

00550



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

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

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

**“REACTIVIDAD DE COMPUESTOS BROMOCARBONÍlicos
DE RENIO FRENTE A LIGANTES
TETRAFENILIMIDODIFOSFÍNicos DICALCOGENADOS”**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA
Q. ANA ADELA LEMUS SANTANA



TUTOR: DR. NOÉ ZÚÑIGA VILLARREAL

2005

m343560

BIÓL. FRANCISCO INCERA UGALDE

Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado

Presente

Me es grato informarle que la alumna **ANA ADELA LEMUS SANTANA**, con número de cuenta 92251012, presentará su examen para optar por el grado de Maestro en Ciencias, quien defenderá el proyecto de investigación titulado: **“Reactividad de compuestos bromocarbonílicos de Renio frente a ligantes tetrafenilimidodifosfínicos dicalcogenados”**, ante el siguiente jurado:

Presidente	Dra. Erika Martín Arrieta	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dra. María de los Ángeles Paz Sandoval	CINVESTAV
Secretario	Dr. Ronan Le Lagadec	Instituto de Química, UNAM
Primer suplente	Dra. Verónica García Montalvo	Instituto de Química, UNAM
Segundo suplente	Dra. Rosa María Gómez Espinosa	UAEM Edo. de México

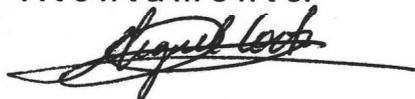
Nota: Se recuerda a los miembros del jurado que el plazo máximo para revisión de la tesis es de 30 días naturales a partir de la recepción de la misma.

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”

Cd. Universitaria, D.F. a 04 de noviembre de 2004.

Atentamente,



DR. MIGUEL COSTAS BASÍN

Coordinador del Programa

c.c.p. Integrantes del Jurado
Interesado
Expediente
Sección Escolar de la Coordinación de Posgrados, Facultad de Química

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México

Por el privilegio de ser universitaria.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

Por la beca (no. de registro 166352) otorgada durante mis estudios de Maestría.

A los miembros del jurado

Cuyos comentarios y sugerencias han enriquecido la calidad de este trabajo.

Al Instituto de Química de la UNAM

Por las facilidades otorgadas para la realización de esta tesis.

A M.N. Zavala-Segovia , F. J. Flores-Pérez y R.A. Toscano

Por la invaluable asistencia técnica.

A mi familia y amigos

Por su apoyo incondicional

A
CECI, HÉCTOR, ELY, VALE Y LEO
CON CARÍÑO

ABSTRACT

The reactivity of the rheniumcarbonyl compounds $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$, $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$ and $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2(\text{THF})_2]$ with tetraphenyldichalcogenoimidodiphosphinic ligands: $\text{Na}[\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]$, $\text{K}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$ and $\text{K}[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2]$ was studied.

For each rheniumcarbonyl compound a different synthetic route was established. In the case of ligand $\text{Na}[\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]$ the stoichiometric ratios were modified accordingly. The role of cation in the reaction of $[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]^-$ with one rheniumcarbonyl source was investigated by changing K for Na. In the case of the ligand containing selenium $\text{K}[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2]$ its reactivity was compared with that of the protonated $\text{H}[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2]$ ligand. Thus new novel compounds $\text{Na}[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-O,O}\}_3]$ (**1**), $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S,S'}\}]$ (**2**), $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se,Se'}\}]$ (**3**), $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-(Br)}\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S,S'}\}]$ (**4**), $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\} [\text{OTf}]$ (**5**) and $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-(Br)}\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se,Se'}\}]$ (**6**) were prepared and characterized by conventional spectroscopic techniques (IR, NMR, MS) and the crystal structures of **1**, **2**, **3**, **4** and **6** determined.

Studies regarding the reactivity of these complexes lead the authors to propose a mechanism that generalizes the reactivity of the rheniumcarbonyl compounds and ligands.

Part of this job has been published in: Zúñiga-Villarreal, N.; Germán-Acacio J. M.; Lemus-Santana A. A.; Reyes-Lezama, M.; *J. Organomet. Chem.* **689** (2004) 2827.

RESUMEN

En la presente tesis se presenta el estudio de reactividad de tres diferentes compuestos reniocarbonílicos: $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$, $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$ y $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2(\text{THF})_2]$ frente a ligantes tetrafenilimidodifosfínicos dicalcogenados: $\text{Na}[\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]$, $\text{K}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$ y $\text{K}[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2]$.

Para cada compuesto reniocarbonilado se diseñó una ruta sintética. En el caso del ligante $\text{Na}[\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]$ se hicieron variaciones en las cantidades estequiométricas del reactivo. El papel del contraión catiónico en el ligante $[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$ se estudió cambiando K por Na y la reactividad del ligante selenado $\text{K}[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2]$ se comparó con la del ligante protonado $\text{H}[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2]$. Así, se sintetizaron los nuevos complejos carbonilados de renio: $\text{Na}[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-O,O}\}_3]$ (**1**), $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S,S}\}]$ (**2**), $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se,Se}\}]$ (**3**), $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-}(\text{Br})\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S,S}\}]$ (**4**), $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}]$ $[\text{OTf}]$ (**5**) y $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-}(\text{Br})\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se,Se}\}]$ (**6**) los cuales fueron caracterizados por las técnicas espectroscópicas convencionales (IR, RMN, EM) y se determinó la estructura cristalina de **1**, **2**, **3**, **4** y **6**.

Considerando los resultados del estudio de reactividad de estos compuestos, los autores proponen un mecanismo que generaliza la reactividad de los compuestos reniocarbonílicos y los ligantes tetrafenilimidodifosfínicos.

Parte de este trabajo ha sido publicado en : Zúñiga-Villarreal, N.; Germán-Acacio J. M.; Lemus-Santana A. A.; Reyes-Lezama, M.; *J. Organomet. Chem.* **689** (2004) 2827.



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 $\text{Re}(\text{V})$ 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).

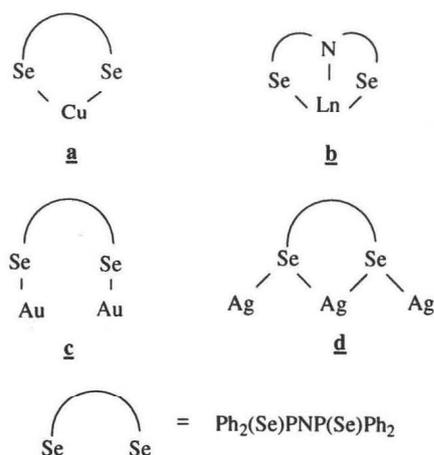


Fig. 1. Coordination modes of the $\text{Ph}_2(\text{Se})\text{PNP}(\text{Se})\text{Ph}_2$ ligand. (a) [5d]; (b) Ln = La, Gd, Er [19]; (c) [5c]; (d) [5a].

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 CH_2Cl_2 /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**

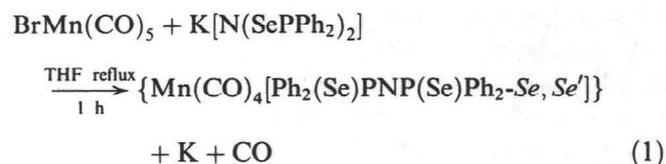
Suitable crystals of **2** were obtained from a hexane solution at room temperature left overnight. Data were collected at 25 °C on a Bruker Smart Apex CCD diffractometer for 20,403 reflections ($\theta/2\theta$ scan mode) of which 3308 ($F > 4.0\sigma(F)$) were independent ($R_{int} = 6.12\%$) and used 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 [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R_1 = 0.0338$, $wR_2 = 0.0659$	$R_1 = 0.0298$, $wR_2 = 0.0682$
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, $\{\text{ReO}(\text{Cl})[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2]_2\}$, was prone to lose one Se atom per ligand to give the brown-orange complex $\{\text{ReO}(\text{Cl})[\text{Ph}_2\text{PNP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-}P,\text{Se}]_2\}$, 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 $\{\text{ReO}(\text{Cl})[\text{Ph}_2\text{PNP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-}P,\text{Se}]_2\}$ 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 $\{\text{Re}(\text{NMe})\text{Cl}_2[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\text{-}Se,\text{Se}'](\text{PPh}_3)\}$, $\{\text{Re}(\text{NMe})\text{Cl}[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\text{-}Se,\text{Se}']_2\}$, and $\{\text{ReN}[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\text{-}Se,\text{Se}']_2\}$, 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 $\text{M}(\text{CO})_4$, $\text{M}=\text{Mn}, \text{Re}$ 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 $[\text{ReO}(\text{Cl})_2\{\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\text{-}Se,\text{Se}'\}\text{PPh}_3]$ [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]; $\{\text{Re}(\text{NMe})\text{Cl}_2[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\text{-}Se,\text{Se}'](\text{PPh}_3)\}$, 31.4 ppm, ($^1J_{\text{P-Se}}=532\text{ Hz}$); $\{\text{Re}(\text{NMe})\text{Cl}[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\text{-}Se,\text{Se}']_2\}$, 27.3 ppm, ($^1J_{\text{P-Se}}=558\text{ Hz}$);

and $\{\text{ReN}[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\text{-}Se,\text{Se}']_2\}$, 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, $\{\text{Sn}[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\text{-}Se,\text{Se}']_2\}$, ^{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 $\{\text{M}(\text{CO})_4[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-}Se,\text{Se}']\}$, $\text{M}=\text{Mn}$, **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 ($\sum_{\text{cov}}(\text{Mn}, \text{Se})=2.56\text{ \AA}$) [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 $[\text{ReO}(\text{OEt})(\text{Ph}_2\text{PNP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-}P,\text{Se})_2]$, $2.562(1)\text{ \AA}$, 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 $\text{M}(\text{I})$, $\text{M}=\text{Mn}, \text{Re}$; are coordinated to four carbonyl groups and one bidentate $[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2]$ ligand in a distorted octahedral environment.

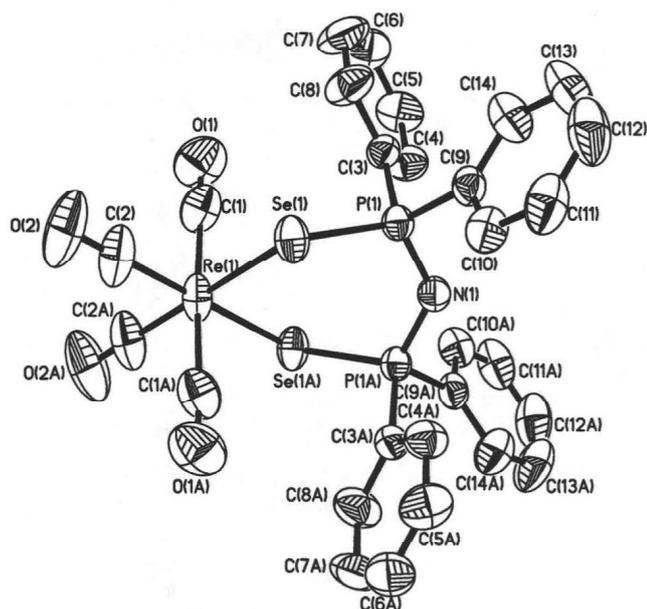


Fig. 2. The molecular structure of **2** including the atom numbering scheme (ORTEP drawing with 50% probability ellipsoids). Selected bond lengths [Å] and angles [°]: Re(1)–Se(1) 2.6434(4), Se(1)–P(1) 2.1774(8), P(1)–N(1) 1.5897(17); P(1)–N(1)–P(1a) 130.4(2), Se(1)–Re(1)–Se(1a) 99.079(16), N(1)–P(1)–Se(1)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

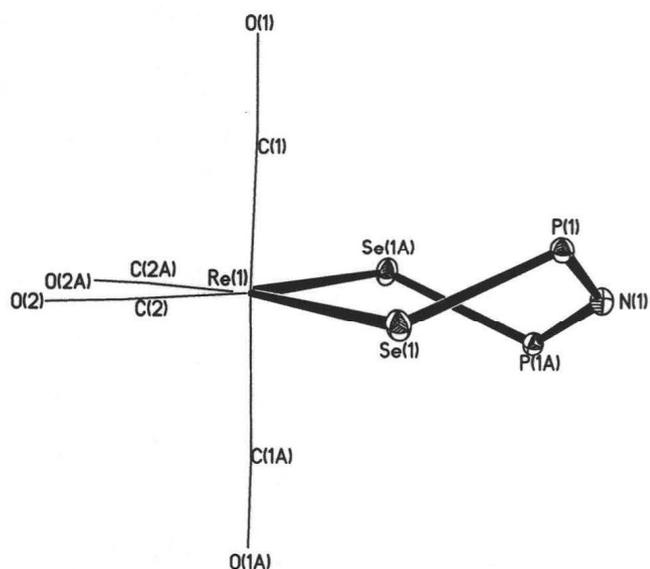


Fig. 3. Side-on view of **2** showing the twist conformation.

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 $[iPr_2P(Se)NP(Se)/Pr_2]$ 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.

ÍNDICE

CAPÍTULO	PÁGINA	
RESUMEN -----	1	
INTRODUCCIÓN -----	2	
ANTECEDENTES -----	4	
 DISCUSIÓN DE RESULTADOS		
<u>1.0.0. Complejos derivados de $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$</u>		
1.0.1. Síntesis del complejo $\text{Na}[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-O, O}\}_3]$ (1) -----	9	
1.0.2. Síntesis de los complejos $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S, S'}\}]$ (2) y $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-}(\text{Br})\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S, S'}\}]$ (4) -----	12	
1.0.3. Síntesis del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se, Se'}\}]$ (3) -----	19	
1.0.4. Síntesis del complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-}(\text{Br})\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se, Se'}\}]$ (6)-----	22	
1.0.5. Comparación de la reactividad de las sales $\text{K}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$ (B) y $\text{K}[\text{N}(\text{SePPH}_2)_2]$ (C) frente a $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ -----	24	
<u>1.1.0. Complejos derivados de $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$</u>		
1.1.1. Síntesis del complejo $\text{Na}[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-O, O}\}_3]$ (1) -----	26	
1.1.2. Síntesis del complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]]$ [OTf] (5) -----	30	
1.1.3. Comparación de la reactividad de las sales $\text{Na}[\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]$ (A) y $\text{K}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$ (B) frente a $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$ -----	32	
<u>1.2.0. Complejos derivados de $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2(\text{THF})_2]$</u>		
1.2.1. Síntesis del complejo $\text{Na}[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-O, O}\}_3]$ (1) -----	34	
1.2.2. Síntesis del complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-}(\text{Br})\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S, S'}\}]$ (4) -----	37	
1.2.3. Comparación de la reactividad de las sales $\text{Na}[\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]$ (A) y $\text{K}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$ (B) frente a $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2(\text{THF})_2]$ -----	39	
1.3.0. Comparación de la reactividad de $\text{Na}[\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]$ (A) -----	40	
1.4.0. Comparación de la reactividad de $\text{K}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$ (B) -----	42	
<u>1.5.0. Perspectiva general de la reactividad de compuestos bromocarbonílicos de renio frente a ligantes tetrafenilimidodifosfínicos dicalcogenados $\text{M}[\text{N}\{\text{(E)PPh}_2\}_2]$</u> (M = H, Na, K; E= O, S, Se) -----		44

CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS SINTETIZADOS

2.0.0. Espectroscopía en el IR

2.0.1. Espectroscopía en el IR del complejo

$\text{Na}[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-O, O'}\}_3]$ (1) ----- 48

2.0.2. Espectroscopía en el IR de los complejos azufrados

$[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S, S'}\}]$ (2),
 $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-Br}\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S, S'}\}]$ (4) y
 $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}]$ (5) ----- 50

2.0.3. Espectroscopía en el IR de los complejos selenados

$[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se, Se'}\}]$ (3) y
 $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-Br}\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se, Se'}\}]$ (6) ----- 53

2.1.0. Espectrometría de masas

2.1.1. Espectrometría de masas del complejo

$\text{Na}[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-O, O'}\}_3]$ (1) ----- 55

2.1.2. Espectrometría de masas del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S, S'}\}]$ (2)-- 56

2.1.3. Espectrometría de masas del complejo

$[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se, Se'}\}]$ (3) ----- 56

2.1.4. Espectrometría de masas del complejo

$[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-Br}\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S, S'}\}]$ (4) ----- 57

2.1.5. Espectrometría de masas del complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}]$ (5) ----- 57

2.1.6. Espectrometría de masas $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-Br}\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se, Se'}\}]$ (6)-- 58

2.2.0. Espectroscopía de resonancia magnética de RMN de ^1H

2.2.1. Espectroscopía de RMN de ^1H de los complejos

$\text{Na}[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-O, O'}\}_3]$ (1) y
 $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}][\text{OTf}]$ (5) ----- 59

2.2.2. Espectroscopía de RMN de ^1H de los complejos

$[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S, S'}\}]$ (2),
 $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se, Se'}\}]$ (3),
 $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-}(\text{Br})\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S, S'}\}]$ (4) y
 $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-}(\text{Br})\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se, Se'}\}]$ (6) ----- 62

2.3.0. Espectroscopía de RMN de ^{13}C

2.3.1. Espectroscopía de RMN de ^{13}C del complejo

$\text{Na}[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-O, O'}\}_3]$ (1) ----- 64

2.3.2. Espectroscopía de RMN de ^{13}C de los complejos mononucleares

$[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S, S'}\}]$ (2) y
 $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se, Se'}\}]$ (3) ----- 65

2.3.3. Espectroscopía de RMN de ^{13}C de los complejos dinucleares	
$[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-Br}\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S,S'}\}]$ (4) y	
$[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-Br}\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-S,S'}\}]$ (6)	67
2.3.4. Espectroscopía de RMN de ^{13}C del complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}][\text{OTf}]$ (5)	68
2.4.0. Espectroscopía de RMN de ^{31}P	70
2.5.0. Espectroscopía de RMN de ^{77}Se	
2.5.1. Espectroscopía de RMN de ^{77}Se del complejo	
$[\text{Re}(\text{CO})_4\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se,Se'}\}]$ (3)	72
2.6.0. Difracción de rayos-X de cristal único	
2.6.1. Difracción de rayos X del complejo	
$[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-O,O'}\}_3]$ Na (1)	74
2.6.2. Difracción de rayos X de los complejos	
$[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S,S'}\}]$ (2) y	
$[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se,Se'}\}]$ (3)	78
2.6.3. Difracción de rayos X de los complejos	
$[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-}(\text{Br})\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S,S'}\}]$ (4) y	
$[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-}(\text{Br})\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se,Se'}\}]$ (6)	82
CONCLUSIONES	87
EXPERIMENTACION	
Síntesis de $\text{Na}[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-O,O'}\}_3]$ (1)	90
Síntesis de $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S,S'}\}]$ (2)	92
Síntesis de $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se,Se'}\}]$ (3)	93
Síntesis de $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-}(\text{Br})\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S,S'}\}]$ (4)	94
Síntesis de $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}][\text{OTf}]$ (5)	95
Síntesis de $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-}(\text{Br})\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se,Se'}\}]$ (6)	95
REFERENCIAS	97
APENDICE	101

INTRODUCCION

Las últimas décadas han atestiguado una creciente investigación en la química de coordinación de compuestos de ácido imidodifosfinato con fórmula general $[R_2P(E)NHP(E')R_2]$, donde R = alquilo o arilo y E = E' = O, Se y S y de sus derivados aniónicos $([R_2P(E)NP(E')R_2]^-)$, cuya química estructural ha ilustrado una amplia diversidad de patrones de coordinación.

Se ha observado que cuando este tipo de ligantes se coordinan a un centro metálico a través de los átomos calcógenos (elementos del grupo 16 de la tabla periódica), dan lugar anillos inorgánicos quelato de seis miembros $MEE'P_2N$. Desde este punto de vista, los ligantes se pueden considerar como los análogos inorgánicos de las β -dicetonas. Las diferencias importantes consisten en que los sistemas β -dicetonatos generalmente forman anillos planos debido a las restringidas geometrías sp^2 en los átomos de carbono, mientras que en los sistemas imidodifosfínicos, los átomos de fósforo presentan hibridación sp^3 y el esqueleto E-P-N-P-E' de los aniones generalmente no es plano aunque en algunos casos los estudios de difracción de rayos-X sugieren una considerable deslocalización de la carga negativa. Dependiendo del metal y los sustituyentes presentes, la coordinación de los ligantes también puede hacerse de forma asimétrica a través de los átomos calcógeno e incluso puede coordinarse el átomo central de nitrógeno, logrando con esto ser un ligante tridentado. Estas características hacen de los ligantes imidodifosfínicos compuestos versátiles de coordinación.¹

Los complejos metálicos que contienen ligantes imidodifosfínicos desprotonados exhiben algunos patrones preparativos y espectroscópicos comunes:

1. La mayoría de los derivados metálicos se prepararon por reacciones de metátesis de sales o halogenuros metálicos con derivados alcalinos de los ácidos imidodifenilfosfínicos.
2. Las absorciones de IR fuertes en $1250-1200\text{ cm}^{-1}$ asignadas a la frecuencia de vibración $\nu_{as}(P_2N)$ son indicativas de la presencia de ligantes desprotonados.
3. Los datos de rayos-X muestran la flexibilidad de los esqueletos E-P-N-P-E' en la variedad de conformaciones de los anillos inorgánicos.¹

La coordinación de uno o más calcógenos a fragmentos metálicos en bajos estados de oxidación, como lo son los carbonilos metálicos, ha resultado en una amplia gama de compuestos con diversas geometrías y estados de oxidación, pues no sólo fungen como precursores de otros complejos en bajos estados de oxidación, sino que presentan la posibilidad de procesos redox, lo que incide en sus propiedades físicas, por un lado, y en su reactividad química, por otro.² Lo anterior se ha reflejado en las diversas aplicaciones de los carbonilos metálicos en áreas tan diversas como por ejemplo: síntesis orgánica,³ catálisis homogénea,⁴ bioinorgánica,⁵ por citar sólo algunas.

Los carbonilos metálicos son compuestos que ocupan un lugar primordial en la química organometálica transicional. Fungen normalmente como precursores de otros complejos en bajos estados de oxidación; presentando no sólo la posibilidad de ser sustituidos por otros ligantes, generalmente bases de Lewis, sino que además los carbonilos que permanecen coordinados al centro metálico en estas reacciones de sustitución estabilizan a la molécula contra la oxidación y la descomposición térmica.²

Los carbonilos del grupo 7, en especial de manganeso y de renio han sido estudiados frente a ligantes calcogenados desde hace varias décadas. La química del renio ha sido explorada en menor extensión que la del manganeso, probablemente debido a la abundancia que presentan en la naturaleza (y por ende a su costo); sin embargo, es bien sabido que la química del renio ofrece compuestos de mayor estabilidad que aquellos de sus congéneres. Cuando las rutas químicas son similares, la mayor estabilidad del miembro más pesado de la triada frecuentemente permite el aislamiento de intermediarios, los cuales pueden tener existencia efímera en los compuestos de los dos metales más ligeros.²

Una de las líneas de investigación dentro del grupo, corresponde a los compuestos "inorgánicos" calcogenados (se les ha denominado así por carecer de átomos de carbono en el esqueleto principal) como es el caso de los ácidos imidotetraorganildifosfínicos y sus sales⁶ de sodio y potasio básicamente ($[\text{R}_2\text{P}(\text{E})\text{NHP}(\text{E}')\text{R}_2]$, donde R = alquilo o arilo y E = E' = O, Se y S, y sus combinaciones E ≠ E', frente a los carbonilos metálicos del grupo 7 (Mn y Re).

Es el objetivo de este trabajo iniciar estudios sobre la reactividad de compuestos carbonílicos de renio frente a los ligantes imidotetrafenildifosfínicos, una vez que la química del manganeso ya ha sido explorada previamente. En el estudio de esta reactividad, las variables experimentales que se modificaron (aunque no en todas sus combinaciones) son:

- la fuente de centros reniocarbonilados,
- los átomos donadores terminales en los ligantes tetrafenilimidodifosfínicos,
- presencia o ausencia de una carga monoaniónica en el ligante,
- metales alcalinos como contraiones de los ligantes monoaniónicos,
- estequiometría en las reacciones.

ANTECEDENTES

Los primeros complejos de coordinación sintetizados con los ácidos tetrafenilimidodifosfínicos fueron con metales de transición y datan de la década de los sesenta; sin embargo, es en la década de los noventa cuando se ha dado un gran auge al estudio de la coordinación de estos ligantes, especialmente a los del tipo $(R_2PE)_2NH$, (donde R = alquilo o arilo y E = O, S ó Se) no sólo con metales de transición, sino con elementos de los grupos principales.¹

La ausencia de complejos carbonilados mononucleares con ligantes tetraorganilimidodifosfínicos había sido notoria, hasta hace pocos años, cuando nuestro grupo de investigación reportó el complejo de Mn(I), $[Mn(CO)_4\{Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-S,S'\}]$, ilustrado en la figura 1, en el cual el metalaciclo inorgánico MnS_2P_2N de seis miembros presenta dos moléculas con diferente conformación en la misma celda unitaria.⁷ Aunque este comportamiento ha sido singularizado,⁸ es importante mencionar que tal característica la han presentado los anillos $PdOSeP_2N$ en el complejo *cis*- $[Pd\{Ph_2P(O)NP(Se)Ph_2-O,Se\}_2]$ ⁹ y el metalaciclo NiS_2P_2N en el complejo $[Ni\{Me_2P(S)NP(S)Me_2-S,S'\}_2]$ (en cada complejo se tienen dos conformaciones diferentes *en el mismo centro metálico*), este último, además, fue el primer ejemplo reportado de un complejo d^8 de Ni(II) con geometría tetraédrica,¹⁰ figura 1.

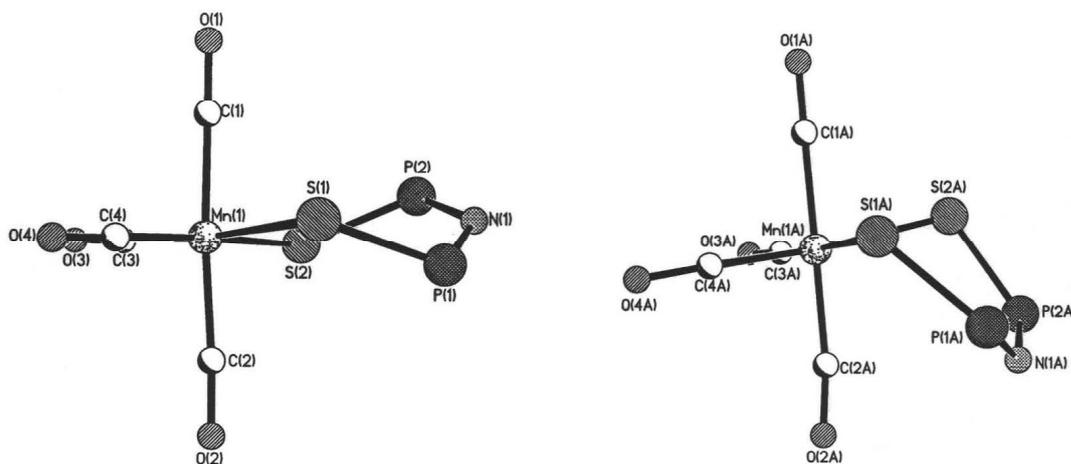


Figura 1. Complejo $[Mn(CO)_4\{Ph_2P(S)NP(S)Ph_2-S,S'\}]$ con dos diferentes conformaciones del anillo NiS_2P_2N

Una consecuencia interesante se observó cuando se cambiaron los sustituyentes fenilos de los ligantes imidodifosfínicos por metilos en la sal $K[Me_2P(S)NP(S)Me_2]$, cuya reacción con $[Mn(CO)_5Br]$ generó la especie dinuclear $[Mn_2(CO)_6\{Me_2P(S)NP(S)Me_2-\mu-S,S'\}_2]$, ilustrada en la figura 2, donde los átomos de azufre sirven de puente entre dos centros metálicos.¹¹

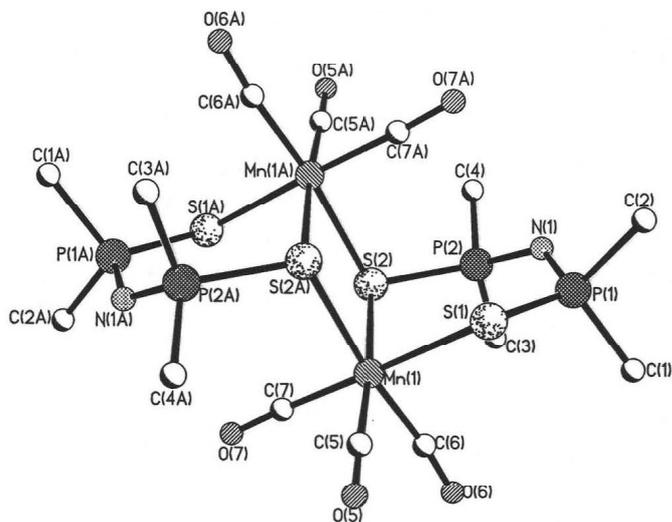


Figura 2. Complejo $[Mn_2(CO)_6\{Me_2P(S)NP(S)Me_2-\mu-S,S'\}_2]$

Tal modo de coordinación ha sido reportado para las sal $KN[SPPH_2]_2$ ¹² sin embargo, para el ligante con grupos metilo no se había visto este tipo de coordinación.

El estudio de la reactividad de la sal $NaN[OPPh_2]_2$ frente al $BrMn(CO)_5$ ¹³, ha mostrado que el centro metálico sufre oxidación, de Mn(I) a Mn(III) como se observa abajo, para generar un compuesto octaédrico d^4 que presenta notable distorsión de Jahn-Teller, figura 3.

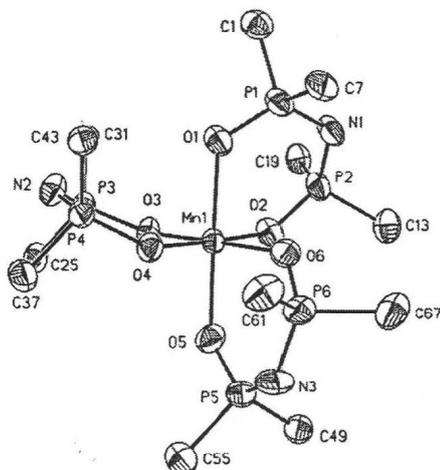


Figura 3. Complejo $Mn\{N[OPPh_2]_3\}$

Posteriores investigaciones de la misma reacción dieron lugar a la propuesta de una ruta de oxidación donde el complejo de manganeso de valencia mixta (II/I) mostrado en la figura 4, bien puede ser intermediario de la reacción.¹⁴

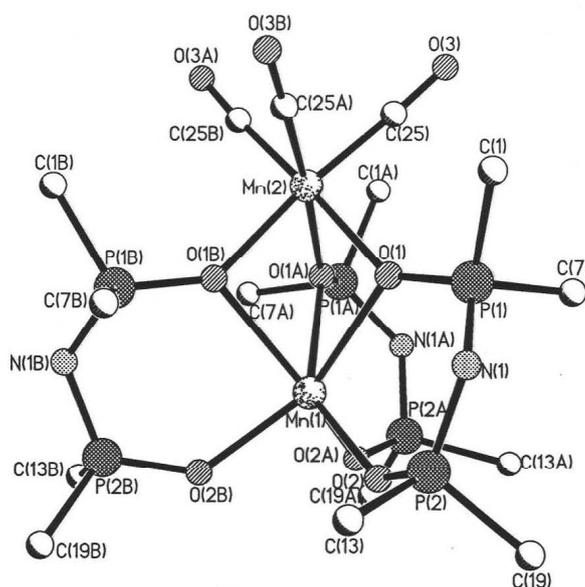
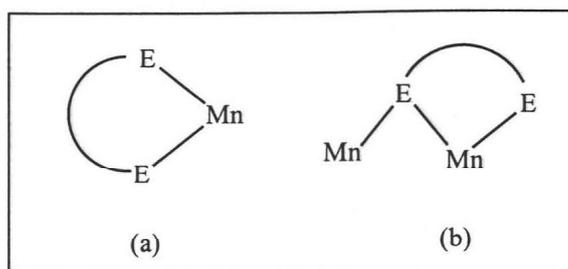


Figura 4. Complejo $[Mn_2(CO)_3\{Ph_2P(O)NP(O)Ph_2-\mu-O,O'\}_3]$

Dentro de los antecedentes de carbonilos del grupo 7 también puede citarse un complejo de Mn(II) obtenido a partir de $[Mn(CO)_5Br]$ y la sal mixta $K[Ph_2P(S)NP(O)Ph_2]$;¹⁵ y uno de renio(I), $\{Re(CO)_3[(Ph_2PS)_2N](CH_3CN)\}$,^{6b} sintetizado a partir de $(Et_4N)_2[Re(CO)_3Br_3]$ y la sal de sodio $NaN[SPPH_2]_2$. En este último además se reconoce la capacidad del ligante tetrafenilimidoditiofosfínico para estabilizar complejos monoméricos de metales en bajos estados de oxidación.

Hasta donde se tiene conocimiento, no existen en la literatura más complejos carbonilados de renio con ligantes tetraarilimidodifosfinatos, aunque se conocen los complejos $[ReN\{N(SPPH_2)_2\}_2]$ y $[Re(NBCl_3)\{N(SPPH_2)_2\}_2]$ ¹⁶ como ejemplos de compuestos tetraarilimidodifosfinatos de renio.

Para resumir las diversas formas de coordinación que presentan los ligantes imidodifosfinatos en el grupo 7, se utilizará la nomenclatura de uso común que se ha desarrollado en torno a la descripción de los complejos formados¹; en las estructuras reportadas con Mn se hallaron las formas de coordinación quelato (monometálico biconectivo) o quelato-puente (bimetálico triconectivo) (ver esquema 1 para ilustración de esta nomenclatura) a través de la coordinación de un átomo calcógeno a dos centros metálicos y de la coordinación del otro calcógeno a sólo uno de ellos.



Esquema 1. Diferentes tipos de coordinación de los ligantes $[N(EPPH_2)_2]$ hacia el manganeso (a) Monometálico biconectivo, (b) bimetalico triconectivo.

Estudios preliminares en sistemas reniocarbonilados.

Los halocarbonilos de Mn y Re han probado ser los precursores de sustitución más fecundos, por lo que el punto de partida para el estudio de los compuestos de renio(I) con la sal $Na[N(OPPh_2)_2]$ (**A**) lo constituyeron los estudios previos de reactividad del compuesto de manganeso(I) $[Mn(CO)_5Br]$ frente a esta sal. La obtención del compuesto $[Mn\{Ph_2P(O)NP(O)Ph_2-O,O\}_3]$ a partir de los reactivos mencionados mostró que la interacción primordial entre ellos es el ataque nucleofílico por parte de la sal de sodio al centro metálico sustituyendo el átomo de halógeno y grupos carbonilo.¹³

La mayor estabilidad del metal de la tercera serie de transición $[Re(CO)_5Br]$ comparada con su análogo de la primera serie $[Mn(CO)_5Br]$ en este tipo de reacciones, se hizo patente al no presentar reactividad cuando se utilizaron THF o diclorometano a ebullición.¹⁷ La mayor estabilidad cinética del renio, también evidente al compararse con tecnecio, es particularmente cierta para complejos en bajos estados de oxidación.¹⁸

Se intentó vencer la inercia del renio a través de dos estrategias.

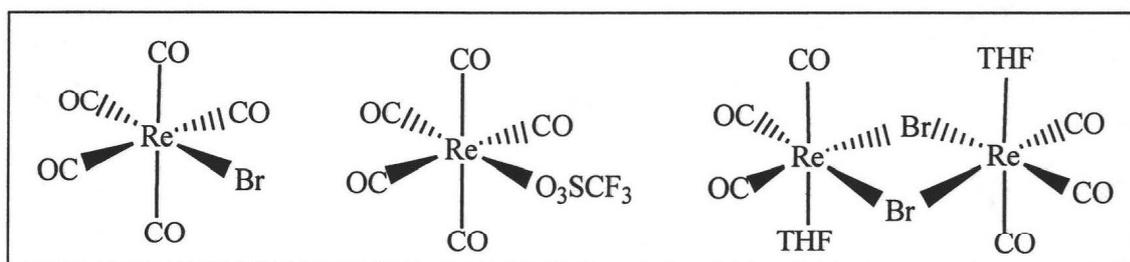
La primera consistente en seleccionar un disolvente cuyo punto de ebullición (alto) proporcionase la energía de activación necesaria para que procediese la reacción con el precursor inicial, $[Re(CO)_5Br]$. La segunda consistente en sintetizar precursores reniocarbonilados que contuviesen muy buenos grupos salientes a partir del reactivo $[Re(CO)_5Br]$. Así, este último se usó como materia prima para la síntesis de los derivados $[Re(CO)_5(OTf)]$ y $[Re(CO)_6Br_2(THF)_2]$ que a su vez se usaron como fuente de centros reniocarbonilados en reacciones de sustitución.

El compuesto $[Re(CO)_5(OTf)]$ ¹⁹ contiene al triflato, $[O_3SCF_3^-]$, como buen grupo saliente mientras que el compuesto $[Re(CO)_6Br_2(THF)_2]$ tiene dos puentes halógeno y dos moléculas de THF débilmente coordinadas²⁰, por lo que se consideraron centros metálicos susceptibles de sustitución nucleofílica por parte de los ligantes tetrafenilimidodifosfínicos dicalcogenados.

Se ha observado que el ión triflato (O_3SCF_3)⁻ es fácilmente desplazado de metales en altos estados de oxidación y la teoría de ácidos y bases duros y blandos sugiere un enlace mucho más débil de tal ión hacia un centro metálico suave como el que se encuentra en los complejos carbonílicos. Se sabe que el reemplazo del ligante triflato en $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$ se lleva a cabo en forma rápida en disolución a temperatura ambiente.²¹

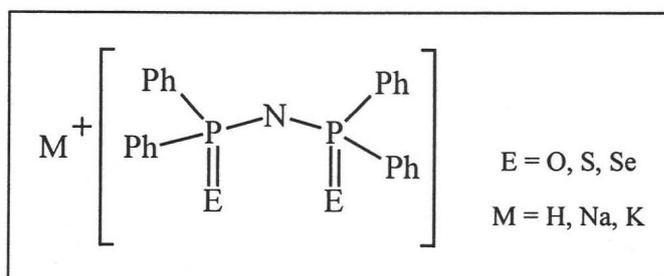
Cuando el compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$ se hizo reaccionar con nucleófilos del tipo $[\text{P}(n\text{-Bu})_3]$, perdió rápidamente el ligante triflato a temperatura ambiente para formar $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{P}(n\text{-Bu})_3][\text{OTf}]$, mientras que el complejo $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{P}(n\text{-Bu})_3)_3][\text{OTf}]$ se forma más tarde en la reacción. Lo que describe una trisustitución probablemente debida a una labilización *cis*.²¹ En el caso de ligantes bidentados del tipo 2,2'-bipiridina (bpy), frente al mismo compuesto, $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$, en ocho horas de reacción se obtuvo el complejo tetracarbonilado $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_4](\text{OTf})$. En este caso no se advirtió la presencia de un compuesto mayormente sustituido.²²

Por su parte, el complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2(\text{THF})_2]$, también derivado del $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$, ha sido utilizado para generar compuestos tanto mononucleares²⁰ como dinucleares²³, dependiendo del ligante con que interaccione.



Esquema 2. Precursores de renio: $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$, $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$ y $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2(\text{THF})_2]$

De esta forma, el interés del grupo en esta etapa de la investigación se enfoca hacia la reactividad de tres compuestos carbonilados de renio (ilustrados en el esquema 2) frente a los ligantes $[\text{M}\{\text{N}(\text{EPPh}_2)_2\}]$, ($\text{M} = \text{H}, \text{Na}, \text{K}$; $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$), ilustrados en el esquema 3.

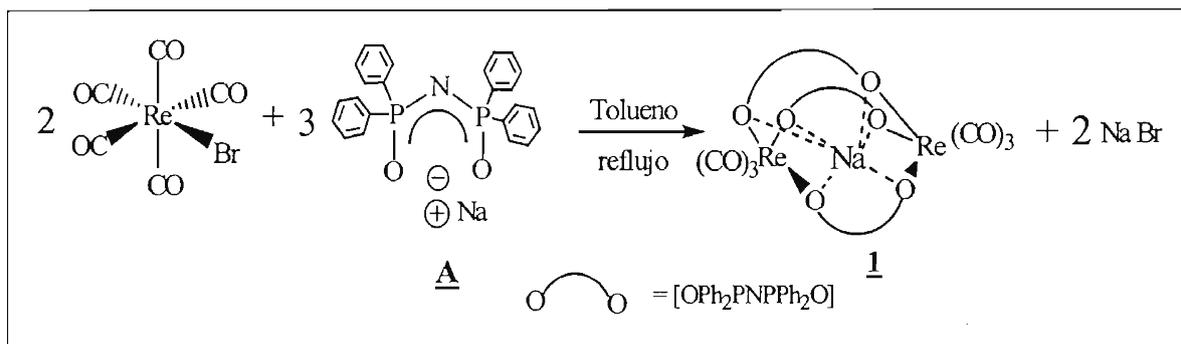


Esquema 3. Ligantes tetrafenilimidodifosfinicos dicalcogenados.No todas las combinaciones se estudiaron.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

1.0.0. Complejos derivados de $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$

1.0.1. Síntesis del complejo $\text{Na}[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-O,O}\}_3]$ (**1**)



Esquema 4. Reacción de formación de **1** a partir de $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ y $\text{Na}[\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]$

La reacción entre $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ y la sal de sodio $\text{Na}[\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]$ (**A**) bajo refluxo de tolueno, presenta un rendimiento del 94% del complejo **1**. Esta ruta sintética se ilustra en el esquema 4. El complejo $\text{Na}[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-O,O}\}_3]$ (**1**) es soluble en diclorometano y cloroformo. Es estable al aire por meses como un sólido blanco con p.f. 260-264°C.

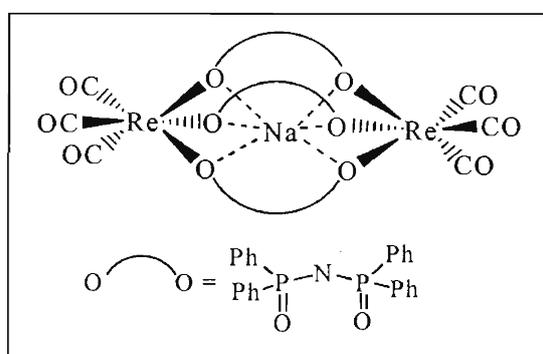
La estructura del complejo **1** es inusual e interesante, dado que el patrón de coordinación más conocido para el ligante $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2]$ es el monometálico biconectivo hacia metales de transición en diferentes estados de oxidación.¹ Para el caso del renio, se tiene como precedente el complejo bis-quelato mononuclear de renio(V) $[\text{ReN}\{\text{N}(\text{OPPh}_2)_2\}_2(\text{PPh}_3)]$.²⁴

Como se detalla en la sección 2.6.1. el complejo $\text{Na}[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-O,O}\}_3]$ se trata de un compuesto organometálico de renio (I) en donde el patrón de coordinación del ligante puente es trimetálico tetraconectiva. Los grupos carbonilo, se encuentran en posición *fac*, de esta manera no compiten entre sí por la densidad electrónica π del centro metálico y simultáneamente se localizan *trans* a los átomos de oxígeno donadores, sinergizando así los enlaces de ambos grupos al centro metálico. Esto se confirma al comparar las distancias Re-C (1.899 (19) Å, promedio) en el complejo **1** con las distancias Re-C en la materia prima $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ (1.983 Å, promedio, carbono *trans* a carbonilo, y 1.889 Å, carbono *trans* a bromo).²⁵

La trisustitución con el ligante imidodifosfínico, por otra parte, le ha significado al complejo **1** una mayor densidad electrónica sobre los átomos de renio, que se redistribuye hacia los grupos carbonilo por retrocoordinación π . El que los orbitales π receptores sean orbitales π de antienlace de los carbonilos debilita el enlace C-O, como se puede observar al comparar las distancias C-O (1.156 (23) Å, promedio) en el complejo **1**, con las distancias C-O de la materia prima (con valores desde 1.1215 Å, carbonilo *trans* a carbonilo, hasta 1.143 Å, carbonilo *trans* a bromo).²⁵

También se observa que se forma una cavidad tipo jaula constituida por los átomos del esqueleto principal del ligante (todos ellos diferentes a carbono), coordinado en forma de puente entre dos centros $\text{Re}(\text{CO})_3$; consiguiendo con esto ser un compuesto criptato-organometálico.

El átomo de sodio atrapado en el interior de la jaula presenta interacciones de tipo iónico con los átomos de oxígeno, con un radio de 2.331 (11) Å. Lo anterior se ilustra en el esquema 5.



Esquema 5. Complejo $[(\text{CO})_6\text{Re}_2\mu\{-\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2-\text{O}, \text{O}')_3\}_3]\text{Na}$, **1**

La notable estabilidad termodinámica de **1**, puede explicarse en razón de varios factores coincidentes en la estructura del complejo. En primer lugar, se conoce la estabilidad de los compuestos de fórmula general $[\text{LRe}(\text{CO})_3]^+$ (L= ligante tridentado coordinado en forma facial)^{5(a)} en medio acuoso y el fragmento $[\text{Re}(\text{CO})_3]$ es conocido por su resistencia a la degradación química y fotoquímica.²⁶

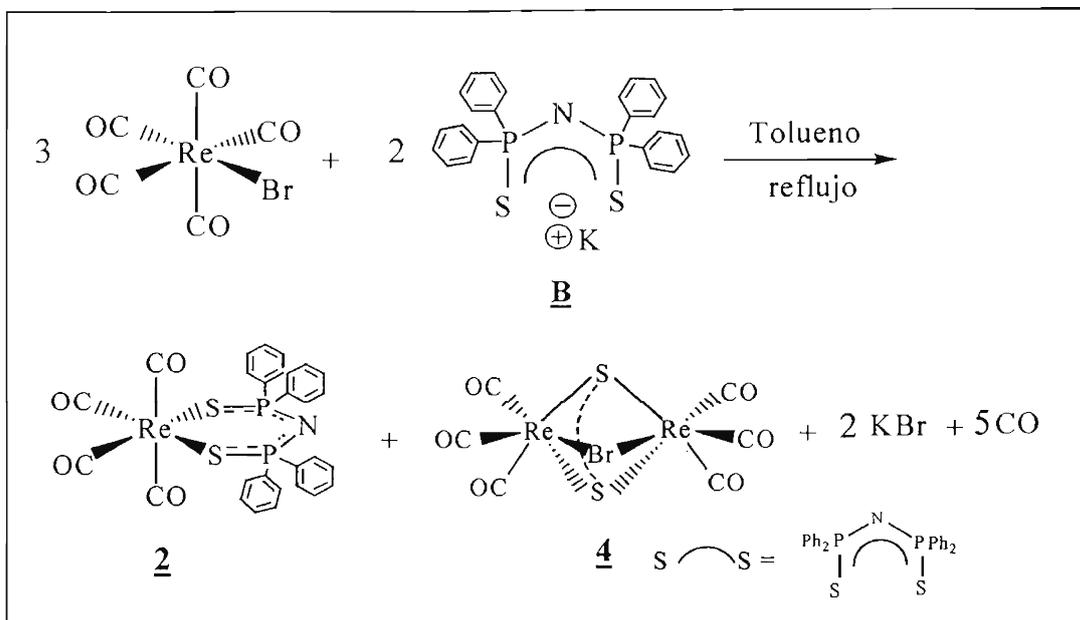
Por otro lado, la formación de una estructura criptato con los oxígenos secuestrando al catión sodio, podría hacer del complejo **1** un ejemplo de “poliéter macrocíclico inorgánico” (pues se sabe que una de las más importantes propiedades de los poliéteres macrocíclicos es su tendencia a formar complejos con las sales de los metales alcalinos²⁷) con la consecuente estabilización por efecto macrociclo conocido en química supramolecular.²⁸

Al mismo tiempo, la coordinación octaédrica del átomo de sodio es un factor más en la formación de un complejo muy estable, dado que los complejos más fuertes se forman cuando el número de oxígenos donadores disponibles para la coordinación empata tanto como sea posible el número de coordinación del catión (en el caso del sodio, seis oxígenos donadores).²⁹

De forma no menos importante, resalta el hecho de que el patrón de coordinación trimetálico tetraconectivo observado en este complejo incluye de manera implícita una coordinación quelato hacia el átomo metálico alcalino (sodio) por parte de cada unidad $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2]$; por lo que no deja de ser posible atribuir una parte de la estabilización termodinámica del complejo **1** al efecto quelato.²⁸

Durante los experimentos de optimización de síntesis del complejo $\text{Na}[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-O,O}\}_3]$ se observó que la estequiometría 1:1, $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}] : [\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]\text{Na}$ es importante en la consecución del rendimiento mencionado; mientras que la relación 2:3 metal: ligante, inherente al complejo, más bien lo disminuye. Conforme se avanzó en el estudio de reactividad de ligantes imidodifosfínicos sustituidos con diferentes calcógenos, se planteó la posibilidad de que el rendimiento de la reacción disminuyera debido a la presencia de intermediarios de reacción no aislables; este punto se retomará en la sección 1.3.0.

1.0.2. Síntesis de los complejos $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S,S}'\}]$ (**2**) y $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-(Br)}\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S,S}'\}]$ (**4**)



Esquema 6. Reactividad de $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ frente a la sal **B**

En lo referente a la investigación de la reactividad de $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ frente a la sal $\text{K}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$, se logró la obtención del complejo mononuclear **2**, $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S,S}'\}]$ y del complejo dinuclear **4**, $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-(Br)}\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S,S}'\}]$ cuando las materias primas se colocaron bajo refujo de tolueno durante 20 minutos con estequiometría 2:1 $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]: \text{K}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$. Esta ruta de síntesis se ilustra en el esquema 6.

El avance de la reacción para la generación de **2** y **4** se reflejó también en los cambios registrados debido a la insolubilidad del compuesto **4** en tolueno a ebullición: la mezcla de reacción pasó de 1) una suspensión blanca inicial a 2) una disolución aperlada, después de 5 min de reacción y, finalmente, a 3) una disolución ligeramente turbia al enfriarse con corriente de nitrógeno.

En la figura 5 se presenta el seguimiento de la reacción por espectroscopía de infrarrojo en la región de elongación de carbonilos para la reacción entre $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ y $\text{K}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$.

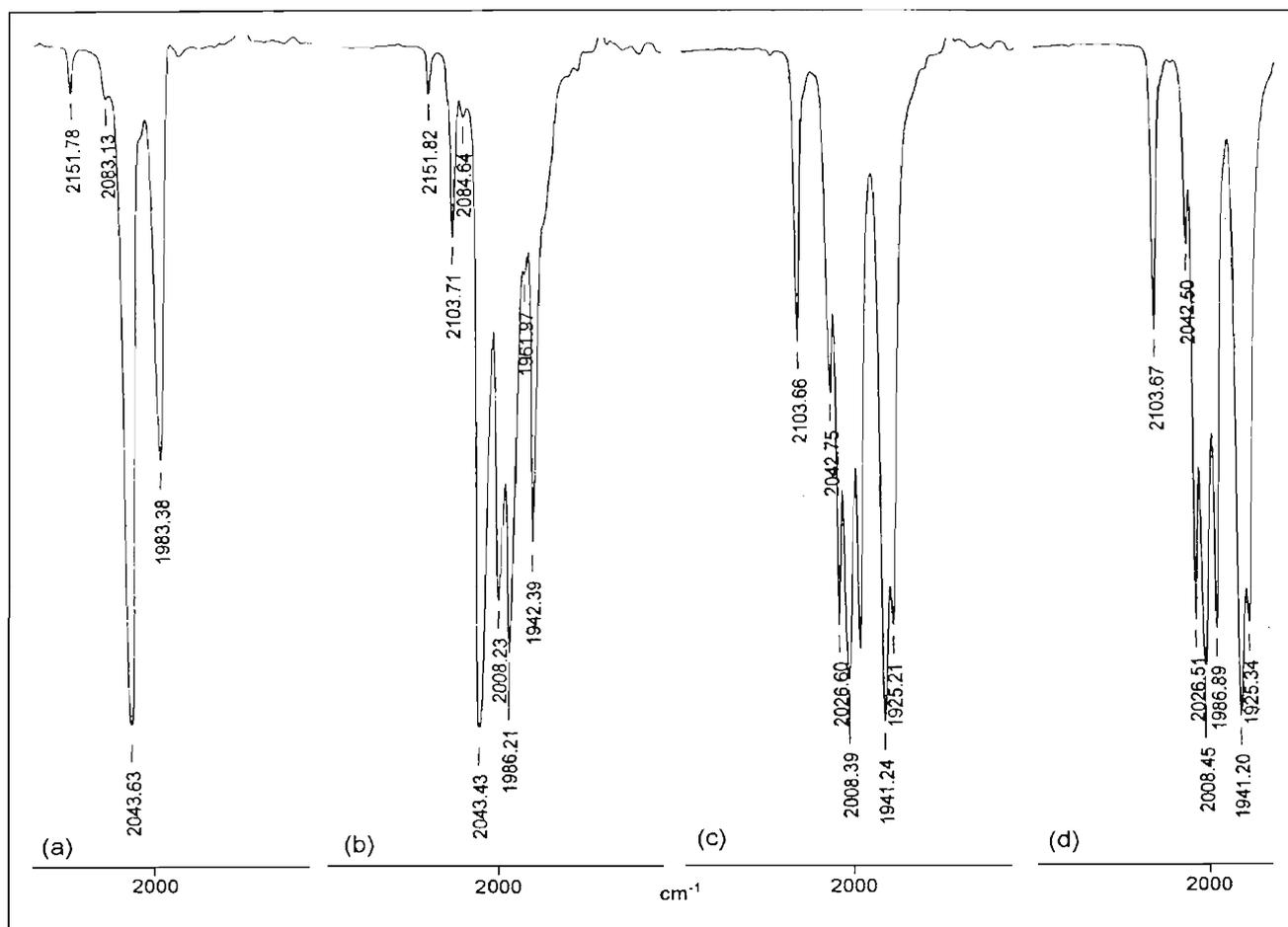


Figura 5. Avance de la reacción entre $K[N(SPh)_2]_2$ y $[Re(CO)_5Br]$. (a) 0 min, (b) 30 min de calentamiento (c) 16 min de reflujo (d) 22 min de reflujo de tolueno.

En el tiempo cero, se observan las bandas características del $[Re(CO)_5Br]$: 2151 (d), 2043 (mf) y 1983 (m), figura 5(a). Después de 30 min de calentamiento se observa la aparición de un conjunto de bandas adicionales a las de la materia prima: 2103 (m), 2008 (mf), 1986 (f) y 1942 (mf) cm^{-1} figura 5(b). Al transcurrir 16 minutos de reflujo, la materia prima ha prácticamente desaparecido (figura 5(c)) y el patrón consiste en 2103 (m), 2042 (d), 2008 (mf), 1986 (f) y 1941 (mf) cm^{-1} , que corresponden al complejo **2**; más dos bandas nuevas: 2026 (f), y 1925 (f) cm^{-1} , asignadas al complejo **4**. A los 22 minutos de reflujo se distinguió un precipitado blanco en el seno de la reacción, por lo que se detuvo el calentamiento. El precipitado blanco se filtró sobre tierra de diatomeas. El patrón de IR de la mezcla de reacción final que se obtuvo es: 2103 (m) 2042 (md), 2026 (f), 2008 (mf), 1987 (f), 1941 (mf), 1925 (f) cm^{-1} (figura 5(d)), del cual se identifica la presencia de los complejos **2** y **4**.

El crudo de la reacción entre $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ y $\text{K}[\text{N}(\text{SPh}_2)_2]$ también fue analizado por espectroscopía de ^{31}P . En el espectro aparece una señal simple en 37.4 ppm y otra en 40.7 ppm; la relación entre ellas es 17:1. La primera se asignó al compuesto **2** y la menor de ellas al compuesto dinuclear **4**.

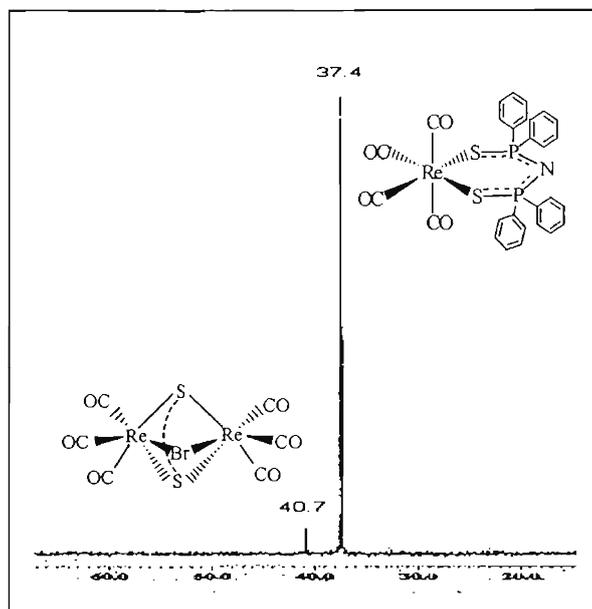


Figura 6. RMN de ^{31}P del compuesto **2**. Disolución de CDCl_3 , 121 MHz.

Con la finalidad de aislar el complejo **2**, que es la primera especie formada, se repitió la reacción bajo condiciones equimolares y de reflujo de tolueno durante 5 minutos, lográndose obtener un rendimiento del 91% del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S,S}\}]$. De esta reacción se realizó el respectivo seguimiento por infrarrojo, el cual se ilustra en la figura 7.

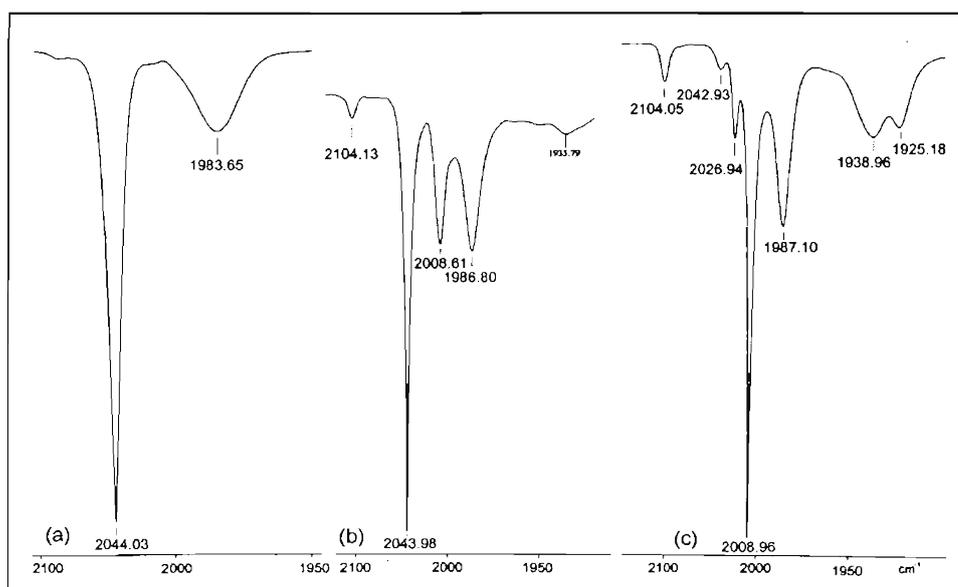


Figura 7. Avance de la reacción entre $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ y $\text{K}[\text{N}(\text{SPh}_2)_2]$ en la región $\nu(\text{CO})$ (1) 20°C (2) 100°C y (3) 5 minutos de ebullición a 100 °C.

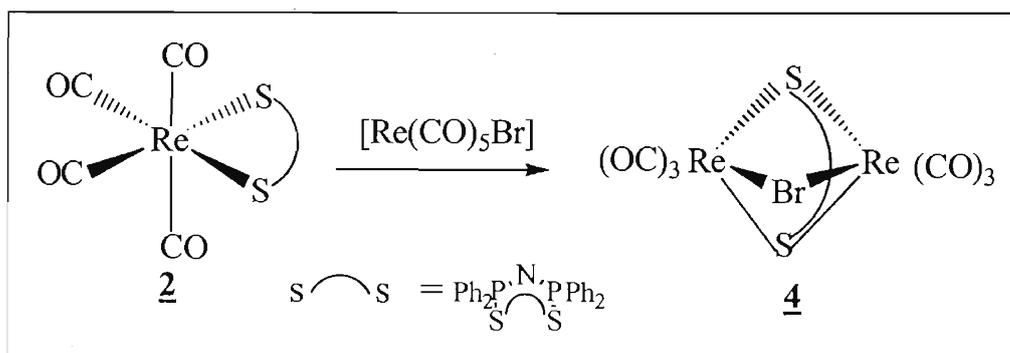
Una vez alcanzada la temperatura de reflujo, la presencia mayoritaria del complejo **2** es evidente por el patrón: 2104 (md), 2044 (mf), 2008 (m) y 1986 (m), figura 7(b). La reacción se detuvo a los cinco minutos de reflujo, figura 7(c), y sin embargo, aun en un periodo tan corto de reacción, la especie caracterizada por las bandas en 2027 y 1925 cm^{-1} , complejo **4**, ya ha hecho su aparición. La cantidad de **4** es escasa y la purificación de **2** se logra por medio de filtración sobre tierra de diatomeas dada su mayor solubilidad en diclorometano en comparación con **4**.

Cabe acotar que las diferencias en la intensidad de las bandas con respecto al seguimiento anterior se deben al uso de diferentes equipos de espectroscopía de IR disponibles.

El complejo **2** es soluble en disolventes poco polares tales como tolueno y diclorometano e insoluble en disolvente polares tales como acetona. El compuesto es estable en estado sólido por días y en disolución incolora sólo unas horas dando lugar por descomposición a una disolución amarilla.

El complejo $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\text{S},\text{S}'\}]$ presenta una coordinación monometálica biconectiva, por parte del ligante imidoditiofosfinato, que como ya se ha mencionado, es una estructura favorecida termodinámicamente a través del efecto quelato. Una vez que el complejo **2** se hubo aislado y caracterizado, fue sometido a un nuevo estudio de reactividad en presencia de $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ con la intención de discriminar la dependencia o independencia en lo concerniente a las rutas de síntesis de los complejos **2** y **4**.

La reacción entre el complejo (**2**) y el compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ en ausencia de $\text{K}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$ (**B**), generó el complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_6 \mu\text{-(Br)}-\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\text{S},\text{S}'\}]$ (**4**), como se observa en el esquema 7 con un rendimiento del 54%.



Esquema 7. Obtención del complejo **4** a partir del complejo **2**

El seguimiento de reacción entre $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2-\text{S},\text{S}'\}]$ y $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ por espectroscopía de infrarrojo se ilustra en la figura 8.

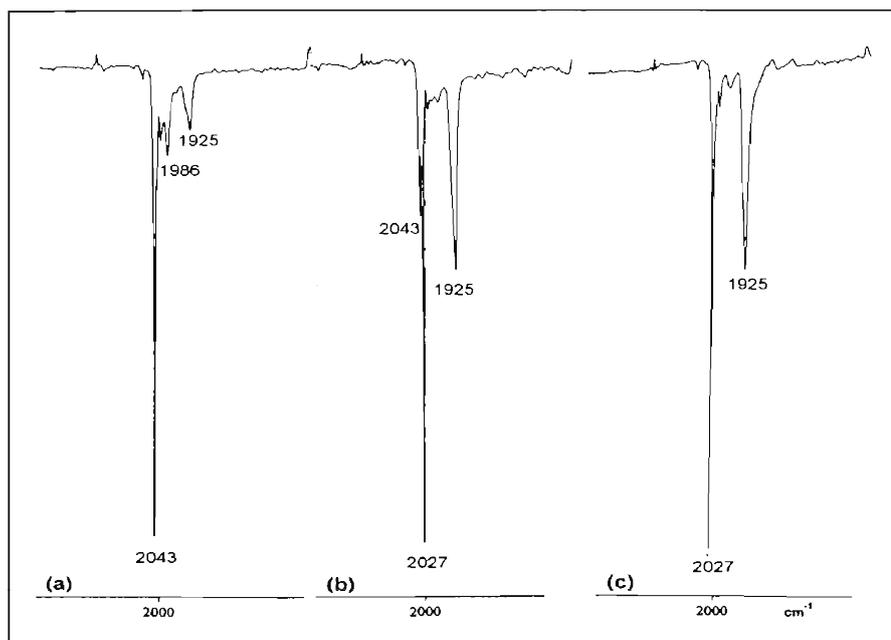


Figura 8. Avance de la reacción entre $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ y $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S,S}'\}]$ en la región $\nu(\text{CO})$ (a) inicio del reflujo (b) 30 minutos de reflujo (c) 90 minutos de reflujo

En el inicio del reflujo, se observan principalmente las bandas del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$, 2151 (md), 2043 (mf); 1986 (d) cm^{-1} . A pesar de que el complejo **2** es materia prima de la reacción, su presencia sólo puede detectarse por la banda más fuerte del patrón característico, la banda en 2008 (d) cm^{-1} . Este situación se debe a que el precursor bromado es más soluble en tolueno que el complejo tetracarbonilado. También es posible observar las bandas que identifican al complejo **4**, pero apenas de manera incipiente 2027 (d) y 1925 (d) cm^{-1} figura 8(a).

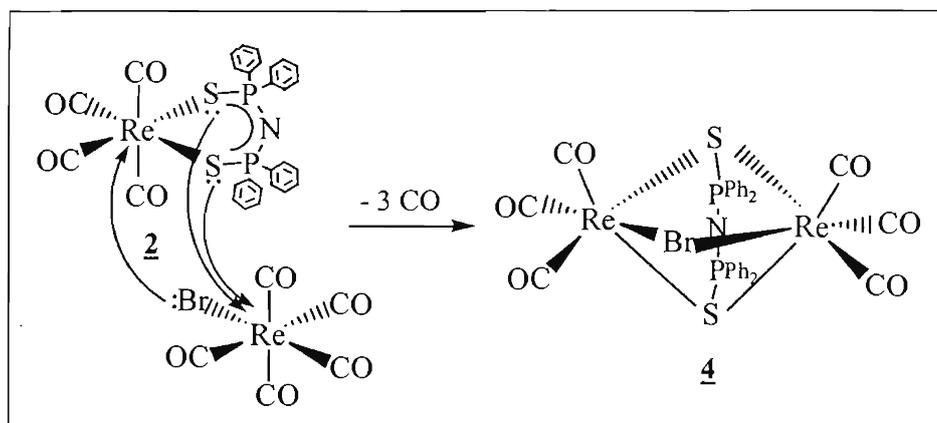
Conforme avanza el tiempo, las bandas del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ se hacen menos intensas a expensas del aumento en intensidad de las bandas del complejo **4** (2027 (mf) y 1925 (m) cm^{-1}); de tal manera que sólo la banda más intensa del patrón (2043 (m) cm^{-1}) de la materia prima es observable. Tampoco se observan las bandas características del complejo tetracarbonilado **2**, figura 8(b).

Finalmente, luego de 90 minutos de reacción en condiciones de reflujo de tolueno, las únicas bandas que se observan son las que corresponden al único producto carbonilado: $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-(Br)-}\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S,S}'\}]$ (**4**), 2027 (mf) y 1925 (m) cm^{-1} , figura 8(c).

De esta forma, se elucidó que la secuencia de transformación del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ para llegar a la estructura de **4**, $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-(Br)-}\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S,S}'\}]$, pasa por el complejo **2**, $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S,S}'\}]$ en condiciones de exceso del mismo precursor $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$; lo que coincide de manera congruente con el primer seguimiento realizado, (figura 5) en donde una vez que se ha formado el complejo tetracarbonilado, se da una competencia entre éste y la sal $\text{K}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$ (**B**) por el compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ en aquella reacción.

Esto conduce a la observación de que el centro metálico en $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$, cuya avidéz electrónica o acidez de Lewis puede racionalizarse por la polaridad del enlace Re-Br y la presencia de cinco grupos carbonilo aceptores π , conserva en gran medida este carácter ácido a pesar de que el bromo y un carbonilo han sido sustituidos por átomos de azufre. Tal es así, que es sujeto de sustitución de un grupo carbonilo más en presencia de halocarbonilo de renio.

De esta manera, la formación de **4** a partir de **2** se puede visualizar como el resultado de una serie de ataques nucleofílicos: por parte de los azufres coordinados (a través del par electrónico libre) del complejo tetracarbonilado y por parte del bromo de una molécula de $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$; hacia el complejo tetracarbonilado para formar el compuesto $[\text{Re}_2(\text{CO})_6 \mu\text{-Br-}\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S,S'}\}]$ en donde los dos centros metálicos han sufrido la sustitución de tres grupos CO, esquema 8.



Esquema 8. Formación de **4** a través de ataque nucleofílico de los átomos de azufre y bromo hacia los átomos de renio en $\{\text{Re}(\text{CO})_4[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]\}$ y en $[\text{BrRe}(\text{CO})_5]$.

Por una cuestión de impedimento estérico, es posible considerar que el primer ataque nucleofílico lo lleve a cabo el bromo presente en $[\text{BrRe}(\text{CO})_5]$ y una vez que se forma el puente halógeno, la cercanía de los centros metálicos permita la formación del puente imidodifosfínico por medio de un rearrreglo espacial del ligante. Sin embargo, no se tienen elementos para descartar un proceso concertado.

El complejo **4** posee dos centros renio(I) estabilizados por los ligantes puente: Br y $[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$. La coordinación en forma de puente del átomo de azufre hacia dos fragmentos tricarbonylrenio se ha reportado con anterioridad en la sal $\text{Cs}[(\text{CO})_3\text{Re}(\mu\text{-mtb})_3\text{Re}(\text{CO})_3]$ (mtb= monotiobenzoato),³⁰ sin embargo el patrón de coordinación bimetalico tetraconectivo del ligante $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]$ en donde el esqueleto principal del ligante se coloca de forma transversal al eje renio-renio no es común en la literatura.¹

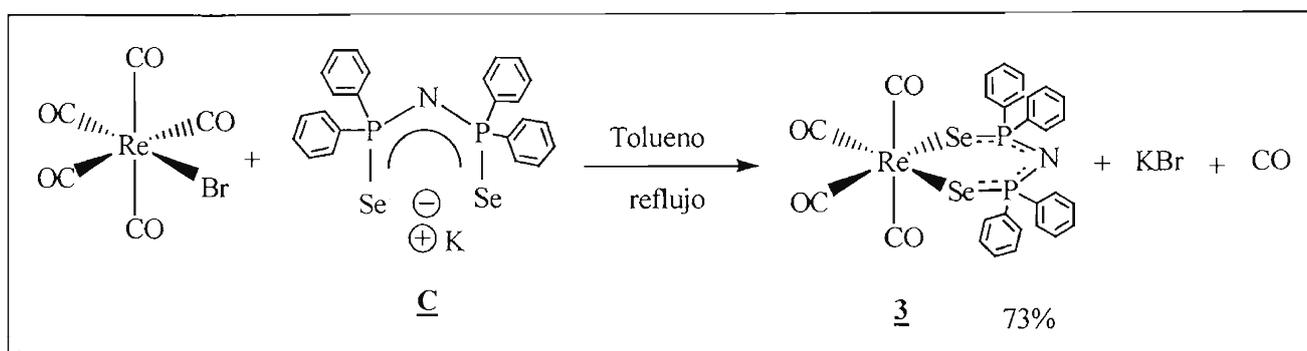
Es de notar que cuando se forma el complejo **2**, las distancias Re-C se elongan aproximadamente en la misma magnitud (0.02 Å), con respecto a las distancias observadas en $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$, (1.983 Å,

promedio carbono *trans* a carbonilo, y 1.889 Å, carbono *trans* a bromo)²⁵; independientemente de si están *trans* a carbonilo [Re(1) – C(1) 2.002 (5),] o *trans* al átomo de azufre [(Re(1) – C(3) 1.909 (5)]. Por el contrario, en el complejo **2** las distancias C-O no sufren variación significativa con respecto a la materia prima (1.1215 Å, carbonilo *trans* a carbonilo, 1.143 (6) Å, carbonilo *trans* a bromo)²⁵, como se observa: O(1) – C(1) 1.120 (6) Å (carbonilo *trans* a carbonilo) y O(3) – C(3) 1.160 (5) Å (carbonilo *trans* a azufre).

Este debilitamiento de los enlaces Re-C es consecuente con el hecho de que el átomo de bromo es donador σ , donador π mientras que los átomos de azufre en el ligante imidoditiodifosfínico, parecen actuar sólo como donadores σ ; sin embargo, se hace necesario mencionar que, los compuestos no son isoestructurales, por lo que no se puede hacer una comparación directa de los efectos electrónicos.

A diferencia del complejo **2**, el complejo **4** no exhibe diferencia significativa entre las seis distancias Re-C [1.902 (10) Å promedio] a pesar de que cuatro de ellas se encuentran *trans* a azufre y dos *trans* a bromo. La distancia Re-Br se alarga, [Re(1) – Br(1) 2.6760 (10) y Re(2) – Br(1) 2.6638 (10) Å] como era de esperarse para una coordinación puente en comparación con una coordinación terminal [2.619 (2) Å].²⁵ Tampoco las distancias C-O exhiben diferencias significativas en el complejo **4**, su valor promedio es de 1.143 Å. La reducción de las distancias Re-C al pasar del complejo **2** al complejo **4** es congruente con la existencia de el doble de pares electrónicos coordinados a los centros carbonilados en comparación con **2**.

1.0.3. Síntesis del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se,Se}\}]$ (**3**)



Esquema 9. Reactividad de $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ frente a la sal **C**

El complejo mononuclear **3**, $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se,Se}\}]$, se obtuvo por reacción del compuesto carbonilado $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ con la sal $[\text{KN}(\text{SePPh}_2)_2]$, **C**, en tolueno con un rendimiento del 73%, esquema 9.

En la figura 9 se muestra el seguimiento de reacción entre $\text{K}[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2]$ y $[\text{BrRe}(\text{CO})_5]$ en una relación molar 1:1, en tolueno durante 30 minutos para generar **3**.

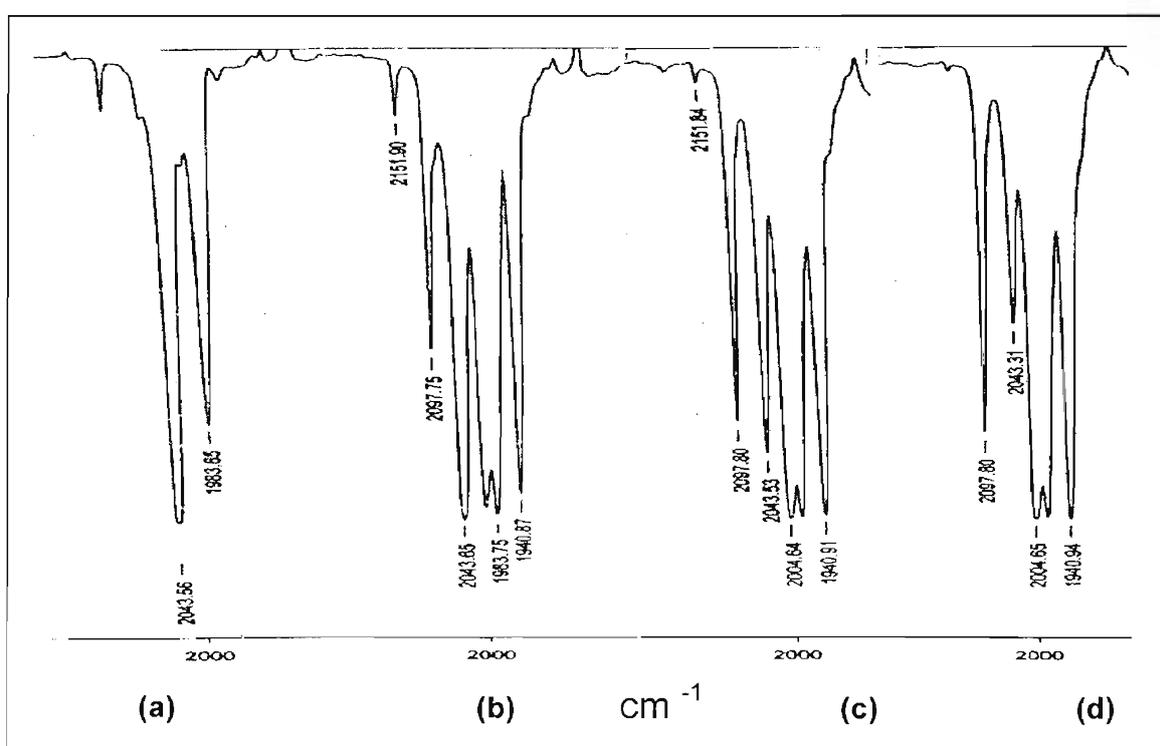


Figura 9. Formación de **3** a partir de $[\text{BrRe}(\text{CO})_5]$ y $\text{K}[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2]$. (a) Tiempo cero, (b) inicio de ebullición (c) 20 min de reflujo (d) 30 min de reflujo de tolueno

En el tiempo cero, figura 9 (a), se observa el patrón de $\nu(\text{CO})$ del $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ (2043 (mf) y 1983 (f) cm^{-1}). Al iniciarse la ebullición, aparecen las bandas debidas al complejo **3** [(2097 (m), 1983 (mf) y 1940 (mf), figura 9 (b)]. Después de 20 minutos de reflujo, las bandas del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ disminuyen en intensidad, figura 9 (c), hasta su práctica desaparición en 30 minutos de reflujo, figura 9 (d). Después de 30 minutos de reflujo el patrón de IR ya no presenta cambios apreciables en el espectro de IR.

Así, esta reacción entre **C** y el $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ tiene como único producto carbonilado al complejo **3**, $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se,Se}\}]$ a los 30 minutos de reflujo, figura 9 (d), pues no se observan señales indicativas de algún otro complejo carbonilado.

El compuesto **3** es soluble en disolventes poco polares tales como tolueno y diclorometano e insoluble en disolvente polares tales como acetona. Es estable en disolución por días y en estado sólido por varias semanas, aún sin atmósfera de nitrógeno.

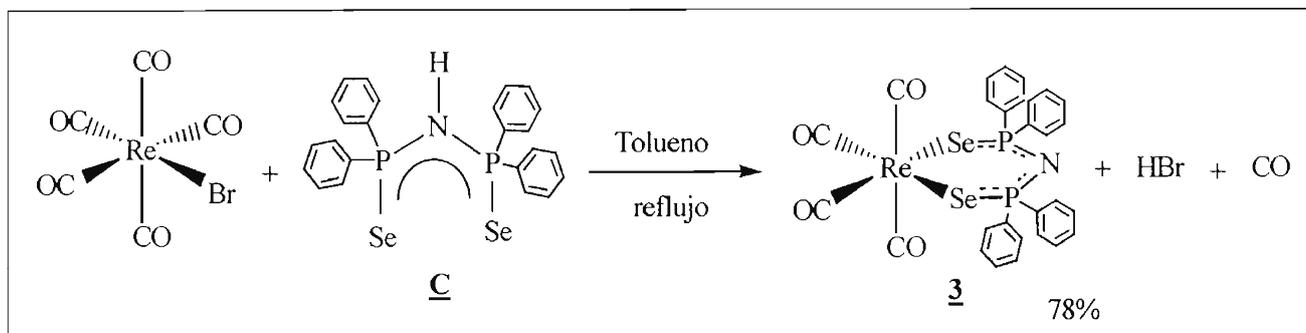
El complejo selenado **3** es análogo al complejo **2**, exhibiendo coordinación monometálica biconectiva del ligante imidodiselenofosfínico. En lo referente a su caracterización, los datos de las espectroscopías son muy semejantes.

Los complejos isoestructurales **2** y **3** no exhiben diferencias significativas en sus enlaces Re-C y C-O a pesar de la diferencia entre los átomos donadores de los ligantes tetrafenilimidodifosfínicos, como puede apreciarse con los datos de la tabla 1.

Tabla 1. Comparación de distancias en los complejos isoestructurales 2 y 3				
Complejo	Re-C trans a CO	Re-C trans a E	C-O trans a CO	C-O trans a E
2 (E = S)	2.002	1.909 (6)	1.120 (5)	1.145
3 (E = Se)	1.998(5)	1.910 (4)	1.121 (6)	1.149 (5)

Sin embargo, en la información de la tabla 1 se destaca que los enlaces Re-C *trans* a E son más pequeños comparados con los enlaces Re-C *trans* a CO y de forma consecuente los enlaces C-O *trans* a E son más largos que los enlaces C-O *trans* a CO, de donde se concluye que los ligantes tetrafenilimidodifosfínicos dicalcogenados (E = S, Se) exhiben capacidad aceptora π cualitativamente similar y menor que la capacidad aceptora π de los carbonilos.

Dentro del amplio abanico de posibilidades los ligantes imidodifosfínicos, además de cambiar los calcógenos, en el caso del ligante diselenado, se exploró la reactividad que presentaba el compuesto en forma protonada. De ello resultó interesante obtener el mismo complejo $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se,Se}\}]$ (**3**) en un rendimiento comparable (78% vs. 73%) cuando se diseñó una ruta de síntesis a partir del ligante protonado $[\text{HN}(\text{SePPh}_2)_2]$, en sustitución de la sal **C**, esquema 10.



Esquema 10. Reactividad de $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ frente al compuesto $[\text{HN}(\text{SePPh}_2)_2]$

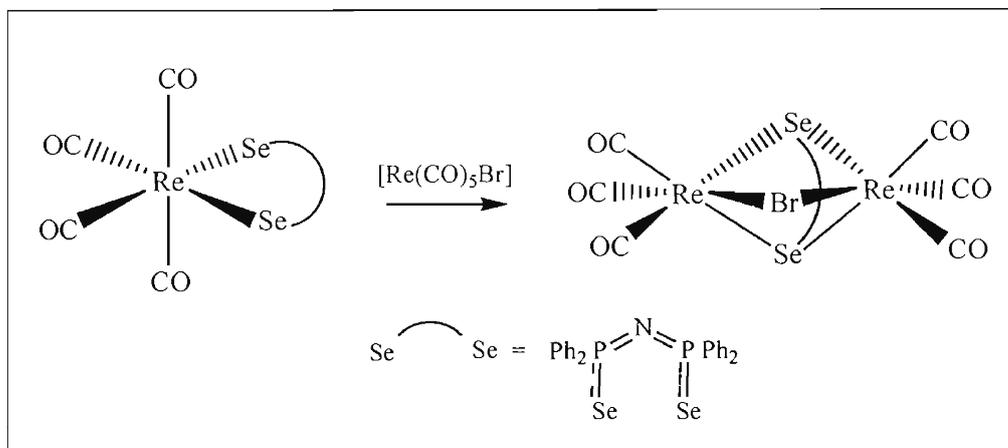
Dado que el compuesto **C** tiene además de los pares electrónicos libres sobre los átomos de selenio, una carga electrónica negativa deslocalizada sobre el fragmento Se-P-N-P-Se , que le permite actuar como nucleófilo hacia el centro metálico y el ligante $[\text{HN}(\text{SePPh}_2)_2]$ carece de esa carga, nuestras observaciones parecen apuntar hacia la conclusión de que la mayor densidad de carga sobre los átomos de selenio que el ligante aniónico presupone, en comparación con el ligante protonado, no es un factor determinante en el rendimiento de esta reacción. Esta conclusión sin embargo no toma en cuenta factores de tipo experimental que participan en la obtención del complejo **3**.

Aunque en el principio de la reacción el $\text{H}[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2]$ sea más soluble en tolueno, cuando este último alcanza su temperatura de ebullición, tanto el ligante protonado $\text{H}[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2]$ como la sal **C** $\text{K}[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2]$, son totalmente solubles. En la primera reacción parece ser que el protón de $[\text{HN}(\text{SePPh}_2)_2]$ es suficientemente ácido como para ser abstraído por el bromuro, quien a su vez es una base débil³¹; dando lugar con ello a la formación del compuesto HBr . En la reacción paralela se tiene la formación del KBr ; y a medida que transcurre la reacción, sí existe diferencia de solubilidades entre los subproductos de reacción HBr y KBr respectivamente: el HBr (p.eb. -67°C) se elimina fácilmente a la temperatura de ebullición de tolueno, mientras que el KBr satura la disolución en forma de fina turbidez blanca.

Esta saturación podría ser motivo de que la reacción alcance rápidamente un equilibrio y por el principio de Le Chatelier, no se pueda desplazar más la reacción hacia la derecha, a pesar de que el ligante $\text{K}[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2]$ sea mejor nucleófilo que el $[\text{HN}(\text{SePPh}_2)_2]$ y se espere un mayor rendimiento.

Se vislumbra un panorama interesante para posteriores investigaciones, en el estudio cinético de esta reacción, de donde sea posible concluir el mecanismo por el cual procede.

1.0.4. Síntesis del complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_6 \mu\text{-(Br)-}\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P(Se)NP(Se)Ph}_2\text{-Se, Se}\}]$ (**6**)



Esquema 11. Obtención del complejo **6** a partir del complejo **3**

Una vez aislado el producto de la reacción entre $\text{K}[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2]$ y $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$, para dar el complejo **3**; se estudió su reactividad frente al precursor metálico $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$, con la intención de sistematizar el estudio de reactividad de los derivados obtenidos; ya que el complejo **2** experimentó una reacción posterior cuando su reactividad fue probada frente al precursor bromado.

La reacción se colocó en condiciones equimolares de $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se, Se}\}]$ (**3**) y $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ en reflujo de tolueno. Después de 2 horas 25 minutos, se obtuvo como producto principal el complejo dinuclear selenado **6** con 80% de rendimiento como se observa en el esquema 11.

Con este resultado, la obtención del complejo dinuclear **6** a partir del mononuclear **3**, se establece un comportamiento paralelo entre los compuestos azufrados y los selenados, que será tema de discusión más adelante.

El complejo **6** presentó baja solubilidad en CH_2Cl_2 e insolubilidad en la mayoría de los disolventes orgánicos comunes. La estructura de este complejo dinuclear selenado, es análoga a la estructura del complejo azufrado **4**, con un puente bromo y un puente imidodiselenofosfínico coordinado en forma bimetalica tetraconectiva a través de los átomos selenio. Sin embargo, en el complejo **6** sí exhibe una diferencia significativa entre las distancias Re-C, dependiendo de si están *trans* a selenio [$\text{Re}(1) - \text{C}(3)$ 1.911 (8) Å] o *trans* a bromo [$\text{Re}(1) - \text{C}(1)$ 1.880 (7) Å]; mientras que las distancias C-O en el complejo **6** son $\text{C}(1) - \text{O}(1)$ 1.164 (7) Å, carbonilo *trans* a bromo y $\text{C}(3) - \text{O}(3)$ 1.127 (8) Å carbonilo *trans* a selenio.

La distancia Re-Br es en promedio más larga [$\text{Re}(1) - \text{Br}(1)$ 2.6578 (8) Å] como era de esperarse para una coordinación puente en comparación con una coordinación terminal en $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$.

El seguimiento de la reacción en el infrarrojo se ilustra en la figura 10.

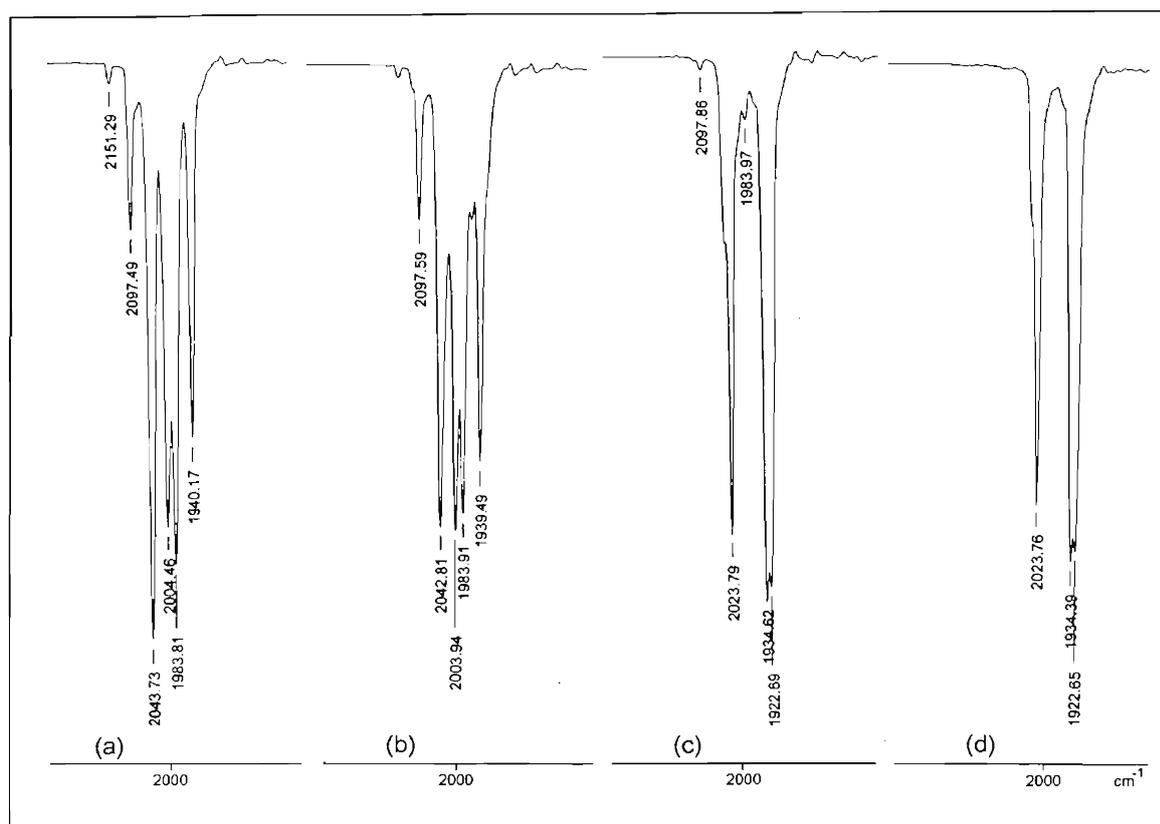
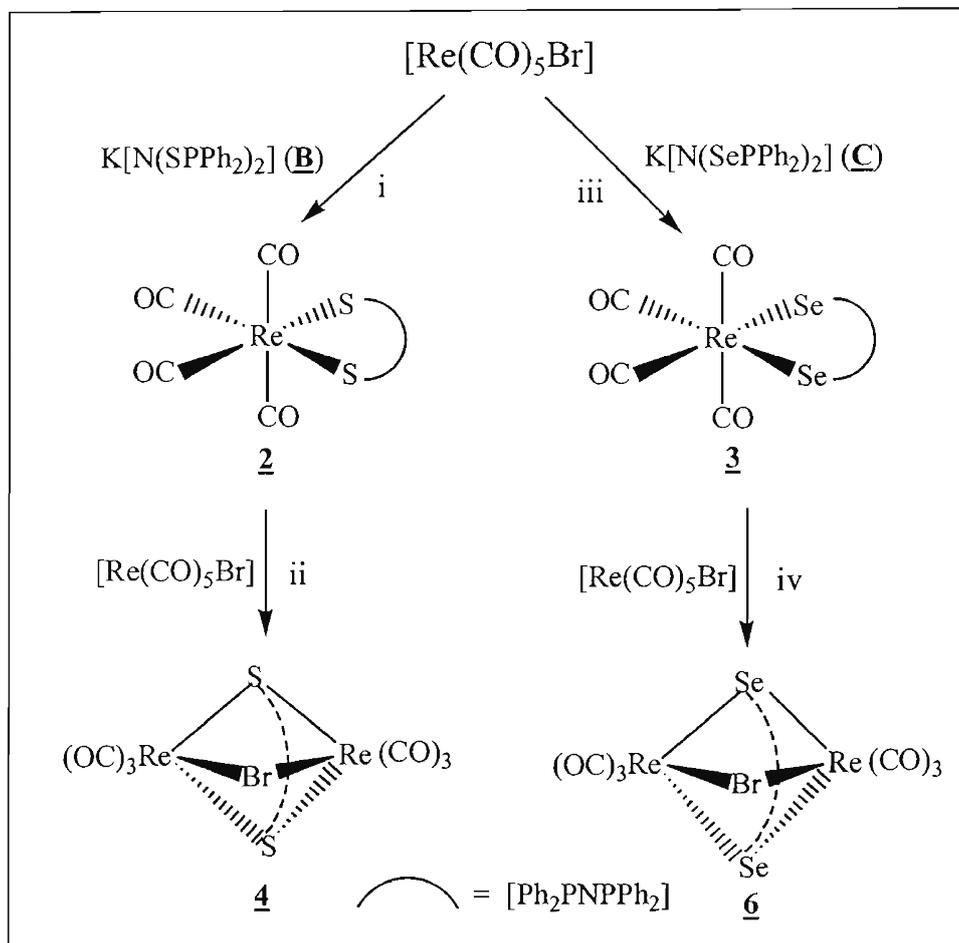


Figura 10. Avance de la reacción entre $\{\text{Re}(\text{CO})_4[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2]\}$ y $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ en tolueno. (a)Tiempo cero, (b) inicio de reflujo (c) 1 hora 40 minutos de reflujo (d) 2 horas 25 min de reflujo

En el tiempo cero de la reacción, se observa el patrón de las bandas características del complejo tetracarbonilado: 2097 (d), 2043 (mf), 2004 (f), 1983 (f) y 1940 (m), el cual coincide en la posición e intensidad de dos bandas, con el patrón del $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$, 2151 (d), 2043 (mf) y 1983 (f) cm^{-1} , figura 10 (a). La mezcla de reacción se colocó en calentamiento y aproximadamente 25 minutos después, al inicio del reflujo, se observó una disminución en la intensidad de las bandas en 2042 y 1983 cm^{-1} , figura 10 (b).

La mezcla de reacción se mantuvo bajo reflujo durante 1 hora 40 minutos aproximadamente y el patrón de IR correspondiente muestra un cambio considerable al no exhibir más las bandas de las materias primas. Las bandas más intensas son ahora 2023 (mf), 1934 (mf) y 1922 (h, mf), figura 10 (c). La reacción se dio por terminada a la hora 40 minutos pues no se observó cambio posterior en el patrón de IR, Figura 10 (d).

1.0.5. Comparación de la reactividad de las sales $K[N(SPPH_2)_2]$ (**B**)
y $K[N(SePPh_2)_2]$ (**C**) frente a $[Re(CO)_5Br]$



Esquema 12. i, reflujo de tolueno, 5 minutos. ii, reflujo de tolueno, 90 minutos.
iii, reflujo de tolueno 30 minutos. iv, reflujo de tolueno, 1 hora 40 minutos

Resulta muy interesante para el estudio de reactividad de las sales de potasio de los ligantes imidodifosfínicos dicalcogenados, notar la analogía estructural entre los complejos **2** y **3** y entre los complejos **4** y **6**, mientras que existe una diferencia fundamental en la reactividad de los compuestos **B** y **C**; quienes reaccionan a diferente velocidad en reflujo de tolueno, a pesar de ser similares en estructura como se resume en el esquema 12.

Como ya se ha descrito, la formación de **2** y **3** transcurre con velocidades de 5 y 30 minutos de reflujo de tolueno respectivamente. Esta diferencia de reactividad puede atribuirse a una mayor basicidad del ligante de azufre **B** en comparación con **C**.

Dicha basicidad se evidencia cuando el compuesto **B**, ($K[N(SPh_2)_2]$), forma el ácido $H[N(SPh_2)_2]$ en disolución de cloroformo, mientras que **C** no se protona con este mismo disolvente. Esta reacción de protonación también ha sido reportada para la sal $K[N(SPh_2)_2]$ en etanol ⁶⁽ⁱ⁾.

De esta forma, la velocidad de formación del complejo **2** y el carácter ácido del mismo, en presencia de $[Re(CO)_5Br]$ que aún queda en el medio, permiten la formación del complejo **4**.

No así en el caso del complejo **3**, pudiéndose atribuir su menor reactividad a una disminución del carácter ácido de Lewis debido a un mejor traslape de orbitales entre el átomo blando de selenio y el renio que de esta manera forman enlaces más fuertes.

La gran afinidad de los átomos de selenio hacia centros metálicos en bajos estados de oxidación (núcleos blandos), había sido anticipada para el compuesto $H[N(SePPh_2)_2]$ ³² y su correspondiente sal de potasio, **C**.

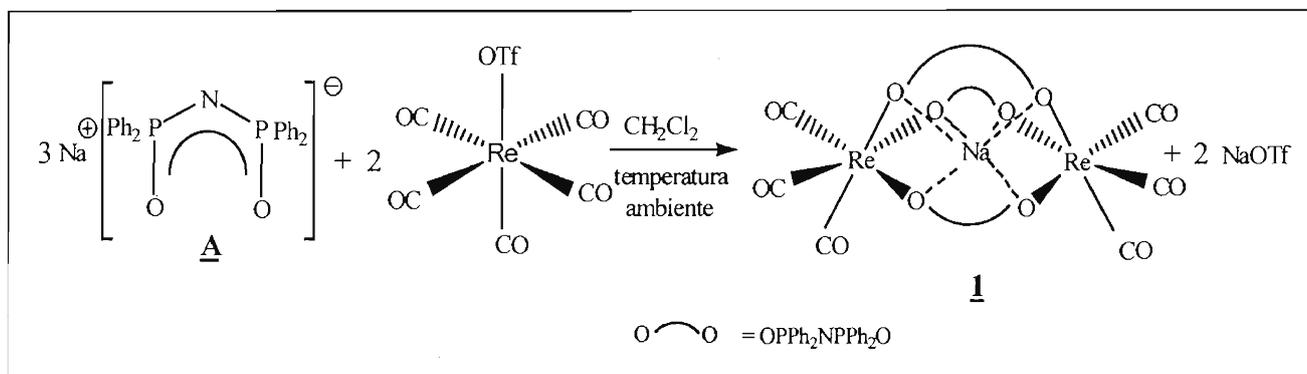
Una vez formados los intermediarios mononucleares **2** y **3**, el tiempo de reacción necesario para formar **4** a partir del complejo **2**, es de 30 minutos; mientras que el tiempo de reacción para formar **6** a partir de **3** es de 1 hora 40 minutos. Se podría pensar con base en las argumentaciones referentes a la fuerza de enlace Re-Se, que el mayor tiempo de reacción del compuesto selenado es atribuible a una mayor energía de activación para el rompimiento de la estructura quelato selenada que para la estructura quelato azufrada.

De esta forma, en la síntesis de los complejos dinucleares, parece que el calcógeno del ligante continúa jugando un rol determinante en la velocidad del ataque nucleofílico hacia un nuevo centro metálico; a pesar de haber utilizado ya un par electrónico libre en la primera coordinación hacia el renio; sin olvidar el papel que el bromo pentacarbonilrenio pudiese desempeñar con los pares electrónicos no compartidos del bromo en un ataque nucleofílico hacia los compuestos quelato y que forzase de alguna manera al ligante imidodifosfínico a compartirse entre dos centros ácidos de Lewis. Este potencial comportamiento ácido/base de Lewis del $[Re(CO)_5Br]$ fue puesto al descubierto sólo bajo condiciones de reflujo de tolueno, pues el compuesto fue inerte cuando se colocó bajo reflujo de THF.

Desde este punto de vista, de basicidad del precursor, el tamaño de los átomos selenio en el complejo **3** puede ser considerado como un mayor impedimento estérico (en comparación con los átomos azufre del complejo **2**) para el ataque nucleofílico que hace el bromo hacia el centro metálico de las estructuras quelato.

1.1.0. Complejos derivados de $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$

1.1.1. Síntesis del complejo $\text{Na}[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-O,O}\}_3]$ (**1**)



Esquema 13. Reacción de formación de **1** a partir de $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$ y $\text{Na}[\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]$

Cuando se probó la reactividad del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$, compuesto derivado del $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$, frente a la sal **A**, en cantidades equimolares en disolución de CH_2Cl_2 a temperatura ambiente, la reacción se llevó a cabo en 15 minutos para dar el complejo **1**. El aislamiento y purificación indican una conversión del 23% del precursor metálico al complejo **1**.

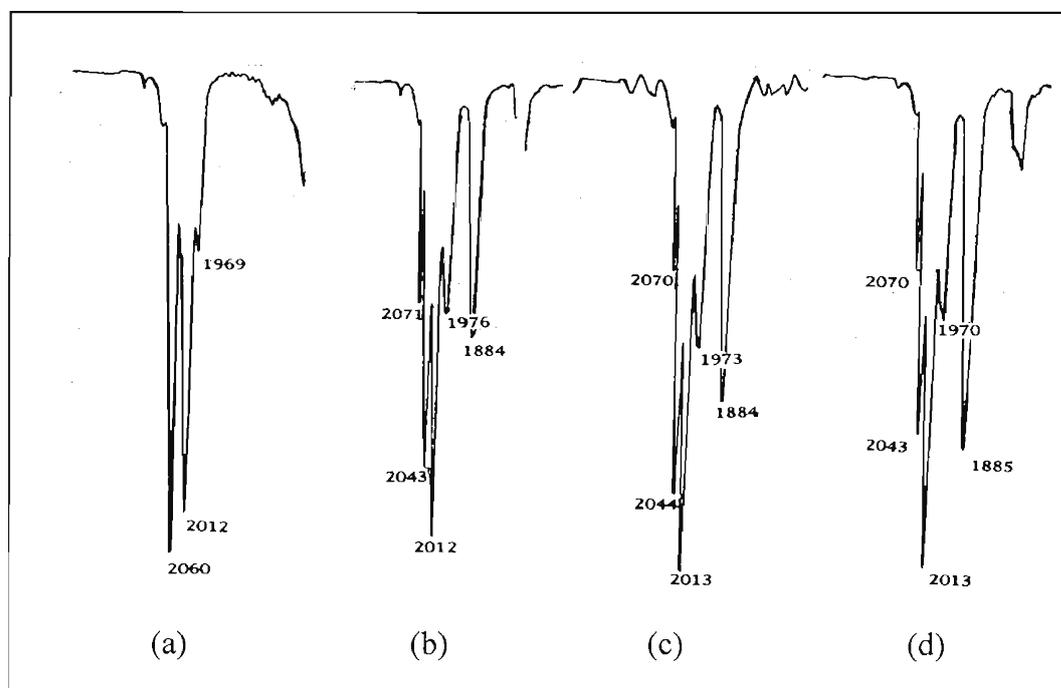


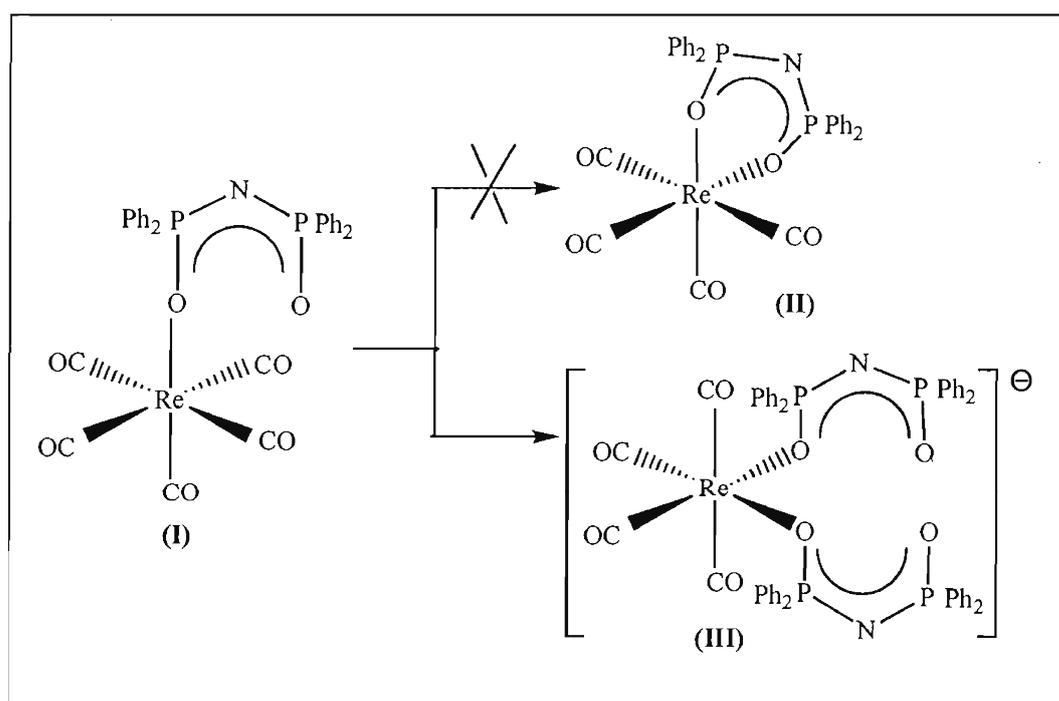
Figura 11. Avance de reacción entre $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$ y $\text{Na}[\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]$ en CH_2Cl_2 , 20°C . (a) 0 minutos, (b) 15 minutos, (c) 30 minutos (d) 4 horas de reacción

Las variaciones en el patrón de IR al transcurrir la reacción entre $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$ y $\text{Na}[\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]$ se registran en la figura 11.

En el tiempo cero (figura 11(a)), se observan sólo las señales del triflato de pentacarbonilrenio, $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$, (2060(mf), 2012(f), 1969(d)).¹⁹

El patrón de IR 2070(d), 2043(f), 2013(mf), 1970(m), 1884(f); figura 11(b), 11(c) y 11(d), permanece prácticamente constante a partir de 15 minutos y hasta después de 4 horas. El complejo **1** se identifica por medio de las bandas en 2013 y 1885 cm^{-1} . Las bandas en 2070, 2043 y 1970 cm^{-1} se atribuyeron a mezcla de subproducto(s) no caracterizados de la reacción. Es probable que uno de tales subproductos pudiese ser el $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ (2070 (m), 2012 (s) 1974 (m) cm^{-1} en CCl_4)³³

En disolución de diclorometano, el precursor metálico $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$ presenta un enlace débil al centro metálico, que en el seno de la reacción es altamente susceptible de ataque nucleofílico por parte del ligante monoaniónico (**I**), por lo que, con la síntesis de este precursor metálico se ha vencido la inercia del centro reniocarbonilado hacia una primera sustitución.



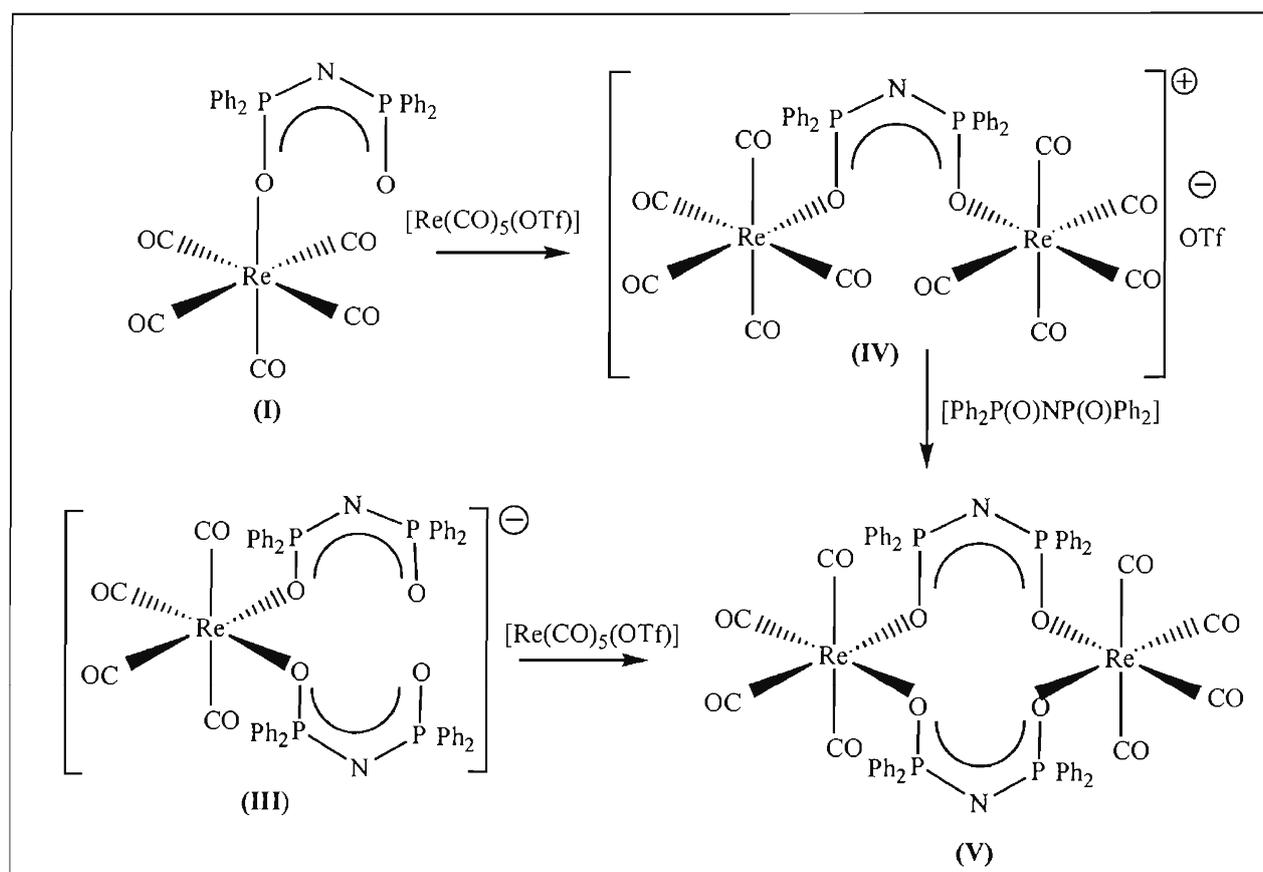
Esquema14. Posibles especies disustituidas formadas en el transcurso de la formación del complejo **1** a partir del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$ y la sal **A**.

La segunda sustitución puede realizarse a través de un segundo ataque nucleofílico ya sea del mismo ligante para formar el anillo de seis miembros O-P-N-P-O-Re (**II**), o proveniente de otro ligante imidodifosfinato para formar una especie monoaniónica con dos ligantes y un centro metálico, $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2]^-$ (**III**). Lo anterior se ilustra en el esquema 14.

De forma altamente probable, la disustitución ocurre a través de la labilización *cis* de los carbonilos; pues se ha establecido que en compuestos metalcarbonílicos sustituidos, las posiciones *cis* a los ligantes no carbonílicos son labilizadas hacia la disociación.³⁴

Se advierte aquí que la sustitución de un grupo carbonilo por parte de un oxígeno conduciría a una especie tetracarbonilada de estructura (II), la cual no fue detectada en el seguimiento por IR.

Un encuentro de las especies mononucleares (I) y (III) con otra molécula del precursor $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$, centro con carácter ácido de Lewis, conduciría a la formación de un compuesto dinuclear, iónico (IV) o neutro (V) respectivamente, como se ve en el esquema 15.

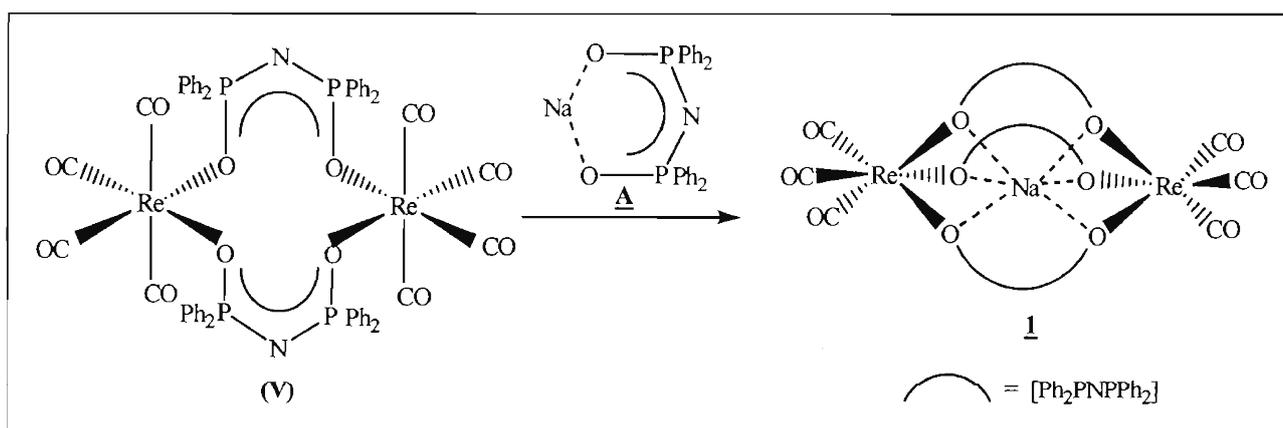


Esquema 15. Posibles especies dinucleares formadas en el transcurso de la formación del complejo **1** a partir del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$ y la sal **A**.

De estas dos posibles especies dinucleares propuestas en el esquema 15, se esperaría que la formación del complejo simétrico neutro $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\}_2]$ tuviera preferencia sobre la formación de la especie monocatiónica $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\}]^+$, bajo las condiciones equimolares dadas. En forma alternativa, sería posible que la especie neutra se formara a partir de la coordinación bimetalica biconectiva de otro ligante imidodifosfinato a la especie monocatiónica.

La propuesta de la especie neutra dinuclear (**V**), para el ligante dioxigenado, encuentra fundamento en que anteriormente fue elucidada la estructura de los complejos **4** y **6** con los ligantes diazofradados y diselenados respectivamente cuyas estructuras presentan un puente imidodifosfinato dicalcogenado y un puente bromo cuando el precursor metálico de partida fue el $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ (secciones 1.0.2. y 1.0.4.). En el caso presente se descartó la posibilidad del puente halógeno dado que el precursor metálico fue el $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$, sin embargo, es de suponerse que una segunda entidad del ligante imidodifosfínico no encontraría impedimento estérico para acomodarse entre los dos metales renio (dado que previamente se ha incorporado un ligante de las mismas dimensiones) y además, su carga negativa se suma a la del primer ligante para dejar neutro al complejo con dos renio (I).

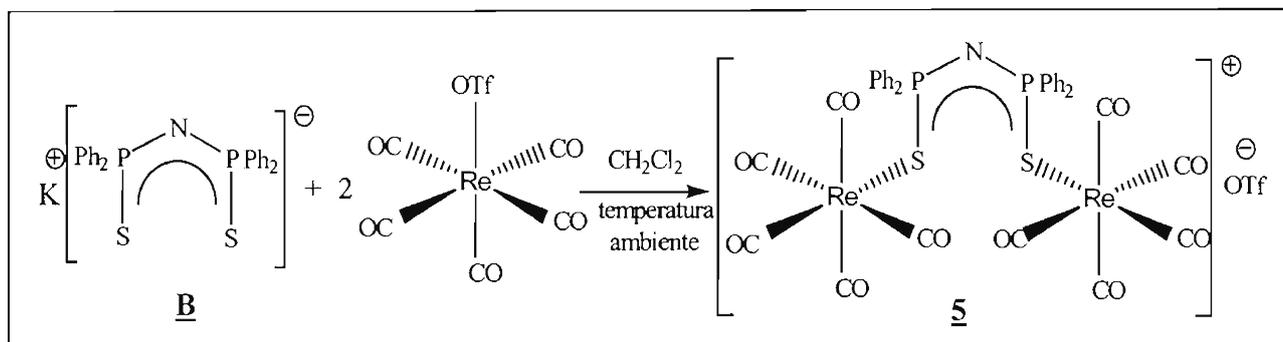
Plantear la existencia de la mencionada especie dinuclear (**V**) permite inferir que un espacio rodeado de cuatro oxígenos será muy atractivo para un ión sodio cuyas interacciones iónicas son omnidireccionales; y a la vez que es encapsulado por cuatro oxígenos da lugar a la incorporación de una tercera entidad del ligante debido a la carga positiva que porta, formando así el complejo-criptato **1** como se ve en el esquema 16.



Esquema 16. Propuesta de la última etapa de la formación del complejo **1** a través de la incorporación de un ligante imidodifosfínico dioxigenado a una entidad dinuclear tetrasustituida.

Este última etapa en la ruta sintética del complejo $\text{Na} [\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-O,O}\}_3]$ describiría la gran afinidad de los metales alcalinos “duros” por los átomos donadores “duros” como el oxígeno.³⁵

1.1.2. Síntesis del complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}] [\text{OTf}]$ (**5**)



Esquema 17. Producto de la reacción entre $\text{K}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$ y $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$

El precursor carbonilado de renio, $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$, se hizo reaccionar con la sal **B**, $\text{K}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$, en cantidades molares 1:2 $\text{K}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2] : [\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$, como se muestra en el esquema 17.

El producto principal de la reacción (85% de rendimiento), es un polvo blanco parcialmente soluble en CH_2Cl_2 . El compuesto es estable en estado sólido por meses y en disolución varias horas dando lugar por descomposición a una suspensión rosada.

La caracterización espectroscópica del producto principal de la reacción, complejo **5**, sugiere que la composición del mismo es $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}] [\text{OTf}]$, como se detalla a continuación.

El patrón de bandas observadas en el espectro de infrarrojo se observan tres bandas activas correspondientes a los modos de vibración $2A_1 + E$, derivados del grupo puntual C_{4v} .

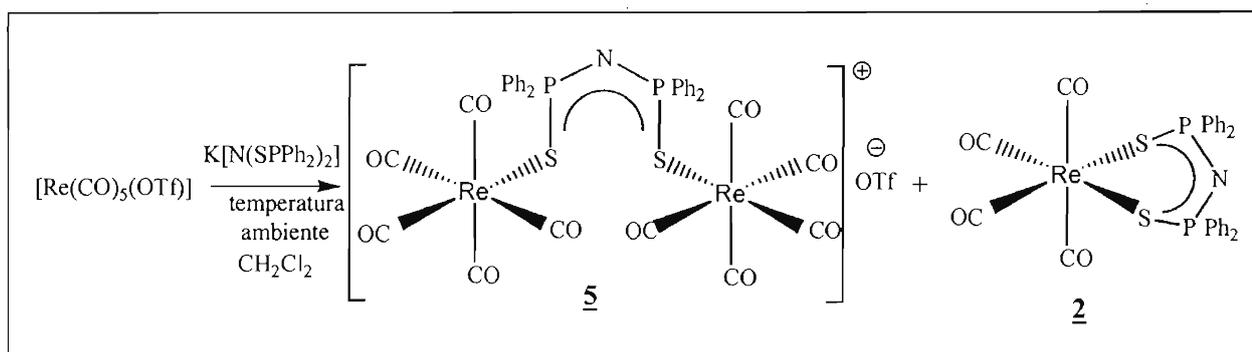
Por espectrometría de masas fue posible observar el ión molecular del fragmento catiónico del complejo **5**; además, se observaron la mayoría de los fragmentos representativos de pérdida de hasta diez carbonilos.

El número de señales observadas en rnm de ^1H y su respectivo desplazamiento químico coinciden con las que exhibe el complejo **1**, en donde el ligante se ha coordinado en forma de puente a través de los calcógenos hacia dos centros metálicos.

Las dos señales observadas en rnm de ^{13}C para los carbonilos metálicos (180.4 y 177.5 ppm) corresponden a una proporción 4:1 (equivalente a 8:2) de este tipo de átomos carbono. El desplazamiento químico a campo alto de la señal más pequeña concuerda con una mayor densidad electrónica (puesto que se encuentra localizado en una posición *trans* a un átomo de azufre) comparado con los carbonilos que se hayan *trans* a otro grupo carbonilo quienes se “desprotegen” mutuamente, debido a su capacidad aceptora π .

En cuanto a los análisis en rmn de ^{31}P , resulta significativo que la señal de este complejo sea la que aparece desplazada a campo más bajo (44 ppm) de entre los compuestos que presentan al átomo de azufre como átomo donador, consecuente con la desprotección electrónica proveniente de cinco grupos carbonilo unidos al renio. No fue posible, sin embargo, confirmar esta propuesta mediante un análisis por difracción de rayos-X de cristal único.

Una vez que el complejo **5** fue aislado del seno de la reacción, se detectaron cristales de un co-producto en cantidad escasa, el $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S,S}'\}]$ (**2**), esquema 18, lo cual aporta información de sumo interés para este estudio.



Esquema 18. Productos formados en la reacción entre $\text{K}[\text{N}(\text{SPh}_2)_2]$ y $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$

La formación de los complejos **2** y **5** puede ser explicada a través de dos procesos:

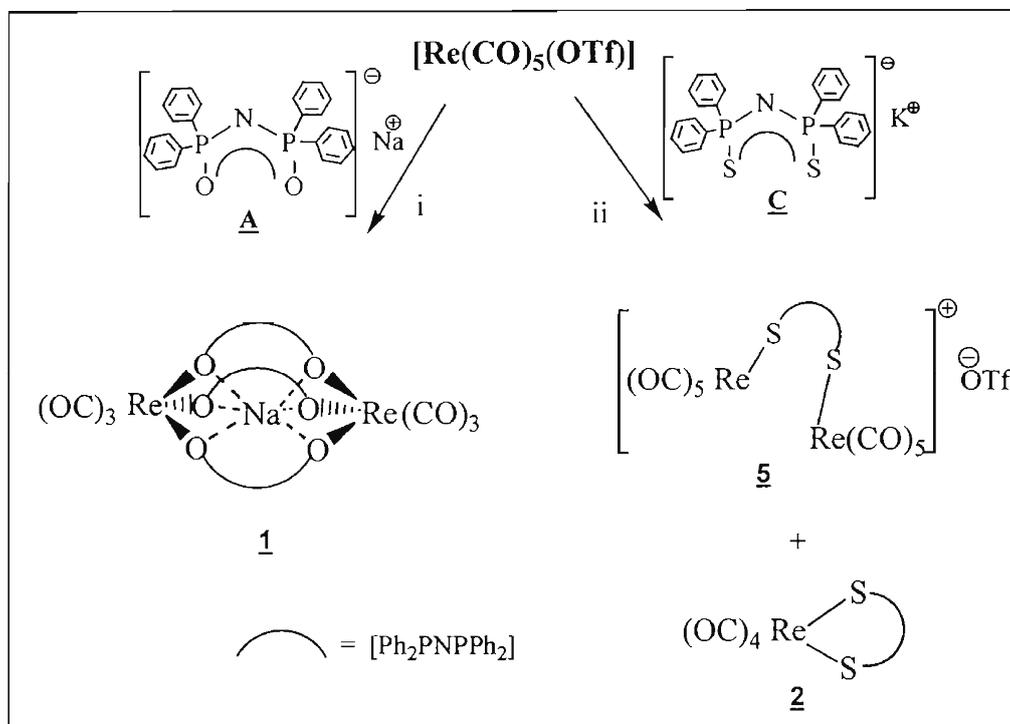
- Ambos compuestos se generan de manera independiente, es decir el ligante tiene la posibilidad de coordinarse como puente en **5** o como quelato en **2** y ambos compuestos coexisten en el seno de la reacción.
- La formación de uno de los compuestos da lugar a la formación de otro.

En el primer caso, se estaría observando la competencia entre dos rutas diferentes, una de las cuales estaría favorecida sobre la otra para dar el compuesto **5**, de acuerdo a la abundancia relativa de este producto, estimada por $\text{RMN-}^{31}\text{P}$.

Por lo que se mencionó en los antecedentes acerca de la reactividad de este compuesto de renio, existe una mayor probabilidad de que los productos procedan a través de una secuencia; por lo que se plantearía que el compuesto **5** es precursor del compuesto **2** de modo tal que el primer producto que se forma es el dinuclear y al transcurrir el tiempo, algunas moléculas de **5** adoptan una coordinación bidentada, como consecuencia de labilización *cis* del carbonilo, tal coordinación le significa estabilización por efecto quelato.

Por lo anteriormente expuesto, resulta lógico suponer que la reacción entre $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$, y la sal **B**, $\text{K}[\text{N}(\text{SPh}_2)_2]$, da como producto cinético el complejo **5** (compuesto monosustituido) y como producto termodinámico el complejo **2** (compuesto disustituido).

1.1.3. Comparación de la reactividad de las sales $\text{Na}[\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]$ (**A**)
y $\text{K}[\text{N}(\text{SPh}_2)_2]$ (**B**) frente a $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$



Esquema 19. i, CH_2Cl_2 , temperatura ambiente, 15 min. ii, CH_2Cl_2 , temperatura ambiente, 2 horas 50 min.

Cuando el precursor metálico $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$ se estudio frente a las sales alcalinas de los ligantes imidodifosfínicos, se obtuvieron tres complejos, como se muestra en el esquema 19.

Arnbas reacciones han puesto en relieve la disponibilidad del fragmento $[\text{Re}(\text{CO})_5]^+$ en condiciones suaves de reacción a partir del triflato de pentacarbonilrenio. No debe pensarse sin embargo, que este compuesto esté completamente dissociado en CH_2Cl_2 , ya que hay evidencia de que el $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$ no reacciona con nucleófilos débiles como THF, CH_3OH ó $\text{O}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2$; por lo que se sabe que la tendencia del $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$ es a reaccionar por ataque asociativo;²¹ dando con ello pie a que la diferencia de reactividad se pueda analizar como consecuencia de la nucleofilicidad del ligante imidodifosfínico dicalcogenado.

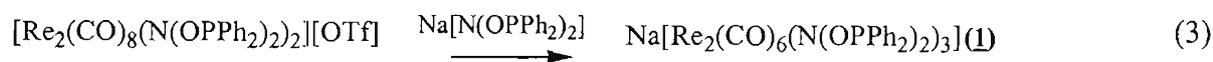
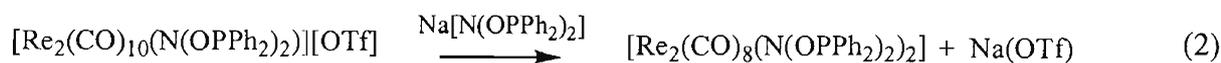
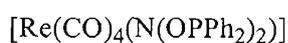
Los complejos **5**, **2** y **1** representan los productos de mono-, di- y tri- sustitución del renio por los ligantes imidodifosfínicos.

De la propuesta de mecanismo detallada para la formación del complejo **1**, es posible reafirmar la afinidad del átomo de sodio “duro” por los átomos donadores “duros” como el oxígeno;³⁵ situación sin igual para los átomos inmediatos posteriores en la tabla periódica (K y S). Es pertinente mencionar aquí que la sal que se forma en el medio es la de triflato de sodio, en donde se también se presenta interacciones iónicas entre átomos de sodio y oxígeno.

Tal afinidad no se repite entre potasio y azufre y una vez formado el complejo dinuclear **5**, el sistema azufrado opta por escindir un enlace Re-S [para formar un enlace Re-S(quelato)] en lugar de coordinar un ligante más.

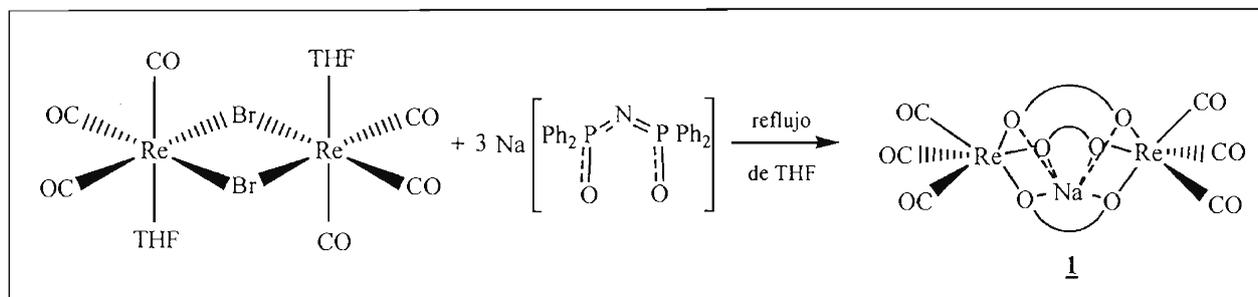
En el caso del sistema oxigenado, por su parte, parece necesario recurrir a una estructura dinuclear tetrasustituida con un centro de cuatro oxígenos para explicar que el ión sodio se coloque en esa cavidad y de forma paralela favorezca la incorporación del tercer ligante.

Dicho lo anterior, con base en el estudio de la reactividad del $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$ frente a ligantes imidodifosfínicos dioxigenados y diazufrados, resulta coherente pensar que la estructura del complejo **5** es una estructura intermedia por la que atraviesa el sistema oxigenado para alcanzar la estructura del complejo **1**. Mientras que la estructura tetracarbonilada análoga a la del complejo **2** representa una bifurcación de la ruta principal de síntesis, representada con las ecuaciones (1)-(3).



1.2.0. Complejos derivados de $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2(\text{THF})_2]$

1.2.1. Síntesis del complejo $\text{Na}[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{N}(\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-O,O})\}_3]$ (**1**)



Esquema 20. Formación del complejo **1** a partir de $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2(\text{THF})_2]$ y la sal $\text{Na}[\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]$

El segundo precursor, $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2(\text{THF})_2]$, se preparó *in situ*, y una vez confirmada su presencia por espectroscopía infrarroja, se le agregó la sal $\text{Na}[\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]$, con lo que se obtuvo el complejo **1** con 80% de rendimiento en una hora de reflujo de THF, como se ve en esquema 20.

El seguimiento de reacción se muestra en la figura 12. Al inicio de la reacción se observan sólo las bandas y el patrón característicos del precursor dimérico²⁰ 2025(f), 1908(mf) y 1891(mf), figura 12(a).

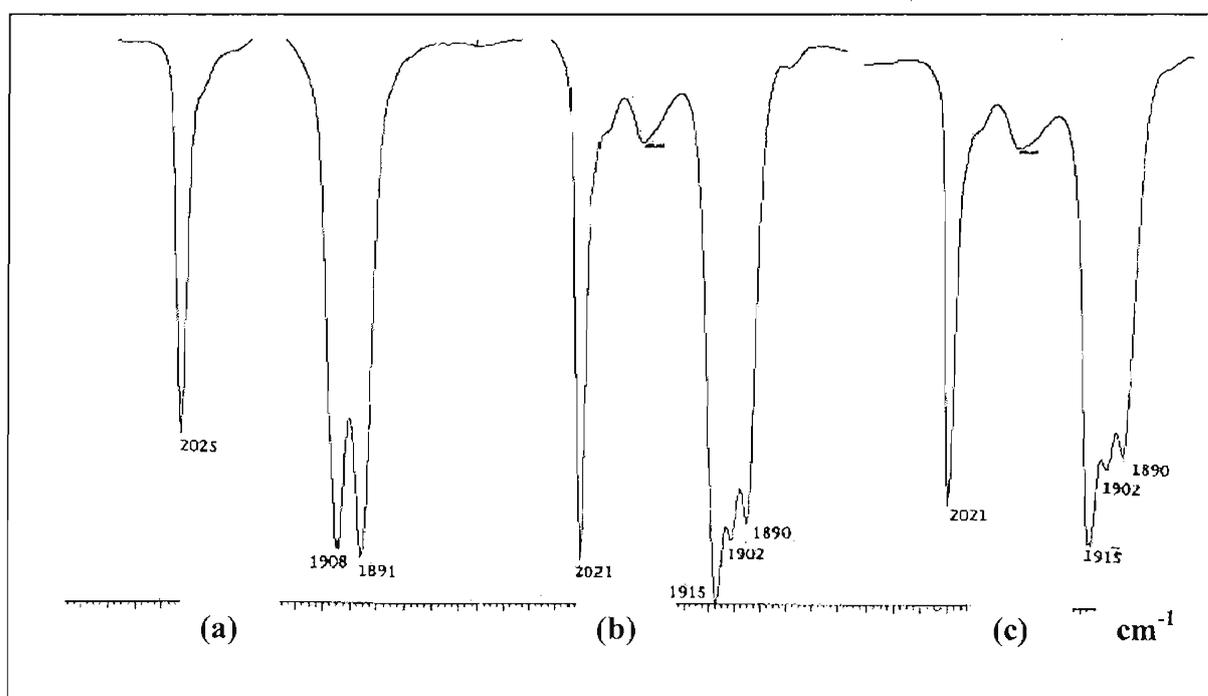
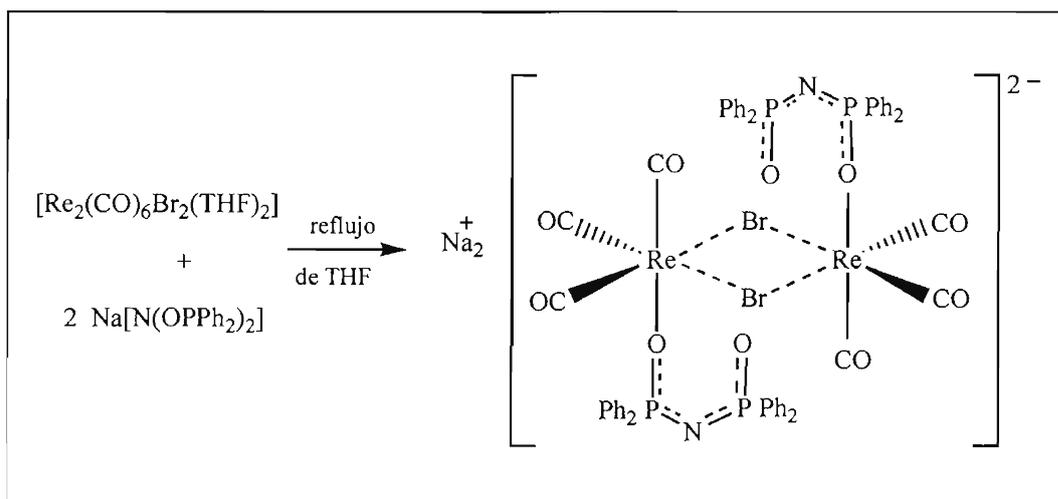


Figura 12. Región $\nu(\text{CO})$ cuyo patrón registra el avance de la reacción entre $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2(\text{THF})_2]$ y $\text{Na}[\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]$ en reflujo de THF. (a) 0 minutos (b) 1 hora (c) 2 horas

Cuando se alcanzó una hora de reflujo, se observaron ligeros desplazamientos de las bandas iniciales y la aparición de una banda en 1915 cm^{-1} , figura 12(b). El patrón del espectro final es: $\nu(\text{CO})$: $2021(\text{f})$, $1915(\text{f})$, $1902(\text{h})$, $1890(\text{h})\text{ cm}^{-1}$, figura 12(c). Las bandas en $2021(\text{f})$ y $1890(\text{f})\text{ cm}^{-1}$ corresponden al complejo **1**. Las bandas en $1915(\text{mf})$ y $1902(\text{f})\text{ cm}^{-1}$ pudieran ser resto de la materia prima que no reaccionó o subproductos de la reacción no aislados (una posibilidad sería el complejo mononuclear bromado quelato $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-O,O}\}]$ formado a partir de la escisión de uno de los enlaces Re-Br del precursor dimérico).

En el caso de este precursor dimérico, se observa que al formarse el complejo **1**, los grupos carbonilo no sufren desplazamiento por sustitución; probablemente debido a la estabilidad térmica del fragmento tricarbonilrenio que se había mencionado en condiciones de reacción de reflujo de tolueno. Se piensa que los dos enlaces lábiles Re-THF pueden sustituirse rápidamente para formar una especie dinuclear disustituida con dos ligandos oxigenados. Esta sustitución acarrea una carga negativa (de cada ligante) sobre el complejo, como se ve en el esquema 21; por lo que es de esperarse la labilización de los enlaces Re-Br.

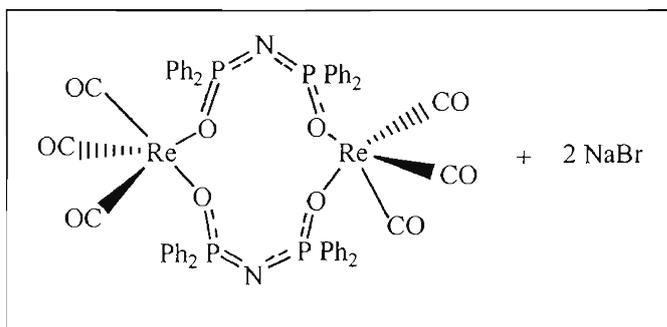


Esquema 21. Los lábiles enlaces Re-THF pudiesen ser rápidamente sustituidos por el ligante $\text{Na}[\text{N}(\text{OPh}_2)_2]$

La dinuclearidad del precursor se conserva en el complejo, por lo que es posible pensar que el extremo terminal de los ligandos (dada su flexibilidad y longitud) desplazan totalmente a los bromuros al atacar al segundo renio, antes que pensar en un proceso disociativo de los bromuros, proceso que favorecería la coordinación monometálica bidentada del ligante. Al ser desplazados los bromuros, la presencia de iones sodio en el medio permite que se forme la sal NaBr .

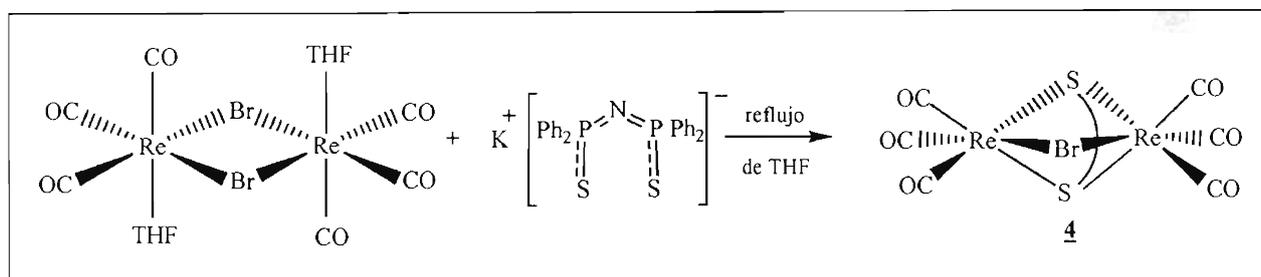
Los ligandos, así, se coordinan en forma bimetálica bidentada, formando un hueco "inorgánico" que posee cuatro átomos de oxígeno; mismos que ejercen atracción sobre un átomo de sodio, que en tal espacio encuentra cabida de acuerdo a los tamaños relativos; y él a su vez favorece la incorporación de un tercer ligante.

Nuevamente, al planteamiento de una propuesta mecanística del complejo 1, contribuye una estructura dinuclear tetrasustituida del tipo que se muestra en el esquema 22, sobre la que no se puede aducir evidencia espectroscópica.



Esquema 22. Estructura dinuclear tetrasustituida con un hueco inorgánico en donde puede colocarse un átomo de sodio

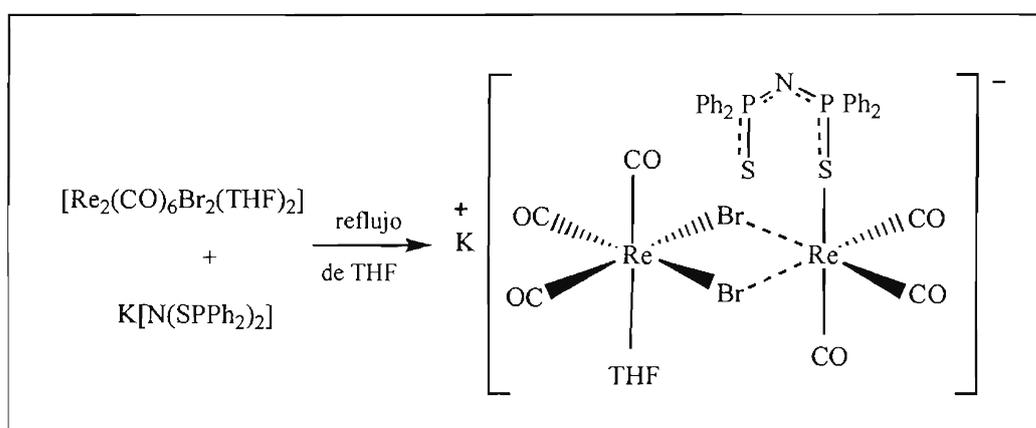
1.2.2. Síntesis del complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_6 \mu\text{-(Br)-}\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P(S)NP(S)Ph}_2\text{-S,S'}\}]$ (**4**)



Esquema 23. Formación de **4** a partir de $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2(\text{THF})_2]$ y $\text{K}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$

En cuanto a la reactividad del precursor metálico $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2(\text{THF})_2]$ frente a la sal $\text{K}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$ **B**, se encontró como producto principal un complejo dinuclear con un ligante $[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$ incorporado, (**4**), en 30 minutos de reflujo de THF, con 20% de rendimiento como se ilustra en el esquema 23.

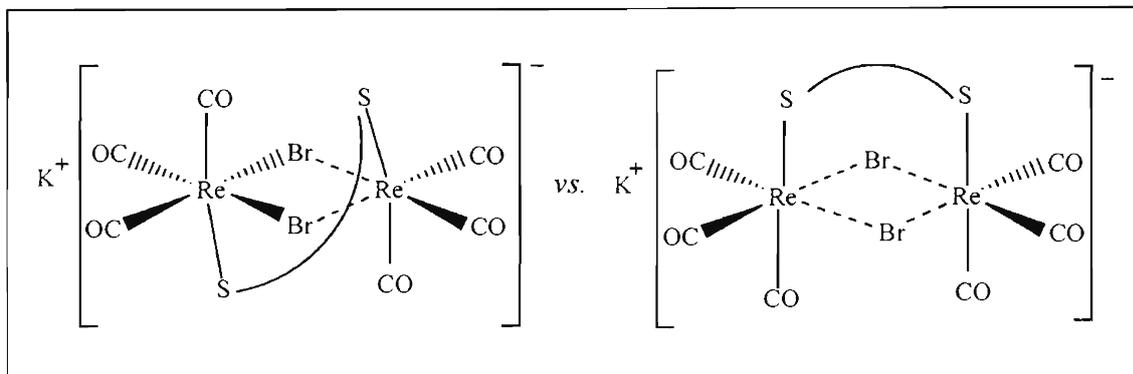
La formación de **4** a partir de $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2(\text{THF})_2]$ puede explicarse como resultado del ataque nucleofílico del azufre del ligante **B** hacia los átomos de renio desplazando así una molécula de THF débilmente coordinadas y labilizando los enlaces Re-Br del renio que ha sido sustituido.



Esquema 24. Sustitución de una molécula de THF por el ligante $[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$

Un segundo ataque nucleofílico del par electrónico en los átomos de azufre hacia el renio vecino da lugar al desplazamiento de un bromuro. Se esperaría que el ligante mantuviera una coordinación bimetalica biconectiva; sin embargo, tiene lugar un rearrreglo espacial que culmina con el desplazamiento de un átomo de bromo y la formación del complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_6 \mu\text{-Br}\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P(S)NP(S)Ph}_2\text{-S,S'}\}]$, **4** en donde se logra que los dos ligandos compartan el espacio entre los dos fragmentos tricarbonylrenio a pesar de ser tan diferentes en sus longitudes. El bromuro saliente encuentra al ión potasio para formar la sal KBr.

También resulta válido mencionar la posibilidad de que el ataque nucleofílico sobre los dos enlaces Re-THF por parte del ligante sea simultánea, como se ve en el esquema 25, pues el ligante imidodifosfínico diazufrado es lo bastante largo y flexible para alcanzar tal coordinación.

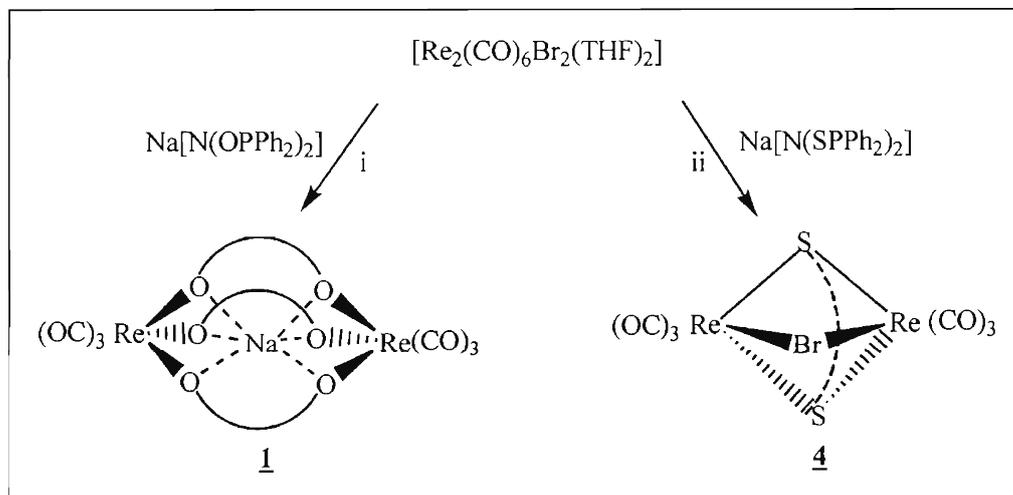


Esquema 25. Posibles especies dinucleares derivadas del ataque nucleofílico simultáneo de átomos de azufre hacia los enlaces Re-THF

Es oportuno señalar que a pesar de que se ha establecido una estructura dimérica *trans* de simetría aproximada C_{2h} para el precursor $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2(\text{THF})_2]^{20}$ como la que se muestra en el esquema 23; en el caso de ligantes bidentados del tipo $(\text{Sb}_2\text{Ph}_4)^{23}$ frente al mismo precursor metálico, se han obtenido derivados sustituidos *cis*, por lo que es posible considerar ambas especies ilustradas en el esquema anterior como probables participantes en la ruta de formación de **4**. Sin embargo, la disustitución *trans* del precursor por el ligante imidodifosfínico se visualiza como más favorable hacia el rearrreglo espacial conducente a la coordinación de **B** en forma perpendicular al plano formado por Re_2Br_2 .

La discusión hasta aquí detallada para la reactividad de la sal $\text{K}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$ **B** frente al precursor metálico $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2(\text{THF})_2]$ es igualmente válido para la sal $\text{Na}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$; dado que en un ensayo de reactividad de esta sal frente al mismo precursor, se detectó únicamente al complejo **4** por medio de la espectroscopía infrarroja y de esta forma se descartó que en el mecanismo de reacción, la participación del catión alcalino sea única responsable del ensamblaje para su encapsulamiento.

1.2.3. Comparación de la reactividad de las sales $\text{Na}[\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]$ (**A**)
y $\text{Na}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$ frente a $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2(\text{THF})_2]$



Esquema 26. En condiciones equimolares: i, 1 hora, reflujo tolueno; ii, 30 minutos, reflujo THF

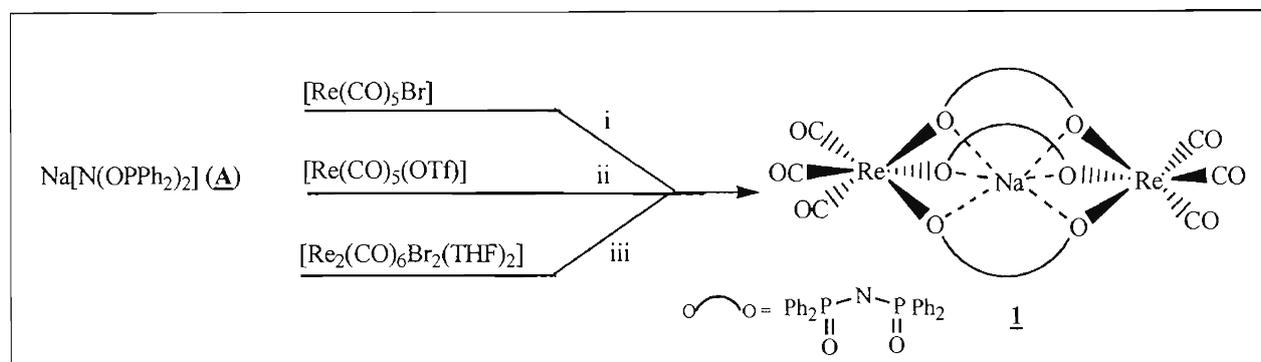
En el esquema 26 se ilustra la reactividad del compuesto $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2(\text{THF})_2]$ frente a dos sales alcalinas de los ligantes imidodifosfínicos dicalcogenados.

Se observa que los productos principales de estas reacciones coinciden en nuclearidad con el precursor metálico; además de que en la estructura del complejo **4** se conserva un puente bromo. Estas evidencias apuntan hacia un mecanismo común de desplazamiento de las moléculas de THF débilmente unidas al centro metálico.

Salta a la vista también, el hecho de que bajo reflujo de THF el ligante imidodifosfínico diazufrado no lleva a cabo la sustitución de uno de los dos puentes bromo; mientras que bajo las mismas condiciones el ligante dioxigenado sustituye a ambos.

Lo anterior exhibe de forma experimental la mayor nucleofilicidad de $\text{Na}[\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]$ (**A**) sobre $\text{Na}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$ en las condiciones de reacción mencionadas.

**1.3.0. Comparación de la reactividad de Na[N(OPPh₂)₂] (A)
frente a los precursores [Re(CO)₅Br], [Re(CO)₅(OTf)] y [Re₂(CO)₆Br₂(THF)₂]**



Esquema 27. i, 30 minutos, reflujo tolueno; ii, 15 minutos, CH₂Cl₂, temperatura ambiente; iii, 1 hora, reflujo THF

En cuanto a la reactividad encontrada para esta sal, se reconoce su labilidad frente a los tres precursores metálicos frente a los cuales se le hizo reaccionar. El único producto identificable de cada una de las reacciones fue el complejo **1**, como se ve en el esquema 27.

A pesar de que los rendimientos son variables dependiendo del compuesto carbonilado de renio de partida, el hecho de que por los tres métodos se logre la formación del complejo Na[Re₂(CO)₆μ-{Ph₂P(O)NP(O)Ph₂-O,O₂}₃] (**1**), da lugar a la afirmación de que la sal de sodio del ligante imidodifosfínico dioxigenado exhibe un carácter fuertemente nucleofílico que le permite trisustituir a los centros carbonilados.

Los rendimientos encontrados por los diferentes precursores metálicos encuentran una correspondencia interesante con la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción; es decir, los mejores rendimientos son para las condiciones de reflujo más altas y los rendimientos más bajos se obtuvieron en las condiciones de agitación a temperatura ambiente; sin embargo, esta observación debe ponderarse bajo la perspectiva de que los disolventes son diferentes para cada precursor reniocarbonilado.

Se advirtió que la afinidad entre los átomos de sodio y oxígeno exhibe un rol determinante en el ensamblaje del criptato, ya que cuando se cambió el oxígeno por azufre en el ligante imidodifosfínico, en la reacción entre [Re₂(CO)₆Br₂(THF)₂] y la sal Na[N(SPPH₂)₂], sólo se detectó un complejo dinuclear monosustituido, sección 1.2.3.

En la sección 1.0.1. se hicieron observaciones respecto a las características estructurales que suponen una gran estabilidad termodinámica para el complejo **1**.

Las condiciones más suaves de reacción (agitación a temperatura ambiente) se encontraron cuando el precursor metálico fue el $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$; sin embargo, como ya se mencionó, constituye también el más bajo de los rendimientos obtenidos, (23%). Es probable que se haya formado una gran cantidad de $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ debido a la presencia de iones sodio, cuya atracción hacia el grupo triflato para formar el triflato de sodio pudiesen haber generado la existencia y dimerización de entidades $[\text{Re}(\text{CO})_5]^+$, que en condiciones normales de disolución de CH_2Cl_2 no están dissociadas del triflato.

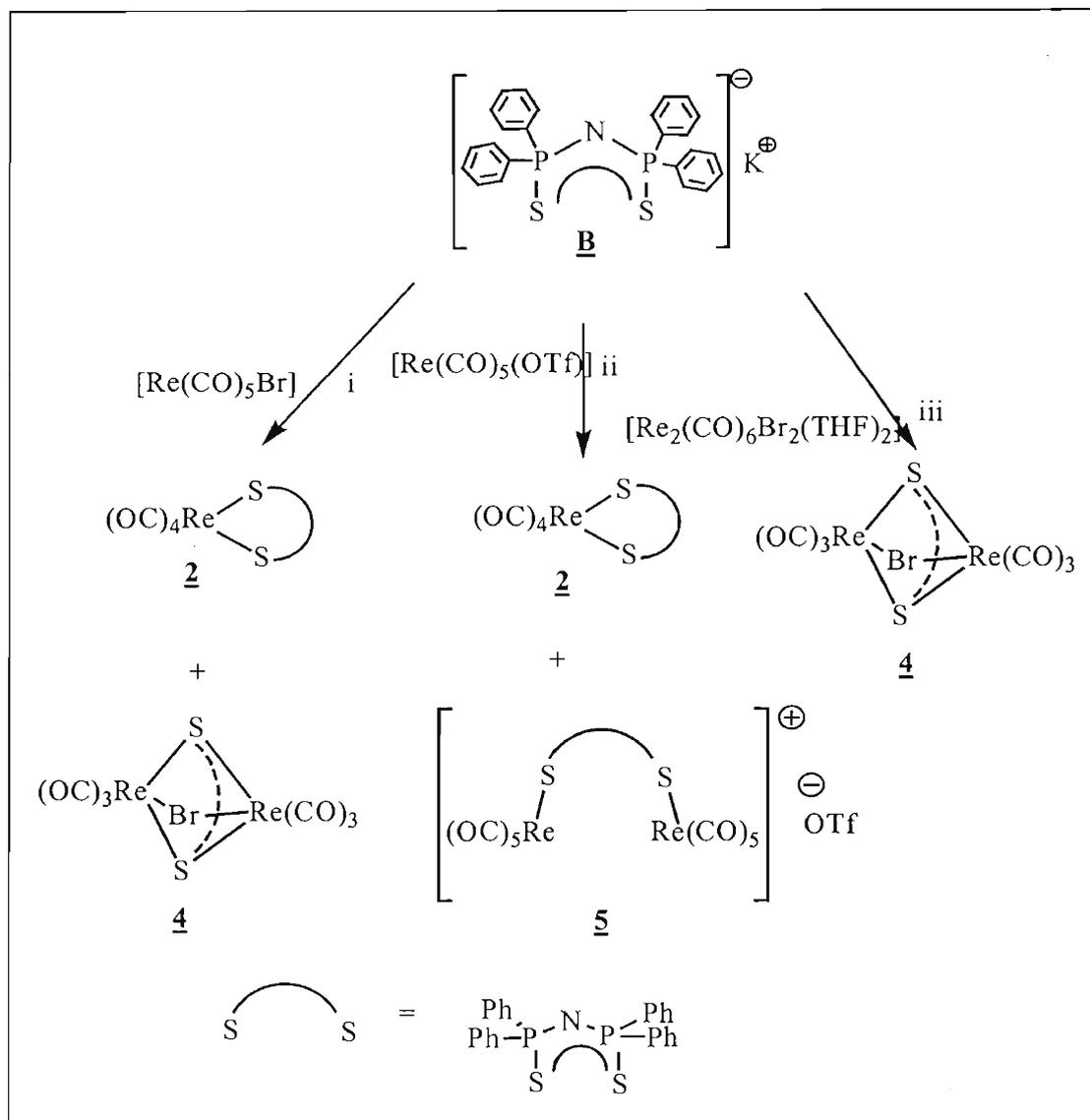
En la sección 1.1.1. se planteó un mecanismo de reacción a partir del precursor $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$ con base en la reactividad reportada de este compuesto frente a nucleófilos débiles. Dentro de las estructuras propuestas como intermediarias en la formación de **1**, se planteó la existencia de una especie dinuclear tetrasustituida dentro de la ruta de síntesis. Lo anterior también fue necesario cuando se partió del compuesto $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2(\text{THF})_2]$, sección 1.2.1. para poder explicar el encapsulamiento de un átomo de sodio por tres ligantes $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2$.

Dentro de la visión de este mecanismo de reacción sería posible considerar que la disminución en el rendimiento de la reacción entre $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ y $\text{Na}[\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]$ (**A**) cuando se probó la estequiometría 1:1.5 Re: **A** se debe a que se favorecen equilibrios con las especies menos sustituidas, puesto que la ruta involucra varios pasos con sus respectivas energías de activación.

La tabla 2 resume información sobre los métodos de síntesis del complejo **1** a partir de la reacción entre $\text{Na}[\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]$ y los precursores de renio investigados en este trabajo.

Tabla 2. Métodos de síntesis del complejo 1					
Precursor de renio	Estequiometría Re: A	Tiempo de reacción (min)	Rendimiento (%) de 1	Disolvente	Condiciones de reacción
$[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$	1:1	15	23	CH_2Cl_2	Temp. ambiente
$[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2(\text{THF})_2]$	1:1	60	80	THF	reflujo
$[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$	1:1	30	94	Tolueno	reflujo
$[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$	1:1.5	30	83	Tolueno	reflujo

1.4.0. Comparación de la reactividad de $K[N(SPPH_2)_2]$ (**B**)
frente a los precursores $[Re(CO)_5Br]$, $[Re(CO)_5(OTf)]$ y $[Re_2(CO)_6Br_2(THF)_2]$



Esquema 28. Reactividad de la sal **B**; i, reflujo de tolueno; ii, CH_2Cl_2 , temperatura ambiente; iii, reflujo de THF.

La coordinación del ligante $K[Ph_2(S)PNP(S)Ph_2]$ a centros metálicos carbonilados de renio dio lugar a la formación de tres complejos: **2**, **4** y **5** dependiendo del precursor metálico utilizado y de las condiciones de reacción. La reactividad encontrada para la sal de potasio del ligante imidoditiodifosfínico se sintetiza en el esquema 28.

La obtención de esta serie de complejos permitió apreciar que el ligante $[Ph_2(S)PNP(S)Ph_2]^{-}$ es capaz de coordinarse en forma puente o quelato a átomos de renio tri-, tetra- y pentacarbonilados.

En el caso del derivado $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$ con la sal **B** se obtuvieron los complejos **2** y **5**. El complejo **2** se obtuvo con un rendimiento muy bajo (15%) y el producto principal se identificó como $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}][\text{OTf}]$ (**5**) con un rendimiento del 85%. Es probable que este buen rendimiento provenga de las cantidades molares colocadas en la reacción (2:1, Re:**B**) pues contrarresta la tendencia a la dimerización del $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$ por formación de la sal KBr. En la sección 1.1.3. con fundamento en la comparación de reactividades entre los ligantes dioxigenados y diazufrados, se consideró que el complejo **5** en esta reacción podría ser precursor del complejo **2** y cada uno a su vez estar favorecido por condiciones cinéticas o termodinámicas respectivamente.

Por su parte, el precursor dinuclear $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2(\text{THF})_2]$ generó, al reaccionar con la sal **B**, un compuesto dinuclear, $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-(Br)}\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S,S'}\}]$ (**4**), el cual conserva la dinuclearidad del compuesto padre. Se podría pensar que la formación de **4** es más accesible a partir del precursor dinuclear $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2(\text{THF})_2]$ dada su naturaleza; sin embargo, los resultados experimentales exponen que tal formación se logra en mayor rendimiento cuando se parte de los precursores mononucleares $\{\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}\}$ y $[\text{BrRe}(\text{CO})_5]$.

La coordinación del ligante $\text{K}[\text{Ph}_2(\text{S})\text{PNP}(\text{S})\text{Ph}_2]$ al compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ dio lugar a la formación de dos complejos diferentes **2** y **4**, a cuya elucidación de síntesis contribuyó de manera significativa el seguimiento de la reacción por espectroscopía infrarroja. De este modo se observó que el compuesto imidoditiofosfínico en condiciones de reacción de reflujo de tolueno se coordina en forma quelato en un tiempo muy corto de reacción (5 minutos) y si se le agrega un exceso de bromo pentacarbonilrenio, se favorecerá la formación de un complejo con un puente bromo y un puente imidoditiofosfínico (complejo **4**). Los rendimientos en la síntesis de **2** y **4** por separado son buenos (91 y 54% respectivamente).

La tabla 3 resume información sobre los métodos de síntesis de los complejos azufrados a partir de la reacción entre $\text{K}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$ y los precursores de renio investigados en este trabajo.

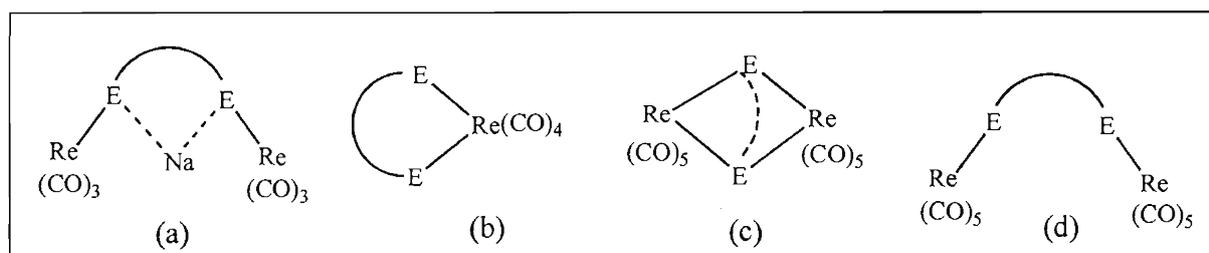
Tabla 3. Métodos de síntesis de los complejos 2 , 4 y 5			
Precursor de renio	Estequiometría Re: B	Tiempo de reacción (min)	Complejo (% rendimiento)
$[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$	2:1	170	5 (85%)
$[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$	2:1	170	2 (15%)
$[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2(\text{THF})_2]$	1:1	30	4 (20%)
$[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$	1:1	5	2 (91%)
$[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\}]$	1:1	90	4 (54%)

1.5.0. Perspectiva general de la reactividad de compuestos bromocarbonílicos de renio frente a ligantes tetrafenilimidodifosfínicos dicalcogenados



El estudio de la interacción de los compuestos carbonilados de renio $[ReBr(CO)_5]$, $[Re(CO)_5(O_3SCF_3)]$ y $[Re_2(CO)_6Br_2(THF)_2]$ frente a ligantes tetrafenilimidodifosfínicos $M[Ph_2(E)PNP(E)Ph_2]$ (donde $M = H, Na, K$; $E = O, S, Se$) permitió la obtención de seis complejos, cuyo reporte de síntesis y caracterización se hace en este trabajo.

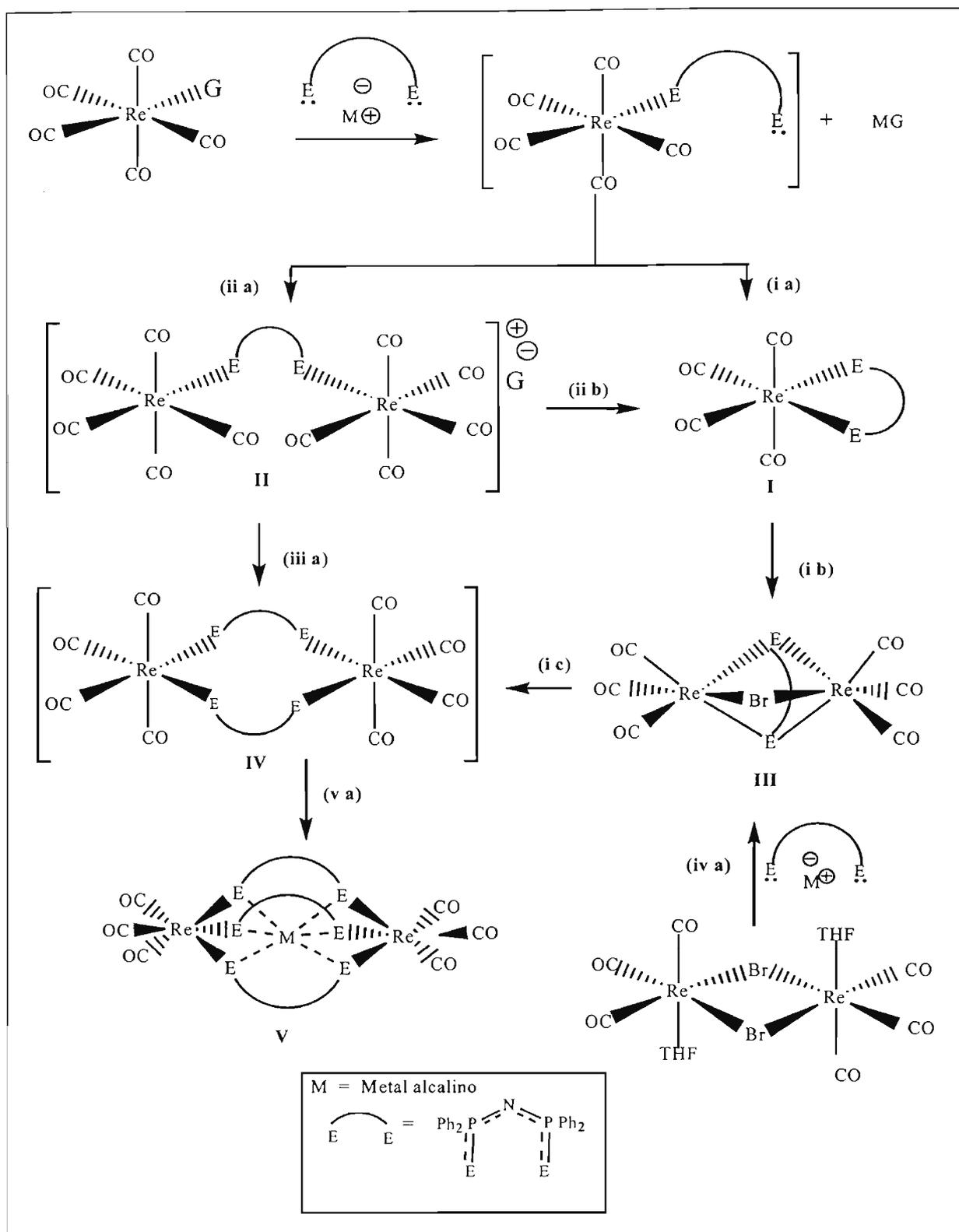
Los complejos sintetizados exhibieron diversas formas de coordinación, dependiendo de los átomos calcógenos donadores. A grandes rasgos, las formas de coordinación encontradas en los complejos **1**, **2**, **3**, **4**, **5** y **6** se pueden reconocer en la clasificación del esquema 2.



Esquema 29. Diferentes patrones de coordinación de los ligantes $[N(E)PPh_2]_2$ ($E=O, S, Se$) en este trabajo: (a), trimetálico tetraconectivo (b), monometálico biconectivo (c) bimetalíco tetraconectivo (d) bimetalíco biconectivo

No todas las combinaciones M, E fueron investigadas, ejemplo de ello son los compuestos $H[Ph_2(O)PNP(O)Ph_2]$, $H[Ph_2(S)PNP(S)Ph_2]$, $Na[Ph_2(Se)PNP(Se)Ph_2]$ y $K[Ph_2(O)PNP(O)Ph_2]$. Las restantes cinco combinaciones sí fueron investigadas frente a los tres compuestos carbonilados de renio con los resultados ya expuestos; aunque para el caso de los complejos derivados de la sal $K[Ph_2(Se)PNP(Se)Ph_2]$ (**C**) frente a $[Re(CO)_5(O_3SCF_3)]$ y $[Re_2(CO)_6Br_2(THF)_2]$, no fue posible identificar, purificar o caracterizar los productos. En este trabajo tampoco se incluye la exploración de la reactividad del ligante mixto $K[Ph_2(S)PNP(O)Ph_2]$ frente a compuestos reniocarbonilados; debido a la dificultad observada para la caracterización de sus derivados.

La información que se obtuvo durante el estudio del comportamiento de los sistemas y los cuatro tipos de estructuras cristalinas elucidadas para ellos, aportan datos significativos que sirven de base a una propuesta mecanística que se detalla a continuación y se ilustra en el esquema 30.



Esquema 30. Esquema general de la interacción de carbonilos de renio con imidotetraferriatos. (i a), reflujo de tolueno, a partir de $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$; (i b), $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ adicional, reflujo tolueno; (i c), reflujo de tolueno a partir de $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$; (ii a), CH_2Cl_2 , 25°C a partir de $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$; (ii b), CH_2Cl_2 ; a partir de $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$; (i a), reflujo de THF; (iii a), CH_2Cl_2 , 25°C a partir de $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{O}_3\text{SCF}_3)]$.

Se busca explicar la formación del complejo **1** bajo la perspectiva de que es el compuesto carbonilrenio(I) (de entre los complejos sintetizados en este trabajo) con mayor nuclearidad y con el mayor número de entidades ligantes incorporadas. La notable estabilidad termodinámica de **1**, propia de los derivados trisustituídos de carbonilos de renio permite suponer que será la máxima sustitución encontrada en este tipo de reacciones y que para la formación de especies mayormente sustituidas, serán necesarias reacciones de carbonilación.

La propuesta de mecanismo que se detalla a continuación se basa en el hecho de que fue posible asilar y caracterizar compuestos (**I**, **II** y **III**) cuyas estructuras exhiben posibilidades de haber tomado parte en las etapas sintéticas de **IV**.

En el esquema general de interacción de carbonilos de renio con ligantes tetraferilimidodifosfínicos, se observa que cuando se parte de los precursores mononucleares $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ y $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$, las propiedades nucleofílicas del ligante monoaniónico, combinadas con la labilidad de los grupos salientes ($\text{G} = \text{Br}, \text{OTf}$), da lugar a la monosustitución por ataque nucleofílico y al desplazamiento del OTf^- y del bromuro (G^-).

Una vez coordinado de esta manera, el calcógeno terminal del ligante puede unirse al centro metálico, desplazando a un grupo carbonilo y estabilizándose por quelatación; lo que da lugar a la formación de la estructura **I**; o bien puede coordinarse a un segundo centro metálico para monosustituirlo y formar la estructura **II**.

En la estructura **II** se advierte que un rearrreglo del ligante sobre un centro metálico conduce a la estructura **I**, favorecido por el efecto estabilizador quelato, en las mismas condiciones de agitación a temperatura ambiente. Sin embargo, no se observa mayor sustitución, por lo que se asume que para ello serían necesarias condiciones vigorosas de reacción.

De manera contraria, las condiciones de reacción vigorosas como reflujo de tolueno conducen a alcanzar una energía de activación que permite a **I** formar **III** en presencia del precursor libre $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$. Una vez formados, los complejos (**4** y **6**) que presentan esta estructura, precipitan en el medio de reacción cuando baja la temperatura del disolvente.

La propuesta que surge de la conversión de **I** a **III** es nuevamente el ataque nucleofílico del par electrónico libre de uno (o ambos) átomos calcógeno hacia el $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$. A su vez, el precursor tiene unido un átomo halógeno con pares electrónicos libres capaces de efectuar un ataque nucleofílico sobre el compuesto tetracarbonilado para desplazar un grupo carbonilo.

En el mismo esquema general se incluye la reactividad del precursor metálico $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2(\text{THF})_2]$, que en presencia de los ligantes imidotetraferilidifosfinatos da lugar a la formación de **III**. En este caso se propone un intermediario no aislable en donde han sido sustituidos dos grupos THF

débilmente coordinados por los dos calcógenos del ligante; en este intermedio se dan arreglos electrónicos que logran la coordinación tetraconectiva y el desplazamiento de un grupo bromuro.

La conversión de **III** a **IV** se plantea como resultado de un ataque nucleofílico de una entidad monoaniónica sobre la estructura **III** logrando desplazar al bromuro restante, mientras que a partir de **II** es necesario sustituir a dos grupos carbonilo para llegar a **IV**. De esta forma, la nueva estructura **IV** estabilizaría iones de metales alcalinos al rodearlos con cuatro átomos calcógeno.

Cuando el metal alcalino esté coordinado por estos calcógenos, la incorporación de un tercer ligante se ve favorecida tanto por la geometría octaédrica final del metal alcalino, como por las cargas electrostáticas positivas que se han acumulado. Se piensa que la final formación del complejo **1** es el resultado de una fuerte afinidad entre los átomos Na y O que no tiene símil con los átomos más pesados de las respectivas familias (K y S, Se). Dicha afinidad en condiciones de reacción vigorosas, permite vencer la estabilidad de los intermediarios **4** y **6** para alcanzar la estructura **V**.

Como se observa, la ruta de síntesis de un complejo con estructura **V** consta de varias etapas con sus respectivos estados de transición que, en el caso del ligante $\text{Na}[\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]$ son alcanzados con relativa facilidad debido a la afinidad química entre los átomos de sodio y oxígeno y conducen a un complejo termodinámicamente muy estable por sus características estructurales. Es posible que cuando la estequiometría de los reactivos sea alterada, se favorezcan equilibrios entre las diferentes especies participantes y éste sea el motivo de un menor rendimiento del complejo **1**, como se advirtió cuando se colocó la reacción $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}] : \text{Na}[\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]$ (**A**) en relación molar 2:3 en reflujo de tolueno.

De esta forma, se intenta incorporar de manera congruente la información que otros sistemas han aportado al conocimiento de la reactividad de los ligantes imidodifosfinato frente a precursores carbonilados.

CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS SINTETIZADOS

Una vez aislados los complejos, fueron caracterizados por espectroscopía de IR, RMN, análisis de difracción de rayos-X de cristal único, espectrometría de masas y análisis elemental.

2.0.0. Espectroscopía en el IR

2.0.1. Espectroscopia en el IR del complejo $\text{Na}[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-O,O}\}_3]$ (**1**)

El espectro de IR del complejo $\text{Na}[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-O,O}\}_3]$ en pastilla de KBr se muestra en la figura 13 (los análisis en pastilla permiten una mayor definición en la región de $1500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ que es la región donde aparecen las bandas características del ligante $\text{Na}[\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]$, **A**). El espectro en el IR del mismo complejo **1** en disolución de cloroformo exhibe un patrón similar al de pastilla, ver tabla 3.

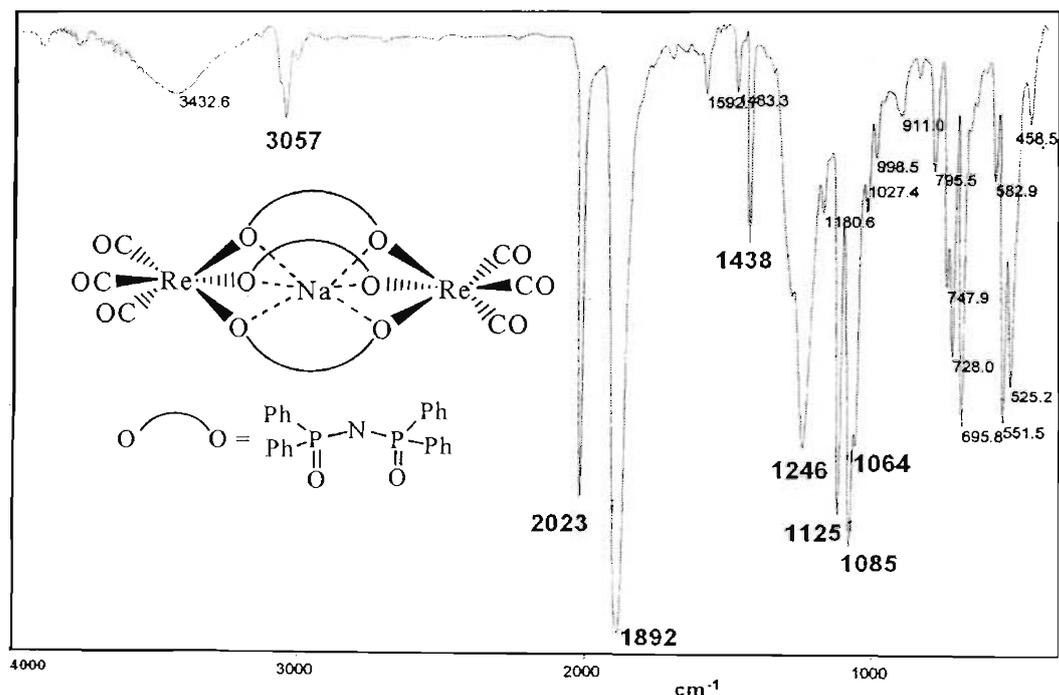


Figura 13. Espectro de IR del complejo **1**. Pastilla de KBr

Al compararse este espectro con el de la sal de sodio, se encontraron diferencias notables: el espectro del complejo **1** exhibe bandas en la región de carbonilos que la materia prima no presenta; se observa una banda en 1246 cm^{-1} ; se advierte la desaparición de la banda en 1140 (mf) cm^{-1} , que en el espectro de la sal se asigna a $\nu(\text{P}=\text{O})^{13}$ y se observa la aparición de una nueva banda en 1085

cm⁻¹ en el espectro de **1**. Esta nueva banda sugiere un enlace sencillo P-O; el cual fue confirmado por difracción de rayos-X con la distancia encontrada P-O (1.541 (13) Å).³⁶

De estas observaciones se deduce la coordinación del ligante hacia un centro metálico carbonilado. La banda en 3057 (d) cm⁻¹ corresponde a la vibración del enlace insaturado $\nu(\text{C-H})$ de los grupos fenilo.³⁷ En la región de elongación de los carbonilos metálicos, el espectro muestra bandas en 2023 (mf) y 1892 (mf) cm⁻¹. Por el patrón de intensidades estas bandas se asocian con las vibraciones ν_s y ν_{as} , respectivamente, del isómero octaédrico *fac*-tricarbonilo.²⁸ Estas dos bandas indican una simetría local C_{3v} de los grupos carbonilos con los modos A₁ + E activos en el IR.³⁸

Las bandas en 1438 (d) y 1125 (f) cm⁻¹ se asignan al enlace P-Ph por analogía con el ácido H[N(OPPh₂)₂] (1430 y 1125 cm⁻¹).³⁹ El desplazamiento a mayor frecuencia de $\nu(\text{P-Ph})$ (de 1430 a 1438 cm⁻¹) sugiere una mayor densidad electrónica compartida entre los átomos P-C_{Ph} que se encuentran en el complejo, en comparación con la que se encuentra entre los átomos P-C_{Ph} del ácido H[N(OPPh₂)₂]. La banda que aparece en 1246 (mf) cm⁻¹ es indicativa de la presencia de ligante imidodifósforo deprotonado¹ y revela una menor frecuencia de vibración del enlace $\nu_{as}(\text{P}_2\text{N})$ en el complejo **1** en comparación con el compuesto **A** (1254 cm⁻¹). De forma análoga, la banda en 1085 (mf) cm⁻¹ del complejo **1**, podría ser el desplazamiento a menores frecuencias de la banda en 1140 (mf) cm⁻¹ de la sal de sodio, asignada a $\nu(\text{P-O})$. La banda en 1064 (m) cm⁻¹, asignada al grupo P-O coordinado al metal a través del átomo de oxígeno^{6(m)} confirma la incorporación del ligante al renio. Las asignaciones anteriormente discutidas se consignan en la tabla 4.

Tabla 4. Datos del complejo 1 seleccionados del IR (cm ⁻¹)		
KBr	CHCl ₃	
3059(md)	----	$\nu(\text{CH})$
2023 (mf), 1892 (mf)	2014 (mf), 1887 (mf)	$\nu_s, \nu_{as} \text{ fac}-(\text{CO})_3$
1438 (d) 1125 (f)	1438 (d) 1125 (f)	$\nu(\text{P-Ph})$
1246 (mf)	----	$\nu_{as}(\text{P}_2\text{N})$
1085 (mf)	----	$\nu(\text{P-O})$
1064 (m)	----	$\nu(\text{P-O})$

(md)= muy débil, (mf)= muy fuerte, (f)= fuerte, (m)= mediana, (d)= débil

2.0.2. Espectroscopía en el IR de los complejos azufrados $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S,S'}\}]$ (**2**), $[\text{Re}_2(\text{CO})_6 \mu\text{-Br} \mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S,S'}\}]$ (**4**) y $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}]$ (**5**)

Los complejos resultantes de la incorporación del ligante $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]$ a entidades de renio carboniladas tienen en común las bandas características del ligante, por lo que éstas se discutirán de forma general después del análisis particular de los complejos en la región de elongación de carbonilos.

El complejo $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S,S'}\}]$ (**2**) se caracterizó por espectroscopia de IR en disolución de CH_2Cl_2 y en pastilla de KBr (ya que en este medio hay mayor definición de la región donde aparecen las bandas características del ligante $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]$, $1500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$), ambos espectros se muestran en la figura 14.

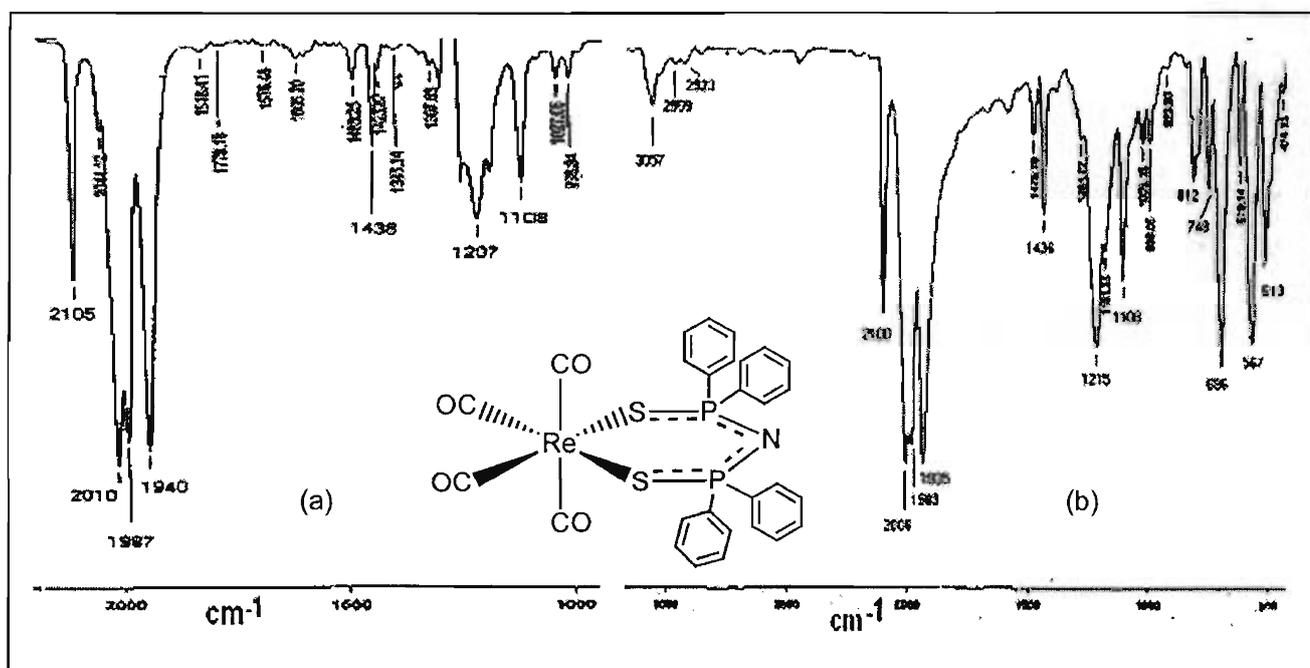


Figura 14. IR del complejo **2** en (a) CH_2Cl_2 y (b) Pastilla KBr

En la región de estiramiento y acortamiento de carbonilos, el espectro obtenido en pastilla muestra las bandas 2100 (f), 2006 (mf), 1983 (h), y 1935 (mf) cm^{-1} (en disolución de diclorometano las bandas difieren muy poco en el número de onda y en el patrón que forman: 2105 (mf), 2010 (mf), 1987 (mf) y 1940 (mf)). A estas cuatro bandas se les asignan los modos de vibración $2A_1 + B_1 + B_2$ y se derivan de un grupo puntual C_{2v}^{38} , por lo que la coordinación del ligante al centro metálico es *cis*.

El complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_6 \mu\text{-}(\text{Br}) \mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S,S'}\}]$ (**4**) se analizó en pastilla de KBr. El espectro de IR se muestra en la Figura 15.

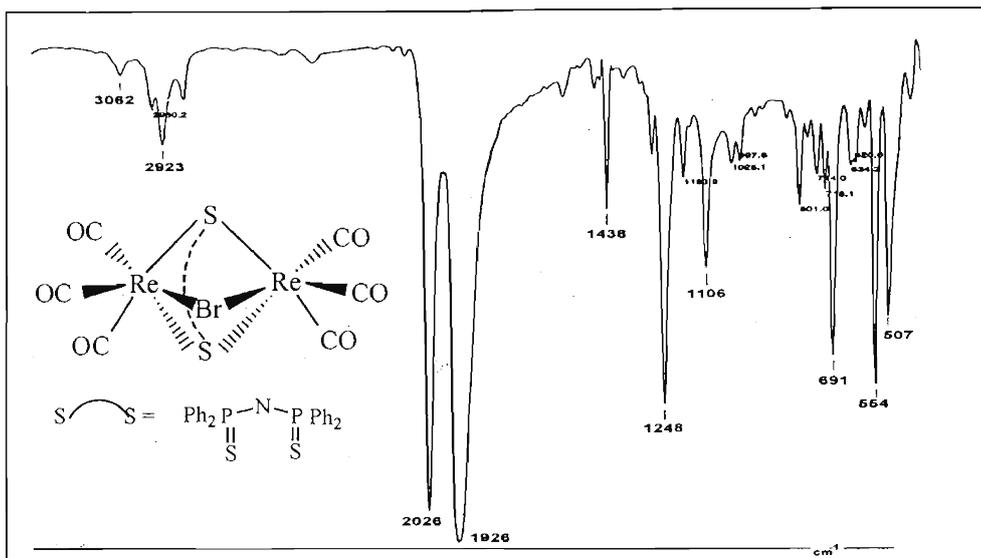


Figura 15. IR del complejo 4 en pastilla KBr

En la zona de $\nu(\text{CO})$ se encuentran las bandas más fuertes del espectro con los números de onda 2026 (f), 1926 (mf). Este patrón corresponde el arreglo *fac* de tres grupos carbonilo, los cuales tienen los modos $A_1 + E$ activos en el IR.^{28,38}

El complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}][\text{OTf}]$ (5) se analizó en pastilla de KBr y en disolución de CH_2Cl_2 . El espectro en diclorometano se muestra en la figura 16.

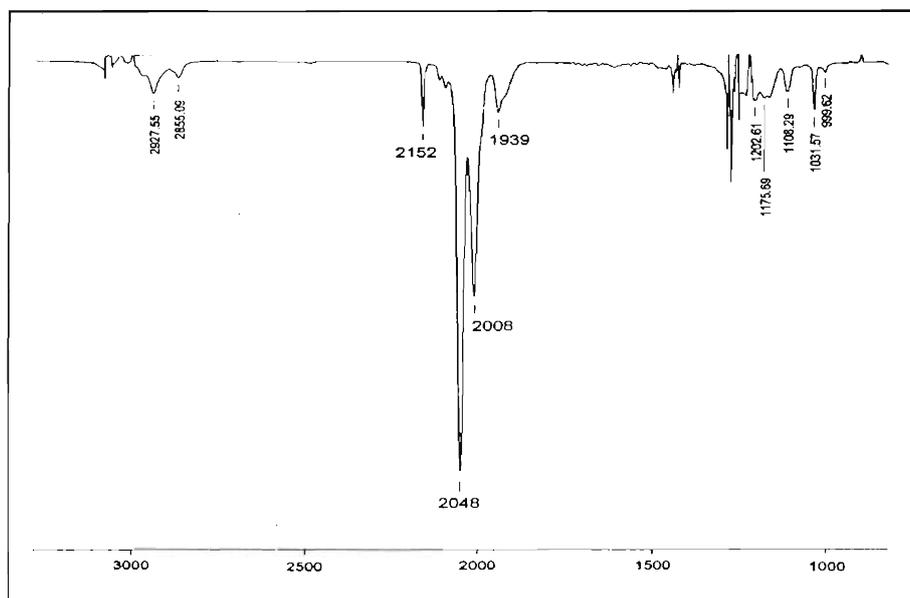


Figura 16. IR del complejo 5 en disolución de CH_2Cl_2

En la zona de $\nu(\text{CO})$ se encuentran las bandas 2152 (d), 2048 (mf) y 2008 (m) cm^{-1} . Este patrón sugiere la presencia de cinco grupos carbonilo con modos de vibración $2A_1 + E$, derivados del grupo puntual C_{4v} ; de donde se observan tres bandas activas en el IR.^{28,38}

Como era de esperarse, las bandas características del ligante $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2]$ con ligeras variaciones en el número de onda o en la intensidad, son comunes a los espectros de los complejos analizados.

Las bandas existentes en frecuencias ligeramente superiores a 3000 cm^{-1} , sólo observables en pastilla, corresponden a la vibración $\nu(\text{C-H})$ de los fenilos.³⁷

Las bandas en 1436 (complejo 2) y 1438 (m) cm^{-1} (complejos 4 y 5) ha sido asignada con anterioridad a una vibración interna del grupo fenilo $\nu(\text{C-C})$.³⁹

La banda débil en 748 cm^{-1} (complejo 2), 744 cm^{-1} (complejo 4) y 754 cm^{-1} (complejo 5) se asigna a una vibración $\gamma(\text{C-H})$, del mismo anillo⁴⁰.

Las bandas en 1215 (f) y 812 (d) (complejo 2), 1248 (f) y 801 (d) (complejo 4) y 1271 (f) cm^{-1} (complejo 5) se asignaron a los modos ν_{as} y ν_{s} del esqueleto P_2N^{41} .

Las bandas 1106 (m) y 696 (f) cm^{-1} (complejo 2); 1106 (m) y 691 (m) cm^{-1} (complejo 3); 1107 (m) y 697 (m) cm^{-1} (complejo 5) se proponen como debidas a las vibraciones $\nu(\text{P-C})$.⁴²

Las vibraciones del enlace fósforo-azufre $\nu(\text{P-S})$ estarían reflejadas por su parte, en las bandas en 567 (f), 513 (f) cm^{-1} (complejo 2)⁴²; 554 (f), 507 (f) cm^{-1} (complejo 4)⁴²; 577 (f), cm^{-1} (complejo 5).³²

Finalmente, 439 (md) cm^{-1} (complejo 2); se asigna a la vibración del sistema $\delta(\text{NPS})^{41}$.

En la tabla 5 se resume la información obtenida a través del infrarrojo para los complejos con ligantes azufrados.

Tabla 5. Datos seleccionados del IR de los complejos <u>2</u> , <u>4</u> y <u>5</u> (cm^{-1})					
Asignación	Complejo <u>2</u>		Complejo <u>4</u>		Complejo <u>5</u>
	KBr	CHCl_3	KBr	CH_2Cl_2	
$\nu(\text{CO})$	2100 (f), 2006 (mf), 1983 (h), 1935 (mf)	2105 (mf), 2010 (mf), 1987 (mf), 1940 (mf)	2026 (f), 1926 (mf)	2028 (mf), 1935 (mf)	(CH_2Cl_2) 2152 (d), 2048 (mf) y 2008 (m)
$\nu(\text{C-C}), (\text{C-H})$ (gpo. fenilo)	3057 (d), 1436 (m), 748 (d)	1438 (m)	3062(md), 1438 (d) 747 (md)	1423 (d)	(KBr) 3065 (md), 1438 (d), 754 (md)
$\nu_{\text{as}}, \nu_{\text{s}}(\text{P}_2\text{N})$	1215 (f), 812 (d)	1207 (f)	1248 (f), 801 (d)	1243 (m)	(KBr) 1271 (f)
$\nu(\text{P-C})$	1106 (m), 696 (f)	1108 (f)	1106 (m), 691 (m)	1108 (d)	(KBr) 1107 (m), 697 (m)
$\nu(\text{P-S})$	567 (f), 513 (f)	----	554 (f), 507 (f)	----	(KBr) 577 (f)
$\delta(\text{NPS})$	439 (md)	----	-----	----	-----

(md)= muy débil, (mf)= muy fuerte, (f)= fuerte, (m)= mediana, (d)= débil, (h) = hombro

2.0.3. Espectroscopía en el IR de los complejos selenados $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2-\text{Se},\text{Se}'\}]$ (**3**) y $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-Br}\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2-\text{Se},\text{Se}'\}]$ (**6**)

Los complejos resultantes de la incorporación del ligante $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]$ a entidades de renio carboniladas tienen en común las bandas características del ligante, por lo que éstas se discutirán de forma general después del análisis particular de los complejos en la región de elongación de carbonilos.

El complejo $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2-\text{Se},\text{Se}'\}]$ (**3**) se caracterizó por espectroscopia de IR en disolución de CH_2Cl_2 y en pastilla de KBr. En la figura 18 se ilustra el espectro en disolución.

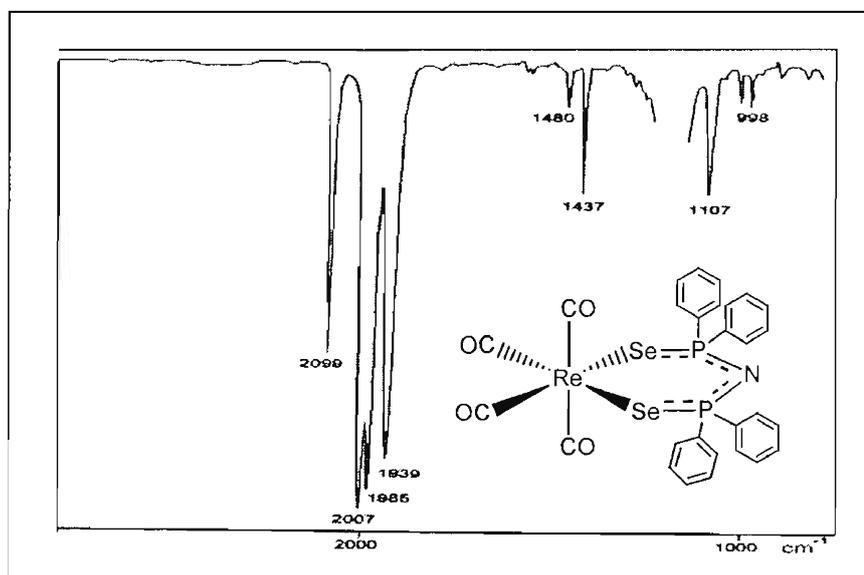


Figura 18. IR del complejo **3** en CH_2Cl_2 .

En la región de elongación de grupos carbonilos, el espectro obtenido en disolución muestra las bandas 2099 (f), 2007 (mf), 1985 (mf), 1939 (mf) cm^{-1} , a las cuales se les asignan los modos de vibración $2A_1 + B_1 + B_2$, los que se derivan del grupo puntual C_{2v} , por lo que la coordinación del ligante al renio es *cis*.^{28,38} En pastilla de KBr, aparecen también cuatro bandas: 2096 (f), 2002 (mf), 1979 (mf), 1919 (mf) cm^{-1} . El complejo selenado **3**, es análogo al complejo azufrado **2**.

El complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}\{\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\}]$ (**6**) se analizó por IR en disolución de CH_2Cl_2 y en pastilla de KBr. El espectro en disolución se muestra en la figura 19.

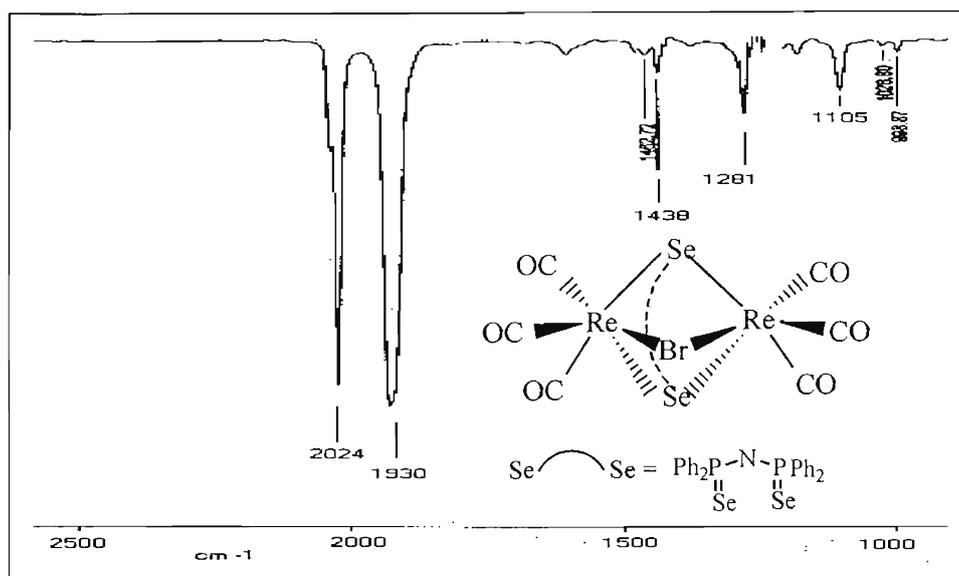


Figura 19. IR de $\{\text{Re}(\text{CO})_6\}_\mu\text{-Br}\mu\text{-}[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2]$, en disolución de CH_2Cl_2

En la zona de $\nu(\text{CO})$ se encuentran las bandas más conspicuas del espectro con los números de onda 2024 (mf), 1930 (mf). El patrón de estas bandas corresponde al arreglo *fac* de tres grupos carbonilo, los cuales tienen los modos $A_1 + E$ activos en el IR.^{28,38}

Las bandas características del ligante $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2]$ con ligeras variaciones en el número de onda o en la intensidad, son las siguientes en ambos complejos:

La banda en 1437 (d) (complejo **3**); 1438 (md) cm^{-1} (complejo **6**); ha sido asignada a la vibración del grupo fenilo $\nu(\text{C-C})$.⁴⁰

En el espectro en KBr del complejo **3** se observa una banda en 1191 cm^{-1} y en el espectro del complejo **6** (KBr) se observan bandas en 1255 (f) y $687 \text{ (f)} \text{ cm}^{-1}$, las cuales se asignan a los modos ν_{as} y ν_s del esqueleto P_2N por analogía con el compuesto **C**, $[\text{KN}(\text{SePPh}_2)_2]$ (1206 y 790 cm^{-1}).³²

Las bandas 1107 (m) (complejo **3**); $1105 \text{ (md)} \text{ cm}^{-1}$ (complejo **6**), se identifican como vibraciones $\nu(\text{P-C})$ ^{42(a)}.

La vibración $\nu(\text{P-Se})$ se identificó en los espectros en pastilla con la banda en 535 (m) (complejo **3**) y $529 \text{ (m)} \text{ cm}^{-1}$ (complejo **6**).³²

En la tabla 6 se resume la información obtenida a través del infrarrojo para los complejos con ligantes selenados.

Tabla 6. Datos seleccionados del IR de los complejos 3 y 6 (cm ⁻¹)				
Asignación	Complejo 3		Complejo 6	
	KBr	CH ₂ Cl ₂	KBr	CH ₂ Cl ₂
v (CO)	2096 (f), 2002 (mf), 1979 (mf), 1919 (mf)	2099 (f), 2007 (mf), 1985 (mf), 1939 (mf)	2024 (mf), 1922 (mf)	2024 (mf), 1930 (mf)
v (C-C),(C-H) (gpo. fenilo)	3057 (d), 1436 (m)	1437 (m)	3062(md), 1437 (d) 747 (md)	2927 (md) 1438 (d)
v _{as} , v _s (P ₂ N)	1191 (mf)	----	1255 (f)	1281 (d)
v(P-C)	1106 (m)	1107 (m)	1105 (m), 687(m)	1105 (d)
v(P-Se)	535 (m)	----	529 (m)	----

(md)= muy débil, (mf)= muy fuerte, (f)= fuerte, (m)= mediana, (d)= débil

2.1.0. Espectrometría de masas

Los seis nuevos complejos sintetizados en este trabajo se analizaron por espectrometría de masas por medio de la técnica de bombardeo rápido de átomos positivo (FAB+ por sus siglas en inglés, Fast Atom Bombardment).

Para todos los complejos fue posible observar el ión molecular [M]⁺ en coincidencia con la fórmula propuesta del complejo, excepto para el complejo 5, en el que el ión molecular corresponde al catión del complejo iónico. También fue posible observar algunos fragmentos con pérdida de carbonilos. En todos los fragmentos donde aparece el renio se observa su patrón isotópico característico ¹⁸⁵Re 37.4%, ¹⁸⁷Re 62.6% ⁴³.

2.1.1. Espectrometría de masas del complejo Na [Re₂(CO)₆-



El ión molecular del complejo 1, [M]⁺, 1811 e/m posee una baja estabilidad si se toma en cuenta su intensidad relativa y corresponde a dos entidades tricarbonylrenio, un átomo de sodio y tres fragmentos aniónicos [N(OPPh₂)₂]. Los fragmentos propuestos para los picos observados con mayor abundancia relativa se dan en la tabla 7.

Tabla 7. Datos de la espectrometría de masas del complejo <u>1</u>		
m/e	Abundancia relativa (%)	Fragmento
1811	1	$[\text{Na}\{\text{Re}_2(\text{CO})_6[\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]_3\}]^+$
1541	15	$[\text{Na}\{\text{Re}(\text{CO})_3[\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]_3\}]^+$
688	45	$[\{\text{Re}(\text{CO})_3[\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]\}]^+$
440	25	$[\{\text{N}(\text{OPPh}_2)_2\}\text{Na}]^+$

2.1.2. Espectrometría de masas del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S,S'}\}]$ (2)

El ión molecular del complejo 2 $[\text{M}]^+$, 747 m/e corresponde a una entidad tetracarbonilada de renio y un ligante $[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$. El pico base (P_B) del espectro lo constituye un pico en 55 m/e proveniente de la matriz. El resto del espectro muestra el patrón característico de fragmentación de los carbonilos metálicos, esto es, pérdida consecutiva de CO. Los fragmentos propuestos para cada pico se dan en la tabla 8.

Tabla 8. Datos de espectrometría de masas del complejo <u>2</u>		
m/e	Abundancia relativa (%)	Fragmento
747	2	$[\{\text{Re}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S,S'})\}]^+$
718	7	$\{\text{Re}(\text{CO})_3[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]\}^+$
691	15	$\{\text{Re}(\text{CO})_2[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]\}^+$
662	20	$\{\text{Re}(\text{CO})[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]\}^+$
635	10	$\{\text{Re}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]\}^+$
558	7	$[\{\text{Re}(\text{SPh}_2)_2\}]^+$

2.1.3. Espectrometría de masas del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se,Se'}\}]$ (3)

El ión molecular del complejo 3, $[\text{M}]^+$, 840 m/e corresponde a una entidad tetracarbonilada de renio y un ligante $[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2]$. El pico base (P_B) del espectro lo constituye un pico en 55 m/e proveniente de la matriz. El resto del espectro muestra pérdida consecutiva de CO.

Tabla 9. Datos de espectrometría de masas del complejo <u>3</u>		
m/e	Abundancia relativa (%)	Fragmento
841	6	$[\{\text{Re}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se,Se'})\}]^+$
812	8	$\{\text{Re}(\text{CO})_3[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2]\}^+$
785	30	$\{\text{Re}(\text{CO})_2[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2]\}^+$
729	30	$\{\text{Re}[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2]\}^+$

2.1.4. Espectrometría de masas del complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-Br}\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S,S'}\}]$ (**4**)

El ión molecular del complejo **4**, $[\text{M}]^+$, 1068 m/e corresponde a dos entidades tricarbonilrenio, una entidad bromo y un ligante $[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$. El pico anterior m/e se asignó al fragmento que ha sufrido la escisión del átomo de bromo. En el caso de este complejo no se observó la mayoría de los fragmentos representativos de pérdida de carbonilos. Los fragmentos observados se presentan en la tabla 10.

m/e	Abundancia relativa (%)	Fragmento
1068	0.3	$[\text{Re}_2(\text{CO})_6 \text{Br}\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}]^+$
988	0.1	$[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}]^+$
691	0.6	$\{\text{Re}(\text{CO})_2[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]\}^{+1}$
635	0.7	$\{\text{Re}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]\}^+$

2.1.5. Espectrometría de masas del complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}]$ (**5**)

El ión molecular del complejo **5**, $[\text{M}]^+$, 1100 m/e corresponde a dos entidades pentacarboniladas y un ligante $[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$. Este fragmento es catiónico y presenta una carga formal positiva, lo que podría explicar la abundancia relativa de los picos en el espectro. En el caso de este complejo se observaron la mayoría de los fragmentos representativos de pérdida de hasta diez carbonilos (exceptuando los fragmentos que han perdido cuatro y nueve carbonilos respectivamente). Los fragmentos propuestos para los principales picos se dan en la tabla 11.

m/e	Abundancia relativa (%)	Fragmento
1100	37	$[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}]^+$
1044	2	$[\text{Re}_2(\text{CO})_8\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}]^+$
1016	36	$\{\text{Re}_2(\text{CO})_7[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]\}^+$
988	28	$[\text{Re}_2(\text{CO})_6\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}]^+$
960	3	$[\text{Re}_2(\text{CO})_5\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}]^+$
904	5	$[\text{Re}_2(\text{CO})_3\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}]^+$
876	7	$[\text{Re}_2(\text{CO})_2\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}]^+$
848	4	$[\text{Re}_2(\text{CO})\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}]^+$
820	8	$[\text{Re}_2\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}]^+$

2.1.6. Espectrometría de masas $[\text{Re}_2(\text{CO})_6 \mu\text{-Br} \mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se,Se'}\}]$ (**6**)

El ión molecular del complejo **6**, $[\text{M}]^+$, 1162 m/e corresponde a dos entidades tricarbonilrenio, una entidad bromo y un ligante $[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2]$. En el caso de este complejo no se observó la mayoría de los fragmentos correspondientes a la pérdida de carbonilos.

Los fragmentos propuestos para cada pico se dan en la tabla 12.

Tabla 12. Datos de espectrometría de masas del complejo 6		
m/e	Abundancia relativa (%)	Fragmento
1162	0.5	$[\text{Re}_2(\text{CO})_6 \text{Br}\{\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\}]^+$
784	3	$[\text{Re}(\text{CO})_2\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}]^+$
728	4	$\{\text{Re}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]\}^+$

2.2.0. Espectroscopía de resonancia magnética de RMN de ^1H

En los análisis de rmn de protón de los seis complejos sintetizados, se observaron ciertas similitudes en relación con el número de señales observadas. Los análisis se pueden dividir en dos tipos de espectros: el primero de ellos con tres y el segundo con dos señales de protones aromáticos.

2.2.1. Espectroscopía de RMN de ^1H de los complejos $\text{Na}[\text{Re}_2(\text{CO})_6 \mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-O, O}\}_3]$ (**1**) y $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}] [\text{OTf}]$ (**5**)

Los espectros de RMN- ^1H de los compuestos **1** y **5** exhiben tres señales características de hidrógenos aromáticos, las cuales aparecen en 8.0 - 7.0 ppm. Los dos espectros se muestran en las figuras 20 y 21.

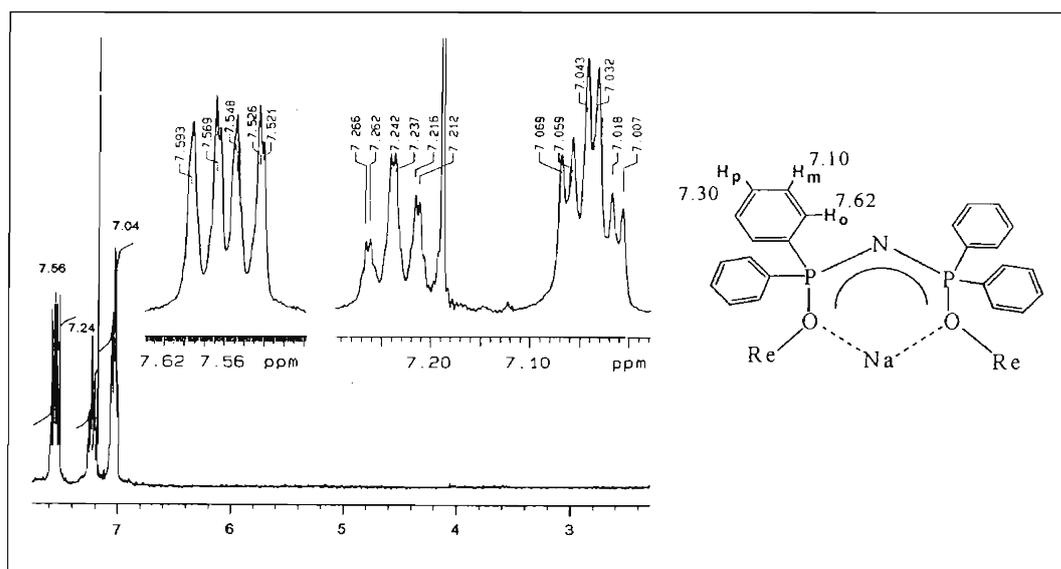


Figura 20. RMN de ^1H del compuesto **1**. Disolución de CDCl_3 , 300 MHz.

En ambos espectros se observan tres señales en una relación 2:1:2; El desplazamiento químico (δ), y la multiplicidad de las señales observadas, definen tres tipos de hidrógeno (*orto*, *meta*, *para*) acoplados entre sí y con los átomos de fósforo.

Las señales que aparecen a campo más bajo (δ 7.56 ppm, complejo **1**; δ 7.72 ppm, complejo **5**) presentan una multiplicidad doble de doble de doble (ddd) y despliegan tres constantes de acoplamiento (13.1, 7.8 y 1.4 Hz, complejo **1**), (15.0, 7.8 y 1.2 Hz, complejo **5**).

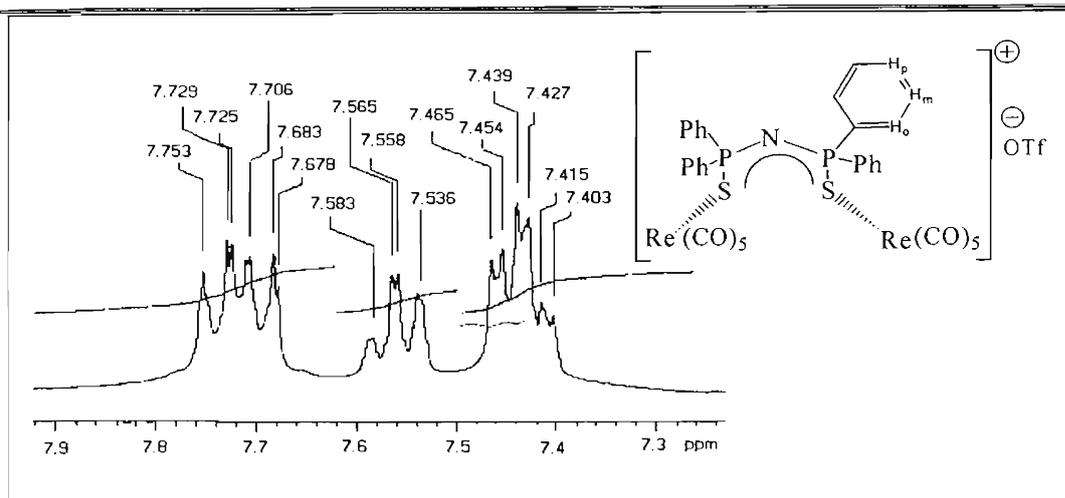


Figura 21. RMN de ^1H del compuesto **4**. CDCl_3 , 300 MHz.

Esta señal integra para 2 hidrógenos y se asigna a los hidrógenos *orto* (H_o) que por su posición son susceptibles de acoplamiento con los átomos de fósforo ($^3\text{J}=13.1$ Hz, complejo **1**), ($^3\text{J}=15.0$ Hz, complejo **5**), con los hidrógenos *meta* ($^3\text{J}=7.8$ Hz, complejo **1**), ($^3\text{J}=7.8$ Hz, complejo **5**), e hidrógenos *para* ($^4\text{J}=1.4$ Hz, complejo **1**), ($^4\text{J}=1.2$ Hz, complejo **5**). La aparición de la señal de hidrógenos *orto* desplazada a campo bajo con respecto a los hidrógenos *meta* y *para* es característica de sustituyentes electroattractores en la monosustitución del anillo bencénico.⁴⁴

La señal a campo más alto (δ 7.04 ppm, complejo **1**; δ 7.43 ppm, complejo **5**), se propone como la señal de los hidrogenos *meta* por integrar para dos hidrógenos. Esta señal es un tanto gruesa por que exhibe dos constantes de acoplamiento muy cercanas en magnitud. Los hidrógenos *meta* se encuentran a tres enlaces tanto de los hidrógenos *orto* como de los hidrógenos *para*; por lo que se acoplan con ambos. Con los hidrógenos *orto* la magnitud del acoplamiento ($^3\text{J} = 7.8$ Hz, complejo **1**), ($^3\text{J} = 7.8$ Hz, complejo **5**) es ligeramente superior que la del acoplamiento con los hidrógenos *para* ($^3\text{J}=7.5$ Hz, complejo **1**), ($^3\text{J} = 7.5$ Hz, complejo **5**). Un tercer acoplamiento se presenta con el átomo de fósforo que se encuentra a cuatro enlaces de distancia ($^4\text{J}= 3.3$ Hz, complejo **1**), ($^4\text{J}= 3.6$ Hz, complejo **5**).

La señal más pequeña en los espectros (δ 7.24 ppm, complejo **1**; δ 7.56 ppm, complejo **5**) integra para un átomo de hidrógeno. A primera vista es una señal triplete doble (td) que exhibe dos constantes de acoplamiento (7.5 y 1.4 Hz, complejo **1**), (7.5 y 1.2 Hz, complejo **5**). Esta señal corresponde a los hidrógenos en posición *para*; sus dos vecinos equivalentes son los hidrógenos *meta*, con los que se acopla en mayor magnitud ($^3\text{J}=7.5$ Hz, complejo **1**); ($^3\text{J}=7.5$ Hz, complejo **5**) y en menor magnitud con el hidrógeno *orto* ($^4\text{J} 1.4$ Hz, complejo **1**); ($^4\text{J} 1.2$ Hz, complejo **5**). En un ejercicio de simulación por computadora del espectro de rmn de ^1H del complejo **1** se observó que cuando se proponía una tercera constante de acoplamiento entre los átomos de hidrógeno *para* y el fósforo a 5 enlaces ($^5\text{J}= 1.4$ Hz; no susceptible de medición en el espectro real), la multiplicidad de las señales

del espectro simulado se aproximaba a la multiplicidad de las señales del espectro experimental en mayor medida que cuando se ignoraba tal constante. De este modo se aprecia que los núcleos de fósforo, en los complejos **1** y **5**, se acoplan de forma decreciente con los hidrógenos *orto*, *meta* y *para*. Cabe mencionar que para la simulación se emplearon el resto de las constantes encontradas experimentalmente y se utilizó una aproximación de primer orden del tipo A_2B_2C . El espectro simulado para el complejo **1** se ilustra en la figura 22.

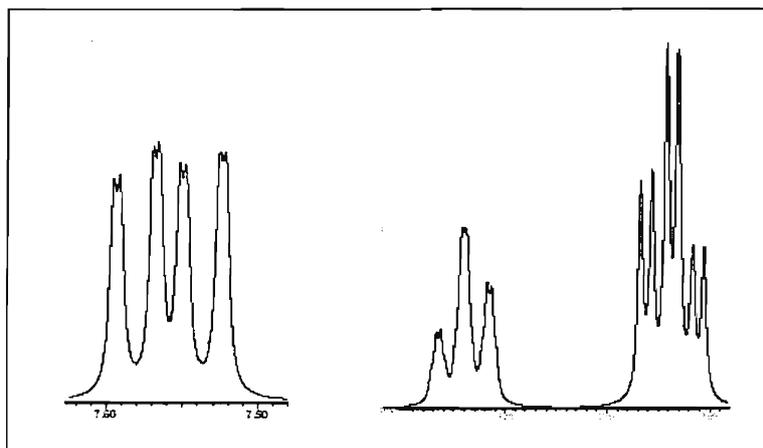


Figura 22. RMN de ^1H del complejo **1**. Espectro simulado con el programa ACD/MNR Spectrum Windows

La asignación protónica de los complejos **1** y **5** se resume en la tabla 13.

Tabla 13. Datos de RMN- ^1H de los complejos 1 y 5			
		Complejo 1	Complejo 5
Hidrógenos <i>orto</i> (H_o)	δ (ppm)	7.56	7.72
	multiplicidad	ddd	ddd
	Constantes de acoplamiento (Hz)	$^3J_{H_o-P} = 13.1$; $^3J_{H_o-H_m} = 7.8$; $^4J_{H_o-H_p} = 1.4$	$^3J_{H_o-P} = 15$; $^3J_{H_o-H_m} = 7.8$; $^4J_{H_o-H_p} = 1.2$
Hidrógenos <i>meta</i> (H_m)	δ (ppm)	7.04	7.43
	multiplicidad	td	td
	Constantes de acoplamiento (Hz)	$^3J_{H_m-H_o} = 7.8$; $^3J_{H_m-H_p} = 7.5$; $^4J_{H_m-P} = 3.3$	$^3J_{H_m-H_o} = 7.8$; $^3J_{H_m-H_p} = 7.5$; $^4J_{H_m-P} = 3.6$
Hidrógenos <i>para</i> (H_p)	δ (ppm)	7.24	7.55
	multiplicidad	td	td
	Constantes de acoplamiento (Hz)	$^3J_{H_p-H_m} = 7.5$; $^4J_{H_p-H_o} = 1.4$; $^5J_{H_p-P} = 1.4$	$^3J_{H_p-H_m} = 7.5$; $^4J_{H_p-H_o} = 1.2$; $^5J_{H_p-P} = 2.1$

ddd= doble de doble de dobles; td= triplete doble

2.2.2. Espectroscopía de RMN de ^1H de los complejos $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S,S}'\}]$ (**2**), $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se,Se}'\}]$ (**3**), $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{-}\mu\text{-(Br)-}\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S,S}'\}]$ (**4**) y $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{-}\mu\text{-(Br)-}\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se,Se}'\}]$ (**6**)

Los espectros de RMN- ^1H de los compuestos **2**, **3**, **4** y **6** exhiben dos señales características de hidrógenos aromáticos, las cuales aparecen entre 8.0 - 7.0 ppm. El espectro del complejo **2** se muestra en la figura 23 como ejemplo. Los espectros de los demás complejos son análogos al ilustrado.

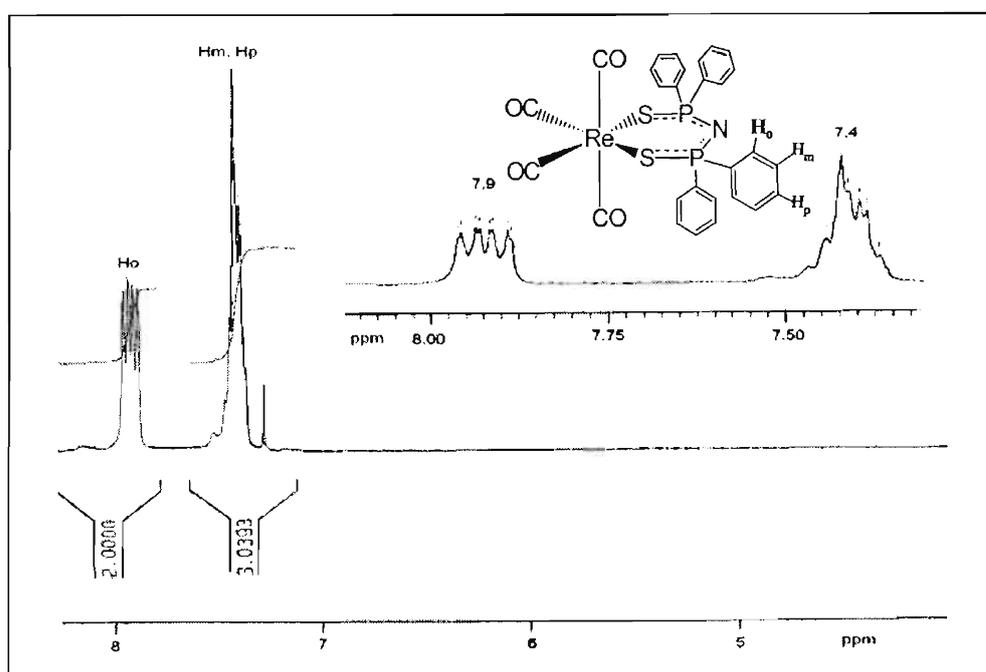


Figura 23. RMN de ^1H del compuesto **2**. Disolución de CDCl_3 , 300 MHz.

La integración 2:3 de las señales y la multiplicidad de las señales observadas, define dos tipos de hidrógeno acoplados entre sí y con los átomos de fósforo.

La señal en 7.9 ppm que integra para 2 hidrógenos, presenta una multiplicidad doble de doble de doble (ddd); y despliega tres constantes de acoplamiento (13.6, 7.8 y 1.4 Hz). Por lo anterior se asigna a los hidrógeno *orto* (H_o); hidrógenos susceptibles de acoplamiento con los átomos vecinos: fósforo, hidrógenos *meta* e hidrógenos *para* respectivamente. Por analogía con los compuestos anteriores, se propone que el acoplamiento más fuerte es con el átomo de fósforo, el siguiente con el hidrógeno *meta* y el más pequeño con el hidrógeno *para*. El desplazamiento a campo bajo de este tipo de hidrógenos puede atribuirse a la desprotección electrónica ocasionada por un sistema anular heteronuclear.⁴⁵

La señal con desplazamiento químico en 7.4 ppm que integra para 3 protones se asigna a los hidrógenos *meta* y *para*.

Las señales de rmn de ^1H de los compuestos 3, 4 y 6 son señales de hidrógenos aromáticos, similares en desplazamiento, integración y constantes de acoplamiento a las señales ya discutidas del complejo 2.

La asignación protónica de los cuatro complejos se resume en la tabla 14.

Tabla 14. Datos de RMN- ^1H de los complejos <u>2</u> , <u>3</u> , <u>4</u> y <u>6</u> (CDCl_3)					
		Complejo <u>2</u>	Complejo <u>4</u>	Complejo <u>3</u>	Complejo <u>6</u>
Hidrógenos <i>orto</i> (H_o)	δ (ppm)	7.9	8.10	7.92	8.04
	multiplicidad	ddd	ddd	ddd	ddd
	Constantes de acoplamiento (Hz)	$^3J_{\text{H}_o\text{-P}} = 13.6$ $^3J_{\text{H}_o\text{-H}_m} = 7.8$ $^4J_{\text{H}_o\text{-H}_p} = 1.4$	$^3J_{\text{H}_o\text{-P}} = 15.0$ $^3J_{\text{H}_o\text{-H}_m} = 8.0$ $^4J_{\text{H}_o\text{-H}_p} = 1.0$	$^3J_{\text{H}_o\text{-P}} = 14.0$ $^3J_{\text{H}_o\text{-H}_m} = 8.0$ $^4J_{\text{H}_o\text{-H}_p} = 1.8$	$^3J_{\text{H}_o\text{-P}} = 14.0$ $^3J_{\text{H}_o\text{-H}_m} = 8.0$ $^4J_{\text{H}_o\text{-H}_p} = 2.0$
Hidrógenos <i>meta</i> (H_m) y <i>para</i> (H_p)	δ (ppm)	7.4	7.52	7.40	7.50
	multiplicidad	m	m	m	m
	Constantes de acoplamiento (Hz)	-----	----	----	----

ddd= doble de doble de dobles; m= múltiple

2.3.0. Espectroscopía de RMN de ^{13}C

En los análisis de rmn de ^{13}C de los seis complejos sintetizados, se observaron ciertas similitudes en relación con el desplazamiento químico de los carbonos aromáticos y de los carbonos de los grupos carbonilo. Las principales diferencias tienen que ver con la posición (a mayor o menor campo) de la señal simple característica de los carbonos *para*; con la distancia de la señal de carbonos cuaternarios hacia el resto de señales de carbonos aromáticos y con la intensidad (además del número de señales) en la zona de carbonilos metálicos. Los complejos se agruparon de acuerdo a las coincidencias que presentaron entre sí y a continuación se analizan a detalle.

2.3.1. Espectroscopía de RMN de ^{13}C del complejo $\text{Na} [\text{Re}_2(\text{CO})_6 \mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-O,O}\}_3]$ (**1**)

Las señales de rmn de ^{13}C del compuesto **1** aparecen en la zona de carbonos aromáticos, como se muestra en la figura 24. La asignación de los carbonilos metálicos no se llevó a cabo debido a que la baja intensidad de una señal alrededor de 180 ppm, propicia incertidumbre en la asignación.

En el espectro se observan cuatro señales correspondientes a los carbonos *ipso*, *orto*, *meta* y *para*. Algunas de estas señales presentan desdoblamientos, situación que se explica por la existencia de acoplamientos C-P derivados de la cercanía de los átomos de fósforo a los carbonos de los anillos aromáticos.

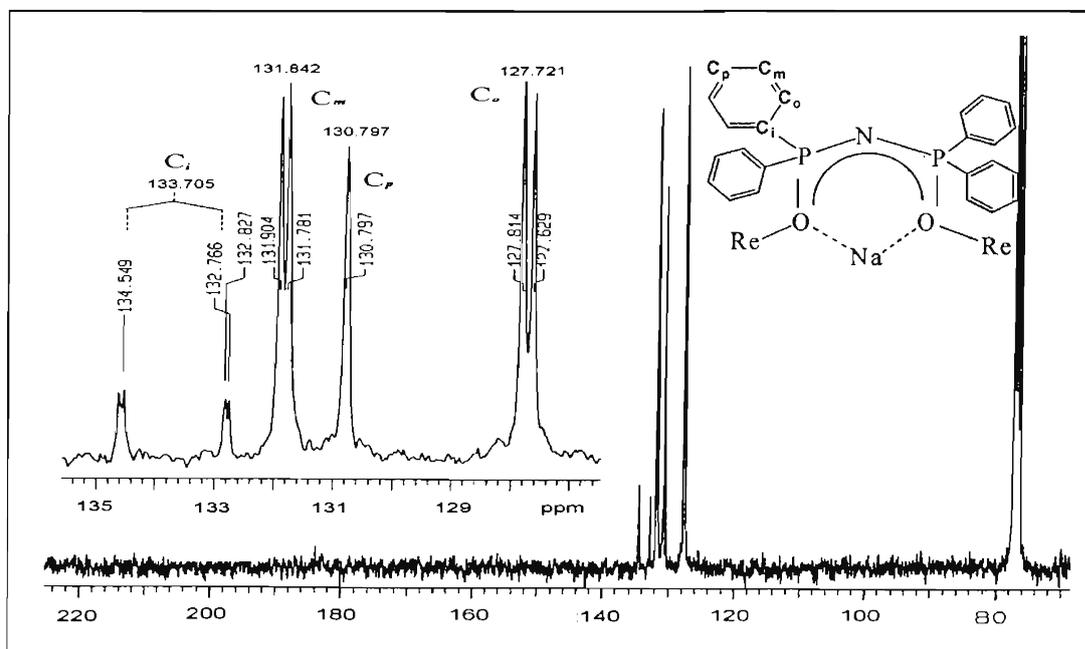


Figura 24. RMN de ^{13}C del compuesto **1**. Disolución de CDCl_3 , 75 MHz.

La señal doble de dobles que aparece en 133.70 ppm con acoplamientos $J_{\text{C-P}}$ de 202.0 y 8.0 Hz se asignó al carbono cuaternario (*ipso*), su multiplicidad es consecuencia del acoplamiento con el fósforo al que está unido directamente y con el fósforo que se encuentra a tres enlaces. La duplicidad de las señales que aparecen en 127.72 y 131.84 ppm también se explica como acoplamiento de carbono al átomo de fósforo más cercano (20.0 y 17.0 Hz). La señal que exhibe una mayor constante se asignó a los carbonos *orto* y la de menor constante a los carbonos *meta*. Así, los carbonos que sólo presentan una señal simple y cuyo desplazamiento químico es de 130.79 ppm, se identificaron como los carbonos en posición *para*.

Tabla 15. Datos de RMN- ¹³ C del complejo <u>1</u>			
δ (ppm)	Multiplicidad	Posición del C	Constantes de Acoplamiento (Hz)
133.70	dd	ipso (C _i)	¹ J _{Cl-P} = 202.0; ³ J _{Cl-P} = 8.0
127.72	d	orto (C _o)	² J _{C_o-P} = 20.0
131.84	d	meta (C _m)	³ J _{C_m-P} = 17.0
130.79	s	para (C _p)	

dd = doble de dobles; d = doble, s = sencilla

2.3.2. Espectroscopía de RMN de ¹³C de los complejos [Re(CO)₄{Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-S,S'}] (2) y [Re(CO)₄{Ph₂P(Se)NP(Se)Ph₂-Se,Se'}] (3)

Los espectros de rmn de ¹³C del compuesto 2 y del compuesto 3 son análogos. Ambos muestran el mismo patrón de señales en la zona de carbonos aromáticos y de carbonilos metálicos como se ve en la figura 25 (espectro del complejo 2).

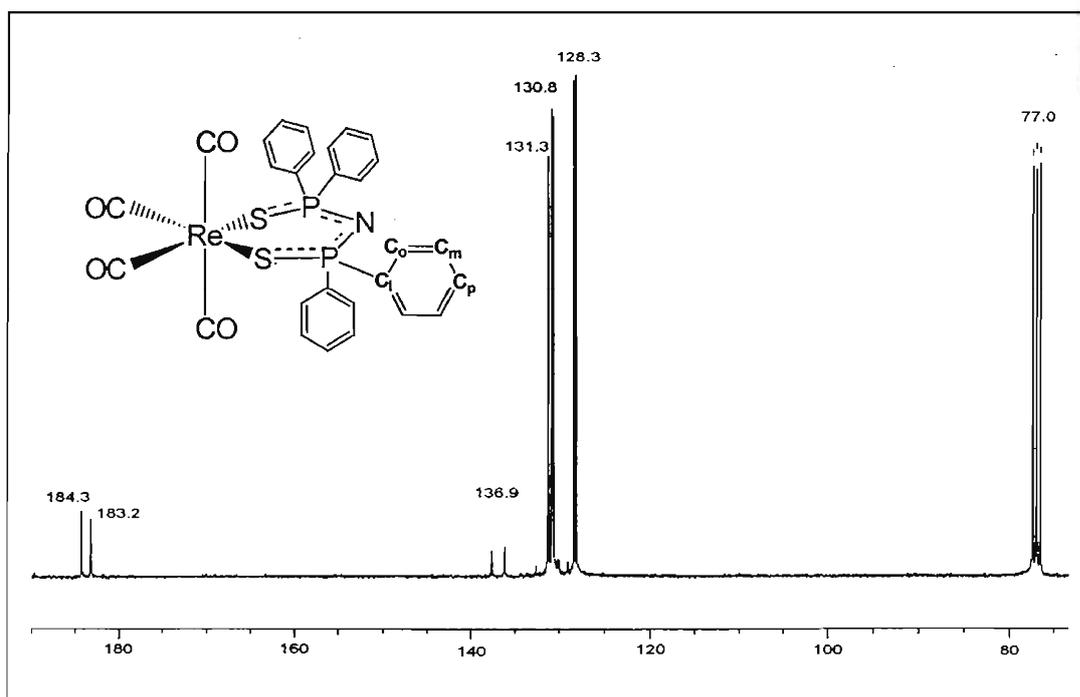


Figura 25. RMN de ¹³C del compuesto 2. CDCl₃. 75 MHz.

En la zona de carbonilos metálicos, aparecen dos señales; una en 183.2 y otra en 184.3 ppm, las cuales se asignan a los dos tipos de carbonilos metálicos de los grupos CO⁴⁶. Con base en las distancias Re-C observadas por difracción de rayos-X, se propone que la señal que aparece en 183.2

ppm corresponde a los carbonilos trans a los átomos de azufre, pues son los más cercanos al átomo de renio y sufren menor desprotección electrónica que los carbonilos *trans* a carbonilo.

La señal doble que aparece en 136.9 ppm con acoplamiento J_{C-P} de 106.0 Hz se asignó al carbono cuaternario (*ipso*), su multiplicidad se debe al acoplamiento con el núcleo de ^{31}P al que está unido. El desplazamiento químico de esta señal doble a campo bajo, en comparación con el resto de los carbonos aromáticos es característica en los espectros de ambos complejos tetracarbonilados.

Las señales dobles que aparecen en 128.3 ($^2J = 13.5$ Hz) y 130.8 ppm ($^3J = 11.7$ Hz) se asignan a los carbonos *orto* y *meta* respectivamente, los cuales están acoplados con un núcleo de ^{31}P . La señal simple en 131.3 ppm se asignó a los carbonos en posición *para*. En la tabla 16 se resumen los datos de rmn de ^{13}C , a partir de los cuales es posible inferir un entorno químico similar para los carbonos de los complejos 2 y 3.

Tabla 16. Datos de RMN- ^{13}C de los complejos <u>2</u> y <u>3</u> .			
		Complejo <u>2</u>	Complejo <u>3</u>
Carbonos ipso (C_i)	δ (ppm)	136.9	136.7
	multiplicidad	d	d
	J (Hz)	$^1J_{C_i-P} = 106.0$	$^1J_{C_i-P} = 101.0$
Carbonos <i>orto</i> (C_o)	δ (ppm)	128.3	128.3
	multiplicidad	d	d
	J (Hz)	$^2J_{C_o-P} = 13.5$	$^2J_{C_o-P} = 13.5$
Carbonos <i>meta</i> (C_m)	δ (ppm)	130.8	130.9
	multiplicidad	d	d
	J (Hz)	$^3J_{C_m-P} = 11.7$	$^3J_{C_m-P} = 11.7$
Carbonos <i>para</i> (C_p)	δ (ppm)	131.3	131.5
	multiplicidad	s	s
	J (Hz)	----	----
Re-(<u>CO</u>)	δ (ppm)	183.2	183.3
	multiplicidad	s	s
	J (Hz)	----	----
Re-(<u>CO</u>)	δ (ppm)	184.3	184.4
	multiplicidad	s	s
	J (Hz)	----	----

J = constante de acoplamiento d, doble; s, simple

2.3.3. Espectroscopía de RMN de ^{13}C de los complejos $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-Br}\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S,S}'\}]$ (**4**) y $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-Br}\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-S,S}'\}]$ (**6**)

Los espectros de $\text{rmn } ^{13}\text{C}$ del compuesto **4** y del compuesto **6** muestran el mismo patrón de señales en la zona de carbonos aromáticos y de carbonilos metálicos. En la figura 26 se muestra como ejemplo el espectro del complejo **6**.

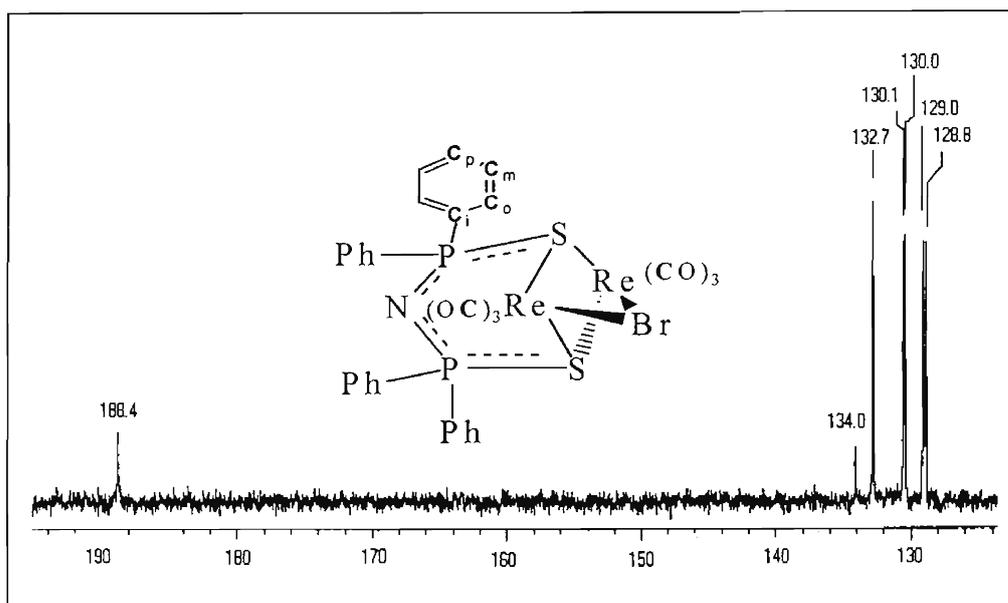


Figura 26. RMN de ^{13}C del complejo **6**. Disolución de CDCl_3 , 75 MHz

En este espectro se aprecia la existencia de sólo una señal en la zona de carbonilos metálicos (188.4 ppm), a diferencia de las dos señales esperadas (una señal para los carbonilos *trans* a azufre y otra para los carbonilos *trans* a bromo).

La intensidad de esta señal sugiere que el tiempo de relajación de los núcleos de carbono fue el apropiado para la adquisición de este tipo de señales; y por ello esta única señal puede ser interpretada como la equivalencia de los tres grupos carbonilo en disolución.

La duplicidad de las señales que aparecen en 128.8 y 130.0 ppm se explica como acoplamiento de carbono al átomo de fósforo más cercano al anillo aromático (15.0 y 8.0 Hz). La señal que exhibe una mayor constante se asignó a los carbonos *orto* (δ 128.9 ppm) y la de menor constante a los carbonos *meta* (δ 130.0 ppm).

La señal simple cuyo desplazamiento químico es de 132.7 ppm, se asignó a los carbonos en posición *para*. El hecho de que los carbonos *orto* y *para* muestren acoplamiento con fósforo conduce a la suposición de que los carbonos *ipso* también lo harán. Es posible que la señal sencilla que aparece en 134 ppm, asignada al carbono cuaternario (*ipso*), en realidad sea una parte de una señal doble

que se traslapa con la señal singulete en 132.7; si lo anterior es cierto, se desprende de esta señal una constante de acoplamiento de 98.0 Hz.

En el caso del complejo azufrado $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-Br}\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S,S'}\}]$ **4**, el desdoblamiento de la señal característica de los carbonos *ipso* es claramente observable en el espectro del complejo.

En la tabla 17 se resume la asignación de los carbonos presentes en los complejos **4** y **6**.

Tabla 17. Datos de RMN- ¹³ C de los complejos 4 y 6			
		Complejo 4	Complejo 6
Carbonos <i>ipso</i> (C _i)	δ (ppm)	133.7	134.0
	multiplicidad	d	d
	J (Hz)	¹ J _{Ci-P} = 112.0	¹ J _{Ci-P} = 98.0 (*)
Carbonos <i>orto</i> (C _o)	δ (ppm)	129.1	128.8
	multiplicidad	d	d
	J (Hz)	² J _{Co-P} = 15.0	² J _{Co-P} = 15.0
Carbonos <i>meta</i> (C _m)	δ (ppm)	130.2	130.0
	multiplicidad	d	d
	J (Hz)	³ J _{Cm-P} = 15.0	³ J _{Cm-P} = 8.0
Carbonos <i>para</i> (C _p)	δ (ppm)	132.7	132.7
	multiplicidad	s	s
	J (Hz)	----	----
Re-(CO)	δ (ppm)	189.7	188.4
	multiplicidad	s	s
	J (Hz)	----	----

J = constante de acoplamiento d, doble; s, simple; (*) ver texto

2.3.4. Espectroscopía de RMN de ¹³C del complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}]$ [OTf] (**5**)

Las señales de RMN-¹³C del compuesto **5** aparecen en la zona de carbonos aromáticos y de carbonilos metálicos tal como puede observarse en la figura 27. La asignación propuesta se ilustra en el esquema 31.

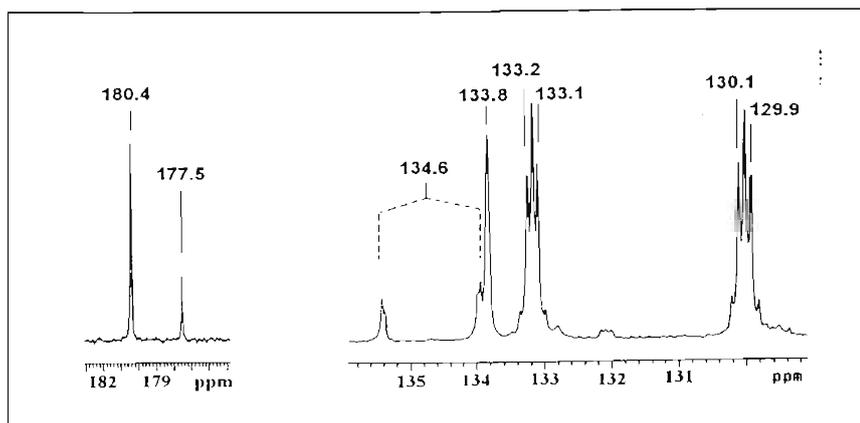
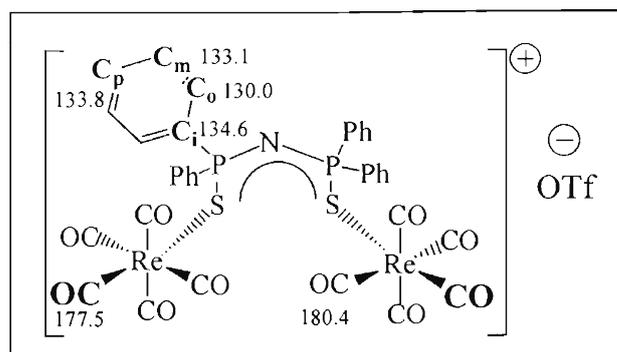


Figura 27. RMN de ^{13}C del compuesto 5. Disolución de CD_3OD , 75 MHz.



Esquema 31. Representación esquemática de los carbonos *ipso*, *orto*, *meta*, *para* y de carbonilos metálicos en el complejo 5.

La señal doble de dobles que aparece en 134.6 ppm con acoplamiento $J_{\text{C-P}}$ de 110.0 y 2.0 Hz se asignó al carbono cuaternario (*ipso*) y su multiplicidad proviene de un acoplamiento con el fósforo al que está unido directamente y otro acoplamiento con el fósforo colocado a tres enlaces.

Las multiplicidad de las señales que aparecen en 130.0 y 133.1 ppm se estableció como doble debido a que la señal central, (que le confiere aspecto de señal triple) aparece con intensidad variable en diferentes espectros, lo que implica que no pertenece al compuesto en discusión.

Las constantes de acoplamiento derivadas de estas señales dobles son 14.0 y 12.0 Hz respectivamente y son consecuencia del acoplamiento de carbono al átomo de fósforo. La señal que exhibe una mayor constante se asignó a los carbonos *orto* y la de menor constante a los carbonos *meta*.

Así, los carbonos que sólo presentan una señal simple y cuyo desplazamiento químico es de 133.8 ppm, se identificaron como los carbonos en posición *para*.

Las señales que aparecen en 180.4 y 177.5 ppm, corresponden a los carbonilos metálicos. La integración relativa de estas señales es 4:1, de donde se propone que el carbonilo con desplazamiento de 177.5 ppm es el que se sitúa en una posición *trans* al átomo de azufre.

La tabla 18 resume los desplazamientos y las constantes de acoplamiento discutidas.

Tabla 18. Datos de RMN- ¹³ C del complejo <u>5</u>			
δ (ppm)	Multiplicidad	Posición del C	Constantes de Acoplamiento (Hz)
134.6	dd	<i>ipso</i> (C _i)	¹ J _{Cl-P} = 110.0; ³ J _{Cl-P} = 2.0
130.0	d	<i>orto</i> (C _o)	² J _{C_o-P} = 14.0
133.1	d	<i>meta</i> (C _m)	³ J _{C_m-P} = 12.0
133.8	s	<i>para</i> (C _p)	—
177.5	s	Re-(<u>C</u> O)	—
180.4	s	Re-(<u>C</u> O)	—

2.4.0. Espectroscopía de RMN de ³¹P

Los espectros de rmn ³¹P de los complejos 1, 2, 4, 5 y 6, exhiben una señal simple. De donde se asume la equivalencia en disolución de los dos átomos de fósforo en los diferentes ligantes.

En el caso único del complejo selenado [Re(CO)₄{N(SePPh₂)₂}] (3), el espectro consiste de una señal simple de 97% de intensidad y además un sistema de espín AA'X (A, A' = ³¹P; X = Se) de 3% de intensidad asociado al isotópomo Ph₂P(Se)NP(⁷⁷Se)Ph₂, como se observa en la figura 28. El valor de la constante de acoplamiento ¹J_{P-Se} es de 542.0 Hz. Se observa disminución en la magnitud del acoplamiento ¹J_{P-Se} en comparación con la sal K[N(SePPh₂)₂], (687.0 Hz), lo que sugiere una disminución en el orden de enlace P-Se.⁴⁷

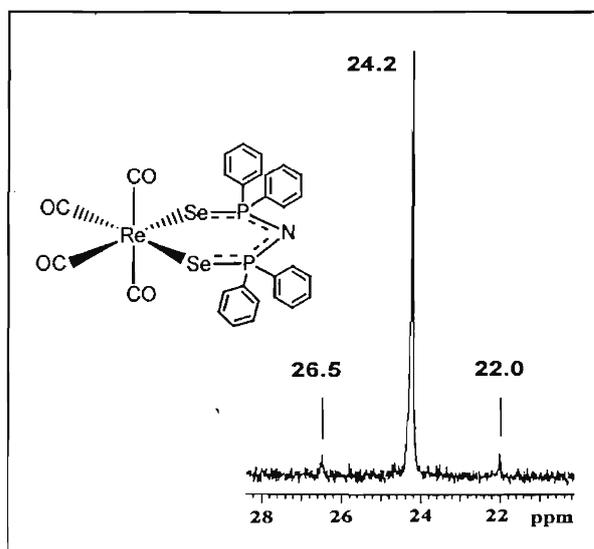


Figura 28. RMN de ³¹P del compuesto 3 Disolución de CDCl₃, 121 MHz.

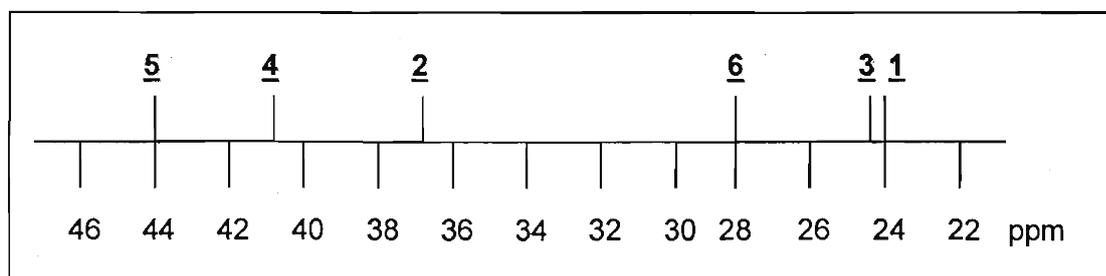
La tabla 19 resume la información de desplazamientos químicos de los complejos y de los precursores fosforados A, B y C.

Tabla 19. Datos de RMN- ³¹ P de los complejos <u>1</u> , <u>2</u> , <u>3</u> , <u>4</u> , <u>5</u> , <u>6</u> y de los compuestos <u>A</u> , <u>B</u> y <u>C</u>				
	δ (ppm)	Multiplidad	disolvente	J _{P-Se} (Hz)
Na[N(OPPh ₂) ₂] (<u>A</u>)	11.7	s	CD ₃ OD	---
Na[Re ₂ (CO) ₆ μ-{Ph ₂ P(O)NP(O)Ph ₂ -O,O'} ₃] (<u>1</u>)	24	s	CDCl ₃	---
K[N(SPPH ₂) ₂] (<u>B</u>)	36.8	s	DMSO-d ₆	---
[Re(CO) ₄ {Ph ₂ P(S)NP(S)Ph ₂ -S,S'}] (<u>2</u>)	37	s	CDCl ₃	---
[Re ₂ (CO) ₆ μ-(Br) μ-{Ph ₂ P(S)NP(S)Ph ₂ -S,S'}] (<u>4</u>)	41	s (**)	CDCl ₃	---
[Re ₂ (CO) ₁₀ {N(SPPH ₂) ₂ } [OTf] (<u>5</u>)	44	s	CDCl ₃	---
K[N(SePPh ₂) ₂] (<u>C</u>)	28.5	s	DMSO-d ₆	687.0
[Re(CO) ₄ {Ph ₂ P(Se)NP(Se)Ph ₂ -Se,Se'}] (<u>3</u>)	24.2	s	CDCl ₃	542.0
[Re ₂ (CO) ₆ μ-(Br) μ-{Ph ₂ P(Se)NP(Se)Ph ₂ -Se,Se'}] (<u>6</u>)	28	s	CDCl ₃	---

s = sencilla, CD₃OD = metanol deuterado, CDCl₃= cloroformo deuterado
DMSO-d = Dimetilsulfóxido deuterado, (**)señal con satélites

No fue posible hallar tendencias generales de la coordinación de ligantes imidodifosfinatos a centros reniocarbonilados debido a que la solubilidad de los seis complejos resultó diferente a la solubilidad de los precursores A, B y C. Lo anterior impide la comparación directa de desplazamientos químicos entre los compuestos precursores y sus derivados.

Lo que fue posible, dado que los seis complejos fueron analizados en disolución de CDCl₃, es la comparación de los desplazamientos químicos; como se muestra en el esquema 32.



Esquema 32. Comparación de los δ en ³¹P de los seis complejos sintetizados

Los complejos con azufre como átomo donador (5, 4 y 2) aparecen desplazados a frecuencias mayores. En la parte media aparecen los complejos con donadores selenio (6 y 3) y a campo más alto aparece el complejo con oxígeno como átomo donador (1). Resulta significativo que para cada

tipo de calcógeno el desplazamiento químico correlaciona con el número de grupos carbonilo presentes en el compuesto; esto es, en los complejos azufrados (**5**, **4** y **2** deca-, hexa-, y tetracarbonilados respectivamente), se observa una tendencia de desplazamiento químico a campo bajo congruente con menor densidad electrónica en el renio a medida que se incrementa el número de grupos aceptores π carbonilo. De igual manera, en los complejos selenados se propone una desprotección relativa de los átomos de fósforo del ligante $[N(SePPh_2)_2]$ al coordinarse a dos centros reniotricarbonilados (complejo **6**) en comparación con la coordinación a un centro reniotetracarbonilado (complejo **3**).

Lo anterior exhibe la susceptibilidad de los átomos de fósforo presentes en los ligantes imidodifosfinatos a efectos electrónicos de protección debidos a la coordinación de átomos calcógenos y de desprotección atribuibles a los centros carbonilados con carácter ácido π .

2.5.0. Espectroscopía de RMN de ^{77}Se

2.5.1. Espectroscopía de RMN de ^{77}Se del complejo $[Re(CO)_4 \mu\{-Ph_2P(Se)N P(Se)Ph_2-Se, Se'\}]$ (**3**)

El compuesto $\{Re(CO)_4[N(SePPh_2)_2]\}$ (**3**) también fue analizado por RMN de ^{77}Se para corroborar el acoplamiento encontrado en RMN- ^{31}P . Vale la pena mencionar que es frecuente observar en el espectro de ^{31}P de complejos metálicos con selenio y fósforo, el acoplamiento J_{P-Se} , mientras que los desplazamientos químicos de ^{77}Se no son comunes debido a la baja abundancia del espín activo del elemento, (^{77}Se : $I = \frac{1}{2}$, abundancia natural 7.58%) que como consecuencia requiere gran cantidad de muestra y/o largo tiempo de adquisición en el espectrómetro.

En el espectro de la figura 29, aparece una señal doble en -340.0 ppm, esta señal se justifica al haber dos átomos de selenio equivalentes coordinados al centro metálico con acoplamiento al átomo de fósforo vecino con una J de 542.0 Hz. La magnitud de este acoplamiento $^1J_{Se-P}$ en $\{Re(CO)_4[N(SePPh_2)_2]\}$ es equiparable a las magnitudes encontradas en otros complejos de metales de transición, como por ejemplo $^1J_{Se-P} = 674.0$ Hz en $\{[Ph_2PN(Ph)P(Se)Ph_2]Mo(CO)_4\}$ ⁴⁸.

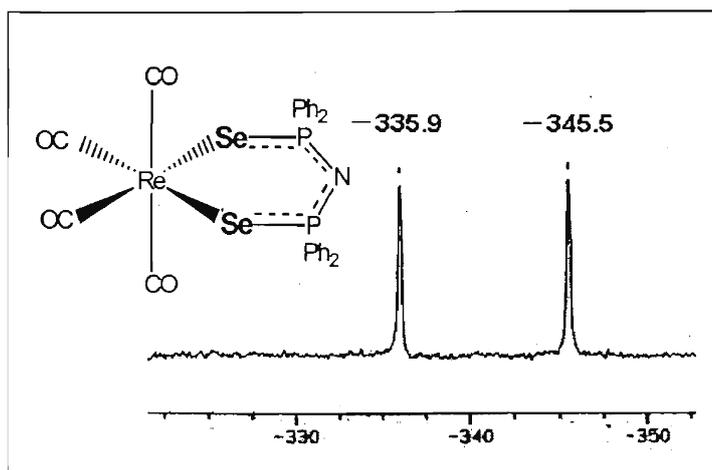


Figura 29. RMN de ⁷⁷Se del compuesto **3**. Disolución de CDCl₃, 57 MHz.

En la literatura se han reportado los valores de δ y de J de los ligantes neutro y aniónico de selenio H[N(SePPh₂)₂] y K[N(SePPh₂)₂]⁴⁹ los cuales se resumen en la tabla 20 junto con los valores encontrados en este trabajo para el complejo **3**.

Tabla 20. Datos de RMN- ⁷⁷ Se de los compuestos H[N(SePPh ₂) ₂], C y 3				
Compuesto	disolvente	δ /(ppm)	multiplicidad	¹ J _{P-Se} (Hz)
H[N(SePPh ₂) ₂]	CD ₂ Cl ₂	-162.8	d	790.0
K[N(SePPh ₂) ₂], C	DMF/CD ₂ Cl ₂	-118.8	d	693.0
[Re(CO) ₄ [N(SePPh ₂) ₂]], 3	CDCl ₃	-340.0	d	542.0

CD₂Cl₂ = diclorometano deuterado, DMF = dimetilformamida, CDCl₃ = cloroformo deuterado

Analizando los datos de la tabla 20, se puede observar una marcada tendencia en cuanto a la magnitud del acoplamiento. Así, el compuesto neutro exhibe el acoplamiento más fuerte (790.0 Hz); la desprotonación disminuye el acoplamiento J_{P-Se} en casi 100 Hz para el caso del metal alcalino y en casi 250 Hz para el caso del metal de transición; se puede inferir entonces, que hay una disminución en la fuerza del enlace P-Se en el complejo [Re(CO)₄[N(SePPh₂)₂]] con respecto a los compuestos H[N(SePPh₂)₂] y K[N(SePPh₂)₂], aseveración que no encuentra reflejo en los desplazamientos químicos, probablemente debido al hecho de que este último parámetro se relaciona con todo el entorno químico de enlace mencionado – incluido el disolvente- y no sólo con los dos elementos a que hace referencia la constante de acoplamiento. Una comprensión más profunda de los efectos que gobiernan la RMN de ⁷⁷Se todavía no es factible con los escasos datos existentes a la fecha.

2.6.0. Difracción de rayos-X de cristal único

Fue posible obtener cristales de tamaño y características apropiadas para su análisis por difracción de rayos-X de cinco de los seis complejos sintetizados. Su recristalización se llevó a cabo a partir de un sistema de recristalización CH_2Cl_2 – hexano. En algunos casos, los cristales muestran inclusión de diclorometano. Los datos cristalográficos y parámetros de colección de los complejos **1**, **2**, **3**, **5** y **6** se encuentran en el Apéndice.

2.6.1. Difracción de rayos X del complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\{-\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-O,O}\}_3] \text{Na}$ (**1**)

En la figura 30 se muestra la figura ORTEP del complejo **1** formado por: seis grupos carbonilo, dos átomos de renio, tres ligantes $[\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]$ y un átomo de sodio.

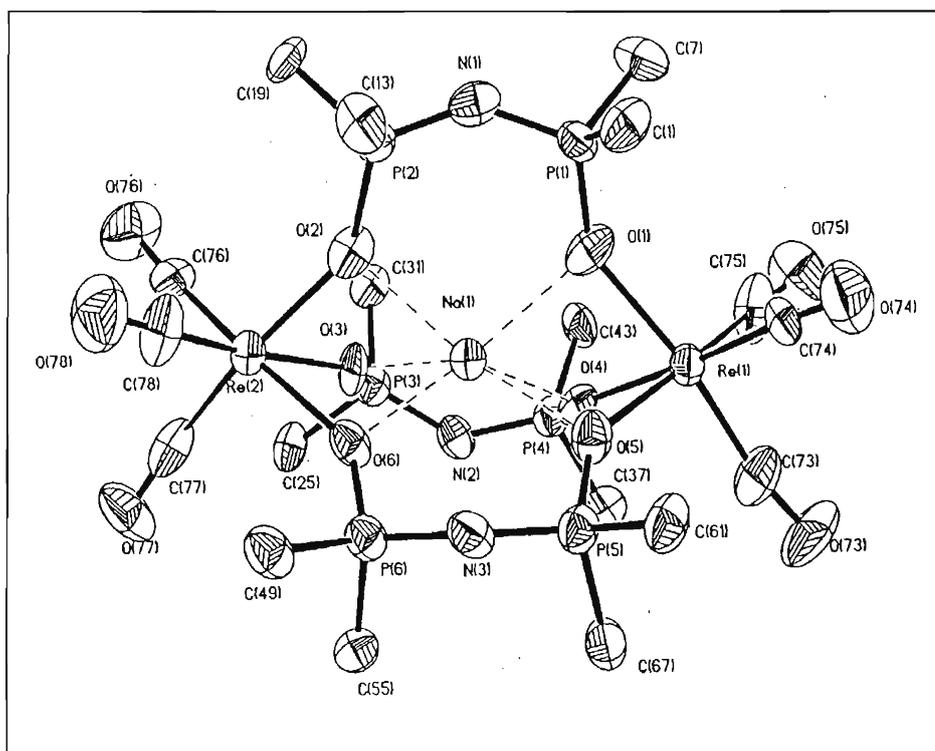


Figura 30. Figura ORTEP del complejo $[\{\text{Re}_2(\text{CO})_6[\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]_3\}]\text{Na}$

En el complejo **1** cada átomo de renio tiene unido tres grupos CO (i.e. dos fragmentos tricarbonylrenio) y forma enlaces con tres átomos oxígeno pertenecientes a tres unidades ligante. Así, la geometría del renio se puede describir como octaédrica distorsionada (desviación media del plano ecuatorial formado por O(1), O(5), C(73), C(75), 0.0214 Å). Tres unidades $[\text{OPPh}_2\text{NPPh}_2\text{O}]$ coordinadas a través de los oxígenos a los átomos de renio, forman con su esqueleto O-P-N-P-O una cavidad. En el centro de la cavidad se encuentra un átomo de sodio; lo que hace a este compuesto **1** un criptato⁵⁰.

Los átomos oxígeno se coordinan simultáneamente a los átomos sodio y renio, por lo que el número de coordinación del ión sodio es de seis: los seis oxígenos provenientes de tres fragmentos [(O)PPh₂NPPPh₂(O)].

Con base en estas características el complejo **1** puede describirse como un compuesto heterotrinuclear (dos átomos de renio y el átomo de sodio).

En la tabla 21 se resumen distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **1**.

Tabla 21. Distancias y ángulos de enlace selectos del Complejo 1			
Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Re (1) – O (1)	2.153 (10)	P(1) – N(1) – P(2)	132.6 (10)
Re (1) – C (73)	1.899 (19)	P(1) – O(1) – Re (1)	146.0 (6)
Na (1) – O (1)	2.331 (11)	O(1) – P(1) – N(1)	113.5 (7)
O (1) – P (1)	1.541 (13)	Re (1) – C(73) – O(73)	173.6
C (73) – O (73)	1.156 (23)	Re (2) – C(76) – O(76)	176.6
P (1) – N (1)	1.581 (13)	O(1) – Re (1) – C(73)	174.1 (6)
P (1) – C (7)	1.814 (18)	O(1) – Re (1) – O(4)	78.0 (4)
O (1) – O (2)	3.474 [♦]	O(2) – Re (2) – O(3)	77.6 (4)
O (3) – O (4)	3.426 [♦]		
O (5) – O (6)	3.459 [♦]		
Re (1) – Re (2)	6.420 [♦]		
Re (1) – Na (1)	3.125 (6) [♦]		
Re (2) – Na (1)	3.206 (6) [♦]		

[♦] Ver texto

Las diferencia encontradas en las distancias de enlaces entre los pares de átomos:

renio y los oxígenos del compuesto tetrafenilimidodifosfinato (2.153 (10) Å, promedio)

sodio y los oxígenos del compuesto tetrafenilimidodifosfinato (2.331 (11) Å, promedio)

renio y los carbonos de los grupos carbonilo (1.899 (19) Å, promedio)

carbono y oxígeno de los grupos carbonilos (1.156 (23) Å, promedio)

no son significativas, lo que permite asumir que tales distancias de enlace son equivalentes en el complejo **1**.

Esto exhibe la coordinación simétrica de los ligantes tanto al renio (coordinación bimetalica bidentada) como al sodio (coordinación monometalica bidentada).

Por otro lado, también se observa que, los grupos carbonilo en posición *trans* a los átomos de oxígeno donadores del ligante, no parecen resentir efecto electrónicos derivados de esta coordinación. Esto es congruente con la naturaleza del oxígeno, el cual no participa en donación o retrocoordinación π , sino sólo en donación σ .⁵¹ Las distancias Re(1) – Na(1) y Re(2) – Na(1) (3.125 y

3.206 Å) son mayores a la suma (2.53 Å) del radio metálico del renio (1.37 Å)⁵² más el radio iónico del sodio (1.16 Å)⁵³, por lo que se descarta la presencia de enlaces Re-Na.

Las distancias de no enlace entre los pares de oxígenos O(1)-O(2), O(3)-O(4), O(5)-O(6) son las distancias de mordida del ligante y presentan valores desde 3.426 hasta 3.474 Å.

El ángulo que forman los átomos P-N-P es de 132°, mientras que el reportado en el compuesto H[N(OPPh₂)₂] es de 180°. ⁵⁴ Esta diferencia en ángulos, conduce a una amplia variedad de conformaciones de los anillos inorgánicos de seis miembros, lo que es usual en los complejos de los ligantes PNP (nombre genérico con el que se conoce a los ligantes imidodifosfinatos) y refleja la flexibilidad del esqueleto O-P-N-P-O. ¹

Con la finalidad de apreciar con detalle las geometrías y los ángulos de los enlaces del compuesto, se seleccionaron algunos fragmentos para ampliar su análisis desde diferentes perspectivas eliminando el resto de la molécula. En la figura 31 aparecen los dos fragmentos tricarbonilrenio a través de la distancia Re(1) – Re(2) y los grupo carbonilo están orientados en posiciones tendientes a eclipsarse, sin llegar a hacerlo completamente.

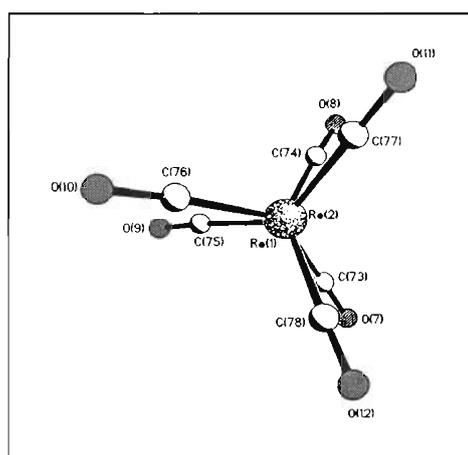


Figura 31. Perspectiva de [Re(CO)₃]₂ a través de la distancia Re(1) – Re(2).

Los ángulos formados por los átomos Re–C–O se desvían ligeramente del arreglo lineal esperado, mostrando dos valores promedio, dependiendo del átomo de renio al que se una el grupo carbonilo: 176.6° (Re (2)) y 173.6° (Re (1)). Contrarrestando esta desviación ideal para el grupo carbonilo, los ángulos O–Re–O del Re (2) son ligeramente más cerrados que los de Re (1); 77.6° y 78.0° respectivamente.

En la figura 32 se aprecian que cada uno de los dos oxígenos de un ligante [N(OPPh₂)₂] se puede describir como un puente heterodinuclear entre renio y sodio. El ligante [N(OPPh₂)₂] coordinado, por su parte, puede describirse como un ligante tetraconectivo trimetálico.

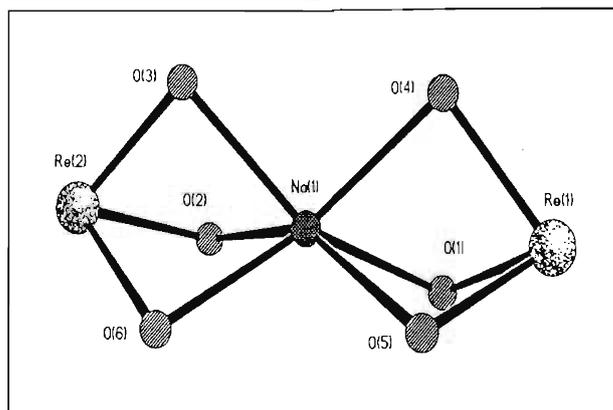


Figura 32. Centro heterotrinuclear $[\text{ReO}_3]_2\text{Na}$. Los átomos de oxígeno forman un puente entre los átomos renio y sodio. Por claridad se omitió su enlace a fósforo.

La conformación de los anillos es de media silla, como se ilustra en la figura 33 para el anillo $\text{Na}(1)\text{-O}(1)\text{-P}(1)\text{-N}(1)\text{-P}(2)\text{-O}(2)$.

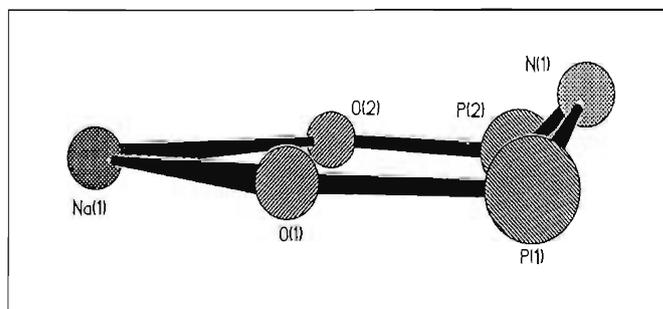


Figura 33. Conformación del anillo formado por Na-O-P-N-P-O

A lo largo de la distancia $\text{Re}(1)\text{-Na-Re}(2)$ se puede observar la coordinación puente de los tres fragmentos $[(\text{O})\text{PPH}_2\text{NPPH}_2(\text{O})]$ a través de los átomos de oxígeno, figura 34.

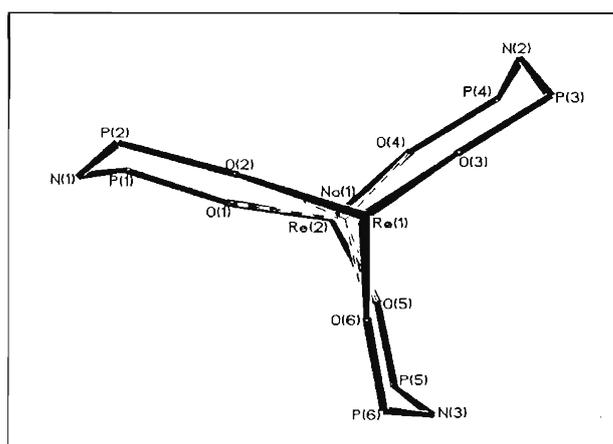


Figura 34. Arreglo espacial del fragmento $\text{Re}_2[\text{O}_2\text{P}_2\text{N}]_3$

Hasta donde se tiene conocimiento, esta forma de coordinación del compuesto $\text{Na}[\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]_3$ a un metal de transición, no ha sido reportada con anterioridad.

2.6.2. Difracción de rayos X de los complejos $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S,S}'\}]$ (**2**) y $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se,Se}'\}]$ (**3**)

En la figura 35 se presenta la estructura molecular del complejo **2**; el cual está formado por un núcleo de renio tetracarbonilado y un ligante $[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$ coordinado en forma quelato. Esta estructura molecular es análoga a la que presenta el complejo selenado **3**, cuyo análisis se detalla posteriormente.

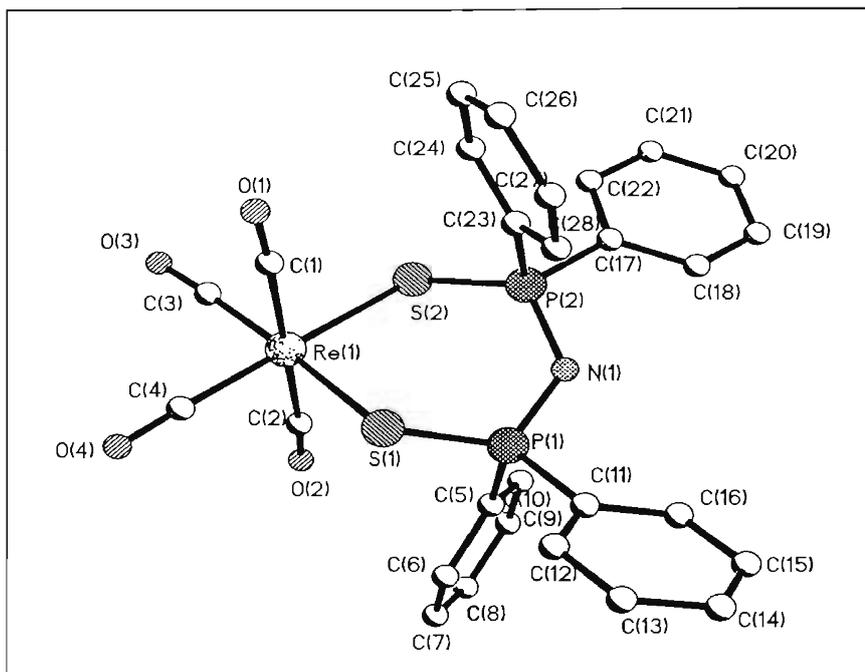


Figura 35. Compuesto $\{\text{Re}(\text{CO})_4[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]\}$ **2**. Se eliminaron los átomos de hidrógeno para mayor claridad

El ligante dithioimidodifosfinato se coordina a través de los átomos de azufre $[\text{Re}(1)\text{-S}(1), 2.5222$ (11), $\text{Re}(1)\text{-S}(2), 2.5404$ (12), ambas magnitudes son ligeramente superiores a la suma del radio metálico del renio (1.37 \AA)⁵² más el radio covalente del azufre (1.02 \AA).⁵³

A pesar de notarse una ligera diferencia en las distancias de enlace Re-S, (0.0182 \AA), esta diferencia no se refleja en la longitud de los enlace P-S (2.0146 \AA distancia promedio), cuya magnitud se ubica como intermedia entre los valores de enlaces sencillos y dobles (P=S 1.937 (1) y 1.950 (1) \AA en $\text{H}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$ ⁵⁵; P-S 2.057 (1) \AA y P=S 1.945 (1) \AA en $[2\text{-}(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]\text{Te-S-PPh}_2\text{=N-PPh}_2\text{=S}$)⁵⁶. Del mismo modo, las longitudes del enlace P-N (1.583 \AA distancia promedio) son iguales dentro del error experimental y su magnitud es intermedia a las de enlaces dobles y sencillos (P-N 1.683 (2) y

1.672 (2) Å en el compuesto $\text{H}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]^{55}$; P-N 1.612 (3) Å y P=N 1.557(3) Å en el compuesto $[\text{2}-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4]\text{Te-S-PPh}_2=\text{N-PPh}_2=\text{S}$ ⁵⁶.

El ángulo formado por los átomos P-N-P (127.3°) es prácticamente igual al del compuesto **B** (128.6°)¹². La distancia de mordida (S,S) es de 3.805 Å y el ángulo de mordida (S(1)-Re(1)-S(2)) es de $97.44(4)^\circ$.

La geometría de coordinación alrededor del átomo de renio es octaédrica distorsionada [el eje axial está definido por los átomos C(2)-Re(1)-C(1) 177.4° (2)]. Figura 36.

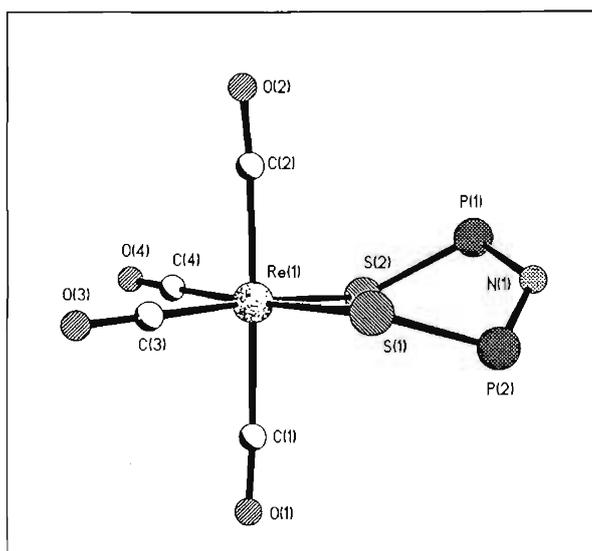


Figura 36. Compuesto **2** con geometría octaédrica distorsionada del átomo de renio. Para favorecer la ilustración se eliminaron los grupos fenilo del ligante.

El plano ecuatorial formado por C(3), C(4), S(1), S(2), presenta una desviación promedio de los átomos de 0.0707 Å, valor semejante a 0.067 y 0.042 Å que exhibe el análogo de Mn, $[\text{Mn}(\text{CO})_4((\text{SPPH}_2)_2\text{N})]$, en donde el ligante ditiioimidodifosfinato se coordina de la misma forma quelato.⁷

En lo que corresponde a la conformación del metalociclo de seis miembros; la descripción más cercana es la de bote torcido, Figura 37.

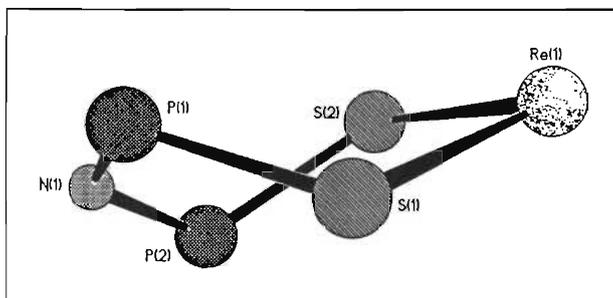


Figura 37. Conformación de bote torcido del anillo Re-S-P-N-P-S

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

En el caso análogo del ligante diselenoimidodifosfinato, éste se coordina a través de los átomos de selenio en el complejo **3**. La longitud de ambos enlaces es igual [Re(1)–Se(1), 2.6434(4)] y de magnitud ligeramente superior a la suma (2.54 Å) del radio metálico del renio (1.37 Å)⁵² más el radio covalente del selenio⁵³ (1.17 Å). Mientras que las longitudes de enlace P–Se son iguales [2.1774 Å] y las de P–N también [1.5897(17) Å]; las distancias Re–C difieren significativamente {Re(1)–C(1) 1.998(5) vs. Re(1)–C(2) 1.910(4)} en relación a su posición *cis* o *trans* relativa a los átomos calcógenos. Esta situación puede atribuirse a una menor influencia *trans* ejercida por los calcógenos en comparación con grupos carbonilo, los que son bien conocidos por ejercer este tipo de influencia (debilitamiento del enlace *trans* a sí mismos), y que se explica en términos de su capacidad π -aceptora⁵³. El ángulo formado por los átomos P–N–P de 130.4°, es cercano a 131.8°, ángulo reportado en [K(18-corona-6)][SePPh₂)₂N]⁵⁷.

Los átomos de carbono unidos directamente a renio y *trans* a los átomos de selenio forman entre sí y con los átomos C(1) y C(1A) ángulos promedio de 90°, esto, aunado al hecho de que el eje axial se desvía ligeramente de la linealidad C(1)–Re(1)–C(1A), 177.2(2)°, determinan que la geometría de coordinación alrededor del átomo de renio es octaédrica ligeramente distorsionada o pseudo-octaédrica (φ -O_h), figura 38. El plano ecuatorial, dado por C(2), C(2A), Se(1), Se(1 A), tiene una desviación promedio de 0.0685 Å. La conformación del anillo inorgánico de seis miembros Re–Se–P–N–P–Se es de bote torcido al igual que en el complejo **2**.

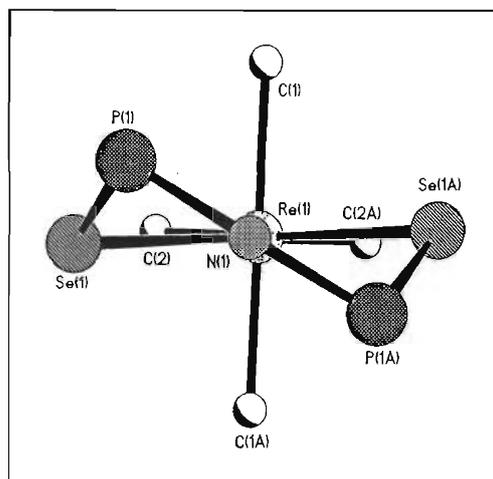


Figura 38. Geometría octaédrica distorsionada del complejo **3** y conformación de bote torcido del metalaciclo

En la tabla 22 se resumen distancias y ángulos de enlace seleccionados de ambos complejos.

Tabla 22. Distancias y ángulos de enlace selectos de los complejo 2 y 3.					
	Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)		
Complejo 2	Re(1) – S(1)	2.5222 (11)	P(1) – N(1) – P(2)	127.3 (2)	
	Re(1) – S(2)	2.5404 (12)	P(1) – S(1) – Re(1)	108.21 (6)	
	Re(1) – C(1)	2.002 (5)	P(2) – S(2) – Re(1)	107.80 (6)	
	Re(1) – C(3)	1.909 (5)	S(1) – P(1) – N(1)	117.82 (14)	
	S(1) – P(1)	2.0144 (15)	Re(1) – C(1) – O(1)	175.7 (5)	
	S(2) – P(2)	2.0148 (16)	Re(1) – C(3) – O(3)	177.5 (4)	
	P(1) – N(1)	1.5895 (3)	C(5) – P(1) – C(11)	105.78 (19)	
	P(1) – C(11)	1.803 (4)	C(2) – Re(1) – C(1)	177.4 (2)	
	P(2) – C(17)	1.805 (4)	S(1) – Re(1) – S(2)	97.44 (4)	
	O(1) – C(1)	1.120 (6)	C(3) – Re(1) – C(4)	90.3 (2)	
	O(3) – C(3)	1.160 (5)			
	Complejo 3	Re(1) – Se(1)	2.6434 (4)	P(1) – N(1) – P(1A)	130.4 (2)
		Re(1) – C(1)	1.998 (5)	P(1) – Se(1) – Re(1)	106.47 (3)
Re(1) – C(2)		1.910 (4)	Se(1) – P(1) – N(1)	118.01 (11)	
Se(1) – P(1)		2.1774 (8)	Re(1) – C(1) – O(1)	177.2 (4)	
P(1) – N(1)		1.5897 (17)	Re(1) – C(2) – O(2)	178.4 (4)	
P(1) – C(9)		1.806 (3)	C(3) – P(1) – C(9)	106.49 (17)	
O(1) – C(1)		1.121 (6)	Se(1) – Re(1) – Se(1A)	99.079 (16)	
O(2) – C(2)		1.149 (5)	C(1) – Re(1) – C(2)	90.7 (2)	

2.6.3. Difracción de rayos X de los complejos $[\text{Re}_2(\text{CO})_6 \mu\text{-(Br)-}\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P(S)NP(S)Ph}_2\text{-S,S'}\}]$ (**4**)
y $[\text{Re}_2(\text{CO})_6 \mu\text{-(Br)-}\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P(Se)NP(Se)Ph}_2\text{-Se,Se'}\}]$ (**6**)

La estructura molecular del compuesto azufrado $[\text{Re}_2(\text{CO})_6 \mu\text{-(Br)-}\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P(S)NP(S)Ph}_2\text{-S,S'}\}]$ (**4**), junto con el esquema de numeración atómico se muestra en la figura 39. El análisis del complejo selenado análogo (**6**) se detalla posteriormente.

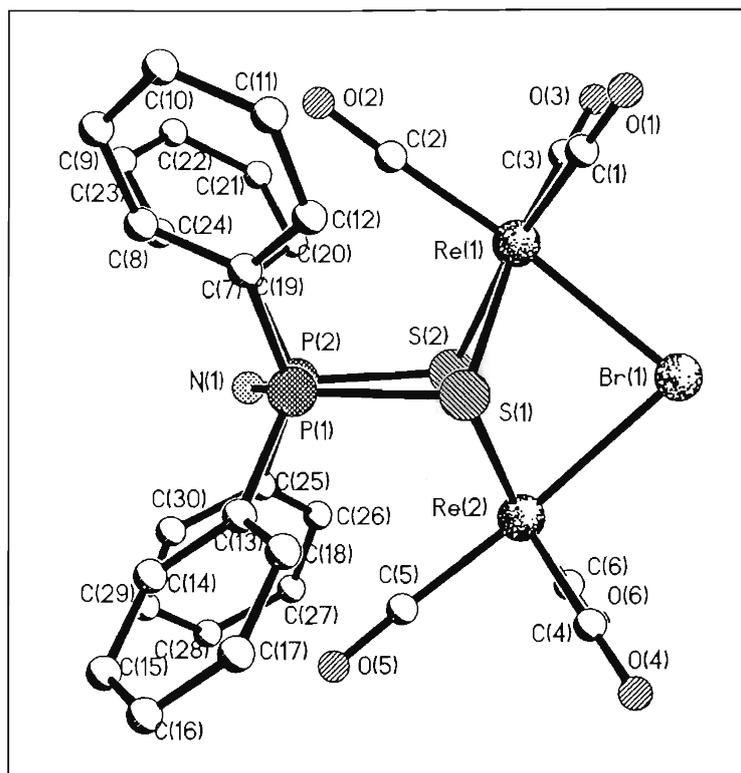


Figura 39. Complejo $[\text{Re}_2(\text{CO})_6 \mu\text{-Br}-\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P(S)NP(S)Ph}_2\text{-S,S'}\}]$ Se omitieron los átomos de hidrógeno para mayor claridad.

El compuesto **4** presenta dos fragmentos tricarbnilrenio unidos a través de dos puentes, uno de ellos es un átomo de bromo y el otro es un ligante $\text{Ph}_2\text{P(S)NP(S)Ph}_2$ unido simétricamente de forma bimetálica tetraconectiva; de esta forma, la geometría de coordinación alrededor de cada átomo de renio es octaédrica distorsionada. Esta forma de coordinación bimetálica tetraconectiva del ligante $\text{Ph}_2\text{P(S)NP(S)Ph}_2$ ha sido reportada previamente para el complejo de osmio $[\text{Os}_3\text{H}(\text{CO})_9\{\text{Ph}_2\text{(S)NP(S)Ph}_2\text{-S,S'}\}]$.^{6 (a)}

El fragmento ditionimidodifosfinato en **4** está coordinado a través de los átomos de azufre con un arreglo *cis*. La distancia promedio de los enlaces Re-S (2.524 Å), aunque superior a la suma de radios covalentes (2.39 Å), corresponde a un valor normal de enlace del átomo azufre a dos

fragmentos renio-carbonilados, (compárese con los valores 2.545, 2.504 Å encontrados en el complejo $\text{Cs}[\text{Re}_2(\text{CO})_3\mu\text{-}\{\text{SC}(\text{O})\text{Ph}\}_3]$,³⁰ 2.524, 2.518 Å en $[\text{Re}_2(\mu\text{-S-4-metoxifenil})_2(\text{CO})_8]$ ⁵⁸ y 2.523, 2.526 Å en $[\text{Re}_2(\mu\text{-S-Naftilo})_2(\text{CO})_6(\text{PHCy}_2)_2]$,⁵⁸ todos ellos con dos fragmentos carbonilados de renio unidos por átomos de azufre puente).

Las distancias P-S están alargadas por 0.06 Å y las distancias P-N están acortadas por una distancia 0.01 Å en comparación con el complejo mononuclear $\{\text{Re}(\text{CO})_4[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]\}$ **2**. Esto, al igual que en el complejo **2**, se relaciona con la deslocalización de densidad electrónica en el fragmento S-P-N-P-S que en el caso del complejo **4** está favorecida por la planaridad del mismo fragmento, sin que en este tipo de compuestos sea condición necesaria.

El ángulo formado por los átomos P-N-P (136.5°) es cercano al observado en el complejo **1** $[(\text{CO})_6\text{Re}_2\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-O}_2\}_3]\text{Na}$, (132.6°) en el cual el ligante también actúa como puente entre dos renios. Cabe acotar sin embargo, que la disposición espacial del ligante con respecto al eje renio-renio en el compuesto **1** es paralelo y en el complejo **4** es perpendicular a dicho eje.

Es interesante observar la flexibilidad del ángulo P-N-P: en el caso de **2**, $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{SPPH}_2)_2\}]$, el ángulo es de $127.3(2)^\circ$, en el caso de **4** es de $136.5(4)$ y en el caso del compuesto **B**, $\text{K}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$, es de 128.6 \AA .¹²

El ángulo diedro suscrito entre los planos $\text{Re}(1)\text{S}(1)\text{S}(2)$ y $\text{Re}(2)\text{S}(1)\text{S}(2)$ es de 132.6° y es posible que se deba a una restricción impuesta por el átomo bromo puente más que a una repulsión estérica entre los anillos fenilo y los grupos carbonilo cercanos a ellos.

En la figura 40 se puede observar que la interacción entre los grupos carbonilo y fenilo propicia que los anillos aromáticos concedan el mayor espacio posible al carbonilo axial.

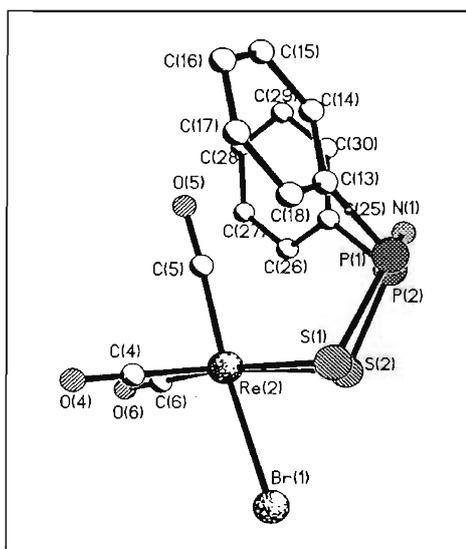


Figura 40. Posiciones relativas de los grupos carbonilo y fenilo en complejo **4**.

En la figura 41 puede observarse la coordinación del fragmento S-P-N-P-S, esencialmente plano (desviación media de 0.0289 Å) y la mutua perpendicularidad con el plano formado por Re(1) Br(1) Re(2), ángulo diedro de 89°. Del mismo modo es notorio el arreglo *fac* de los grupos tricarbonilo y su conformación casi eclipsada.

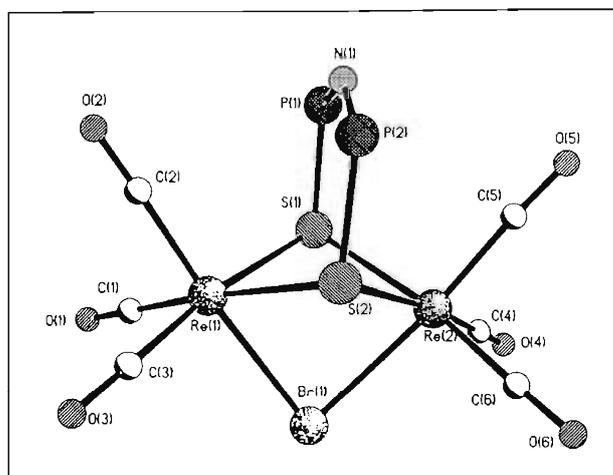


Figura 41. Arreglo cercano a la planaridad del ligante $\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S,S}'\}$
Se eliminaron los anillos fenilo para mayor claridad

El promedio de la longitud de enlace de los grupos carbonilo (1.143 (9) Å) está dentro del intervalo reportado en la literatura para carbonilos metálicos.²⁶

La estructura molecular del compuesto **6** y el esquema de numeración atómico son análogos a los que se mostraron en la figura 39 para el complejo **4**. El compuesto **6** presenta dos fragmentos tricarbonilrenio unidos a través de dos puentes, el primero de ellos es un átomo de bromo y el segundo es un ligante unido de forma bimetálica tetraconectiva. De esta forma, la geometría de coordinación alrededor de cada átomo de renio es octaédrica distorsionada.

El fragmento diselenoimidodifosfinato está coordinado a través de los átomos calcógenos. Las longitudes de los enlaces Re-Se difieren entre sí en un intervalo de hasta 0.018 Å, indicando de esta manera una coordinación no estrictamente simétrica; lo que se debe al empaquetamiento del cristal. Las longitudes determinadas son mayores que la suma del radio metálico del renio,⁵² más el radio covalente del selenio⁵³ (1.37 Å + 1.17 Å = 2.54 Å), pero son menores a la suma (3.21 Å) del radio metálico del renio (1.37 Å) más el radio iónico del selenio (1.84 Å); lo que en esencia se puede interpretar como un enlace con mayor carácter covalente que iónico.

Las longitudes de enlace Re-Se son comparables con el valor 2.6434 (4) Å encontrado en el complejo de renio(I) $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{SePPH}_2)_2\}]$; complejo que se discute en la sección 1.0.3.⁵⁹

Esto da pie a la suposición de que en ambos complejos la interacción es muy semejante y el enlace Re-Se es sencillo. Por otro lado, esta observación confirma el hecho de que el par electrónico libre del selenio en el complejo **3** se mantiene disponible para un segundo ataque nucleofílico.

La longitud del enlace Re-Se del complejo **6** es mayor que el encontrado en el enlace Re-Se del complejo de Re(V) [ReO(OEt)(Ph₂PNPPh₂Se)₂], 2.562 (1) Å,⁶⁽¹⁾ cuyo mayor estado de oxidación, estaría favoreciendo un menor radio del centro metálico y por ende una menor distancia metal-selenio.

La asimetría de coordinación no se transmite a los enlaces P-N (1.577 (5) Å) cuya longitud es igual dentro del error experimental y su magnitud es comparable a la reportada (1.56 (2)- 1.60 (1) Å) en el complejo [Hg{(SePPh₂)₂N}₂]¹, que también es un complejo de metal de transición en bajo estado de oxidación. De este mismo complejo también resulta comparable el ángulo P-N-P (135/ 139°) con el que presenta el complejo **6** (139.2°).

El ángulo diedro suscrito entre los planos Re(1)-Se(1)-Se(2) y Re(2)-Se(1)-Se(2) de 128.8°, es menor que el del complejo análogo de azufre (132.6°) y es posible que ello se deba tanto al mayor tamaño de los calcógenos como a una restricción impuesta por el átomo bromo puente; aunque es oportuno mencionar que los átomos de bromo en el complejo [Re₂Br₂(CO)₆ (PhCH₂SeSeCH₂Ph)] actúan como puente con un ángulo promedio de 94.6°,⁶⁰ mientras que en el caso presente lo hacen con un ángulo de 84.14 (2)°.

Las dos diferentes longitudes promedio de enlace exhibidas por los grupos carbonilo (1.164 y 1.127 Å) están dentro del intervalo reportado en la literatura para carbonilos metálicos.²⁶

Los ángulos internos del anillo Se(1)-Re(1)-Se(2) y Se(1)-Re(2)-S(2) son iguales y miden 83.165° en promedio. La coordinación del fragmento Se-P-N-P-Se en este complejo adquiere una conformación cercana a la planaridad con desviación media de 0.03 Å.

En la tabla 23 se resumen distancias y ángulos de enlace seleccionados de los compuestos [Re₂(CO)₆μ-(Br)μ-{Ph₂P(S)NP(S)Ph₂-S,S}] y [Re₂(CO)₆μ-(Br)μ-{Ph₂P(Se)NP(Se)Ph₂-Se,Se'}].

Tabla 23. Distancias y ángulos de enlace selectos de los complejos 4 y 6

	Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Complejo 4	Re (1) – S (1)	2.524 (2)	P(2) – S(2) – Re(1)	105.10 (10)
	Re(1) – C (1)	1.902 (10)	S(1) – P(1) – N(1)	116.9(2)
	S (1) – P (1)	2.077 (3)	Re(1) – C(1) – O(1)	179.7 (10)
	P (1) – N (1)	1.575 (6)	Re(1) – C(3) – O(3)	176.1 (10)
	P (2) – C (25)	1.792 (8)	C (7) –P (1) – C(13)	106.5 (4)
	C(5) – O(5)	1.143 (9)	C (4) – Re (2) – C(6)	90.1 (4)
	Re(1) – Br(1)	2.6760 (10)	C (4) – Re (2) – C(5)	86.6 (4)
	Re(2) – Br(1)	2.6638 (10)	S (1) – Re (1) –S (2)	81.44 (7)
	S (1) – S (2)	3.294	C (3) – Re (1) – C(4)	90.3 (2)
			S (1) – Re (1) – Br(1)	76.89 (5)
			S (1) – Re (2) – Br(1)	77.23 (5)
			Re (1) – Br(1) – Re (2)	82.02 (2)
	Complejo 6	Re (1) – Se (1)	2.6452 (6)	P(1) – N(1) – P(2)
Re (1) – Se(2)		2.6332 (7)	P(1) – Se(1) – Re(1)	104.27 (4)
Re (2) – Se(1)		2.6294 (7)	P(1) – Se(1) – Re(2)	103.32 (5)
Re (2) – Se(2)		2.6475 (7)	P(2) – Se(2) – Re(2)	105.04 (4)
Re(1) – C (1)		1.880 (7)	P(2) – Se(2) – Re(1)	102.34 (5)
Re(1) – C (3)		1.911 (8)	Se(1) – P(1) – N(1)	117.4 (2)
Se(1) – P (1)		2.2174 (17)	Re(1) – C(1) – O(1)	179.8 (7)
Re(1) – Br(1)		2.6578 (8)	C (7) –P (1) – C(13)	107.3 (3)
P (2) – C (25)		1.787 (6)	Se (1) – Re (1) –Se (2)	83.15 (2)
C (1) – O (1)		1.164 (7)	C (4) – Re (2) – C(6)	89.0 (3)
C (3) – O (3)		1.127 (8)	Se (1) – Re (1) – Br(1)	76.89 (5)
Se (1) – Se (2)		3.503	S (1) – Re (2) – Br(1)	77.76 (2)
			Re (1) – Br(1) – Re (2)	84.14 (2)

CONCLUSIONES

- Los ligantes tetrafenilimidodifosfínicos diazufrado y diselenado presentan un patrón de coordinación monometálico biconectivo (quelato) en sus reacciones equimolares con los precursores metálicos $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ y $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$.
- La diferencia fundamental de reactividad entre los elementos del grupo 7 en los compuestos $[\text{M}(\text{CO})_5\text{Br}]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) es evidente al comparar las condiciones de reacción. En el caso del manganeso los complejos quelato se obtienen en THF ya sea a temperatura ambiente o reflujo; para el caso del renio fue necesario utilizar reflujo de tolueno para la formación de las mismas estructuras quelato.
- En cuanto a la reactividad de los compuestos reniocarbonílicos propuestos para este estudio de reactividad, se puede decir que en general, los mejores rendimientos de síntesis se alcanzaron con el precursor $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ en reflujo de tolueno. La temperatura a la cual transcurre la reacción vence la inercia que se había observado para el precursor metálico de la tercera serie de transición en reflujo de THF.
- Estas condiciones de reacción (reflujo de tolueno) pusieron al descubierto el carácter bifuncional ácido/base del $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$.
- El compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$ es un excelente precursor del fragmento $[\text{Re}(\text{CO})_5]^+$ en condiciones suaves de reacción. Su reactividad como ácido de Lewis permite comparar la nucleofilicidad de los ligantes imidodifosfínicos dicalcogenados.
- Los complejos derivados de $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2(\text{THF})_2]$ conservan la dinuclearidad del precursor cuando se colocan a reflujo de THF.

- El comportamiento de los ligantes tetrafenilimidodifosfínicos dicalcogenados frente a compuestos carbonilados de renio es drásticamente diferente cuando el calcógeno es el elemento más ligero de la familia (oxígeno), en comparación con los elementos más pesados (azufre, selenio). De tal manera que en las reacciones de la sal $\text{Na}[\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]$ (**A**) no fue posible aislar intermediarios de reacción, mientras que las sales **B** y **C** si lo permitieron.
- A pesar de que las sales $\text{K}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$ (**B**) y $\text{K}[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2]$ (**C**) son similares en estructura y forman los compuestos análogos $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S,S}'\}]$ (**2**) y $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se,Se}'\}]$ (**3**) al reaccionar con el compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$, los tiempos de formación de los productos son muy diferentes.
- Una vez coordinados los ligantes $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{E})\text{NP}(\text{E})\text{Ph}_2\text{-E,E}']$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) en forma quelato, en los complejos $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S,S}'\}]$ (**2**) y $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se,Se}'\}]$ (**3**) las estructuras resultantes son muy similares y no se aprecia diferencia significativa entre ellos en lo referente a su capacidad aceptora π .
- La capacidad aceptora π de los complejos **2** y **3** es menor que la del grupo carbonilo según lo observado en las distancias Re-C y C-O por difracción de rayos-X.
- La estructura de criptato observada para el complejo $\text{Na}[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-O,O}'\}_3]$ (**1**) es consecuencia de la afinidad entre los átomos de sodio y oxígeno, además de varios factores estructurales que estabilizan a la molécula.
- La afinidad química observada para oxígeno-sodio no se repite entre azufre-sodio, azufre - potasio ni selenio-potasio.
- La saturación del medio que hace la sal de KBr a medida que transcurre la reacción entre $\text{K}[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2]$ y $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ podría ser motivo de que el rendimiento alcanzado sea comparable al de la reacción entre $\text{H}[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2]$ y $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$; a pesar de la diferencia de carga entre los ligantes.

EXPERIMENTACION

Espectroscopia de infrarrojo (IR)

Los espectros de infrarrojo se hicieron en el espectrofotómetro Magna Nicolet-IR. Las frecuencias se reportan en cm^{-1} . Todos los seguimientos de reacción se llevaron a cabo mediante esta espectroscopia, en la región de vibración de los grupos carbonilo metálicos ($\nu(\text{CO})$: 2100-1700 cm^{-1}). El disolvente usado para la determinación de muestras en disolución, se indica junto a los valores de frecuencias. En el caso de las pastillas, se utilizó KBr como medio.

Las abreviaturas utilizadas se detallan a continuación: (a) = ancha, (mf) = muy fuerte, (f) = fuerte, (m) = mediana, (d) = débil, (md) = muy débil.

Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)

Los espectros de resonancia magnética nuclear se obtuvieron en los equipos Varian Unity 300 y Jeol 300 a temperatura constante de 25° C.

Los desplazamientos químicos para los núcleos ^1H y ^{13}C tienen como referencia interna el tetrametilsilano, TMS, ($\delta = 0$), mientras que para los espectros de ^{31}P se utilizó H_3PO_4 al 85% como referencia externa. Para el núcleo de ^1H se empleó una frecuencia de 300 MHz, para el de ^{13}C , 75 MHz y para ^{31}P una frecuencia de 121 MHz. Eventualmente, se utilizó la RMN de ^{77}Se usando una frecuencia de 57 MHz y Se_2Ph_2 como referencia externa.

Las abreviaturas utilizadas son: ddd = doble de doble de dobles dd = doble de dobles, d = doblete, s = simple, m = multiple. Los desplazamientos (δ), se reportan en partes por millón (ppm).

Espectrometría de masas (EM)

Los análisis se hicieron por la técnica de bombardeo rápido de átomos (FAB+); en un equipo Jeol JMS-SX102A con voltaje de 10Kv, y como matriz alcohol *m*-nitrobencílico.

Difracción de rayos-X de monocristal

Se utilizó el difractómetro Nicolet P3/PC, con una fuente de radiación de $\text{Mo-k}\alpha$ ($\lambda = 0.7103 \text{ \AA}$). El programa que se utilizó para resolver las estructuras es SHELXTL PLUS versión para PC.

Puntos de fusión

Se determinaron en un fusiómetro Fisher-Johns y se reportaron sin corregir.

Análisis Elemental

Se realizaron en los laboratorios Galbraith, Knoxville, Tennessee, E.U. Los resultados se expresan en porcentaje (%).

Generalidades

Las materias primas Ph_2PCI y $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ se adquirieron de la compañía Strem y se purificaron por destilación antes de usarse. Los ligantes $\text{Na}[(\text{OPPh}_2)_2\text{N}]^{61}$, $\text{K}[(\text{SPPH}_2)_2\text{N}]^{12}$, $[(\text{SePPh}_2)_2\text{N}]\text{H}^{47}$ y $\text{K}[(\text{SePPh}_2)_2\text{N}]^{32}$ se sintetizaron siguiendo la metodología descrita en la literatura.

El compuesto $[\text{BrRe}(\text{CO})_5]$ se compró a Strem; se utilizó tanto como precursor metálico como materia prima para la síntesis de $[(\text{CF}_3\text{SO}_3)\text{Re}(\text{CO})_5]^{19}$ y $[\text{Re}_2\text{Br}_2(\text{CO})_6(\text{THF})_2]^{20}$.

Los disolventes (CH_2Cl_2 , tolueno, THF) se compraron a Aldrich y fueron sometidos a procesos de secado y destilación previos a su uso⁶². Todas las manipulaciones se llevaron a cabo mediante técnicas Schlenk y de línea de vacío.

Síntesis de $\text{Na}[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-O, O}\}_3]$ (**1**)

La obtención de este compuesto se llevó a cabo por tres rutas diferentes; cada una de las cuales produce diferentes rendimientos. En todos los casos, aparece también un subproducto de la reacción cuya cantidad es mínima y cuya solubilidad en disolventes orgánicos es nula, por lo que no se caracterizó.

1.a. A partir de $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ y $\text{Na}[\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]$

En un matraz bola de 100 mL se colocó $\text{Na}[\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]$ (0.100 g; 0.228 mmol) y $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ (0.092 g; 0.228 mmol) en aproximadamente 70 mL de tolueno recién destilado. Después de 30 minutos, se filtró la mezcla de reacción para retirar el NaBr que se forma como subproducto de la reacción, y la disolución se llevó a sequedad bajo vacío. Se obtiene un sólido blanco amarillento, que genera una disolución turbia al agregar diclorometano. Se filtra sobre tierra de diatomeas y se cristaliza el producto de hexano a -4°C con un rendimiento de 0.224 g, (94%).

Cuando las cantidades estequiométricas se cambian a 3:2, $\text{Na}[\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]$: $[\text{BrRe}(\text{CO})_5]$, bajo las mismas condiciones de reacción, el comportamiento es similar, pero se obtiene un rendimiento de 0.198 g (83%).

1.b. A partir de $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2(\text{THF})_2]$ y $\text{Na}[\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]$

A una disolución de 0.109 g (0.130 mmol) de $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2(\text{THF})_2]$ en THF bajo reflujo se adicionaron 0.060 g (0.130 mmol) de $\text{Na}[\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]$ y se continuó el reflujo.

Se dejó alcanzar la temperatura ambiente y se filtró para después retirar el disolvente bajo vacío.

Se obtuvo un aceite amarillo que se extrajo con diclorometano (4*10 mL). El enfriamiento a -4°C aproximadamente genera el complejo $\text{Na}[\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-O,O}\}_3]$ (**1**) como un sólido blanco cristalino con un rendimiento de 0.098 g (80%).

1.c. A partir de $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$ y $\text{Na}[\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]$

En un matraz bola de 100 mL con salida lateral, se colocaron cantidades equimolares de $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$, (0.060 g; 0.136 mmol) y $\text{Na}[\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]$ (0.065 g; 0.136 mmol) en 60 mL de CH_2Cl_2 recién destilado. Se dejó agitando durante 4 horas a temperatura ambiente. El medio de reacción cambió de incoloro a amarillo turbio. Una vez terminada la reacción se filtra y se lleva a sequedad bajo vacío. Se obtiene un material de color blanco que se lava con hexano (3*10 mL) y el sólido resultante se disuelve en CH_2Cl_2 , del cual se obtiene 58 mg del complejo de interés. Tanto las espectroscopías como los análisis elementales coinciden con el producto principal del método 1.a.

Datos Analíticos del compuesto $\text{Na} [\text{Re}_2(\text{CO})_6\mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{NP}(\text{O})\text{Ph}_2\text{-O,O}\}_3]$ (**1**)

Análisis elemental: $\text{C}_{80}\text{H}_{62}\text{Cl}_4\text{N}_3\text{NaO}_{12}\text{P}_6\text{Re}_2$ (1980)

% Calculado:	C, 47.07	H, 3.23	N, 2.03
% Encontrado:	C, 46.48	H, 3.31	N, 1.89

Datos Espectroscópicos del compuesto 1

IR $\nu(\text{CO})$ (KBr) (cm^{-1}):	2023 (mf), 1892 (mf)
IR $\nu(\text{CO})$ (CHCl_3) (cm^{-1}):	2014 (mf), 1887 (mf)
RMN ^1H (CDCl_3) (ppm):	7.56, 7.24, 7.04
RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) (ppm):	133.705, 131.842, 130.797, 127.721
RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) (ppm)	24

Síntesis de $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S,S'}\}]$ (**2**)

2.a. A partir de $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ y $\text{K}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$

En un matraz bola de 250 mL se colocaron 0.240 g (0.490 mmol) de $\text{K}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$ y 0.200 g (0.490 mmol) de $[\text{BrRe}(\text{CO})_5]$ en aproximadamente 110 mL de tolueno recién destilado.

La mezcla de reacción se calentó hasta ebullición con corriente de nitrógeno al mismo tiempo que se monitoreaba por IR. Una vez alcanzado el reflujo, se mantuvo durante 5 minutos. Se dejó enfriar con corriente de nitrógeno. Al descender la temperatura, se observa turbidez. Se filtró la mezcla de reacción sobre celita y la disolución incolora brillante resultante se llevó a sequedad bajo vacío. Se obtiene un polvo blanco nacarado al cual se le practicaron dos extracciones consecutivas con CH_2Cl_2 (2*10 mL); de ambas se obtiene un producto cristalino. El complejo así aislado tiene la fórmula $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{NO}_4\text{P}_2\text{ReS}_2$, con p.f. 150°C (descomp) y rendimiento de 91%, 0.355 g.

2.b. A partir de $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$ y $\text{K}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$

Se disolvieron 0.300 g (0.631 mmoles) de $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$ en 70 mL de CH_2Cl_2 en un matraz bola de 250 mL y se adicionaron 0.153 g (0.315 mmoles) de $\text{K}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$.

Al momento de la adición se observa un ligero cambio de coloración de la disolución inicialmente color arena a un tono amarillo claro con turbiedad blanca. Se dejó en agitación constante a temperatura ambiente. A las 2 horas y 25 minutos de agitación la disolución es de color amarillo limón. Se dejaron transcurrir 30 minutos más y se detuvo la reacción. La mezcla de reacción se filtró sobre tierra de diatomeas y la disolución amarilla transparente se llevó a sequedad. El crudo de reacción se disolvió en tolueno caliente, de donde precipita un polvo blanco al descender la temperatura. Una filtración en caliente permite separar el polvo blanco de la disolución amarilla. Posteriormente de la disolución amarilla cristaliza el compuesto de fórmula $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{NO}_4\text{P}_2\text{ReS}_2$ en cantidad suficiente para su caracterización (aproximadamente 15% de rendimiento).

Datos Analíticos del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{S})\text{NP}(\text{S})\text{Ph}_2\text{-S,S'}\}]$ (**2**)

Análisis elemental: $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{NO}_4\text{P}_2\text{ReS}_2$ (746)

% Calculado:	C, 45.04	H, 2.68	N, 1.87
% Encontrado:	C, 43.54	H, 2.71	N, 1.59

Datos Espectroscópicos del compuesto 2

IR $\nu(\text{CO})$ (KBr) (cm^{-1}):	2100 (f), 2006 (mf), 1983 (h), 1935 (mf)
IR $\nu(\text{CO})$ (CHCl_3) (cm^{-1}):	2105 (f), 2010 (mf), 1987 (mf), 1940 (mf)
RMN ^1H (CDCl_3) (ppm):	7.9, 7.4
RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) (ppm):	184.3, 183.2, 136.9, 131.3, 130.8, 128.3
RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) (ppm):	37.0

Síntesis de $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se,Se}^1\}]$ (3)

3.a. A partir de $\text{K}[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2]$ y $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$

En un matraz bola de 250 mL se colocaron 0.715 g (1.23 mmol) de $\text{K}[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2]$ y 0.500 g (1.23 mmol) de $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ en aproximadamente 100 mL de tolueno recién destilado. Se reflujo la mezcla de reacción durante 30 minutos, lo que genera una disolución amarilla con fina turbidez blanca. Esta mezcla de reacción se filtró y se llevó a sequedad bajo vacío. Se obtiene un precipitado color naranja-gris brillante. El mismo que se purifica por extracciones con CH_2Cl_2 (5* 10 mL). Se obtuvieron 0.756 g del complejo (73% rendimiento), el cual presenta un p.f. 155-160°C.

3.b. A partir de $\text{H}[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2]$ y $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$

La reactividad del ácido $\text{H}[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2]$ frente al $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ se probó de la siguiente forma: 0.270 g (0.497 mmol) de $\text{H}[\text{N}(\text{SePPh}_2)_2]$ y 0.201 g (0.497 mmol) de $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ se colocaron en un matraz bola de 100 mL junto con 70 mL de tolueno seco.

La mezcla de reacción sin calentamiento es una suspensión blanca aperlada. Antes de llegar a ebullición, se observa una disolución incolora. Después de 10 min. de reflujo la disolución es de color amarillo y se aprecia un precipitado blanco en el seno de la misma.

A los 40 minutos de reflujo se observa un patrón constante de IR, por lo que la reacción se da por terminada. La mezcla de reacción se dejó reposar y enfriar con corriente de N_2 . Se filtró con ayuda de tambor y la disolución transparente de color amarillo-naranja se llevó a sequedad. Al precipitado se le practicaron tres extracciones con CH_2Cl_2 (3)(10 mL) y de esta disolución se prepararon sistemas de recristalización hexano-diclorometano de donde se obtuvieron monocristales adecuados para difracción de R-X. El rendimiento fue del 78 % (0.802 g).

Datos Analíticos del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se,Se}^1\}]$ (3)

Análisis elemental: $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{NO}_4\text{P}_2\text{ReSe}_2$ (840)

% Calculado:	C, 40.00	H, 2.38	N, 1.66
% Encontrado:	C, 39.55	H, 2.47	N, 1.55

Datos Espectroscópicos del compuesto 3

IR $\nu(\text{CO})$ (KBr) (cm^{-1}):	2096 (f), 2002 (mf), 1979 (mf) 1919 (mf)
IR $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2) (cm^{-1}):	2099 (f), 2007 (mf), 1985 (mf), 1939 (mf)
RMN ^1H (CDCl_3) (ppm):	7.92, 7.40
RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) (ppm):	184.4, 183.3, 136.7, 131.5, 130.9, 128.3
RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) (ppm):	24.2
RMN ^{77}Se $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) (ppm):	-340.0

Síntesis de $[\text{Re}_2(\text{CO})_6 \mu\text{-(Br)} \mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P(S)NP(S)Ph}_2\text{-S,S'}\}]$ (**4**)

4.a. A partir de $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P(S)NP(S)Ph}_2\text{-S,S'}\}]$ (**2**) y $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$

Se colocaron 0.100 g (0.134 mmol) de $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P(S)NP(S)Ph}_2\text{-S,S'}\}]$ (**2**) y 0.054 g (0.134 mmol) de $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}]$ en un matraz bola de 100 mL. Se adicionaron 70 mL de tolueno seco y se inició el calentamiento de la disolución aperlada. En el reflujo esta disolución es de brillante y de ligero color amarillo.

El seguimiento de IR indica que la reacción termina a los 90 minutos de reflujo. La mezcla de reacción se dejó enfriar. A medida que desciende la temperatura se observa turbidez de la disolución; ésta última se lleva a sequedad retirando todo el disolvente con ayuda de la línea de vacío. El sólido blanco resultante se purifica con extracciones de CH_2Cl_2 (5)(10 mL). El rendimiento de esta reacción es del 54 %, 0.131 g.

4.b. A partir de $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2(\text{THF})_2]$ y $\text{K}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$

A una disolución de 0.138 g (0.164 mmol) de $[\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}_2(\text{THF})_2]$ en THF bajo reflujo se adicionaron 0.080 g (0.164 mmol) de $\text{K}[\text{N}(\text{SPPH}_2)_2]$ y se continuó el reflujo durante 30 minutos más. La mezcla de reacción cambia de color de amarillo fuerte a café amarillo intenso. Las bandas de IR observadas en $\nu(\text{CO})$ son: 2022 (f), 1914 (mf).

Al término del tiempo mencionado, se dejó alcanzar la temperatura ambiente y se filtró con tierra de diatomeas para después retirar el disolvente bajo vacío. La separación se hizo con extracciones de diclorometano (5)(10 mL). En la disolución cristalizan 0.034 g (rendimiento de 20%) de un compuesto de color blanco con fórmula química $[\text{Re}_2(\text{CO})_6 \mu\text{-(Br)} \mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P(S)NP(S)Ph}_2\text{-S,S'}\}]$

Datos Analíticos del compuesto $[\text{Re}_2(\text{CO})_6 \mu\text{-(Br)} \mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P(S)NP(S)Ph}_2\text{-S,S'}\}]$ (**4**)

Análisis elemental: $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{BrClNO}_6\text{P}_2\text{Re}_2\text{S}_2$ (1111)

% Calculado: C, 34.15 H, 1.89 N, 1.32

% Encontrado: C, 34.86 H, 2.50 N, 1.11

Datos Espectroscópicos del compuesto **4**

IR $\nu(\text{CO})$ (KBr) (cm^{-1}): 2026 (f), 1926 (mf).

IR $\nu(\text{CO})$ (THF) (cm^{-1}): 2022 (f), 1914 (mf)

RMN ^1H (CDCl_3) (ppm): 8.10, 7.52

RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) (ppm): 189.7, 133.7, 132.7, 130.2, 129.1

RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) (ppm): 41.0

Síntesis de $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}] [\text{OTf}]$ (**5**)

5.a. A partir de $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OTf})]$ y $\text{K}[\text{N}(\text{SPh}_2)_2]$

Se disolvieron 0.300 g (0.631 mmoles) de $[(\text{CF}_3\text{SO}_3)\text{Re}(\text{CO})_5]$ en 70 mL de CH_2Cl_2 en un matraz bola de 250 mL y se adicionaron 0.153 g (0.315 mmoles) de $\text{K}[\text{N}(\text{SPh}_2)_2]$.

Al momento de la adición se observa un ligero cambio de color en la disolución inicialmente arena a un tono amarillo claro con turbiedad blanca. Se dejó en agitación constante a temperatura ambiente. A las 2 horas 20 minutos de agitación la disolución es de color amarillo limón. Se dejaron transcurrir 30 minutos más y se detuvo la reacción. La mezcla de reacción se filtró sobre tierra de diatomeas y la disolución amarilla transparente se llevó a sequedad. El crudo de reacción se disolvió en tolueno caliente, de donde precipita un polvo blanco al descender la temperatura con 85% de rendimiento. Por filtración se separó el polvo blanco de la disolución amarilla. El precipitado blanco tiene p.f. 125-126 °C y es parcialmente soluble en CH_2Cl_2 y EtOH.

Datos Espectroscópicos del compuesto $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}\{\text{N}(\text{SPh}_2)_2\}] [\text{OTf}]$ (**5**)

IR $\nu(\text{CO})$ (KBr) (cm^{-1}):	2152 (d), 2048 (mf) 2008 (m)
RMN ^1H (CDCl_3) (ppm):	7.72, 7.55, 7.43
RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) (ppm):	180.4, 177.5, 134.6, 133.8, 133.1, 130.0
RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) (ppm):	44

Síntesis de $[\text{Re}_2(\text{CO})_6 \mu\text{-(Br)} \mu\text{-}\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se, Se'}\}]$ (**6**)

6.a. A partir de $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{SePPh}_2)_2\}]$ y $[\text{BrRe}(\text{CO})_5]$

En un matraz bola de 250 mL se colocaron 0.220 g (0.23 mmol) de $[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{Se})\text{NP}(\text{Se})\text{Ph}_2\text{-Se, Se'}\}]$ (**3**) con 0.096 g (0.23 mmol) de $[\text{BrRe}(\text{CO})_5]$ en 100 mL de tolueno recién destilado. Se colocó esta mezcla bajo reflujo durante 2 horas 25 min.. El color de la disolución pasó de incoloro a amarillo-café. Se filtró la mezcla de reacción con tierra de diatomeas y se llevó a sequedad bajo vacío. Se obtuvo un sólido blanco-café. El complejo de interés se extrae con diclorometano (5)(10 mL), con un rendimiento de 80 %. Los cristales adecuados para el análisis por difracción de rayos-X se obtuvieron de un sistema de recristalización CH_2Cl_2 /hexano 2:1 dejándolo a 4° C por varios días.

Datos Analíticos del compuesto [Re₂(CO)₆μ-(Br) μ-{Ph₂P(Se)NP(Se)Ph₂-Se,Se}] (6)

Análisis elemental: C₃₀H₂₀BrClNO₆P₂Re₂Se₂ (1162)

% Calculado:	C, 45	H, 2.7	N, 1.8
% Encontrado:	C, 43.54	H, 2.71	N, 1.59

Datos Espectroscópicos del compuesto 6

IR ν(CO) (KBr) (cm ⁻¹):	2024 (mf), 1922 (mf).
IR ν(CO) (tolueno) (cm ⁻¹):	2024 (m), 1930 (mf)
RMN ¹ H (CDCl ₃) (ppm):	8.04, 7.50
RMN ¹³ C { ¹ H} (CDCl ₃) (ppm):	188.4, 134.0, 132.7, 130.0, 128.8
RMN ³¹ P { ¹ H} (CDCl ₃) (ppm):	28.0

REFERENCIAS

- ¹ Silvestru C.; Drake, J. E.; *Coord. Chem. Rev.* **223** (2001) 117.
- ² Wilkinson, G.; Stone, F. G. A.; Abel, E. W., eds., *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press: Oxford 1982, vol. 4 pp. 162 y 1995, vol. 6 pp. 168.
- ³ Wender, I.; Pino, P.; *Organic Syntheses via Metal Carbonyls*, Wiley: New York, 1968, 1977, 2 volúmenes.
- ⁴ Ford, P. C.; Rokocki, A., *Adv. Organomet. Chem.* **28** (1988) 139.
- ⁵ (a) Alberto, R.; Schibli, R.; Waibel, R.; Abram, U.; Schubiger, A. P. *Coord. Chem. Rev.* **901** (1999) 190. (b) Alberto, R.; Schibli, R.; Egli, A., Schubiger, A. P.; Abram, U.; Kaden, T. A. *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 79.
- ⁶ Para compuestos carbonilados del grupo 7 con tetraalquilimidodifosfinatos) ver: refs. 1, 9 y (a) Ho, E. N.-M.; Wong, W.-T.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1997) 915. (b) Abram, U.; Abram, S.; Schibli, R.; Alberto, R.; Dilworth, J. R.; *Polyhedron* **17** (1998) 1303. (c) Connolly, J.; Genge, A. R. J.; Levason, W.; Orchard, S. D.; Pope, S. J. A.; Reid, G.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1999) 2343. (d) Levason, W.; Orchard, S. D.; Reid, G.; *Organometallics* **18** (1999) 1275-1280. (e) Connolly, J.; Davies, M. K.; Reid, G.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1998) 3833. (f) Connolly, J.; Goodban, G. W.; Reid, G.; Slawin, A. M. Z.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1998) 2225. (g) Herrmann, W. A.; Mihalios, D.; Öfele, K.; Kiprof P.; Belmedjahed, F.; *Chem. Ber.* **125** (1992) 1795. (h) Belafonte, A.; Calderazzo, F.; Vitali D.; Zanazzi, P. F.; *Gazz. Chim. Ital.* **115** (1985) 125. (i) Abel E. W.; Hutson, G. V.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31** (1969) 3335.
- Para compuestos del grupo 7 sin carbonilos ver refs. 8, 10, 11 y (j) Abram, U.; Schulz-Lang, E.; Abram, S.; Wegman, J.; Dilworth, J. R.; Kirmse, R.; Woollins, J. D.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1997) 623. (k) Rossi, R.; Marchi, A.; Marvelli, L.; Magon, L.; Peruzzini, M.; Casellato U.; Graziani, R.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1993) 723. (l) Rossi, R.; Marchi, A.; Marvelli, L.; Peruzzini, M.; Casellato U.; Graziani, R.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1992) 435. (m) Rossi, R.; Marchi, A.; Magon, L.; Casellato, U.; Tamburini, S.; Graziani, R.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1991) 263.
- ⁷ Zúñiga-Villarreal, N.; Silvestru, C.; Reyes-Lezama, M.; Hernández-Ortega S.; Alvarez-Toledano, C.; *J. Organomet. Chem.* **496** (1995) 169.
- ⁸ (a) Bhattacharyya, P.; Slawin, A. M. Z.; Smith, M. B.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1998) 2467. (b) Slawin, A. M. Z.; Smith M. B.; Woollins, J. D.; *Polyhedron* **17** (1998) 4465.
- ⁹ Slawin, A. M. Z.; Smith M. B.; Woollins, J. D.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1996) 3659.
- ¹⁰ Churchill, M. R.; Cooke, J.; Fennessey, J. P.; Wormald, J.; *Inorg. Chem.* **10** (1971) 1031.
- ¹¹ Zúñiga-Villarreal, N.; Reyes-Lezama M.; Espinosa, G.; *J. Organomet. Chem.* **626** (2001) 113.
- ¹² Slawin, A. M. Z.; Ward, J.; Williams, D. J.; Woollins, J. D.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 421.
- ¹³ Zúñiga-Villarreal, N.; Reyes-Lezama M.; Hernández-Ortega S.; Silvestru, C.; *Polyhedron* **17** (1998) 2679.

-
- ¹⁴ Zúñiga-Villarreal, N.; Reyes-Lezama M.; Espinosa-Pérez, G.; *J. Organomet. Chem.* **645** (2002) 54.
- ¹⁵ Zúñiga-Villarreal, N.; Reyes-Lezama M.; Espinosa-Pérez, G.; *Anal. Sci.* **18** (2002) 611.
- ¹⁶ Abram, U.; Lang, E. S.; Abram, S.; Wegmann, J.; Dilworth, J.R.; Kirmse, R.; Woollins, J. D.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1997) 623.
- ¹⁷ Reyes-Lezama, M.; Comunicación personal.
- ¹⁸ (a) Alberto, R.; Schibli, R.; Egli, A.; Schubliger, P. A.; Herrmann, W. A.; Artus, G.; Abram, U.; Kaden, T. A.; *J. Organomet. Chem.* **493** (1995) 119. (b) Baratta, W.; Bernal, I.; Calderazzo, F.; Korp, J.D.; Magill, L. S.; Marchetti, F.; Vitali, D.; *Gazz. Chim. Ital.* **126** (1996) 469.
- ¹⁹ Schmidt, P.S.; Nitschke, J.; *Inorg. Synth.* **26** (1987) 115.
- ²⁰ Calderazzo, F.; Vitali, D.; *Gazz. Chim. Ital.* (1972) 102.
- ²¹ Nitschke, J.; Schmidt, S. P.; Trogler, W.C. *Inorg. Chem.* (1985) 1972.
- ²² Scheiring, T.; Kaim, W.; Fiedler, J.; *J. Organomet. Chem.* **598** (2000) 136.
- ²³ Bernal, I.; Korp, J. D.; Calderazzo, F.; Poli, R.; Vitali, D.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1984) 1945.
- ²⁴ Correia, J. D. G.; Domingos, A.; Santos, P. I.; Montalvo, V. G.; Olivares, R. C.; Communication to 5th International Symposium on Technetium in Chemistry and Nuclear Medicine, Bressanone, Italy (1998).
- ²⁵ Porter, L. C.; Reid, A. H.; Fackler, J. P. Jr.; *Acta Cryst.* **C48** (1992) 908.
- ²⁶ Baratta, W.; Bernal, I.; Calderazzo, F.; Korp, J. D.; Magill, L. S.; Marchetti, F.; Vitali, D.; *Gazz. Chim. Ital.* **126** (1996) 469.
- ²⁷ (a) Gokel, G. W.; Leevy W. M.; Weber, M. E.; *Chem. Rev.* **104** (2004) 2723. (b) Pedersen, C. J.; Frensdorf, H. K.; *Angew. Chem. internat. Edit.* **11** (1972) 16.
- ²⁸ Crabtree, R.H.; **The Organometallic Chemistry of the Transition Metals** 2nd Ed. Wiley Interscience 1994 pp 260.
- ²⁹ Brandt, K.; Siwy, M.; Porwolik-Czomperlik, I.; Silberring, J.; *J. Org. Chem.* **66** (2001) 5701.
- ³⁰ Fischer, E. O.; Huttner, G.; Lindner, T. L.; Frank, A.; Kreissl, F. R.; *J. Organomet. Chem.* **178** (1979) 191.
- ³¹ Morrison, R. T.; Boyd, R. N.; **Química Orgánica** 5a Ed. U.S.A. 1990 pp 173.
- ³² Bhattacharyya, P.; Slawin, A. M. Z.; Williams, D. J.; Woollins, J.D.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans* (1995) 2489.
- ³³ Crocker, L.S.; Gould, G.L.; Heinekey, D.M.; *J. Organomet. Chem.* **342** (1988) 243.
- ³⁴ Atwood, J.D.; Brown, T.L.; *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 3155.

-
- ³⁵ Hernández-Arganis, M.; Hernández-Ortega, S.; Toscano, R. A.; García-Montalvo, V.; Cea-Olivares R.; *Chem. Comm.* **3** (2004) 310.
- ³⁶ Varga, R. A.; Drake, J. E.; Silvestru, C.; *J Organomet. Chem.* **675** (2003) 48.
- ³⁷ (a) Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 6th Ed. John Wiley and Sons, Inc. (b) Kemp, W., **Organic Spectroscopy** 3rd Ed Macmillan 1992 pp 60.
- ³⁸ Elschenbroich, Ch.; Salzer, A.; **Organometallics, A Concise Introduction**. 2nd Ed. VCH pp 231.
- ³⁹ Gilson, I.T.; Sisler, H. H.; *Inorg. Chem.* **4** (1965) 273.
- ⁴⁰ McQuillan, G. P.; Oxtan, I.A.; *Inorg. Chim. Acta* **29** (1978) 69.
- ⁴¹ Czernuszewicz, E.; Maslowsky, E. Jr.; Nakamoto, K.; *Inorg. Chim. Acta* **40** (1980) 19.
- ⁴² (a) Schmidpeter, A.; Groeger, H.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **345** (1966) 106. (b) Siiman, O.; Vetuskey, J.; *Inorg. Chem.* **19** (1980) 1672.
- ⁴³ Greenwood, N.N.; Earnshaw, A.; **Chemistry of the Elements**. Pergamon Press, 1984 pp 1214.
- ⁴⁴ Chamberlain, W. **The Practice of NMR Spectroscopy**. Plenum Press New York pp 112.
- ⁴⁵ Canseco-Melchor, G.; Garcia-Montalvo, V.; Toscano, R. A.; Cea-Olivares, R. *J. Organomet. Chem.* **631** (2001) 99.
- ⁴⁶ Cooney, J. M.; Gommans, L. H. P.; Main, L.; Nicholson, B. K.; *J. Organomet. Chem.* **634** (2001) 157.
- ⁴⁷ Bahttacharyya, P.; Novosad, J.; Phillips, J.; Slawin, A.M.Z.; Williams, D.J.; Woollins, J.D.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1995) 1607.
- ⁴⁸ Balakrishna, M. S.; Klein R.; Uhlenbrock, S.; Pinkerton, A. A.; Cavell, R. G.; *Inorg. Chem.* **32** (1993) 5676.
- ⁴⁹ Pernin, C. G.; Ibers, J.A.; *Inorg. Chem.* **38** (1999) 5478.
- ⁵⁰ Lehn, J.M.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 89.
- ⁵¹ Manuel, T. A.; **Advances in Organometallic Chemistry**; Editors Stone, F. G. A.; West, R. Vol.3. Academic Press, Nueva York, London (1965) pp 186.
- ⁵² Cruz-Garriz, D.; Chamizo, J. A.; Garriz, A.; **Estructura Atómica. Un enfoque Químico**. Addison-Wesley Iberoamericana 1986, pp 139.
- ⁵³ Huheey, J.E.; **Química Inorgánica. Principios de Estructura y Reactividad**. 2^a Edición. 1981, Ed. Harla. pp 77.
- ⁵⁴ Nöth, H.; *Z. Naturforsch.* **37b** (1982) 1491.
- ⁵⁵ Husebye, S.; Maartmann-Moe, K.; *Acta Chem. Scand.* **A 37** (1983) 439.

-
- ⁵⁶ Drake, J.E.; Hursthouse, M.B.; Kulcsar, M.; Light, M.E.; Silvestru, A.; *J. Organomet. Chem.* **623** (2001) 153.
- ⁵⁷ Ebert, K. H.; Cea-Olivares, R.; García-Montalvo, V.; Espinosa-Pérez G; Estrada, M. R.; Novosad, J.; Woollins, J.D.; *Z. Naturforsch. Teil B* **51** (1996) 1145.
- ⁵⁸ Flörke, U.; Egold, H.; Schwarze, D.; *Acta Cryst.* **C56**, (2000) 184.
- ⁵⁹ Zúñiga-Villarreal, N.; Germán-Acacio J. M.; Lemus-Santana A. A.; Reyes-Lezama, M.; *J. Organomet. Chem.* **689** (2004) 2827.
- ⁶⁰ Abel, E. W.; Bhargava, S.K.; Batí, M. M.; Mazid, M.A.; Orrel, K. G.; Sik, V.; *J. Organomet. Chem.* **250** (1983) 373.
- ⁶¹ (a) Fluck, E.; Goldman, F.L.; *Chem. Ber.* **96** (1963) 3091. (b) Day, R.O.; Holmes, R.R.; Schmidpeter, A.; Stoll, K.; Howe, L. *Chem. Ber.* **124** (1991) 2443.
- ⁶² Perrin, D.D.; Armarego, W. L. F.; *Purification of Laboratory Chemicals* 3rd Ed. Pergamon Press.

APÉNDICE 1

Datos cristalográficos y parámetros de colección

Complejo	$[\{\text{Re}_2(\text{CO})_6[\text{N}(\text{OPPh}_2)_2]_3\}_3\text{Na}]$	$[\text{Re}(\text{CO})_4\{\text{N}(\text{SPPPh}_2)_2\}]$	$\{\text{Re}_2(\text{CO})_6\text{Br}[\text{N}(\text{SPPPh}_2)_2]\}$
Fórmula Empírica	$\text{C}_{80}\text{H}_{62}\text{Cl}_4\text{N}_3\text{Na O}_{12}\text{P}_6\text{Re}_2$	$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N O}_4\text{P}_2\text{Re S}_2$	$\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{Br Cl N O}_6\text{P}_2\text{Re}_2\text{S}_2$
Peso Molecular	1980.3	746.71	1111.30
Sistema Cristalino	Monoclínico	Triclinico	Monoclínico
Grupo Espacial	$p2_1/c$	P-1	C2/c
a [Å]	18.289 (4)	9.058 (1)	38.791 (4)
b [Å]	21.039 (4)	12.530 (1)	9.674 (1)
c [Å]	21.403 (8)	13.163 (1)	18.556 (2)
α [°]	---	89.936 (1)	90
β [°]	91.90 (2)	81.331 (1)	97.551 (2)
γ [°]	---	84.025 (1)	90
V [Å ³]	8231 (4)	1468.7 (2)	6903.0 (13)
Z	4	2	8
δ (calc)(g/cm ³)	1.598	1.688	2.139
μ [mm ⁻¹]	3.251	4.421	8.500
F(000)	3912	728	4184
Intervalo de índices	$0 \leq h \leq 23; 0 \leq k \leq 27; -27 \leq l \leq 27$	$-10 \leq h \leq 10; -14 \leq k \leq 14; -14 \leq l \leq 15$	$-46 \leq h \leq 46, -11 \leq k \leq 11, -22 \leq l \leq 22$
Intervalo 2θ	3.0 a 55.0	1.63 a 25.00	2.12 a 24.99
Temperatura [°K]	298	293 (2)	293 (2)
Reflexiones colectadas	19459	17517	26614
Reflexiones únicas	18874	5172	6084
Reflexiones observadas	2123 ($R_{\text{int}} = 6.29\%$)	5712 ($R_{\text{int}} = 0.0802$)	6084 ($R_{\text{int}} = 0.0976$)
GOOF	1.34	1.011	0.953
R (4 σ) final [%]	7.86	3.35	3.94
wR ² final [%]	8.12	5.70	6.36
Pico más alto de δ electrónica residual [e ⁻ /Å ³]	2.11	1.668	1.438

APÉNDICE 1 (...continuación)
 Datos cristalográficos y parámetros de colección

Complejo	[Re(CO) ₄ {N(SePPh ₂) ₂ }] C ₂₈ H ₂₀ N O ₄ P ₂ Re S ₂	{Re ₂ (CO) ₆ Br[N(SePPh ₂) ₂ }] C ₃₀ H ₂₀ Br Cl N O ₆ P ₂ Re ₂ Se ₂
Fórmula Empírica	840.51	1162.64
Peso Molecular	Monoclínico	Triclinico
Sistema Cristalino	C2/c	P-1
Grupo Espacial	13.940 (1)	9.719 (1)
a [Å]	16.812 (1)	10.034 (1)
b [Å]	12.294 (1)	17.593 (1)
c [Å]	90	84.794 (2)
α [°]	90.771 (2)	86.761 (2)
β [°]	90	76.912 (2)
γ [°]	2881.1 (3)	1663.1 (3)
V [Å ³]	4	2
Z	1.938	2.322
δ (calc)(g/cm ³)	6.89	10.801
μ [mm ⁻¹]	1600	1076
F(000)	-18 ≤ h ≤ 18; -21 ≤ k ≤ 21; -15 ≤ l ≤ 15	-11 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 11, -20 ≤ l ≤ 20
Intervalo de índices	1.90 a 27.51	2.09 a 25.01
Intervalo 2θ	293 (2)	293 (2)
Temperatura [°K]	20403	19576
Reflexiones colectadas	3308	5851
Reflexiones únicas	3308 (R _{int} = 6.12%)	5851 (R _{int} = 0.0608)
Reflexiones observadas	0.981	1.005
GOOF	2.98	3.04
R (4σ) final [%]	6.95	5.49
wR ² final [%]		
Pico más alto de δ		
electrónica residual [e ⁻ /Å ³]	0.730	1.304