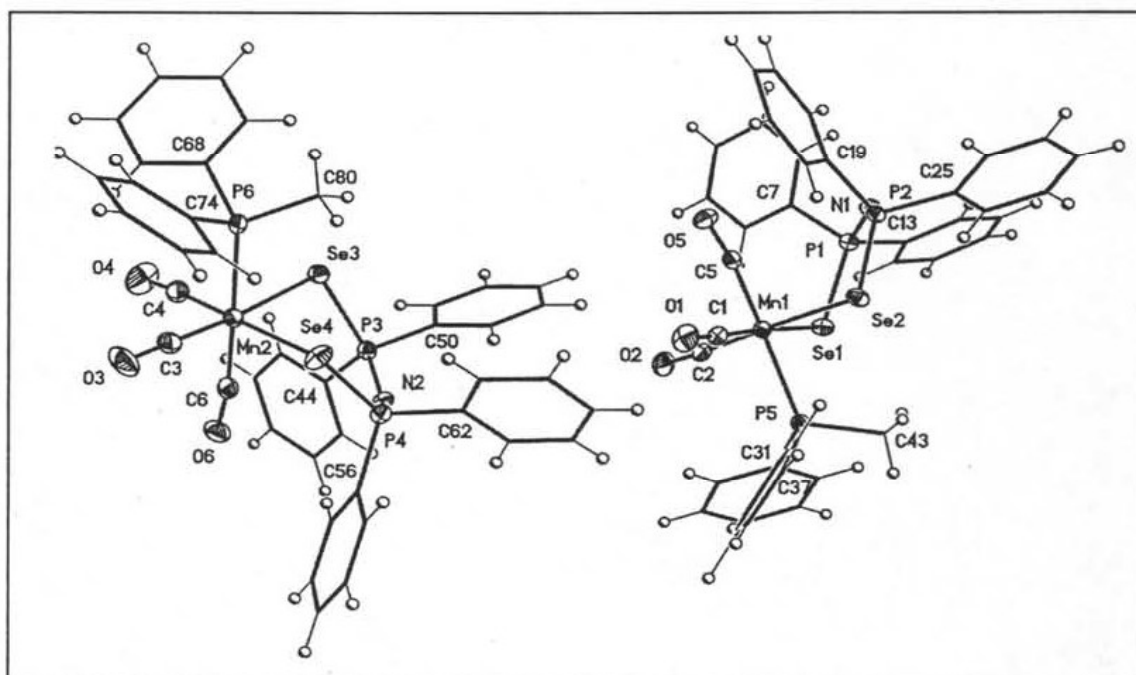


Figura 30. Estructuras de rayos X de las dos moléculas cristalográficamente independientes del compuesto F.

CARACTERIZACIÓN

Hay una pequeña diferencia de 0.004 Å entre los dos enlaces ; Mn(1)-Se(2) 2.5352(12) Å y Mn(1)-Se(1) 2.5391(12) Å, siendo ambos enlaces covalentes ($\Sigma_{\text{cov}}(\text{Mn}, \text{Se}) = 2.56 \text{ Å}$)⁶⁹. Por otro lado el enlace Mn(1)-P(5)= 2.37(2) Å es también eminentemente de naturaleza covalente ($\Sigma_{\text{cov}}(\text{Mn}, \text{P})= 2.49 \text{ Å}$)⁶⁹. Situándonos en el metalaciclo, es un anillo inorgánico de seis miembros y presenta una conformación de media silla⁷⁰ (ver figura 31), y la distancia de mordida Se---Se es de 3.615 Å. Los ángulos de torsión del anillo son Mn1-Se1-P1-N1= 40.87° y Mn1-Se1-P2-N1= 43.87°. Se observa que existen pequeñas diferencias en los valores de las longitudes de enlace; Se(1)-P(1) y Se(2)-P(2) teniendo un $\Delta= 0.006 \text{ Å}$ y por otro lado P(1)-N(1) y P(2)-N(1) presenta un $\Delta= 0.044 \text{ Å}$, lo que sugiere que existe deslocalización de carga a lo largo del metalaciclo.

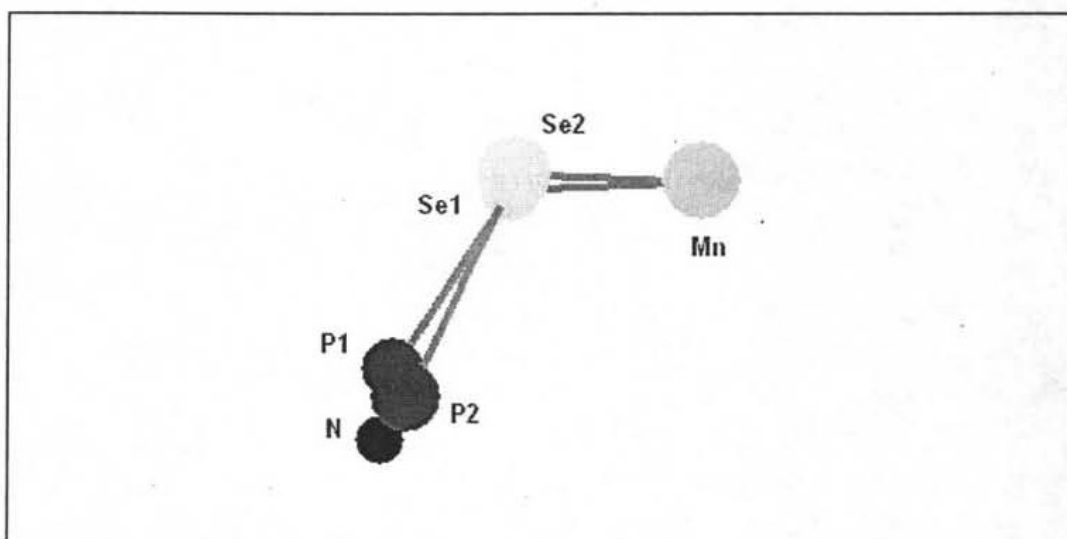


Figura 31. Conformación del fragmento $[\text{Mn}\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}]$ en el compuesto F.

Por último el compuesto **G** $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{dppe})\{\text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}]$, presenta una geometría seudoctaédrica distorsionada (ver figura 32), teniendo una configuración *cis*, presentando 4 moléculas por celda unitaria.

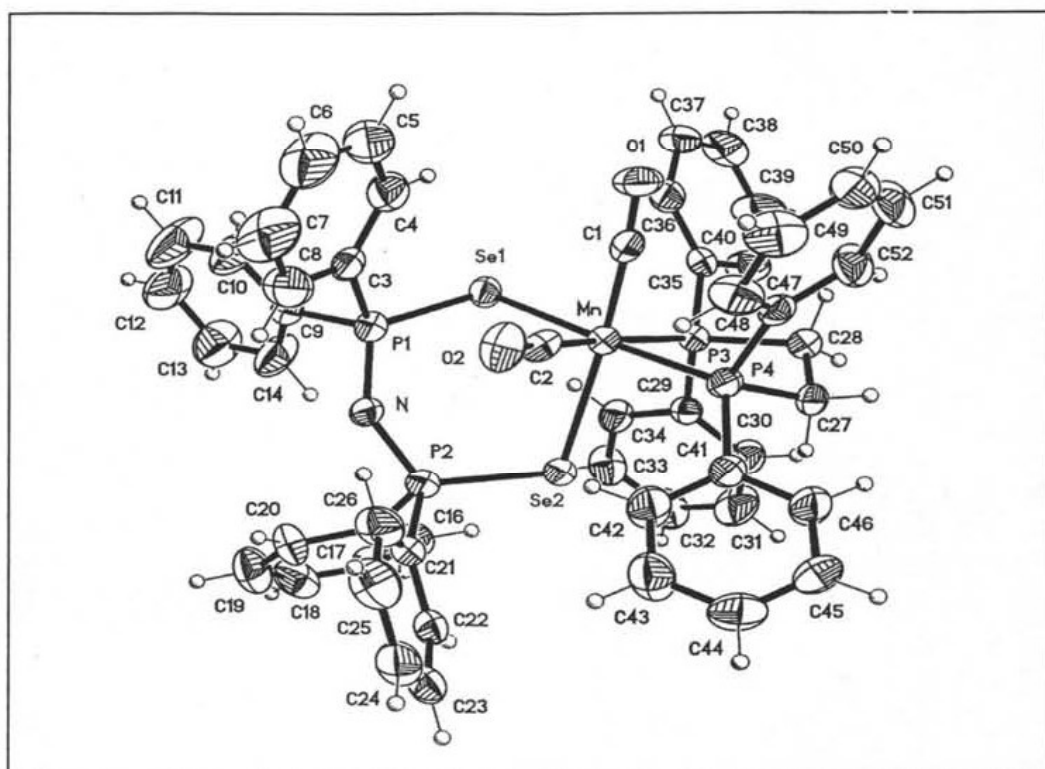


Figura 32. Estructura de rayos X del compuesto G.

Se destaca la presencia de dos metalaciclos, uno de seis miembros, conformado por el ligante $[N(Se(P(C_6H_5)_2)_2)]$ y el manganeso, y otro de cinco miembros constituido por el dppe y el centro metálico. En la tabla 12, se indican las distancias de enlace y ángulos de enlace seleccionados.

El ligante imidodiselenotetrafenildifosfinato se encuentra unido al manganeso a través de los átomos de selenio, por una parte el Se(1) se encuentra *trans* a un átomo de fósforo P(4) y Se(2) está *trans* a un carbono de un grupo carbonilo en este caso C(1), dando lugar a que se presenten dos distintas longitudes de enlace Mn-Se, siendo 2.5514(7) Å para Mn-Se(1) y 2.5438(7) Å para Mn-Se(2), observándose una diferencia de 0.0076 Å, siendo esta muy pequeña para poder concluir algo sobre la influencia *trans* del CO o del dppe, sobre el ligante. Se destaca que ambas longitudes de enlace son de naturaleza covalente ($\Sigma_{cov}(Mn, Se) = 2.56\text{Å}$)⁶⁹. En lo respecta al ligante dppe con el centro metálico se presentaron las siguientes distancias de enlace Mn-P, de 2.3473(12)

CARACTERIZACIÓN

Distancia de enlace seleccionados [Å]		Ángulos de enlace seleccionados [°]	
		C(1)-Mn-Se(2)	175.85(12)
		C(2)-Mn-P(3)	173.36(13)
		P(4)-Mn-Se(1)	173.6(4)
		C(1)-Mn-C(2)	86.13(18)
Mn-C(1)	1.744(4)	C(1)-Mn-P(4)	91.35(13)
Mn-P(3)	2.347(12)	C(2)-Mn-P(4)	88.80(13)
Mn-C(2)	1.770(4)	C(1)-Mn-P(3)	93.91(14)
Mn-P(4)	2.249(12)	P(4)-Mn-P(3)	84.56(4)
Mn-Se(1)	2.551(7)	C(1)-Mn-Se(1)	87.82(13)
Mn-Se(2)	2.543(7)	C(2)-Mn-Se(2)	92.28(13)
Se(1)-P(1)	2.1677(12)	P(4)-Mn-Se(2)	92.44(3)
Se(2)-P(2)	2.1718(12)	P(3)-Mn-Se(2)	88.11(3)
P(1)-N	1.593(3)	C(2)-Mn-Se(1)	97.45(13)
P(2)-N	1.590(3)	P(3)-Mn-Se(1)	89.18(3)
P(3)-C(28)	1.836(3)	Se(2)-Mn-Se(1)	88.60(2)
P(4)-C(27)	1.836(3)	P(1)-Se(1)-Mn	99.83(4)
O(1)-C(1)	1.164(4)	P(2)-Se(2)-Mn	105.46(4)
O(2)-C(2)	1.165(4)	N-P(1)-Se(1)	117.80(11)
		N-P(2)-Se(2)	119.89(12)
		P(2)-N-P(1)	133.46(19)
		O(1)-C(1)-Mn	174.0(4)
		O(2)-C(2)-Mn	175.0(4)

Tabla 12. Distancias y ángulos de enlace importantes del compuesto G.

Å para Mn-P(3) y 2.2493(12) Å para Mn-P(4), existiendo una diferencia de 0.098 Å entre ellos, lo que se considera que en este caso si se puede atribuir a una influencia *trans*, ya que P(4) se encuentra *trans* Se(1) y P(3) a C(2) de carbonilo, siendo el CO quien ejerce mayor influencia *trans*. Considerando ($\Sigma_{cov}(\text{Mn}, \text{P}) = 2.49 \text{ Å}$)⁶⁹, ambos presentan interacción covalente. Esto resulta muy interesante, ya que al parecer las distancias Mn-Se no son susceptibles de sufrir influencia *trans*, por la poca variación en la longitud de una con respecto a la otra; lo que sugiere que probablemente el comportamiento de enlace de los átomos calcógenos al centro metálico puede ser puramente σ y, por otra parte, los fósforos del dppe, sí presentan una diferencia significativa en las distancias de enlace Mn-P, como se discutió con anterioridad, dando la pauta para considerar, que los fósforos del dppe si deben tener un comportamiento de donación σ -aceptación π . En lo concerniente a la deslocalización de carga a lo largo del anillo de seis miembros formado por el ligante $[\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)]$ y el manganeso, es corroborada por las pequeñas diferencias en las longitudes de enlace Se(1,2)-P(1,2) y P(1,2)-N, donde para la primera es de 0.0041 Å y la segunda de 0.003 Å. El fragmento $[\text{Mn}\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\}]$ presenta una conformación de media silla⁷¹ (ver figura 33), y la

CARACTERIZACIÓN

distancia de mordida Se---Se es de 3.558 Å. Los ángulos de torsión son Mn-Se1-P1-N= 46.52° y Mn-Se2-P2-N= 14.34°.

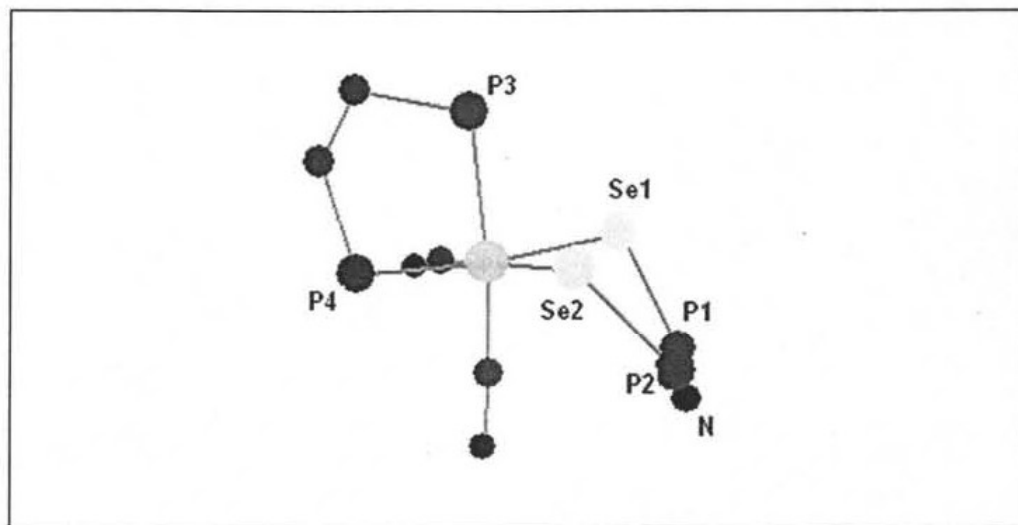


Figura 33. Conformación del fragmento $[Mn\{N(SeP(C_6H_5)_2)_2\}]$ en el compuesto G.

Los anillos $[Mn\{N(SeP(C_6H_5)_2)_2\}]$ en los compuestos **D**, **F** y **G**, presentan una gran flexibilidad; esto corroborado por las grandes variaciones en la distancia de mordida Se---Se, y también por las dos distintas conformaciones adoptadas en estos complejos.

6. CONCLUSIONES.

Mediante dos rutas distintas, se pudieron obtener compuestos del tipo $[\text{Mn}(\text{CO})_4 \cdot x(\text{L})_x \{ \text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2 \}]$ (donde; $x = 0, 1$ ó 2 ; $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ y $\frac{1}{2}\text{dppe}$) (compuestos **D-G**). Dado que, el objetivo del presente trabajo es observar la influencia que presentan las fosfinas ($\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ y dppe), ya sea: actuando como nucleófilos (método 1), o directamente unidos al metal (método 2); se observó que la reactividad de cada método, o en otras palabras los tiempos de reacción se ven afectados dependiendo de la forma en como sean utilizados estos ligantes fosforados. Ya que, a partir de los valores de las frecuencias de $\nu(\text{CO})$, se estableció que los ligantes monofosfina o dppe actuando como nucleófilos desplazan más fácilmente un ligante CO del compuesto **D** $[\text{Mn}(\text{CO})_4 \{ \text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2 \}]$, utilizado como complejo de partida del método 1, caso contrario cuando las fosfinas se encuentran unidas directamente al manganeso en compuestos de partida del tipo $[\text{MnBr}(\text{CO})_{5-x}(\text{L})_x]$ (donde $X = 1$ o 2 ; $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ y $\frac{1}{2}\text{dppe}$) del método 2, debido a que los enlaces M-CO en este tipo de complejos se encuentran más fortalecidos que en el caso del compuesto **D** del método 1, atribuido principalmente a que, las fosfinas donan mayor cantidad de densidad electrónica al centro metálico, haciendo menos susceptible un CO de ser desplazado.

Por otra parte, comparando los valores de frecuencia de vibración $\nu(\text{CO})$ de los compuestos $[\text{Mn}(\text{CO})_4 \{ \text{N}(\text{S}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2 \}]$ y $[\text{Mn}(\text{CO})_4 \{ \text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2 \}]$, se estableció que el ligante selenado presenta mayor donación al metal que su congénere azufrado. Esta misma tendencia fue observada en los complejos del tipo $[\text{Mn}(\text{CO})_2 \{ \text{dppe} \} \{ \text{N}(\text{X}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2 \}]$ (donde $\text{X} = \text{S}$ o Se).

La gran flexibilidad del anión $[\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)]^-$, da lugar a la generación de amplios intervalos en la distancia de mordida Se---Se, y dos distintas conformaciones adoptadas por los metalaciclos, esto observado en las estructuras moleculares obtenidas por difracción de rayos X, de los compuestos **D** $[\text{Mn}(\text{CO})_4 \{ \text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2 \}]$, **F** $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2) \{ \text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2 \}]$ y **G** $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{dppe}) \{ \text{N}(\text{SeP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2 \}]$.

PARTE EXPERIMENTAL

7. PARTE EXPERIMENTAL

7.1. REACTIVOS, DISOLVENTES Y EQUIPO UTILIZADO.

Todos los disolventes utilizados fueron purificados por métodos conocidos⁷². Los reactivos clorodifenilfosfina, hexametildisilazano terbutóxido de potasio y $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ son provenientes de Strem Chemicals, por otra parte la metildifenilfosfina, trifenilfosfina, bis-1,2-(difenilfosfina)etano (dppe) son marca Aldrich y el selenio gris Fisher Scientific Company. Los reactivos fueron utilizados sin purificación previa, a excepción de clorodifenilfosfina, la cual fue destilada (102°C, 1 mm Hg),

Todas las reacciones fueron llevadas a cabo bajo atmósfera de nitrógeno usando técnicas Schlenk.

Los análisis de infrarrojo se hicieron en el espectrofotómetro Nicolet FT-IR 55X en disolución, y en un Perkin Elmer 283B en KBr. Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de los núcleos ^1H (300 MHz), ^{13}C (75.6 MHz), ^{31}P (121.7 MHz) y ^{77}Se (57.3 MHz), se obtuvieron en un equipo Jeol GX300 en cloroformo a temperatura ambiente. Los desplazamientos químicos están reportados con referencias internas, para ^1H y ^{13}C se utilizó tetrametilsilano TMS, para ^{31}P se utilizó H_3PO_4 (al 85%) y para ^{77}Se se empleó difenildiselenuro ($\text{Se}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$). La espectrometría de masas se realizó por la técnica de bombardeo de átomos rápidos (FAB^+), utilizando un equipo JEOL SX-102^a. Los resultados de difracción de rayos X se obtuvieron en un difractómetro Bruker Smart Apex CCD, a temperatura ambiente. Los puntos de fusión se determinaron en un fusímetro Fisher-Johns y están sin corregir. Los análisis elementales fueron realizados en los laboratorios Galbraith Knoxville, Tennessee EU.

PARTE EXPERIMENTAL

7.2. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS.

7.2.1. SÍNTESIS DE LOS PRECURSORES HALOFOSFORADOS DE MANGANESO.

Obtención del $[\text{MnBr}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}]$. Se siguió lo descrito por Angelici⁴⁹, con unas pequeñas variaciones. En un Schlenk se colocaron 2g (7.27 mmol) de $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ en 25 mL de CHCl_3 , obteniéndose una disolución amarillo anaranjado, se dejó agitando por 10 min., posteriormente bajo flujo constante de nitrógeno se agregan 1.9g (7.27 mmol) de trifenilfosfina, no hubo cambio aparente de coloración, y se agregaron otros 25 mL de CHCl_3 . Se dejó agitando por 24 h. Se evaporó por completo el disolvente quedando un aceite anaranjado, se lavó con 50 mL de hexano frío para inducir a la precipitación, se filtró por medio de cánula a otro Schlenk lo disuelto en hexano, obteniéndose un sólido amarillo, siendo este el producto deseado. Rend. 88% (3.25g, 6.38 mmol).

Obtención del $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2]$. En un Schlenk se colocaron 2g (7.27 mmol) de $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ en 25 mL de CHCl_3 , obteniéndose una disolución amarillo anaranjado, se dejó agitando por 10 min., posteriormente bajo flujo constante de nitrógeno se agregaron 1.45 g (7.27mmol) de metildifenilfosfina disuelta en 25 mL de CHCl_3 , se agregaron por medio de presión positiva, no hay cambios de color aparente. Se dejó agitando por 22 h. Se evaporó por completo el disolvente obteniéndose un aceite color rojizo, se lavó con 50 mL de hexano frío, lo que se disolvió en hexano se transfiere a otro Schlenk por medio de cánula, se evaporó todo el disolvente, se lavó con otros 20 mL de hexano y se filtró de nuevo por cánula, obteniéndose un sólido amarillo. Rend. 65% (2.92g, 4.72 mmol). IR (KBr): ν_{CO} 2091m, 2009mf, 1960f cm^{-1} . IR (nujol): ν_{CO} 2022f, 1950mf y 1904f cm^{-1} ; 2999d (CH_3), 1485d ($\text{C}=\text{C}$), 1436m ($\text{C}=\text{C}$), 1097d ($\text{C}-\text{H}$) y 893d ($\text{C}-\text{H}$) cm^{-1} . RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): 2.26 ppm [*d*, $^2\text{J}(\text{PH})=9$ Hz]; multipletes en 7.64-7.48 ppm correspondientes a los protones aromáticos; RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 121.7 MHz): 133.8 ppm [*d*, C_{ipso} , $^1\text{J}(\text{PC}) = 42$ Hz]; 131.5 ppm [C_o]; 128.7 ppm [C_m]; 130.7 ppm [C_p]; 210.6, 216.3 ppm [CO]; RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 121.7 MHz): 21.7 ppm. MS (m/e): 535 $[\text{M}-3\text{CO}]^+$, 455 $[\text{M}-\text{Br}]^+$.

PARTE EXPERIMENTAL

Obtención del $[\text{MnBr}(\text{CO})_3\{\text{dppe}\}]$. Para su obtención de este sólido amarillo se siguió la técnica descrita por Carriedo y colaboradores^{63b}. Rend. 97% (2.04g, 3.3 mmol).

7.2.2. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS $[\text{HN}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$, $[\text{HN}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)]$ y $\text{K}[\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)]$.

Obtención del compuesto $[\text{HN}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2]$. Se siguió la técnica descrita por Wang y colaboradores²⁴ con unas modificaciones. En un matraz de bola de 1000 mL con tres bocas se colocaron 9.79 g (60.6 mmol) de $\text{HN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ y se agregaron 250 mL de THF seco, se dejó agitando por veinte minutos, posteriormente por medio de un embudo de adición se agregó lentamente (por espacio de una hora) 26.7 g (121.3 mmol) de $\text{PCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ disueltos en 50 mL de THF. Se dejó cuatro horas en reflujo. Posteriormente de destiló el disolvente que contenía $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$, hasta dejar aproximadamente unos 20 mL del volumen original. Se dejó enfriar completamente, y se agregaron 100 mL de etanol seco. Se puso en reflujo 4 h, y se dejó enfriar lentamente, obteniéndose agujas transparentes, se filtraron a vacío y se lavaron con hexano frío (3X20mL). Rend. 61% (14.2 g, 36.8 mmol).

Obtención del compuesto $[\text{HN}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)]$. Se siguió la técnica descrita por Bhattacharyya y colaboradores^{18a}. Rend. 84% (3.56 g, 6.55 mmol).

Obtención del compuesto $\text{K}[\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)]$. Se siguió la técnica descrita por Bhattacharyya y colaboradores^{18b}. Rend. 96% (3.10 g, 5.33 mmol).

7.2.3. SÍNTESIS DEL COMPUESTO $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\}]$.

La reacción fue seguida por cromatografía en placa fina utilizando hexano/AcOEt (9:1) como eluyente. Se obtuvieron cristales adecuados para rayos X, utilizando sistemas de cristalización con hexano a 4°C

PARTE EXPERIMENTAL

Obtención del compuesto $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\}] \text{D}^{46}$. En un Schlenk se colocaron 0.2g (0.39 mmol) de $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ y se agregaron 25 mL de THF, se dejó agitando por 10 min, observándose una disolución amarillo anaranjado. Posteriormente por medio de presión positiva se agregaron 0.228 g (0.39 mmol) de $\text{K}[\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)]$ disueltos en 25 mL de THF, cambiando a una disolución anaranjada. Se dejó en reflujo durante 1 h. Se evaporó por completo el disolvente, quedando un aceite anaranjado, se lavó con 50 mL de hexano frío, la disolución se transfirió a otro Schlenk y se evaporó por completo el disolvente, obteniéndose un sólido anaranjado. Rend. 78 % (0.402 g, 0.56 mmol), p.f. 223-225 °C. Anal. Elem. para $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{MnNO}_4\text{P}_2\text{Se}_2$: calc. C, 47.42; H, 2.84; N, 1.98%, exp. C, 46.9; H, 3.1; N, 1.56%. IR (KBr): ν_{CO} 2076m, 2003mf, 1985f, 1932f cm^{-1} ; $\nu(\text{P}_2\text{N})$ 1188m cm^{-1} ; $\nu(\text{PSe})$ 540m cm^{-1} . IR (CHCl_3): ν_{CO} 2080m, 2007mf, 1991f, 1950f cm^{-1} . RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): multipletes en 7.4-7.8 ppm correspondientes a los protones aromáticos; RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 121.7 MHz): 136.2 ppm [*dd*, C_{ipso} , $^1\text{J}(\text{PC})=100$ Hz, $^3\text{J}(\text{PNC})=4$ Hz]; 127.2 ppm [*d*, C_{o} , $^2\text{J}(\text{PCC})=14$ Hz]; 129.9 ppm [*d*, C_{m} , $^3\text{J}(\text{PCCC})=12$ Hz]; 130.3 ppm [*s*, C_{p}]; 214.9, 209.9 ppm [*s*, CO]; RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 121.7 MHz): 27.0 ppm [$^1\text{J}(\text{PSe})=562$ Hz]; RMN $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 57.34 MHz): -352.2 [*d*, $^1\text{J}(\text{PSe})=562$ Hz]. MS (m/e): 597 $[\text{M}-4\text{CO}]^+$.

7.2.4. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DEL TIPO $[\text{Mn}(\text{CO})_4$

$\text{x}(\text{L})_{\text{x}}\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\}$ A PARTIR DE LA INTERACCIÓN DEL COMPUESTO $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\}]$ Y LAS CORRESPONDIENTES MONOFOSFINAS Y dppe. (Método 1).

Todas estas reacciones fueron seguidas por infrarrojo en la región característica para las vibraciones de los carbonilos, y fueron detenidas hasta que ya no hubo cambio aparente. La purificación de estos compuestos fue por medio de cristalización fraccionada. Se utilizaron sistemas de cristalización $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$ (1:1) a 4°C.

Obtención del compuesto $[\text{Mn}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\}] \text{E}$. En un Schlenk se colocaron 0.1 g (0.14 mmol) del compuesto $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\}]$ y se agregaron 30 mL de tolueno, observándose una coloración amarillo anaranjado, se dejó 10 min. agitando. Posteriormente se añadieron por medio de presión positiva 0.108

PARTE EXPERIMENTAL

g (0.42 mmol) de $P(C_6H_5)_3$ disueltos en 40 mL de tolueno, observándose un cambio de coloración a amarillo ocre. Se dejó bajo reflujo 10 min. Se evaporó por completo el tolueno, quedando un aceite amarillo, se precipitó un sólido, añadiendo 50 mL de hexano frío, quedando un sólido amarillo. Rend. 69% (0.09 g, 0.09 mmol), p.f. 157-159 °C. Anal. Elem. para $C_{45}H_{35}MnNO_3P_2Se_2$: calc. C, 57.8; H, 2.8; N, 1.97%, exp. C, 59.9; H, 4.5; N, 1.0 %. IR (KBr): ν_{CO} 2005mf y 1902mf cm^{-1} ; $\nu(P_2N)$ 1177m y 780md cm^{-1} ; $\nu(PSe)$ 540m cm^{-1} . IR ($CHCl_3$): ν_{CO} 2010mf, 1938m y 1908m cm^{-1} . RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz): multipletes en 7.0-7.98 ppm correspondientes a los protones aromáticos; RMN $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 121.7 MHz): 130.82 ppm [*d* C_{ipso} (\underline{C} -P), $^1J(PC)=22$ Hz,]; 130.97 ppm [*d* C_{ipso} (\underline{C} -PNP), $^1J(PC)=22$ Hz,], 132.49 ppm [*d*, C_o , (\underline{C} -P), $^2J(PCC)=11$ Hz]; 134.05 ppm [*d*, C_o , (\underline{C} -PNP), $^2J(PCC)=10$ Hz]; 127.36 ppm [*d*, C_m , (\underline{C} -P), $^3J(PCCC)=7$ Hz]; 127.9 ppm [*d*, C_m , (\underline{C} -PNP), $^3J(PCCC)=10$ Hz]; [*d*, C_m , (\underline{C} -P), $^3J(PCCC)=7$ Hz]; 129.67 ppm [*s*, C_p , (\underline{C} -P)]; 130.19 ppm [*s*, C_p , (\underline{C} -PNP)]; 218.70, 218.0 ppm [*s*, CO]; RMN $^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 121.7 MHz): 28.3 ppm [*dd*, $^1J(PSe)=573$ Hz; $^2J(PSe)=22$ Hz; *d* $^3J(PP)=21$ Hz]; 48.45 ppm [*s*] RMN $^{77}Se\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 57.34 MHz): -281.7 ppm [*dd*, $^1J(PSe)=573$ Hz; $^2J(PSe)=22$ Hz]. MS (m/e): 888 [$M-2CO$] $^+$, 598 [$M-((CO)\{P(C_6H_5)_3\})$] $^+$.

Obtención del compuesto $[Mn(CO)_3\{PCH_3(C_6H_5)_2\}\{N(Se(P(C_6H_5)_2)_2)\}]$ F. En un Schlenk se colocaron 0.1 g (0.14 mmol) del compuesto $[Mn(CO)_4\{N(Se(P(C_6H_5)_2)_2)\}]$ y se agregaron 30 mL de tolueno, observándose una coloración amarilla, se deja 10 min. agitando. Posteriormente se añadieron por medio de presión positiva 0.096 g (0.48 mmol) de $P(C_6H_5)_3$ disueltos en 40 mL de tolueno, observándose un cambio de coloración a amarillo anaranjado. Se dejó en reflujo 5 min. Se evaporó el tolueno hasta dejar unos 10 mL del volumen original, se agregaron 80 mL de hexano y se puso en baño de hielo-agua, obteniéndose un sólido amarillo, se filtró a vacío y se lavó con hexano frío (3X10 mL). Rend. 90% (0.11 g, 0.12 mmol), p.f. 162-164 °C. Anal. Elem. para $C_{40}H_{33}MnNO_3P_2Se_2$: calc. C, 54.58; H, 3.77; N, 1.59%, exp. C, 55.31; H, 4.49; N, 1.16 %. IR (KBr): ν_{CO} 2003mf, 1923mf y 1904mf; $\nu(P_2N)$ 1177m y 780md cm^{-1} ; $\nu(PSe)$ 539 cm^{-1} . IR ($CHCl_3$): ν_{CO} 2012mf, 1938f y 1906f cm^{-1} . RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz): 2.26 ppm [*d*, $^2J(PH)=8$ Hz]; multipletes en 7.13-8.0 ppm correspondientes a los protones aromáticos; RMN $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 121.7 MHz): 15.46 ppm [*d*, $^1J(PC)=26$ Hz,]; multipletes en 127.3-132.57 ppm correspondientes a los carbonos de los anillos

PARTE EXPERIMENTAL

aromáticos de $\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ y PNP; 220.69, 217.13 ppm [s, CO]; RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 121.7 MHz): 28.02 ppm [dd, $^1\text{J}(\text{PSe})= 578$ Hz; $^2\text{J}(\text{PSe})= 23$ Hz; $d^3\text{J}(\text{PP})= 22$ Hz]; 31.6 ppm [s] RMN $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 57.34 MHz): -285.0 ppm (dd, $^1\text{J}(\text{PSe})= 574$ Hz; $^3\text{J}(\text{PSe})= 23$ Hz). MS (m/e): 797 $[\text{M}-2\text{CO}]^+$, 597 $[\text{M}-\{\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}]^+$.

Obtención del compuesto $[\text{Mn}(\text{CO})_2\{\text{dppe}\}\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\}]$ G. En un Schlenk se colocaron 0.08 g (0.11 mmol) del compuesto $[\text{Mn}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\}]$ y se agregaron 30 mL de tolueno, observándose una coloración amarillo, se deja 10 min. agitando. Posteriormente se añadieron 0.044 g (0.11 mmol) de dppe disueltos en 40 mL de tolueno, no se observó cambio de color aparente. Se dejó en reflujo 0.5 h. Se evaporó el tolueno por completo, obteniéndose un sólido ocre, y se lavó con hexano frío (3X10 mL). Rend. 74% (0.087 g, 0.08 mmol), p.f. 195-196 °C. Anal. Elem. para $\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{MnNO}_2\text{P}_2\text{Se}_2$: calc. C, 59.39; H, 4.22; N, 1.33%, exp. C, 56.28; H, 4.53; N, 1.30%. IR (KBr): ν_{CO} 1925m y 1859m; $\nu(\text{P}_2\text{N})$ 1175m y 738m cm^{-1} ; $\nu(\text{PSe})$ 538m y 511m cm^{-1} . IR (CHCl_3): ν_{CO} 1930mf y 1863f cm^{-1} . RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): multipletes en 2.4-2.9 ppm protones metilénicos [d , $^2\text{J}(\text{PH})= 8$ Hz]; multipletes en 7.18-7.35 ppm correspondientes a los protones aromáticos; RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 121.7 MHz): multipletes en 28.04 ppm para los carbonos metilénicos; multipletes en 127.52-132.56 ppm correspondientes a los carbonos de los anillos aromáticos del dppe y PNP; RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 121.7 MHz): 26.35 ppm [d , $^1\text{J}(\text{PSe})= 605$ Hz; d , $^3\text{J}(\text{PP})= 25$ Hz; d , $^3\text{J}(\text{PSe})= 26$ Hz]; 27.33 ppm [t , $^1\text{J}(\text{PSe})= 604$ Hz; $d^3\text{J}(\text{PP})= 21$ Hz; t , $^3\text{J}(\text{PSe})= 21$ Hz]; 66.01 ppm [d , $^2\text{J}(\text{PP})= 19$ Hz] y 94.37 ppm [s]. RMN $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 57.34 MHz): -227.65 ppm [dt , $^1\text{J}(\text{PSe})= 604$ Hz; $^2\text{J}(\text{PSe})= 43$ Hz] -328.10 ppm [d , $^1\text{J}(\text{PSe})= 605$ Hz]; MS (m/e): 996 $[\text{M}-2\text{CO}]^+$, 597 $[\text{M}-\text{dppe}]^+$.

6.2.5. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DEL TIPO $[\text{Mn}(\text{CO})_4$

$_x(\text{L})_x\{\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)\}]$ A PARTIR DE LA INTERACCIÓN DE
 $\text{K}[\text{N}(\text{Se}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2)]$ CON LOS PRECURSORES
HALOFOSFORADOS DE MANGANESO. (Método 2)

Todas estas reacciones fueron seguidas por infrarrojo en la región característica para las vibraciones de los carbonilos, y fueron detenidas hasta que ya no hubo cambio aparente.

PARTE EXPERIMENTAL

La purificación de estos compuestos fue por medio de cristalización fraccionada. Se utilizaron sistemas de cristalización CH₂Cl₂/hexano (1:1) a 4°C.

Obtención del compuesto [Mn(CO)₃{P(C₆H₅)₃}{N(Se(P(C₆H₅)₂)₂)}] E. En un Schlenk se colocaron 0.2g (0.39 mmol) del compuesto [MnBr(CO)₃{PCH₃(C₆H₅)₂]₂, añadiéndose 30 mL de tolueno, obteniéndose una coloración anaranjada, se dejó agitando 10 min. Posteriormente por medio de presión positiva se agregaron 0.228 g (0.39 mmol) de K[N(Se(P(C₆H₅)₂)₂)] disueltos en 30 mL de tolueno, no hay cambio de coloración aparente. Se pone bajo reflujo por 1 h., la disolución cambió a una coloración ocre anaranjado. La disolución fue filtrada por medio de cánula para separar el KBr. Se evaporó por completo el tolueno quedando un sólido anaranjado, se lavó con hexano frío (3X10 mL). Rend. 76 % (0.281 g, 0.29 mmol).

Obtención del compuesto [Mn(CO)₃{PCH₃(C₆H₅)₂}{N(Se(P(C₆H₅)₂)₂)}] F. En un Schlenk se colocaron 0.2 g (0.32 mmol) del compuesto [MnBr(CO)₃{PCH₃(C₆H₅)₂]₂, añadiéndose 30 mL de tolueno y se dejó 10 min. bajo agitación constante observándose una coloración anaranjada. Por medio de presión positiva se agregaron 0.187 g (0.32 mmol) de K[N(Se(P(C₆H₅)₂)₂)] disueltos en 30 mL de tolueno, no hay cambio de coloración aparente. Se puso bajo reflujo 2 h., cambiando la coloración a una tonalidad más rojiza. Se filtró por medio de cánula para separar el KBr. Se evaporó por completo el tolueno, quedando un aceite rojizo, precipitó un material amarillo agregando 50 mL de hexano frío, se filtró por medio de cánula a otro Schlenk, se evaporó por completo el hexano quedando un aceite amarillo. Por medio de cromatografía en placa fina se detectó en el aceite amarillo la presencia de la fosfina que se descoordinó AcOEt/hexano (9:1). Rend. 33% (0.142g, 0.16 mmol).

Obtención del compuesto [Mn(CO)₂{dppe}{N(Se(P(C₆H₅)₂)₂)}] G. En un Schlenk se colocaron 0.2g (0.32 mmol) del compuesto [MnBr(CO)₃{dppe}], añadiéndose 30 mL de tolueno, observándose una coloración amarilla. Por medio de presión positiva se agregaron 0.18 g (0.32 mmol) de K[N(Se(P(C₆H₅)₂)₂)] disueltos en 30 mL de tolueno, no hubo cambio de coloración aparente. Se puso en reflujo 4 ½ h, cambiando la coloración a café rojizo. Se filtró por cánula la disolución para separar el KBr. se evapora por completo el tolueno, quedando un aceite café rojizo, precipitó un sólido

PARTE EXPERIMENTAL

café anaranjado agregando 50 ml de hexano frío, se filtró por cánula la disolución a otro Schlenk. Se obtiene un sólido color ocre. Rend. 62% (0.211g, 0.20 mmol).

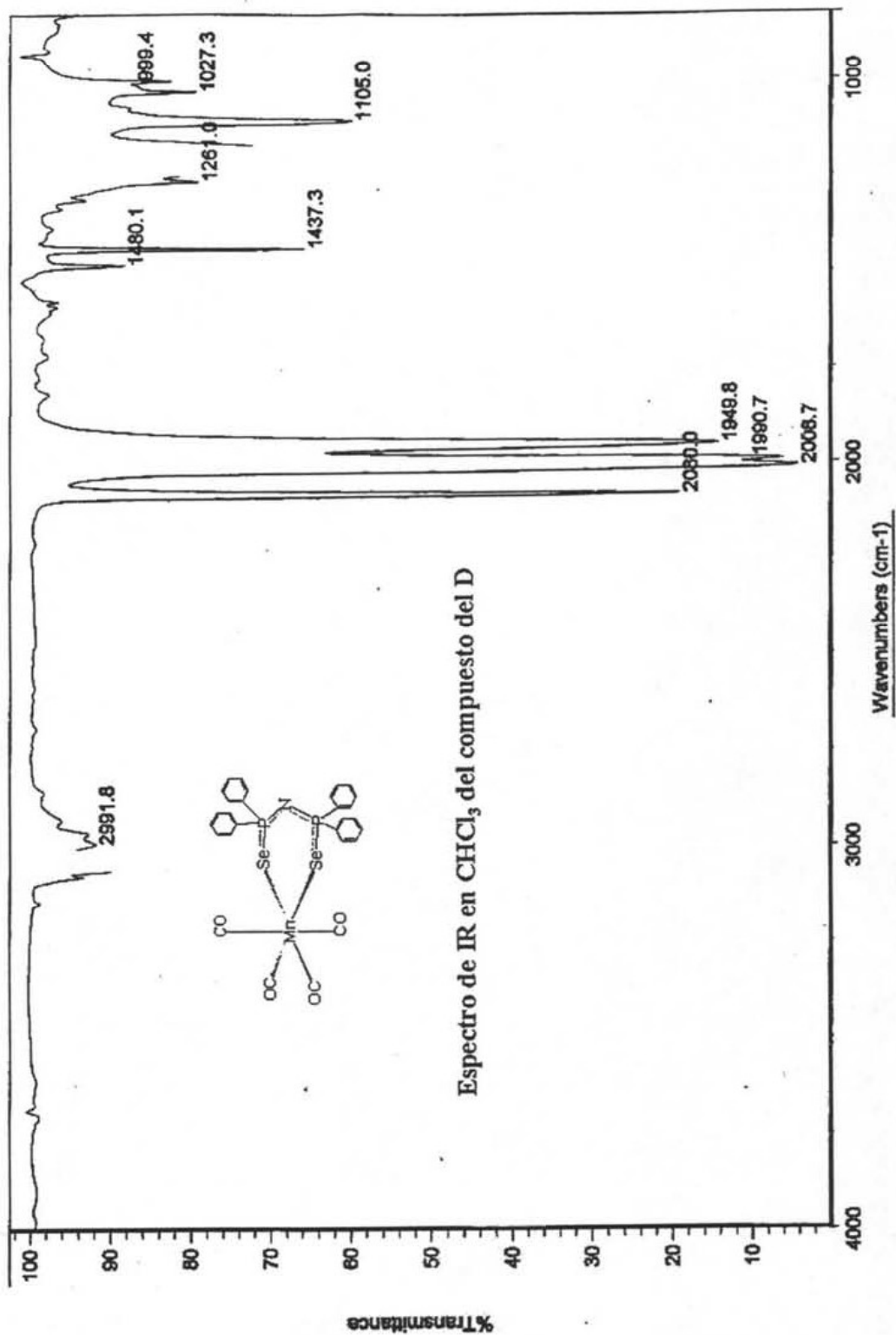
BIBLIOGRAFÍA

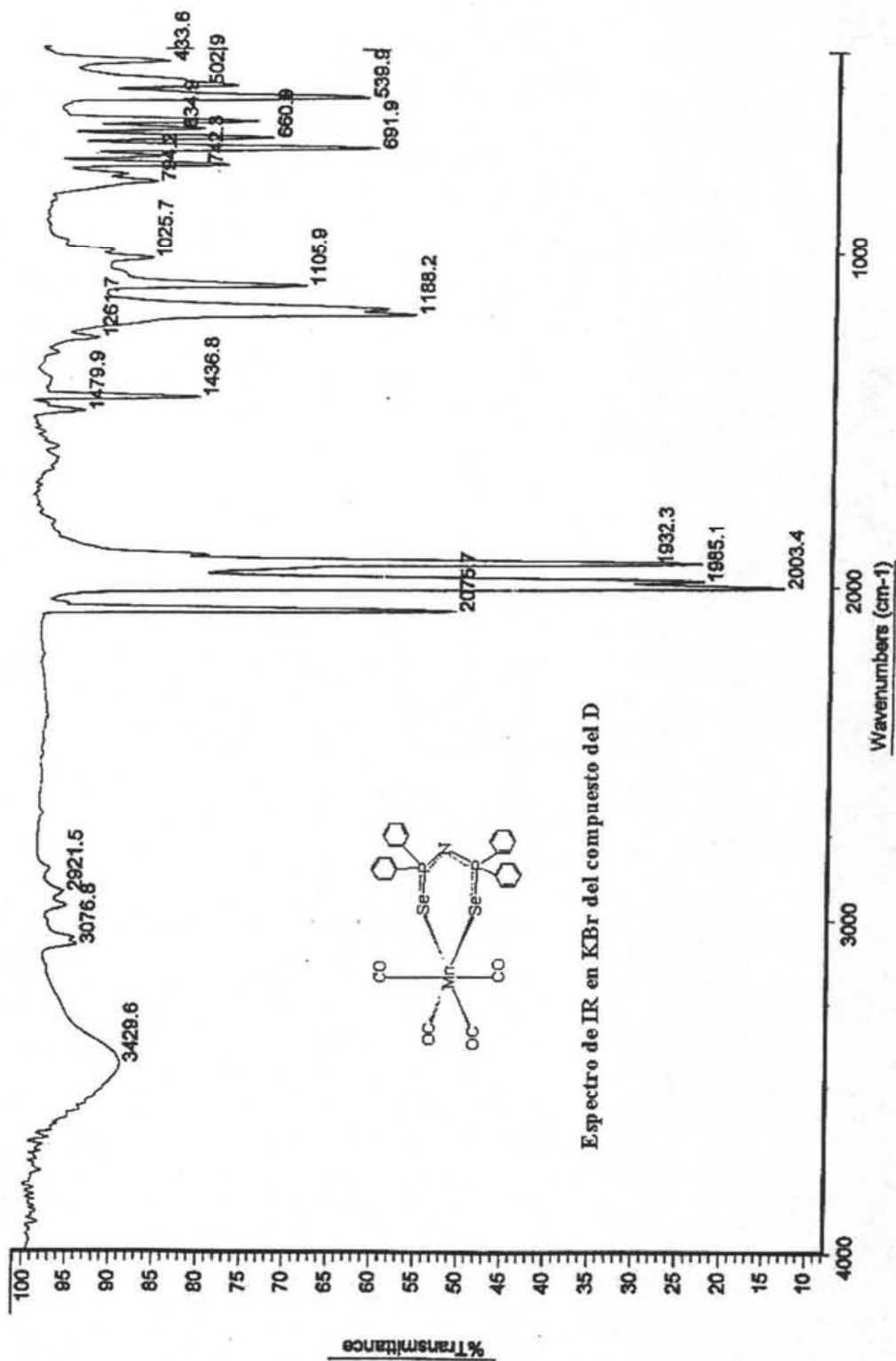
- [1] P. Mathur, *Adv. Organomet. Chem.*, **1997**, 41, 243-314.
- [2] [a] E. G. Hope and W. Levason, *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, 122, 109-170. [b] G. G. Briand, T. Chivers and M. Parvez, *Angew. Chem. Int. Engl.* **2002**, 41, 3468-3470.
- [3] S.C. O'Neal, W.T. Pennington and J.W. Kolis, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 3134-3138.
- [4] M. Hidai, S. Kuwata and Y. Mizobe, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 46-52.
- [5] L. C. Roof and J. W. Kolis, *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 1037-1080.
- [6] M. G. Kanatzidis and S. P. Huang, *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, 130, 509-621.
- [7] P.J. Blower and J.R. Dilworth, *Coord. Chem. Rev.*, **1987**, 76, 121-185.
- [8] H. J. Gysling, *Coord. Chem. Rev.*, **1982**, 42, 133-244.
- [9] S. G. Murray and F. R. Hartley, *Chem. Rev.*, **1981**, 81, 365-414.
- [10] W. Levason, S. D. Orchard and G. Reid, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 225, 159-199.
- [11] T. MC. Blagborough, R. Davis and P. Ivison, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 467, 85-94.
- [12] S. O. Grim and J.D. Mitchell, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 1762-1770.
- [13] S. O. Grim, L. C. Satek, Ch. A. Tolman and J. P. Jesson, *Inorg. Chem.*, **1975**, 14, 656-660.
- [14] S. O. Grim and E. D. Walton, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 1982-1987.
- [15] D. E. Berry, J. Browning, K. R. Dixon and R. W. Hilts, *Can. J. Chem.*, **1988**, 66, 1272-1282.
- [16] N.M. Karayannis, C.M. Mikulski and L.L. Pytlewski, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, **1971**, 5, 69-105.
- [17] T. S. Lobana, *Prog. Inorg. Chem.*, **1989**, 37, 495-588.
- [18] [a] P. Bhattacharyya, J. Novosad, J. Phillips, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams and J. D. Wollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 1607-1613. [b] P. Bhattacharyya, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams and J. D. Wollins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 2489-2495.
- [19] N. Z. Villarreal, C. Silvestru, M. R. Lezama, S. H. Ortega and C. A. Toledano, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 496, 169-174.
- [20] N. Z. Villarreal, M. R. Lezama, G. E. Pérez, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 626, 113-117.
- [21] N. Z. Villarreal, M. R. Lezama, S. Hernández-Ortega, C. Silvestru, *Polyhedron*, **1998**, 17, 2679-2685
- [22] N. Z. Villarreal, M. R. Lezama, G. E. Pérez, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 645, 54-58.
- [23] N. Z. Villarreal, M. R. Lezama, G. E. Pérez, *Anal. Sci.*, **200**, 18, 611-612.
- [24] F. T. Wang, J. Najdzionek, K. L. Leneker, H. Wasserman and D. M. Braitsch., *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **1978**, 8(2), 119-125.
- [25] D. J. Crouch, M. Helliwell, P. O'Brien, J. H. Park, J. Waters and D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2003**, 1500-1504.
- [26] [a] M. A. M. Hernández, A. Singer, D. A. Atwood and R. C. Olivares, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 571, 15-19. [b] H. Rudler, B. Denise, J. Ribero-Gregorio and J. Vaissermann, *Chem. Comm.* **1997**, 2299-2300. [c] M. A. M. Hernández, V. M. Palma, E. H. Rattinger, S. C. Llamas, N. T. Flores, J. M. Grevy, C. Silvestru and P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2005**, 193-199. [d] V. M. Palma, E. H. Rattinger, S. C. Llamas, M. A. M. Hernández, V. G. Montalvo, E. L. Honorato and C. Silvestru, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 3743-3750.
- [27] P. Bhattacharyya, A. M. Z. Slawin and M. B. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 2467-2475.
- [28] J. Novosad, M. Necas, J. Marek, P. Veltsistas, C. Papadimitriou, I. Haiduc, M. Watanabe and J. D. Woollins, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, 256-260.
- [29] C. G. Pernin and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 5478-5483.
- [30] J. D. E. T. Wilton-Ely, A. Schier, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 4656-4661.
- [31] S. Canales, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, A. Silvestru, C. Silvestru, *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 347, 16-22.
- [32] C. Papadimitrou, P. Veltsistas, J. Novosad, R. C. Olivares, A. Toscano, P. G. García, M. L. Cardoso, A. M. Z. Slawin and J. D. Woolins, *Polyhedron*, **1997**, 16, 2727-2729
- [33] R. C. Olivares, J. Novosad, J. D. Wollins, A. M. Z. Slawin, V. G. Montalvo, G. E. Pérez and P. G. García, *Chem. Comm.*, **1996**, 519-520.
- [34] V. Béreau, P. Sekar, C. C. McLauchlan and J. A. Ibers, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 308, 91-96.
- [35] R. C. Olivares, V. G. Montalvo, J. Novosad, J. D. Woollins, R. A. Toscano and G. E. Pérez, *Chem. Ber.*, **1996**, 129, 919-923.
- [36] C. G. Pernin and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 1222-1226.
- [37] J. Parr, M. B. Smith, M. R. J. Elsegood, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 664, 85-93.
- [38] Q. F. Zhang, K. K. Lau, J. L. C. Chim, T. K. T. Wong, W. T. Wong, I. D. Williams, W. H. Leung, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3027-3033.
- [39] V. Béreau, P. Sekar, C. C. McLauchlan and J. A. Ibers, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 308, 91-96.

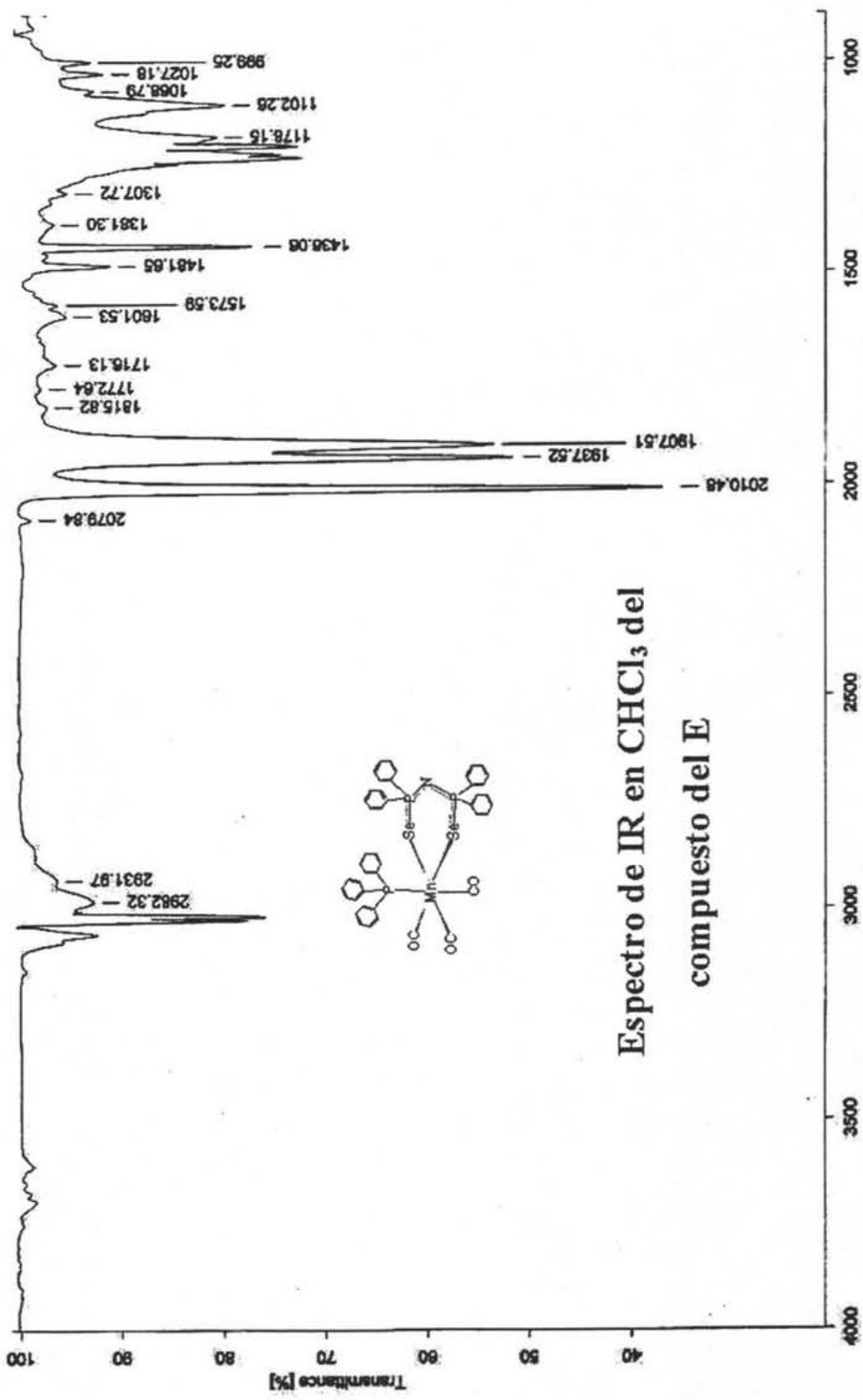
BIBLIOGRAFÍA

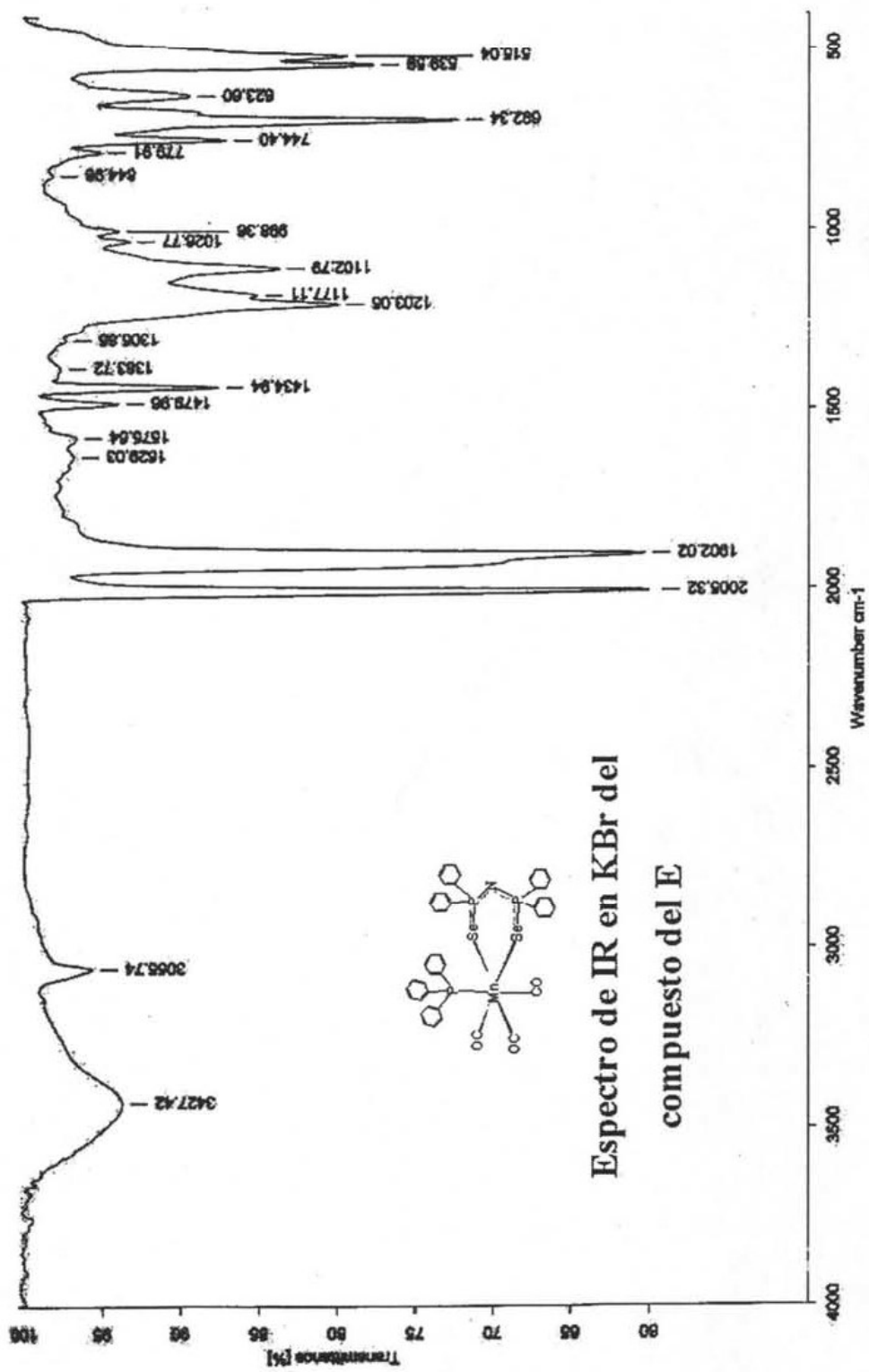
- [40] R. Rossi, A. Marchi, L. Marvelli, M. Peruzzini, U. Casellato and R. Graziani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 435-437.
- [41] R. Rossi, A. Marchi, L. Marvelli, L. Magon, M. Peruzzini, U. Casellato and R. Graziani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 723-729.
- [42] L. F. Santos, R. C. Olivares, S. H. Ortega, R. A. Toscano, V. G. Montalvo, J. Novosad, J. D. Woollins, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 544, 37-41.
- [43] J. Parr, M. B. Smith, A. M. Z. Slawin, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 588, 85-93.
- [44] C. G. Pernin and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 1216-1221.
- [45] M. Valderrama, R. Contreras, M. P. Lamata, F. Viguri, D. Carmona, F. J. Lahoz, S. Elipe and L. A. Oro, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 607, 3-11.
- [46] N. Z. Villarreal, J. M. G. Acacio, A. A. L. Santana, M. R. Lezama, and R. A. Toscano, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 2827-2832.
- [47] G. O. Spessard and G. L. Miessler, *Organometallic Chemistry*, Prentice Hall, USA, **1997**, Cap. 6, p. 131.
- [48] R. J. Angelici, *Organometal. Chem. Rev.*, **1968**, 3, 173-226.
- [49] R. J. Angelici and F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 2495-2499.
- [50] [a] R. J. Mawby, D. Morris, E. M. Thorsteinson and F. Basolo, *Inorg. Chem.*, **1966**, 5, 27-33. [b] F. Zingales, M. Graziani, F. Faraone and U. Belluco, *Inorg. Chim. Acta*, **1967**, 1, 172-176.
- [51] F. A. Hartman, M. Kilner and A. Wojcicki, *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 34-40.
- [52] J. M. Huheey, E. A. Keiter and R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry; Principles of Structure and Reactivity*, Fourth Ed., Harper Collins College Publishers, USA **1993**, Cap. 11, p. 420-431.
- [53] G. O. Spessard and G. L. Miessler, *Organometallic Chemistry*, First Ed, Prentice Hall, USA **1997**, Chap. 4.
- [54] Ch. Elschenbroich and A. Salzer, *Organometallics, A Concise Introduction*, Ed. VCH, Second Ed., USA **1992**, Chap. 14, p. 220-222..
- [55] B. Heuer, M. L. Matthews, G. Reid and M. Ripley, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 655, 55-62.
- [56] W. Levason, S. D. Orchard and G. Reid, *Organomet.*, **1999**, 18, 1275-1280.
- [57] J. Conolly, A. R. J. Genge, W. Levason, S. D. Orchard, S. J. A. Pope and G. Reid, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, **1999**, 2343-2351.
- [58] P. W. Coddling and K. A. Kerr, *Acta Cryst. B*, **1979**, 35, 1261-1263.
- [59] J.B. Cook, B. K. Nicholson and D.W. Smith, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 860-869.
- [60] P.M. Treichel, in: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, vol. 4, Pergamon Press, Oxford, UK, **1982**, Chapter 29, p. 1.
- [61] P.M. Treichel, in: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, vol. 6, Pergamon Press, Oxford, UK, **1995**, Chap. 1 p. 1 and Chap. 3, p. 83.
- [62] [a] J. A. Simon and R. Gillian, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, **1999**, 1615-1621. [b] M. A. Beckett, D. S. Brassington, S. J. Coles, T. Gelbrich, M.E. Light and M. B. Hursthouse, , *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 688, 174-180.
- [63] [a] R. H. Reimann and E. Singleton, *J. Organomet. Chem.*, **1972**, 38, 113-119. [b] G. A. Carriedo and V. Riera, , *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 205, 371-379. [c] G. Quin Li and M. Orchin, , *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 535, 43-47. [d] G. Quin Li, J. Feldman, J. A. Krause and M. Orchin, *Polyhedron*, **1997**, 16, 2041-2045.
- [64] [a] L. E. Orgel, *Inorg. Chem.*, **1962**, 25. [b] E. W. Abel, J. Dalton, I. Paul, J. G. Smith and F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 1203-1208.
- [65] J. Dalton, I. Paul, J. G. Smith and F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 1208-1211.
- [66] [a] L. J. Bellamy, *The infra-red Spectra of Complex Molecules*, Ed. Chapman and Hall, Third Ed., Great Britain **1975**, Chap. 2 and Chap. 5. [b] M. Davies, *Infra-red Spectroscopy and Molecular Structure*, Elsevier Publishing Company, First Ed., Netherlands **1963**, Chap. 4.
- [67] F. P. Pruchnik, *Organometallic Chemistry of the Transition Elements*, First Ed., Plenum Press, USA **1990**, Chap. 2, p. 32.
- [68] [a] I. J. Colquhoun and W. McFarlane, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1982**, 1915-1921. [b] S. M. Corcoran, W. Levason, R. Patel and G. Reid, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 1263-1268.
- [69] J. M. Huheey, E. A. Keiter and R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry; Principles of Structure and Reactivity*, Fourth Ed., Harper Collins College Publishers, USA **1993**, Chap. 8, p. 292.
- [70] H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, **1971**, 104, 449-455.
- [70] T. W. Graham Solomons. *Organic Chemistry*, Fifth Ed., John Wiley and Sons, USA **1992**, Chap. 4. p 142.
- [72] D. D. Perrin and W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Third Ed., Chap. 3, p. 65.

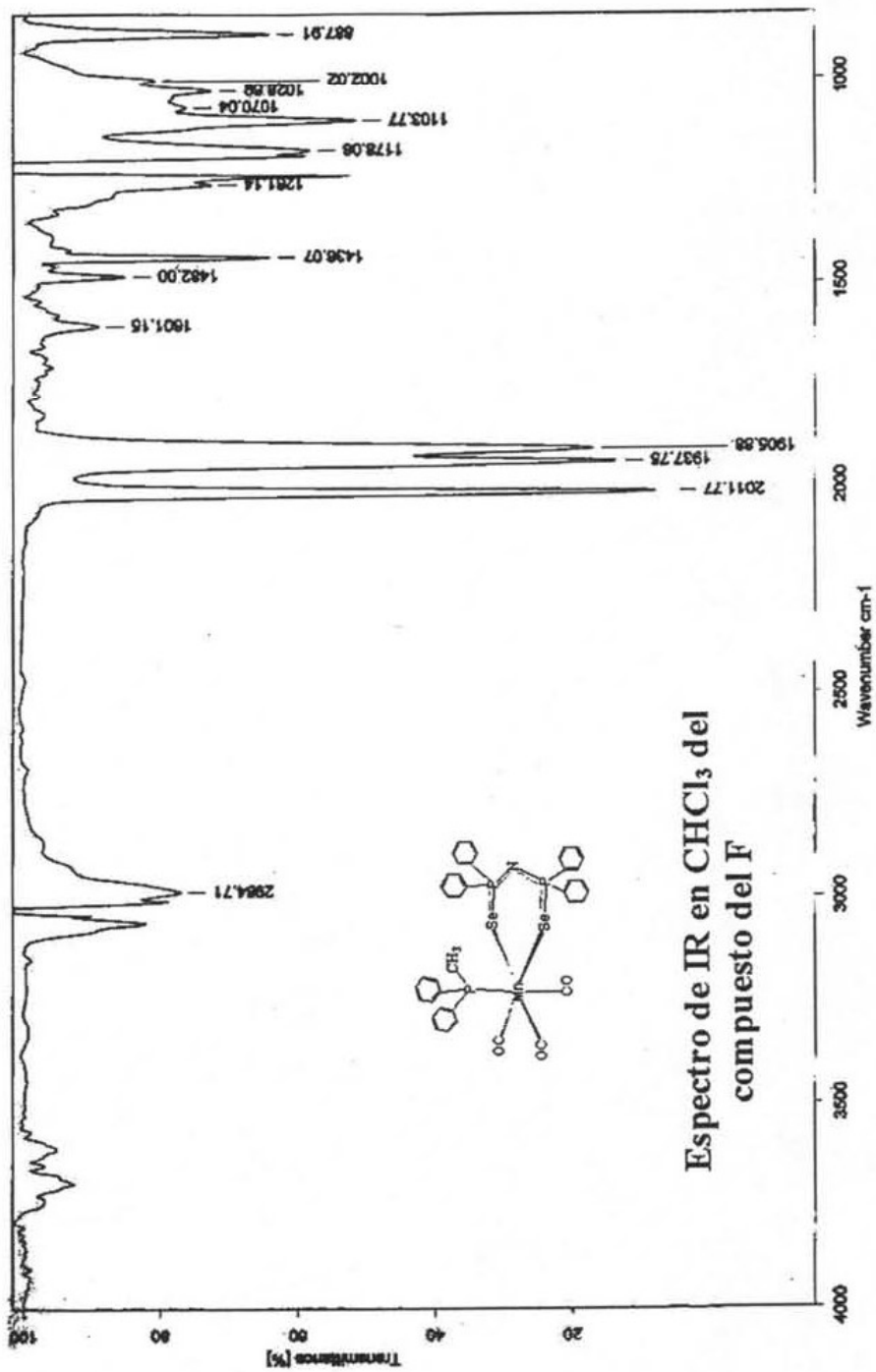
APÉNDICE

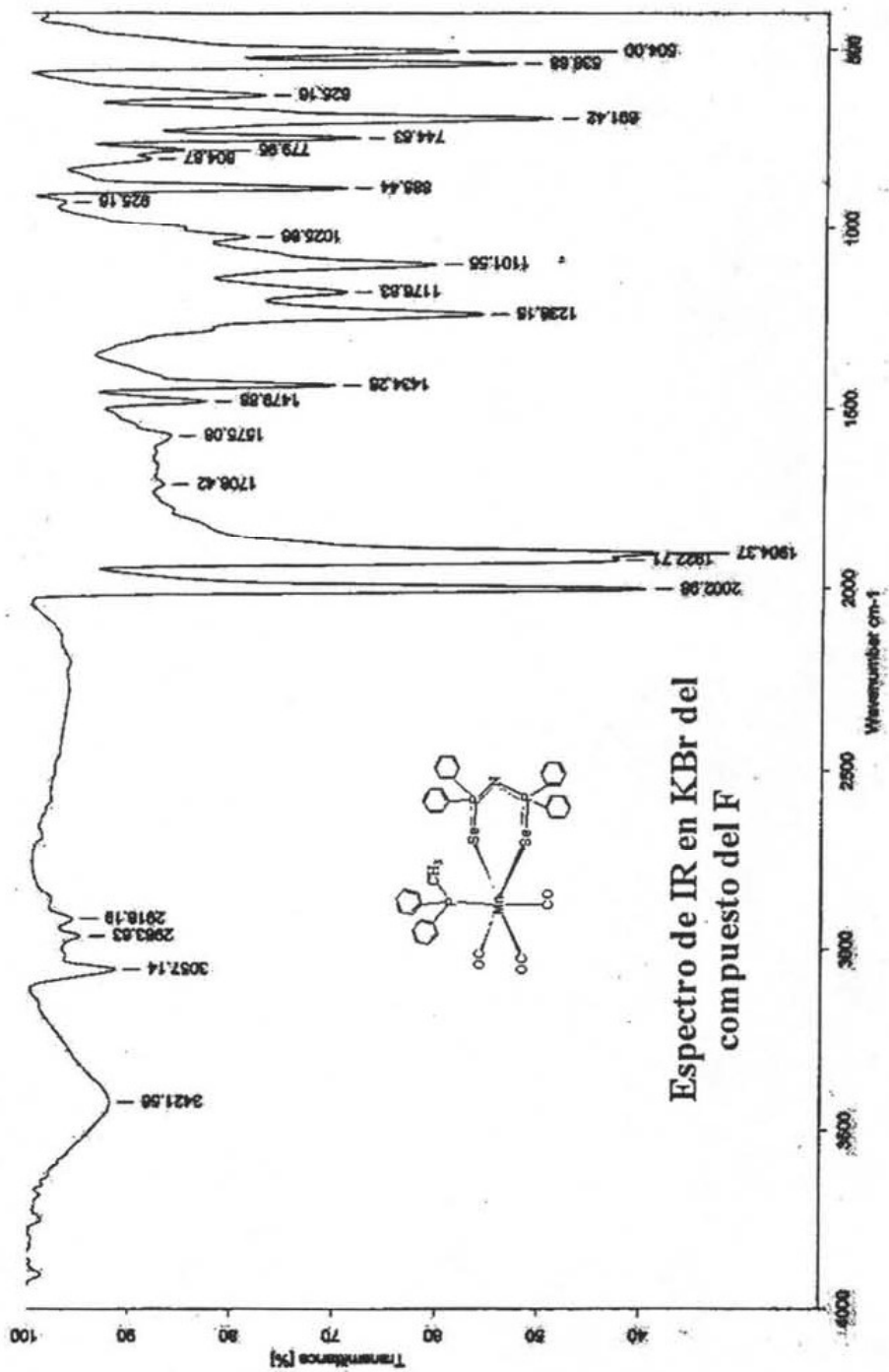


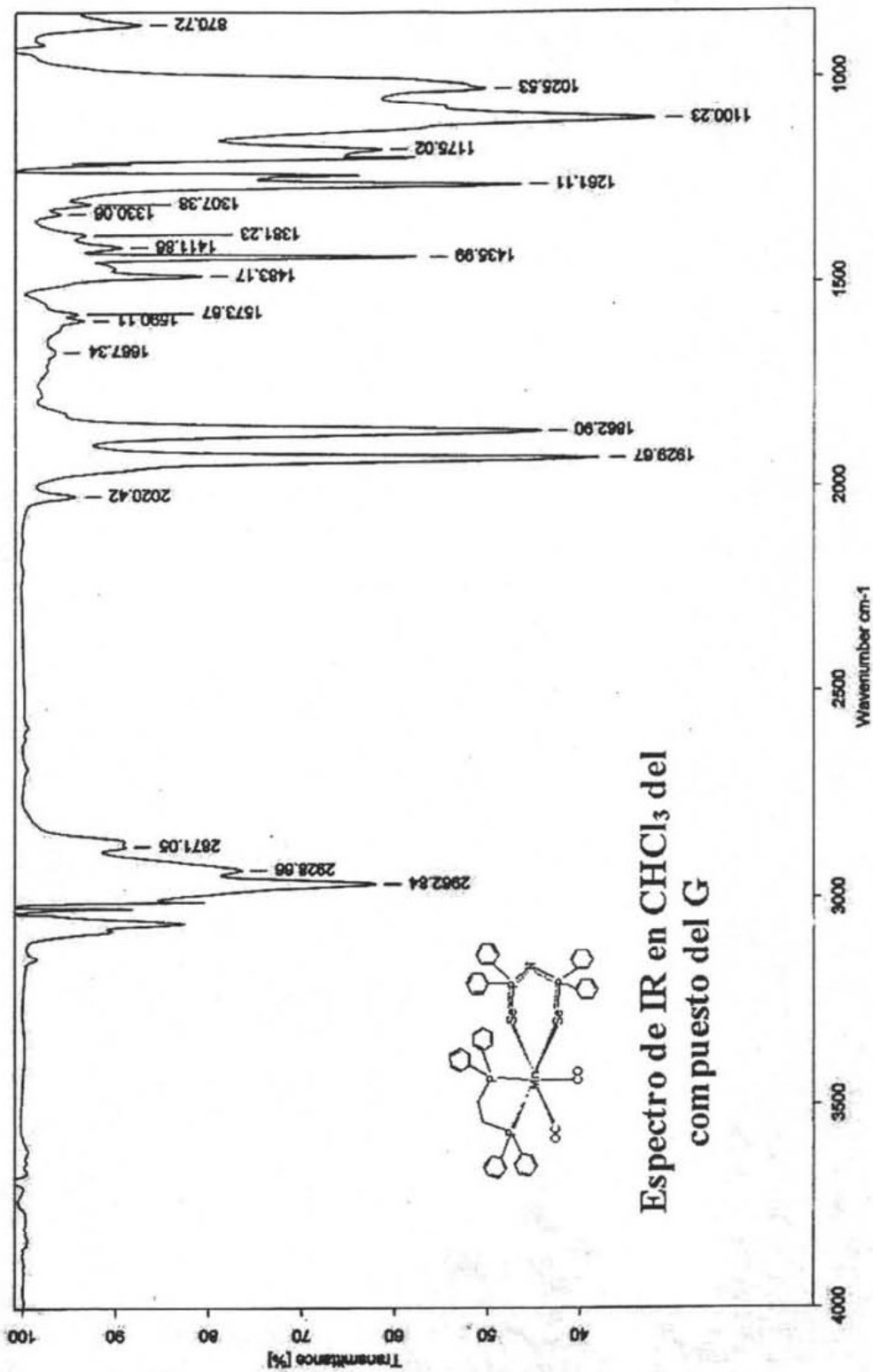


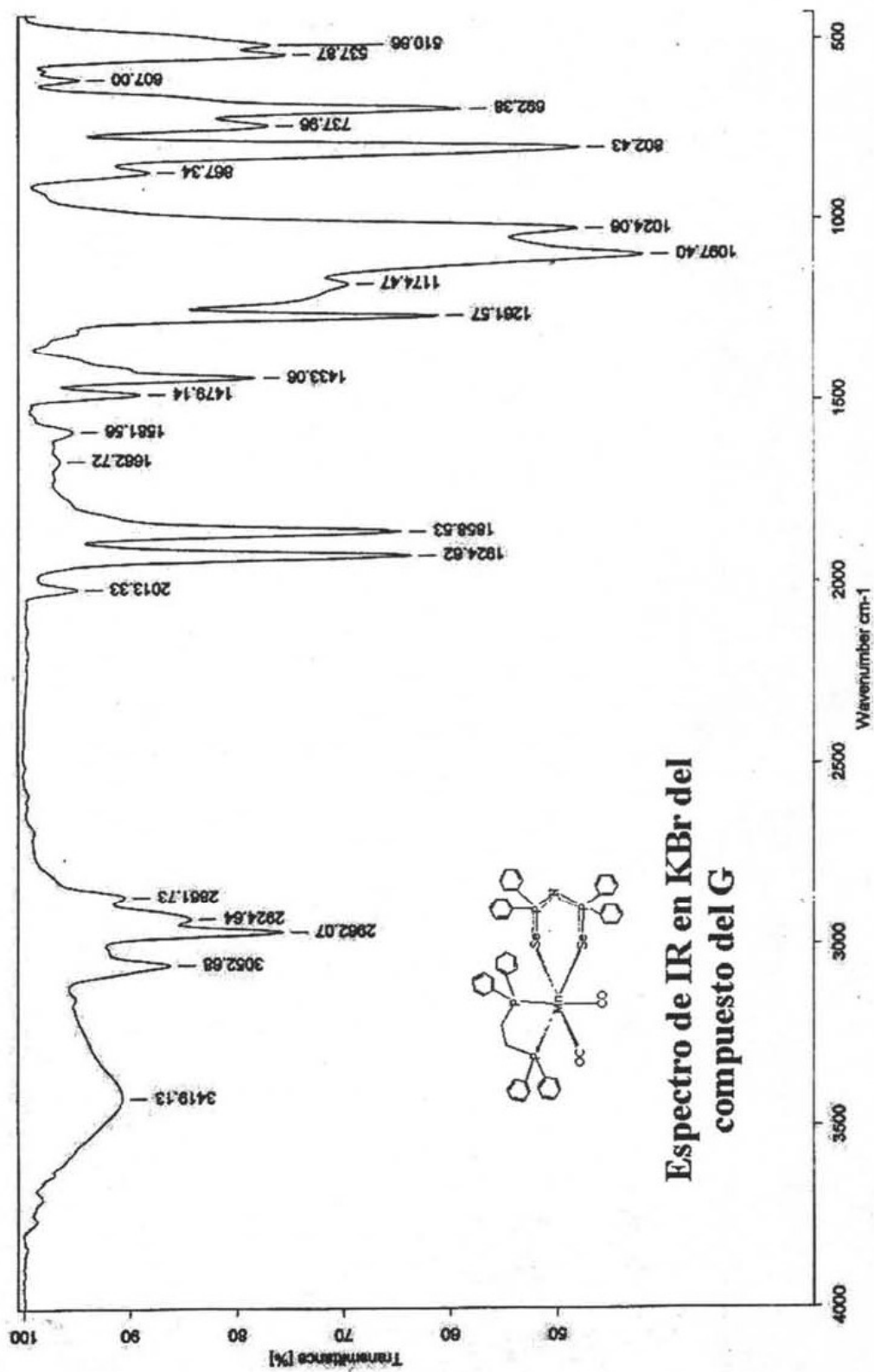


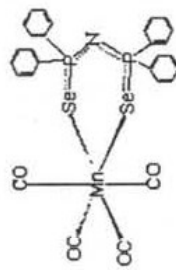




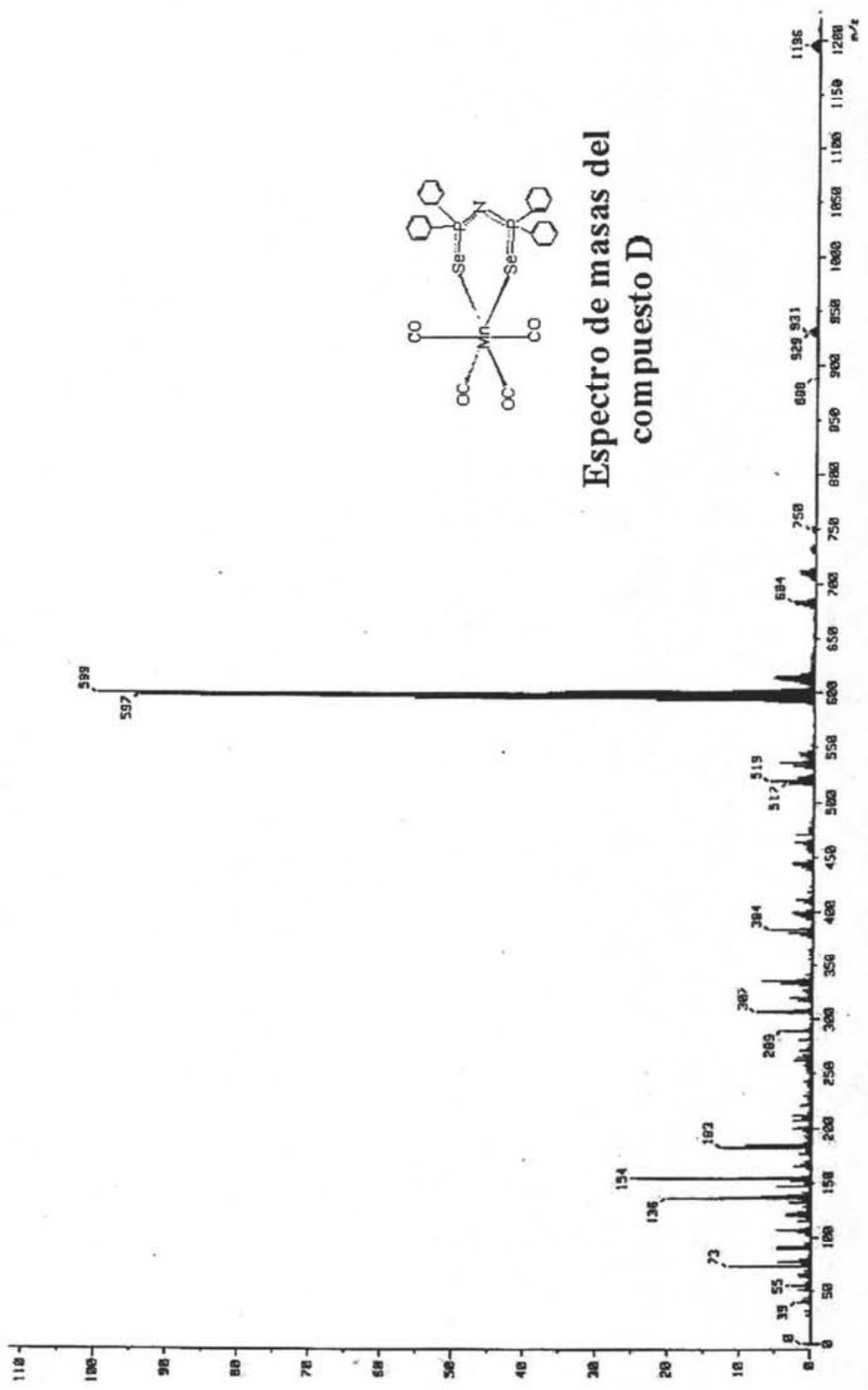


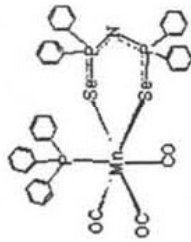




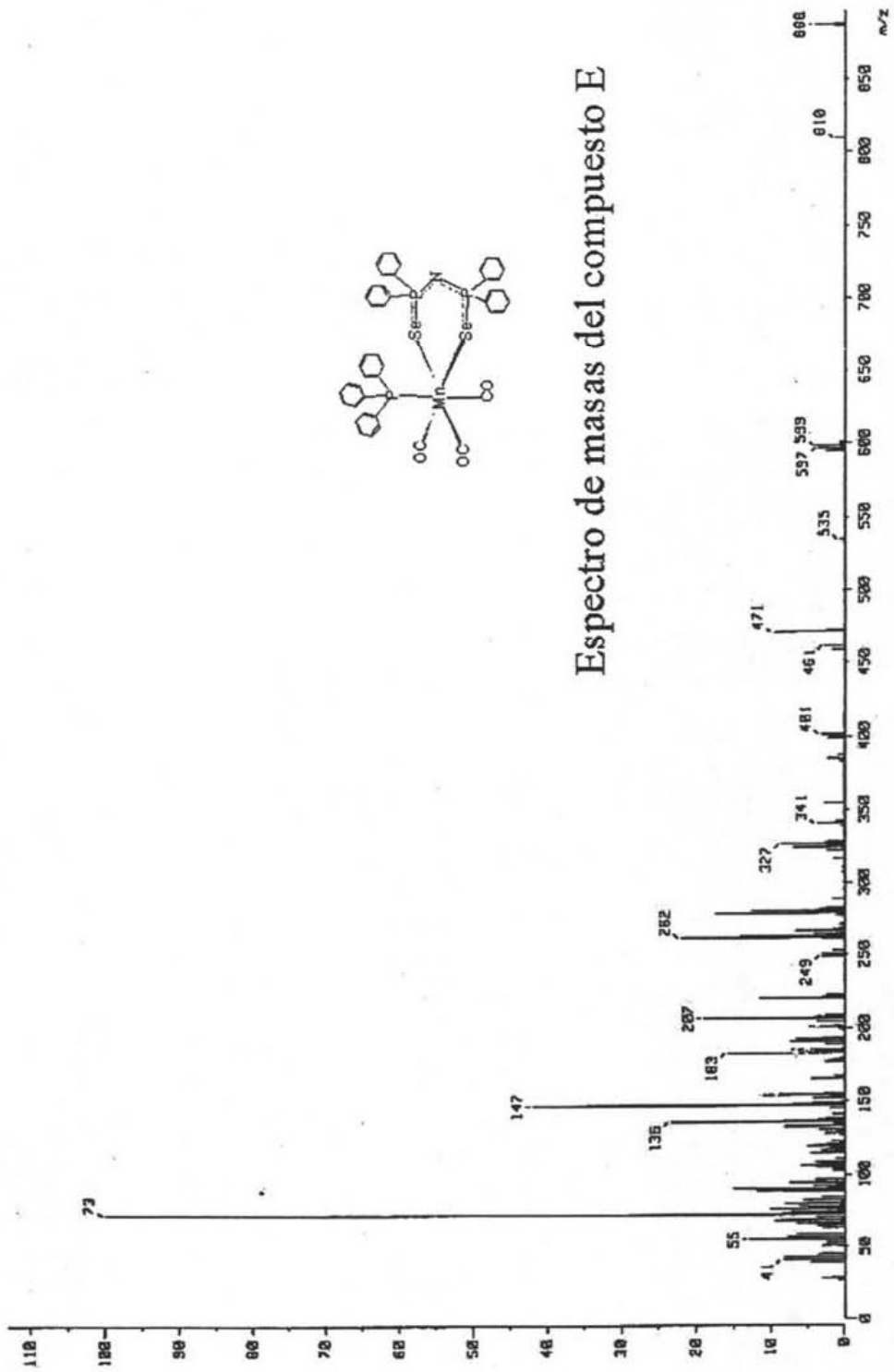


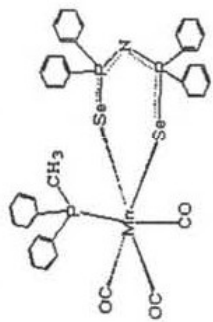
Espectro de masas del compuesto D



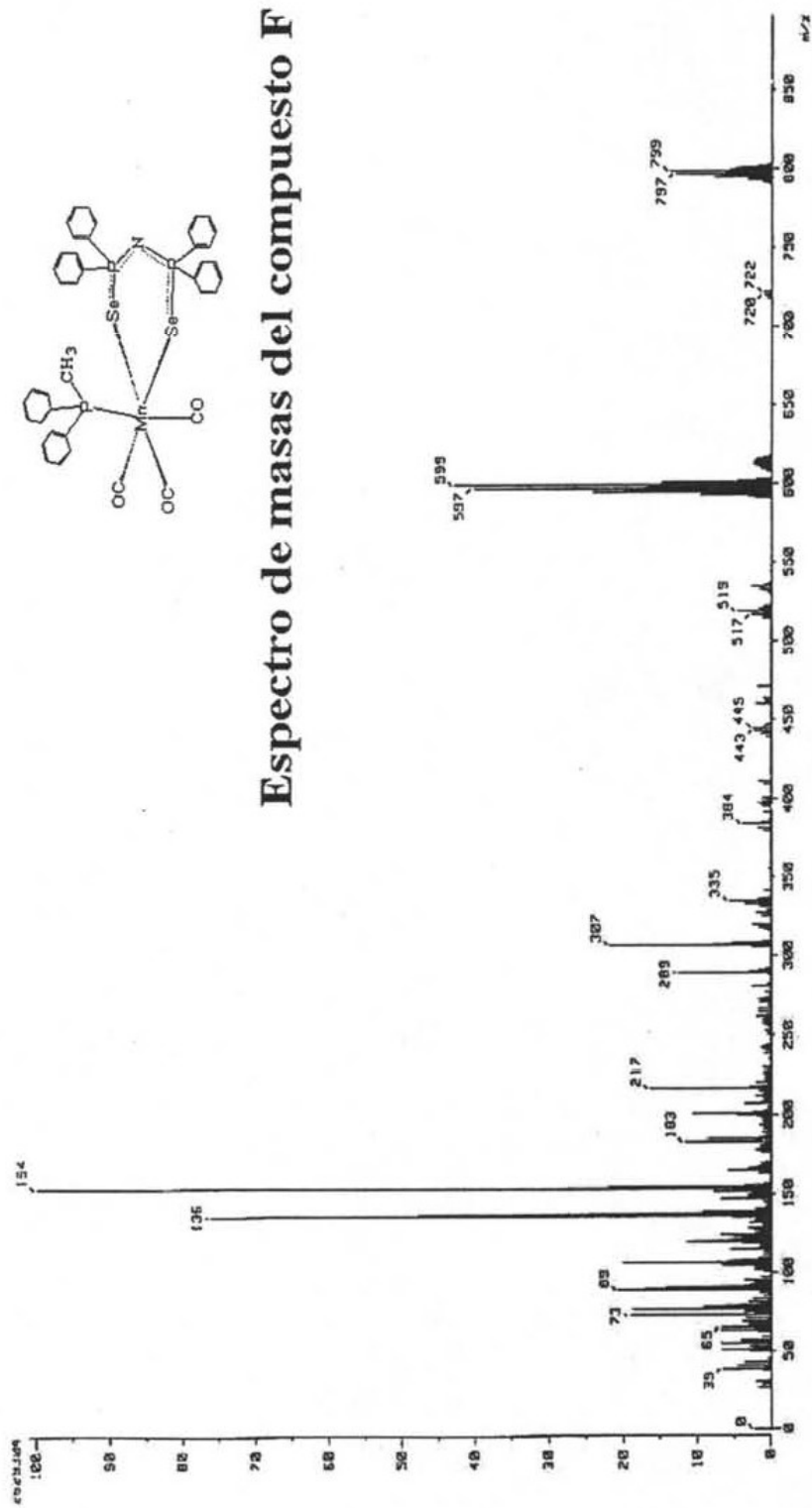


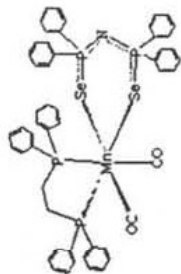
Espectro de masas del compuesto E



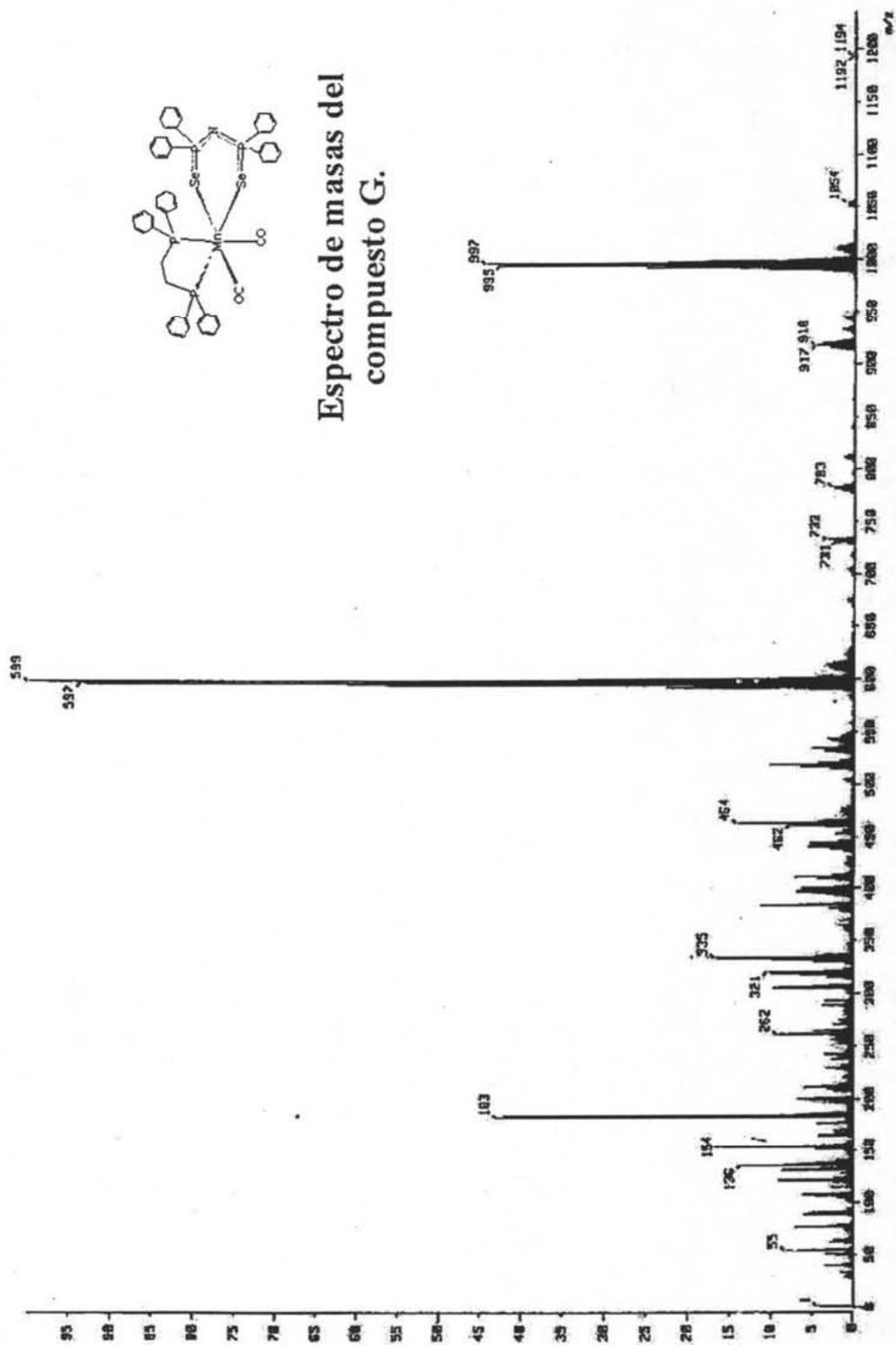


Espectro de masas del compuesto F

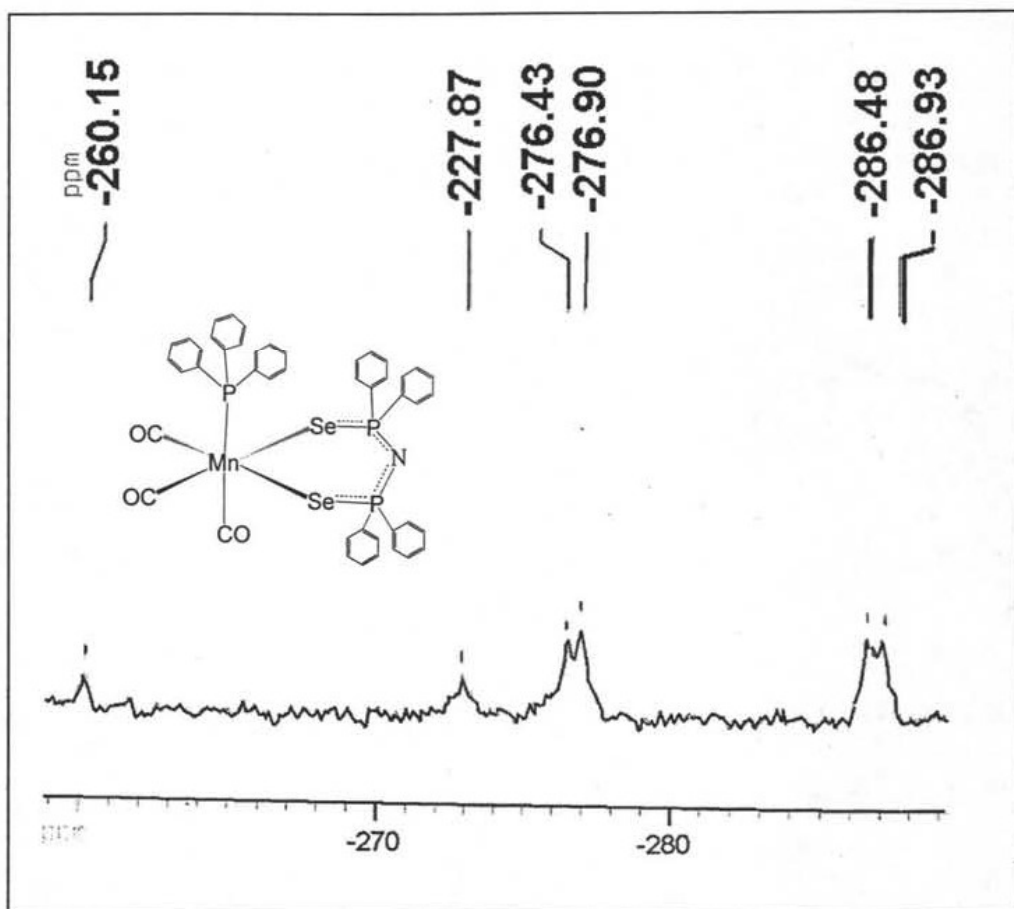




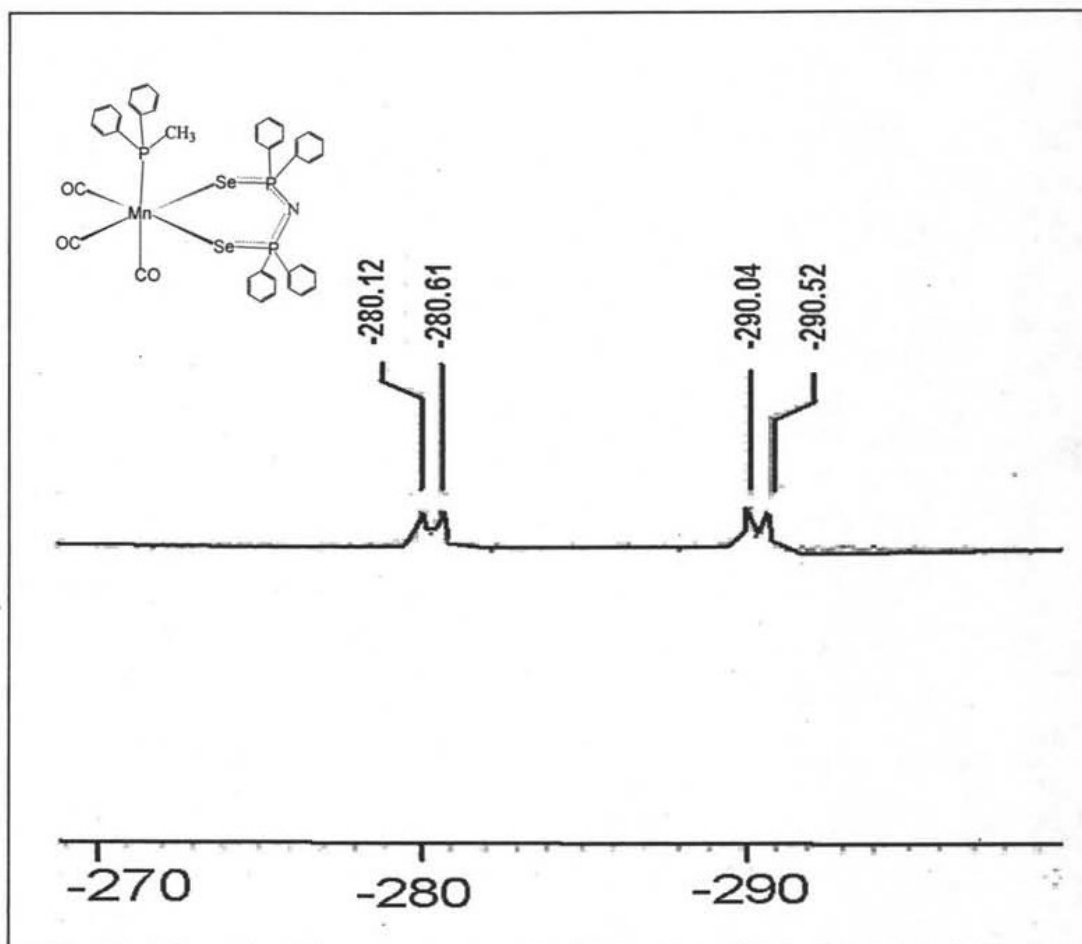
Espectro de masas del compuesto G.



ESTA TESIS NO SALE DE LA BIBLIOTECA



Espectro de RMN ^{77}Se del compuesto E en CDCl_3 , a 57.34 MHz.



Espectro de RMN ^{77}Se del compuesto F en CDCl_3 a 57.34 MHz.

Datos cristalográficos y de refinamiento de la estructura para el compuesto *cis*-Bromo-tetracarbonil-trifenilfosfina-manganeso(I).

Fórmula empírica	C ₂₂ H ₁₅ BrMnO ₄ P	
Peso molecular	509.16	
Temperatura	293(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 10.4891(4)\text{Å}$	$\alpha = 92.476(1)^\circ$
	$b = 14.143(4)\text{Å}$	$\beta = 99.202(1)^\circ$
	$c = 15.110(1)\text{Å}$	$\gamma = 99.814(1)^\circ$
Volumen	2176.4(2) Å ³	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.554 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	2.540 mm ⁻¹	
F(0,0,0)	1016	
Tamaño del cristal / color / forma	0.278x0.228x0.168 mm/ anaranjado/ bloque	
Intervalo de θ para la colección de datos	1.93 a 27.55°	
Intervalo de los índices	-13 ≤ h ≤ 13, -18 ≤ k ≤ 18, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflexiones colectadas	31687	
Reflexiones independientes	10037 [R(int) = 0.0551]	
Total a $\theta = 27.55^\circ$	99.8%	
Dispositivo de medición	Difractómetro Bruker Smart Apex CCD	
Corrección de absorción	Analítica: cara indexada	
Max. y min. de transmisión	0.6825 y 0.5151	
Método de refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F ²	
Datos/ limitación/ parámetros	10037/ 0 /523	
Bondad en el ajuste en F ²	0.935	
Índices finales de R[I > 2σ(I)]	R1 = 0.0404, wR2 = 0.0489	
Índices de R (todos los datos)	R1 = 0.1029, wR2 = 0.0547	
Diferencia más grande entre punta y hoyo	0.534 y -0.439 e.Å ⁻³	

Datos cristalográficos del compuesto A [MnBr(CO)₄{P(C₆H₅)₃}]

Datos cristalográficos y de refinamiento de la estructura para el compuesto *cis*-Bromo-bis(difenil(metil)fosfina)-tricarbonil-manganeso(I).

Fórmula empírica	$C_{29}H_{26}BrMnO_3P_2 + 0.25 CH_2Cl_2$	
Peso molecular	640.52	
Temperatura	293(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Tetragonal	
Grupo espacial	I-4	
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 26.574(1) \text{Å}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 26.574(1) \text{Å}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 8.583(1) \text{Å}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	6061.1(8) Å ³	
Z	8	
Densidad (calculada)	1.404 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	1.931 mm ⁻¹	
F(0,0,0)	2596	
Tamaño del cristal / color / forma	0.462 x 0.142 x 0.114 mm/ amarillo/ aguja	
Intervalo de θ para la colección de datos	1.53 a 27.57°	
Intervalo de los índices	-34 <= h <= 34, -34 <= k <= 34, -11 >= l <= 11	
Reflexiones colectadas	30548	
Reflexiones independientes	7011 [R(int) = 0.1404]	
Total a $\theta = 27.55^\circ$	99.9%	
Dispositivo de medición	Difractómetro Bruker Smart Apex CCD	
Corrección de absorción	Analítica: cara indexada	
Max. y min. de transmisión	0.8176 y 0.5295	
Método de refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F ²	
Datos/ limitación/ parámetros	7011/ 0 /313	
Bondad en el ajuste en F ²	1.010	
Índices finales de R[I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0590, wR2 = 0.0997	
Índices de R (todos los datos)	R1 = 0.1110, wR2 = 0.1072	
Diferencia más grande entre punta y hoyo	0.738 y -0.543 e.Å ⁻³	
Parámetro Absoluto de estructura	0.004(14)	

Datos cristalográficos del compuesto B [MnBr(CO)₃{PCH₃(C₆H₅)₂}]₂

Datos cristalográficos y de refinamiento de la estructura para el compuesto **tetrakis(carbonil)-(tetrafenildiselenioimidodifosfinato)-manganeso(I)**.

Fórmula empírica	$C_{20}H_{28}MnNO_4P_2Se_2$	
Peso molecular	709.25	
Temperatura	293(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	C 2/c	
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 13.960(1)\text{Å}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 16.665(1)\text{Å}$	$\beta = 90.367(1)^\circ$
	$c = 12.328(1)\text{Å}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	2868.0(4) Å ³	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.643 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	3.144 mm ⁻¹	
F(0,0,0)	1400	
Tamaño del cristal / color / forma	0.338 x 0.268 x 0.218 mm/ anaranjado/ bloque	
Intervalo de θ para la colección de datos	1.90 a 30.03°	
Intervalo de los índices	-19 ≤ h ≤ 19, -23 ≤ k ≤ 23, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflexiones colectadas	16884	
Reflexiones independientes	4186 [R(int) = 0.0996]	
Total a $\theta = 27.55^\circ$	99.6%	
Dispositivo de medición	Difractómetro Bruker Smart Apex CCD	
Corrección de absorción	Analítica: cara indexada	
Max. y min. de transmisión	0.5435 y 0.4011	
Método de refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F ²	
Datos/ limitación/ parámetros	4186/ 0 /173	
Bondad en el ajuste en F ²	0.976	
Índices finales de R[I > 2σ(I)]	R1 = 0.0338, wR2 = 0.0659	
Índices de R (todos los datos)	R1 = 0.0605, wR2 = 0.0708	
Diferencia más grande entre punta y hoyo	0.542 y -0.498 e.Å ⁻³	

Datos cristalográficos del compuesto D [Mn(CO)₄{N(Se(P(C₆H₅)₂)₂)-Se.Se}]

Datos cristalográficos y de refinamiento de la estructura para el compuesto **(Difenilmetilfosfina)-(P,P,P',P'-tetrafenildiselenioimidodifosfinato-*Se₂Se*)-tricarbonilmanganeso(I)**.

Fórmula empírica	C ₄₀ H ₃₃ MnNO ₃ P ₃ Se ₂	
Peso molecular	881.44	
Temperatura	293(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 2/c	
Dimensiones de la celda unitaria	<i>a</i> = 22.821(1)Å	$\alpha = 90^\circ$
	<i>b</i> = 17.255(1)Å	$\beta = 110.518(1)^\circ$
	<i>c</i> = 20.776(1)Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	7662.1(7) Å ³	
Z	8	
Densidad (calculada)	1.528 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	2.408 mm ⁻¹	
F(0,0,0)	3536	
Tamaño del cristal / color / forma	0.326 x 0.298x 0.058 mm/ anaranjado/ placa	
Intervalo de θ para la colección de datos	1.58 a 25.00°	
Intervalo de los índices	-27 <= <i>h</i> <= 27, -20 <= <i>k</i> <= 20, -24 <= <i>l</i> <= 24	
Reflexiones colectadas	62131	
Reflexiones independientes	13492 [R(int) = 0.1119]	
Total a $\theta = 27.55^\circ$	100.0 %	
Dispositivo de medición	Difractómetro Bruker Smart Apex CCD	
Corrección de absorción	Analítica: cara indexada	
Max. y min. de transmisión	0.8723 y 0.4752	
Método de refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F ²	
Datos/ limitación/ parámetros	13492/ 0 /903	
Bondad en el ajuste en F ²	0.959	
Índices finales de R[<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R1 = 0.0576, wR2 = 0.0664	
Índices de R (todos los datos)	R1 = 0.1400, wR2 = 0.0766	
Diferencia más grande entre punta y hoyo	0.992 y -0.504 e.Å ⁻³	

Datos cristalográficos del compuesto F [Mn(CO)₃(PCH₃(C₆H₅)₂)] {N(Se(P(C₆H₅)₂)₂)-*Se₂Se*}

Datos cristalográficos y de refinamiento de la estructura para el compuesto **cis-(1,3-Bis(difenilfosfina)etano-P,P')-(dicarbonil)-(P,P,P',P'-tetrafenildiselenioimidodifosfinato-Se₂Se)-manganeso(I)**.

Fórmula empírica	C ₅₂ H ₄₄ MnNO ₂ P ₄ Se ₂ + CH ₂ Cl ₂	
Peso molecular	1136.55	
Temperatura	293(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P 2 ₁ /n	
Dimensiones de la celda unitaria	a = 17.147(1)Å	α = 90°
	b = 16.456(1)Å	β = 105.087(1)°
	c = 18.686(1)Å	γ = 90°
Volumen	5090.9(7) Å ³	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.483 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	2.961 mm ⁻¹	
F(0,0,0)	2296	
Tamaño del cristal / color / forma	0.320 x 0.252x 0.168 mm/ anaranjado/ prisma	
Intervalo de θ para la colección de datos	1.67 a 32.57°	
Intervalo de los índices	-25 ≤ h ≤ 25, -24 ≤ k ≤ 24, -28 ≤ l ≤ 28	
Reflexiones colectadas	69413	
Reflexiones independientes	18395 [R(int) = 0.1119]	
Total a θ = 27.55°	99.3 %	
Dispositivo de medición	Difractómetro Bruker Smart Apex CCD	
Corrección de absorción	Analítica: cara indexada	
Max. y min. de transmisión	0.7600 y 0.5504	
Método de refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F ²	
Datos/ limitación/ parámetros	18395/ 0 /605	
Bondad en el ajuste en F ²	0.952	
Índices finales de R[I > 2σ(I)]	R1 = 0.0576, wR2 = 0.0664	
Índices de R (todos los datos)	R1 = 0.1400, wR2 = 0.0766	
Diferencia más grande entre punta y hoyo	1.149 (0.06 Å desde Se2) y -0.381 e.Å ⁻³	

Datos cristalográficos del compuesto **G** [Mn(CO)₂(dppe){N(Se(P(C₆H₅)₂)₂)-Se.Se}]



Six-membered tetracarbonylmanganese(I) and -rhenium(I) metalacycles containing the $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]$ ligand: solution and solid state characterization

Noé Zúñiga-Villarreal*, Juan Manuel Germán-Acacio, Ana Adela Lemus-Santana, Marisol Reyes-Lezama, Rubén A. Toscano

Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Circuito Exterior, 04510 México, D.F. México

Received 21 April 2004; accepted 7 June 2004

Abstract

The halocarbonyls $\text{BrM}(\text{CO})_5$, $\text{M} = \text{Mn}$ and Re , were reacted with the $\text{KN}(\text{SePPh}_2)_2$ salt in equimolar amounts; the reactions were thermally carried out and resulted in the generation of the hexacoordinated isostructural complexes $[\text{M}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se,Se'}\}]$ with a twist MSePNPSe ring conformation. Complexes' characterizations were achieved by IR, mass, NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{77}Se) spectroscopies, and by single-crystal X-ray diffraction.

© 2004 Published by Elsevier B.V.

Keywords: Manganese; Rhenium; Halocarbonyls; Diselenoimidodiphosphinato complexes; ^{77}Se NMR

1. Introduction

The report by Fluck and Goldmann on the preparation of $\text{HN}(\text{OPPh}_2)_2$ 40 years ago [1] opened up an area of research that has proven fruitful to this very day: the coordination chemistry of the imidodiphosphinic acids and their salts. Schmidpeter et al. explored the coordination chemistry of $\text{HN}(\text{OPPh}_2)_2$ [2b,c,e] and consequently the synthesis of the $\text{HN}(\text{SPPH}_2)_2$ [2d] analog along with its coordination chemistry with some metals [2e]; it was soon found out that the alkali metal salts of the imidodiphosphinic acids (basically Li, Na, and K) were to play an important role in this kind of chemistry [2a]. It was not until 1978, when the $\text{HN}(\text{SePPh}_2)_2$ acid and its K salt syntheses were first reported, that the coordination capacity of the $\text{N}(\text{SePPh}_2)_2$ moiety began to be tested

[3]; during the course of these studies an easy, expeditious way of preparing the $\text{HN}(\text{SePPh}_2)_2$ acid and its K salt was developed [4b,c]. The metal cores to which the $\text{N}(\text{SePPh}_2)_2$ ligand has been attached range from main group elements (K [4b], groups 11 [5] and 12 [6]; Al and Ga [7], In [8], Sn [6,9a,b], Pb [6], Sb [9,10], Bi [8,10], Se [11] and Te [12]), transition metals (V [13], Cr [13], Re [14a,b], Ru [15a,b,c,d], Os [16a,b], Co [5d], Rh [4b,15b,c], Ir [15b,17], group 10: Ni [4a], Pd [4a,b,c,15c] and Pt [4a,b,c]) to rare-earth metals: Y [18a,b], La, Gd, Er, Yb [19], and Sm [20].

The ligation modes of the $\text{N}(\text{SePPh}_2)_2$ [21] moiety, detected by X-ray single crystal diffraction analysis, include the η^2 - and η^3 -fashions (Fig. 1(a) and (b), respectively), biconnective binuclear bridging (Fig. 1(c)), and tetraconnective trinuclear bridging (Fig. 1(d)).

The $\text{N}(\text{SePPh}_2)_2$ fragment can stabilize high and low oxidation states transition metal complexes (see for example [16a] for Os(II) and [16b] for Os(VI)). The oxo, nitrido, and imido Re(V) complexes are the only

* Corresponding author. Tel.: +52-56-22-44-31; fax: +52-56-16-22-03.

E-mail address: zuniga@servidor.unam.mx (N. Zúñiga-Villarreal).

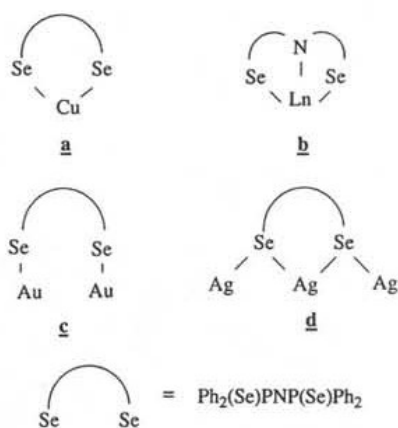


Fig. 1. Coordination modes of the $\text{Ph}_2(\text{Se})\text{PNP}(\text{Se})\text{Ph}_2$ ligand. (a) [5d]; (b) Ln = La, Gd, Er [19]; (c) [5c]; (d) [5a].

examples of rhenium complexes containing the $\text{N}(\text{SePPh}_2)_2$ ligand described in the literature [14]; to our knowledge, neither low oxidation state $\text{N}(\text{SePPh}_2)_2$ complexes of rhenium nor manganese have been reported. Herein we wish to report the synthesis and characterization, in solution and in the solid state, of two new complexes, $\{\text{M}(\text{CO})_4[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se,Se}']\}$, M = Re and Mn.

2. Experimental

All preparative work was conducted in an atmosphere of dry oxygen free nitrogen, using conventional Schlenk techniques. Solvents were carefully dried; tetrahydrofuran, ethyl ether and hexane were dried and deoxygenated by distillation from sodium benzophenone ketyl. $[\text{BrM}(\text{CO})_5]$, M = Mn [22a] and Re [22b], $[\text{K}\{\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\}]$ [4b,c] were prepared according to literature procedures. IR spectra were obtained in solution ($4000\text{--}580\text{ cm}^{-1}$) using a Nicolet FT-IR 55X spectrometer and in KBr disk ($4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$) using a Perkin Elmer 283B spectrometer. ^1H (300.0 MHz), ^{13}C (75.6 MHz), ^{31}P (121.7 MHz), and ^{77}Se (57.3 MHz) NMR spectra were recorded in chloroform-d solutions at room temperature using a Jeol GX300 instrument. The chemical shifts are reported in ppm relative to TMS (for ^1H and ^{13}C), H_3PO_4 (85% aqueous solution), and $\text{Ph}_2\text{Se}_2/\text{CDCl}_3$, respectively. FAB(+) mass spectra were recorded using a JEOL SX-102A instrument. Elemental analyses were performed by Galbraith Laboratories, Inc., Knoxville, TN. The melting points were determined on a Fisher-Johns apparatus and are uncorrected.

2.1. General procedure

2.1.1. Synthesis of $[\text{M}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se,Se}']\}$

2.1.1.1. M = Mn, 1. $[\text{K}\{\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\}]$ (0.422 g; 0.727 mmol) was dissolved in 50 mL of dry THF in a 100

mL round bottom flask previously purged with nitrogen; then, a solution of $[\text{BrMn}(\text{CO})_5]$ (0.200 g; 0.727 mmol) in 20 mL of anhydrous THF was added via cannula. The changes in the reaction were monitored by IR spectroscopy in the characteristic region for carbonyl stretching vibrations. The reaction mixture was stirred under THF reflux for 1 h. An off-white powder (KBr) was filtered off remaining a yellow solution. Removal of the solvent under reduced pressure resulted in a yellow material (0.402 g, 78% yield) which was recrystallized from a 4:1 mixture of $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}$ at $4\text{ }^\circ\text{C}$ for several days; m.p. $223\text{--}225\text{ }^\circ\text{C}$. Anal. Calc. for $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{NP}_2\text{MnSe}_2$: C, 47.42; H, 2.84; N, 1.98%; Found: C, 46.9; H, 3.1; N, 1.56%. IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 2076m, 2003vs, 1985s, 1932s; $\nu(\text{P}_2\text{N})$ 1188m; $\nu(\text{PSe})$ 540m cm^{-1} . IR (CHCl_3): $\nu(\text{CO})$ 2080m, 2009vs, 1991s, 1950s cm^{-1} . ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ/ppm : 7.9 {dd, 8H, H_o , [$^3J(\text{PCCCH})=14\text{ Hz}$, $^3J(\text{H}_o\text{H}_m)=7\text{ Hz}$]; 7.4 (m, 12H, H_m/H_p). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 121.7 MHz): δ/ppm : 27.0 [$^1J(\text{PSe})=562\text{ Hz}$]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 75.6 MHz): δ/ppm : 136.2 [dd, C_i , $^1J(\text{PC})=100\text{ Hz}$, $^3J(\text{PNC})=4\text{ Hz}$]; 127.2 [d, C_o , $^2J(\text{PCC})=14\text{ Hz}$]; 129.9 [d, C_m , $^3J(\text{PCCC})=12\text{ Hz}$]; 130.3 (s, C_p); 214.9, 209.9 (s, CO). $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 57.34 MHz): δ/ppm : -352.2 (d, $^1J(\text{PSe})=562\text{ Hz}$). MS (*m/e*): P_B 597, $[\text{M}-4\text{CO}]^+$.

2.1.1.2. M = Re, 2. $[\text{BrRe}(\text{CO})_5]$ (0.500 g; 1.23 mmol) was dissolved in 90 mL of dry toluene in a previously nitrogen purged device. $[\text{K}\{\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\}]$ (0.715 g; 1.23 mmol) was added and the solution was refluxed for 30 min (the changes in the reaction were monitored by IR spectroscopy in the characteristic region for carbonyl stretching vibrations) after which the solution was filtered through diatomaceous earth to remove KBr. The toluene was eliminated under reduced pressure remaining a light-yellow product (0.750 g, 73% yield). Adequate crystals for X-ray analysis were grown from a hexane solution left overnight at room temperature; m.p. $155\text{ }^\circ\text{C}$ (dec.). Anal. Calc. for $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{NP}_2\text{ReSe}_2$: C, 40.01; H, 2.40; N, 1.67%; Found: C, 39.55; H, 2.47; N, 1.55%. IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 2096m, 2002vs, 1979s, 1919s; $\nu(\text{P}_2\text{N})$ 1191m; $\nu(\text{PSe})$ 535m cm^{-1} . IR (CHCl_3): $\nu(\text{CO})$ 2099m, 2007vs, 1985s, 1939s cm^{-1} . ^1H NMR (CDCl_3 , 300.0 MHz): δ/ppm : 7.9 {ddd, 8H, H_o , [$^3J(\text{PCCCH})=14\text{ Hz}$, $^3J(\text{H}_o\text{H}_m)=8\text{ Hz}$, $^4J(\text{H}_o\text{H}_p)=2\text{ Hz}$]; 7.4–7.5 (m, 12H, H_m/H_p). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 121.7 MHz): δ/ppm : 24.3 [$^1J(\text{PSe})=546\text{ Hz}$, $^1J(\text{PC})=100\text{ Hz}$, $^3J(\text{PSe})=6\text{ Hz}$]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 75.6 MHz): δ/ppm : 136.7 [dd, C_i , $^1J(\text{PC})=100\text{ Hz}$, $^3J(\text{PNPC})=5\text{ Hz}$]; 128.4 [d, C_o , $^2J(\text{PCC})=14\text{ Hz}$]; 131.0 [d, C_m , $^3J(\text{PCCC})=11\text{ Hz}$]; 131.5 (s, C_p); 184.4 (t, CO), 183.3 (d, CO). $^{77}\text{Se}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 57.3 MHz): δ/ppm : -340.1 (dd, $^1J(\text{PSe})=546\text{ Hz}$, $^3J(\text{PSe})=6\text{ Hz}$). MS (*m/e*): 841, $[\text{M}]^+$; 813, $[\text{M}-\text{CO}]^+$; 785, $[\text{M}-2\text{CO}]^+$; 729, $[\text{M}-4\text{CO}]^+$.

2.2. Structure determination

2.2.1. $Mn(CO)_4\{Ph_2P(Se)NP(Se)Ph_2-Se,Se'\}$, **1**

Suitable crystals of **1** were obtained from a CH_2Cl_2 /hexane 4:1 solution at 4 °C for several days. Data were collected at 25 °C on a Bruker Smart Apex CCD diffractometer for 16884 reflections of which 4186 ($F > 4.0\sigma(F)$) were independent ($R_{int} = 9.96\%$) and used in the full matrix least squares refinement. The structure was solved by direct methods. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The final R values are $R = \sum |F_o - F_c| / \sum |F_o| = 3.38\%$ and $wR = [\sum w(|F_o - F_c|)^2 / \sum |F_o|^2]^{1/2} = 6.59\%$ ($R = 6.05\%$ and $wR = 7.08\%$ for all data) with weights $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0015F_2$; goodness-of-fit 0.976. The residual electron density from a final difference Fourier synthesis was in the range of 0.542, $-0.498 \text{ e } \text{Å}^{-3}$.

2.2.2. $Re(CO)_4\{Ph_2P(Se)NP(Se)Ph_2-Se,Se'\}$, **2**

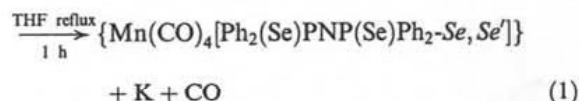
Suitable crystals of **2** were obtained from a hexane solution at room temperature left overnight. Data were collected at 25 °C on a Bruker Smart Apex CCD diffractometer for 20,403 reflections ($\theta/2\theta$ scan mode) of which 3308 ($F > 4.0\sigma(F)$) were independent ($R_{int} = 6.12\%$) and used in the full matrix least squares refinement. The structure was solved by direct methods. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The final R values are $R = \sum |F_o - F_c| / \sum |F_o| = 2.98\%$ and $wR = [\sum w(|F_o - F_c|)^2 / \sum |F_o|^2]^{1/2} = 6.82\%$ ($R = 3.54\%$ and $wR = 6.95\%$ for all data) with weights $w^{-1} =$

$\sigma^2(F) + 0.0015F_2$; goodness-of-fit 0.981. The residual electron density from a final difference Fourier synthesis was in the range of 0.73, $-0.953 \text{ e } \text{Å}^{-3}$. Crystal data and experimental details for **1** and **2** are given in Table 1.

3. Results and discussion

3.1. Syntheses

Reaction of equimolar amounts of $K[N(SePPh_2)_2]$ and $[BrMn(CO)_5]$, according to Eq. (1), in boiling THF for 1 h, afforded **1**, $\{Mn(CO)_4[Ph_2P(Se)NP(Se)Ph_2-Se,Se']\}$, in 178% yield as a complex stable in air and moisture in the solid state, the stability was maintained in solution at low temperatures; at ambient temperature, slow decomposition took place in solution after several weeks. Complex **1** is mainly soluble in non polar organic solvents



The reaction time reflects the greater affinity of the selenium ligand compared with its sulfur analog, $K[N(SPPH_2)_2]$, whose reaction with the same halocarbonyl complex, $BrMn(CO)_5$, took 3 h, under THF reflux, to give the corresponding sulfur complex, $\{Mn(CO)_4[Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-S,S']\}$ with a comparable yield (74 %) [23]. This behavior greatly contrasts with that of the reaction of the $Na[Ph_2P(O)NP(O)Ph_2]$ salt with $BrMn(CO)_5$, where the $\{Mn(CO)_4[Ph_2P(O)NP(O)Ph_2-O,O']\}$ complex readily oxidized to the violet Mn^{3+} complex, $\{Mn[Ph_2P(O)NP(O)Ph_2-O,O']_3\}$ [24].

The more vigorous reaction conditions (30 min under toluene reflux) for the generation of **2**, $\{Re(CO)_4[Ph_2P(Se)NP(Se)Ph_2-Se,Se']\}$, compared with the conditions for the formation of **1** (THF reflux for 1 h) show the greater stability of the starting material, $BrRe(CO)_5$, over its Mn analog: no reaction took place when boiling THF was used instead of toluene for the formation of **2** from $BrRe(CO)_5$ and $K[Ph_2P(Se)NP(Se)Ph_2]$.

The stability granted by the selenium inorganic ligand to **2** is apparent in its reluctance to decompose, in solid state and in solution, after long periods of time, even at room temperature. Complex **2** is soluble in most organic solvents.

The generation of $\{Mn(CO)_4[Ph_2P(Se)NP(Se)Ph_2-Se,Se']\}$ **1** was irrespective of the molar ratio used, no further substitution of $N(SePPh_2)_2$ took place when an excess of the $K[Ph_2P(Se)NP(Se)Ph_2]$ salt was employed; however, stoichiometric ratios greater than 1 ($K[Ph_2P(Se)NP(Se)Ph_2]/BrRe(CO)_5$) led to the formation of

Table 1
Crystal data for **1** and **2**

	1	2
Molecular formula	$C_{28}H_{20}MnNO_4P_2Se_2$	$C_{28}H_{20}NO_4P_2ReSe_2$
M	709.25	840.51
Crystal size (mm)	$0.338 \times 0.268 \times 0.218$	$0.260 \times 0.198 \times 0.178$
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$C2/c$	$C2/c$
a (Å)	13.960(1)	13.940(1)
b (Å)	16.665(1)	16.812(1)
c (Å)	12.328(1)	12.294(1)
β (°)	90.367(1)	90.771(2)
V (Å ³)	2868.0(4)	2881.1(3)
Z	4	4
θ Range for data collection (°)	1.90–30.03	1.90–27.51
Reflections collected	16,884	20,403
Independent reflections	4186 ($R_{int} = 0.0996$)	3308 ($R_{int} = 0.0612$)
Max. and min. transmission	0.5435 and 0.4011	0.4431 and 0.1578
Final R indices	$R_1 = 0.0338$, $wR_2 = 0.0659$	$R_1 = 0.0298$, $wR_2 = 0.0682$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0605$, $wR_2 = 0.0708$	$R_1 = 0.0354$, $wR_2 = 0.0695$

unidentified products and a decrease in the yield of **2**. This was also observed with longer reaction times.

The fact that the green rhenium(V) complex, $\{\text{ReO}(\text{Cl})[\text{N}(\text{PPh}_2\text{Se})_2]_2\}$, was prone to lose one Se atom per ligand to give the brown-orange complex $\{\text{ReO}(\text{Cl})[\text{Ph}_2\text{PNP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-P,Se}]_2\}$, indicates that the low oxidation state of the rhenium in complex **2** contributes to its stabilization [14a]. This Se atom elimination in the disubstituted $\{\text{ReO}(\text{Cl})[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2]_2\}$ complex to give $\{\text{ReO}(\text{Cl})[\text{Ph}_2\text{PNP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-P,Se}]_2\}$ was attributed to the "hard" character of the $[\text{R}\equiv\text{O}]^{3+}$ core, which disfavors coordination of the rhenium(V) atom to four 'soft' selenium donors [14b]; thus, the complexes $\{\text{Re}(\text{NMe})\text{Cl}_2[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\text{-Se,Se'}](\text{PPh}_3)\}$, $\{\text{Re}(\text{NMe})\text{Cl}[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\text{-Se,Se'}]_2\}$, and $\{\text{ReN}[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\text{-Se,Se'}]_2\}$, characterized in solution [14b], proved to be more stable than the oxo-complex and no selenium elimination was observed; therefore, in the present case the carbonyl fragment $\text{M}(\text{CO})_4$, $\text{M}=\text{Mn}$, Re in complexes **1** and **2**, seems to adequately match the 'softness' of the $\text{N}(\text{SePPh}_2)_2$ fragment to render stable complexes. The failure to obtain the monosubstituted complex $[\text{ReO}(\text{Cl})_2\{\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\text{-Se,Se'}\}(\text{PPh}_3)]$ [14b] further points up the stabilization derived from the interaction of the $\text{N}(\text{SePPh}_2)_2$ and $\text{M}(\text{CO})_4$ fragments, $\text{M}=\text{Mn}$ and Re .

3.2. Infrared spectroscopy

The IR spectra of **1** and **2** are very similar, both show four bands in the carbonyl stretching region. The disposition of the carbonyl groups in both **1** and **2** gives rise to a C_{2v} local symmetry corresponding to the $2\text{A}_1 + \text{B}_1 + \text{B}_2$ vibration modes [25]; this carbonyl infrared pattern corresponds to mononuclear complexes where the $\text{N}(\text{SePPh}_2)_2$ ligand is bound through both Se atoms, being the difference in the wave numbers at which the bands appear in these two tetracarbonyl complexes due to the electron density at each metal core. The $\nu(\text{PSe})$ band absorptions in **1** (540 cm^{-1}) and **2** (535 cm^{-1}) are close to the corresponding band of the $\text{K}[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2]$ salt (545 cm^{-1}) [4b].

3.3. NMR spectroscopy

The symmetry in both **1** and **2** is evidenced by the NMR spectra in solution; thus, the ^{31}P spectra show one single (each flanked by satellites due to coupling with ^{77}Se and ^{13}C nuclei), 27.0 and 24.3 ppm for **1** and **2**, respectively; the shift for **2** and its $^1J_{\text{P-Se}}$ (546 Hz) are intermediate in the range of the ^{31}P NMR shifts and ^{31}P - ^{77}Se coupling constants reported for the complexes $\{\text{ReO}(\text{Cl})[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2]_2\}$, 34.4 ppm, ($^1J_{\text{P-Se}}=525\text{ Hz}$) [14a]; $\{\text{Re}(\text{NMe})\text{Cl}_2[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\text{-Se,Se'}](\text{PPh}_3)\}$, 31.4 ppm, ($^1J_{\text{P-Se}}=532\text{ Hz}$); $\{\text{Re}(\text{NMe})\text{Cl}[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\text{-Se,Se'}]_2\}$, 27.3 ppm, ($^1J_{\text{P-Se}}=558\text{ Hz}$);

and $\{\text{ReN}[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\text{-Se,Se'}]_2\}$, 21.6 ppm, ($^1J_{\text{P-Se}}=547\text{ Hz}$) [14b]. It is interesting to note that the high oxidation state (V) of the oxo, imido or nitrido complexes compared with **2** (formal oxidation state I) does not affect singularly neither the ^{31}P shifts nor the ^{31}P - ^{77}Se coupling constants. A comparative study of the ^{77}Se NMR shifts of the ligand $\text{N}(\text{SePPh}_2)_2$ with rhenium or manganese complexes cannot be effected due to the lack of data; however, it is noteworthy the quite low frequencies at which the ^{77}Se NMR chemical shifts appear (**1**, -353.2 ppm ; **2**, -340.1 ppm) compared with the acid $\text{HN}(\text{SePPh}_2)_2$ (-163 ppm).

The stark differences in ^{77}Se NMR shifts of some reported complexes with similar $^1J_{\text{P-Se}}$ within the $\text{N}(\text{SePPh}_2)_2$ ligand (see for example, $\{\text{Sn}[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\text{-Se,Se'}]_2\}$, ^{77}Se NMR, $\delta=9.8\text{ ppm}$; $^1J_{\text{P-Se}}=562\text{ Hz}$ [9b]) suggest that these chemical shifts are not straightforwardly related to the P-Se coupling constants; a thorough understanding of the effects whereby the ^{77}Se NMR shifts are governed in these systems is yet to be found.

3.4. Structural studies

Suitable crystals of **1** for the single-crystal X-ray diffraction investigation were obtained from a 4:1 mixture of $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}$ at $4\text{ }^\circ\text{C}$ for several days. Complex **2** could be crystallized from a saturated hexane solution at room temperature left overnight, the crystals so obtained were appropriate for the X-ray analysis. The crystals of complexes $\{\text{M}(\text{CO})_4[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se,Se'}]\}$, $\text{M}=\text{Mn}$, **1** and $\text{M}=\text{Re}$, **2** are monoclinic, of space group $\text{C}2/c$ with $Z=4$ molecules related by a center of inversion in the unit cell. The molecular structure **2** including its atom numbering scheme is shown on Fig. 2. The X-ray solid state structures of these complexes are quite similar; therefore, the following discussion applies to both Mn and Re molecules **1** and **2**.

The six-membered ring is in a twist conformation (see Fig. 3. for **2**), being the metal and the nitrogen atoms at the apices. The Mn-Se bond distance in **1**, $2.5417(4)\text{ \AA}$, is indicative of its covalent nature ($\sum_{\text{cov}}(\text{Mn, Se})=2.56\text{ \AA}$) [26]. The covalent nature of the Re-Se in **2** is reflected in its bond distance, $2.6434(4)\text{ \AA}$, a shorter Re-Se distance was reported for the complex $[\text{ReO}(\text{OEt})(\text{Ph}_2\text{PNP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-P,Se})_2]$, $2.562(1)\text{ \AA}$, where the Re(V) atom is said to be involved in a covalent interaction with the chalcogen [14b]. The MSePNPSe bond distances within the metallocycles indicate the well known electron delocalization found in most $\text{N}(\text{SePPh}_2)_2$ complexes. The metal centers in **1** and **2**, formally $\text{M}(\text{I})$, $\text{M}=\text{Mn}$, Re ; are coordinated to four carbonyl groups and one bidentate $[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2]$ ligand in a distorted octahedral environment.

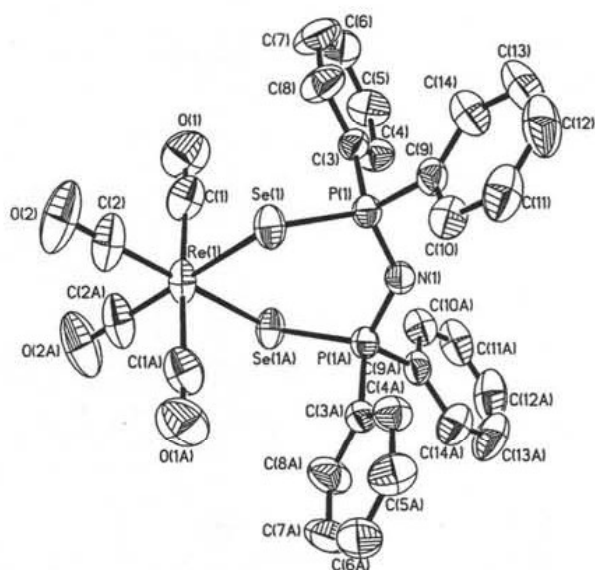


Fig. 2. The molecular structure of **2** including the atom numbering scheme (ORTEP drawing with 50% probability ellipsoids). Selected bond lengths [Å] and angles [°]: Re(1)–Se(1) 2.6434(4), Se(1)–P(1) 2.1774(8), P(1)–N(1) 1.5897(17); P(1)–N(1)–P(1a) 130.4(2), Se(1)–Re(1)–Se(1a) 99.079(16), N(1)–P(1)–Se(1) 118.01(11), P(1)–Se(1)–Re(1) 106.47(3).

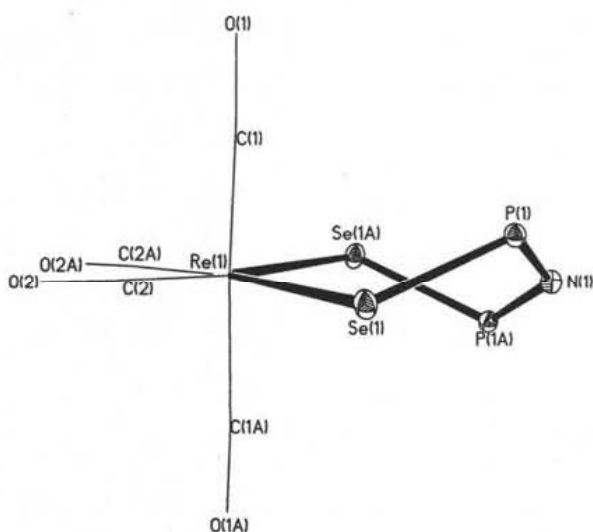


Fig. 3. Side-on view of **2** showing the twist conformation.

4. Conclusions

The existence of **1**, $\{\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se,Se}']\}$, shows that the ligands $\text{N}(\text{SePPH}_2)_2$ as well as $\text{N}(\text{SPPH}_2)_2$ [23] can stabilize Mn in a low oxidation state; this greatly contrasts with $\text{N}(\text{OPPH}_2)_2$, where aerial oxidation of $\{\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-O, O}']\}$ leads to the stable octahedral, violet Mn(III) complex $\{\text{Mn}[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-O, O}']_3\}$ [24]. The formation of **2**

evidences that both, low and high, oxidation states Re and Os [16] complexes with $\text{N}(\text{SePPH}_2)_2$ can be stabilized by this selenium fragment; although the lack of structural characterization in the solid state for the Re(V) complexes with $\text{N}(\text{SePPH}_2)_2$ [14] suggests their diminished stability compared to **2**.

5. Supplementary material

Supplementary data (atomic coordinates, bond lengths and angles and thermal parameters) have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Center, CCDC Nos. 229271 for **1** and 229270 for **2**. Copies of the data may be obtained free of charge on application to The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (fax: +44-1223-336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk. or <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Acknowledgements

The authors thank Messrs M.N. Zavala-Segovia, E. García-Ríos, L. Velasco-Ibarra, and F.J. Pérez-Flores for technical assistance (Instituto de Química, UNAM.) M.R.-L., A.A.L.-S., and J.M.G.-A. gratefully acknowledge student grants from CONACyT. We also thank Dr. A. Ariza-Castolo (CINVESTAV) for some NMR spectra.

References

- [1] E. Fluck, F.L. Goldmann, *Chem. Ber.* 96 (1963) 3091–3093.
- [2] (a) A. Davison, E.S. Switkes, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 837–842; (b) A. Schmidpeter, K. Stoll, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 7 (1968) 549–550; (c) A. Schmidpeter, K. Stoll, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 252–253; (d) A. Schmidpeter, H. Groeger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 345 (1966) 106–118; (e) A. Schmidpeter, R. Böhm, H. Groeger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 704.
- [3] F.T. Wang, J. Najdzioek, K.L. Leneker, H. Wasserman, D. Braitsch, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* 8 (1978) 119–125.
- [4] (a) C. Papadimitriou, P. Veltsistas, J. Novosad, R. Cea-Olivares, A. Toscano, P. García y García, M. López-Cardoso, A.M.Z. Slawin, J.D. Woollins, *Polyhedron* 16 (1997) 2727–2729; (b) P. Bhattacharyya, A.M.Z. Slawin, D.J. Williams, J.D. Woollins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1995) 2489–2495; (c) P. Bhattacharyya, J. Novosad, J. Phillips, A.M.Z. Slawin, D.J. Williams, J.D. Woollins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1995) 1607–1613.
- [5] (a) S. Canales, O. Crespo, M.C. Gimeno, P.G. Jones, A. Laguna, A. Silvestru, C. Silvestru, *Inorg. Chim. Acta* 347 (2003) 16–22; (b) J.D.E.T. Wilton-Ely, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2001) 3647–3651; (c) J.D.E.T. Wilton-Ely, A. Schier, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 4656–4661;

- (d) J. Novosad, M. Necas, J. Marek, P. Veltsistas, Ch. Papadimitriou, I. Haiduc, M. Watanabe, J.D. Woollins, *Inorg. Chim. Acta* 290 (1999) 256–260;
- (e) A.M.Z. Slawin, M.B. Smith, J.D. Woollins, *Polyhedron* 18 (1999) 1135–1140.
- [6] V. García-Montalvo, J. Novosad, P. Kilian, J.D. Woollins, A.M.Z. Slawin, P. García y García, M. López-Cardoso, G. Espinosa-Pérez, R. Cea-Olivares, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1997) 1025–1029.
- [7] M.-A. Muñoz-Hernández, A. Singer, D.A. Atwood, R. Cea-Olivares, *J. Organomet. Chem.* 571 (1998) 15–19.
- [8] R. Cea-Olivares, V. García-Montalvo, J. Novosad, J.D. Woollins, R.A. Toscano, G. Espinosa-Pérez, *Chem. Ber.* 129 (1996) 919–923.
- [9] (a) L. Flores-Santos, R. Cea-Olivares, S. Hernández-Ortega, R.A. Toscano, V. García-Montalvo, J. Novosad, J.D. Woollins, *J. Organomet. Chem.* 5494 (1997) 37–41;
- (b) R. Cea-Olivares, J. Novosad, J.D. Woollins, A.M.Z. Slawin, V. García-Montalvo, G. Espinosa-Pérez, P. García y García, *Chem. Commun.* (1996) 519–520.
- [10] D.J. Crouch, M. Helliwell, P. O'Brien, J.-H. Park, J. Waters, D.J. Williams, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2003) 1500–1504.
- [11] R. Cea-Olivares, G. Canseco-Melchor, V. García-Montalvo, S. Hernández-Ortega, J. Novosad, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1998) 1573–1576.
- [12] D.J. Birdsall, J. Novosad, A.M.Z. Slawin, J.D. Woollins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2000) 435–439.
- [13] V. Béreau, P. Sekar, C.C. McLauchlan, J.A. Ibers, *Inorg. Chim. Acta* 308 (2000) 91–96.
- [14] (a) R. Rossi, A. Marchi, L. Marvelli, L. Magon, M. Peruzzini, U. Casellato, R. Graziani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1993) 723–729;
- (b) R. Rossi, A. Marchi, L. Marvelli, M. Peruzzini, U. Casellato, R. Graziani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1992) 435–437.
- [15] (a) W.-H. Leung, K.-K. Lau, Q.-F. Zhang, W.-T. Wong, B. Tang, *Organometallics* 19 (2000) 2084–2089;
- (b) M. Valderrama, R. Contreras, M.P. Lamata, F. Viguri, D. Carmona, F.J. Lahoz, S. Elipe, L.A. Oro, *J. Organomet. Chem.* 607 (2000) 3–11;
- (c) P. Bhattacharyya, A.M.Z. Slawin, M.B. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1998) 2467–2475;
- (d) A.M.Z. Slawin, M.B. Smith, J.D. Woollins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1997) 1877–1881.
- [16] (a) J. Parr, M.B. Smith, M.R.J. Elsegood, *J. Organomet. Chem.* 664 (2002) 85–93;
- (b) Q.-F. Zhang, K.-K. Lau, J.L.C. Chim, T.K.T. Wong, W.-T. Wong, I.D. Williams, W.-H. Leung, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2000) 3027–3033.
- [17] J. Parr, M.B. Smith, A.M.Z. Slawin, *J. Organomet. Chem.* 588 (1999) 99–106.
- [18] (a) C.G. Pernin, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 1222–1226;
- (b) C.G. Pernin, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 5478–5483.
- [19] C.G. Pernin, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 1216–1221.
- [20] M. Geissinger, J. Magull, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 623 (1997) 755–761.
- [21] In references [10] (Sb and Bi) and [12] (Te) the ligand employed is $[iPr_2P(Se)NP(Se)iPr_2]$ and the coordination mode is η^2 .
- [22] (a) M.H. Quick, R.J. Angelici, *Inorg. Synth.* 28 (1990) 156;
- (b) S.P. Schmidt, W.C. Trogler, F. Basolo, *Inorg. Synth.* 28 (1990) 162.
- [23] N. Zúñiga-Villarreal, C. Silvestru, M. Reyes-Lezama, S. Hernández-Ortega, C. Álvarez-Toledano, *J. Organomet. Chem.* 496 (1995) 169–174.
- [24] (a) N. Zúñiga-Villarreal, M. Reyes-Lezama, G. Espinosa-Pérez, *J. Organomet. Chem.* 645 (2002) 54–58;
- (b) N. Zúñiga-Villarreal, M. Reyes-Lezama, S. Hernández-Ortega, C. Silvestru, *Polyhedron* 17 (1998) 2679–2685.
- [25] L.E. Orgel, *Inorg. Chem.* 1 (1962) 25–29.
- [26] J.E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, Walter de Gruyter, Berlin, 1988 p. 278.