



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS

REACTIVIDAD DEL FRAGMENTO $[-\text{Mn}(\text{CO})_3]$ GENERADO A
PARTIR DE COMPUESTOS PENTADIENÍLICOS FRENTE A
DIVERSAS BASES DE LEWIS

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA:

Q. MARISOL REYES LEZAMA



TUTOR: Dr. Noé Zúñiga Villarreal

2008

Jurado Asignado

Presidente	Dra. María de Jesús Rosales Hoz
Vocal	Dr. Armando Cabrera Ortiz
Secretario	Dr. Erika Martin Arrieta
Primer suplente	Dra. Verónica García Montalvo
Segundo suplente	Dr. Armando Marín Becerra

El presenta trabajo se realizó en el Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México en el laboratorio 3 del edificio C, bajo la dirección del Dr. NOÉ ZÚÑIGA VILLARREAL.

Sustentante:

Q. Marisol Reyes Lezama

Asesor

Dr. Noé Zúñiga Villarreal

Parte de este proyecto fue publicado en:

Marisol Reyes-Lezama, Herbert Höpfl y Noé Zúñiga-Villarreal.

J. Organomet. Chem. **2008**, 693, 987-995.

Parte de este trabajo se presentó en los siguientes congresos:

-XXIst International Conference on Organometallic Chemistry

Universidad de la Columbia Británica

Pentadienyltricarbonylmanganese: a source for diverse nuclearity complexes.

Vancouver, Canadá

25-30 de Julio de 2004

-XXII International Conference on Organometallic Chemistry

Mono, Di, Tri and tetranuclear complexes of manganese with thiolate and phosphine ligands.

Zaragoza, España

23-28 de Julio de 2006

-Tercer Encuentro de Química Inorgánica

Universidad de Guanajuato

Selenolatos Organometálicos de Manganeso

Guanajuato Gto.

15-17 de agosto de 2007

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México

A la Facultad de Química de la UNAM

Al Instituto de Química de la UNAM

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

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

Por los espectros de Resonancia Magnética Nuclear:

Dra. Isabel Chávez Uribe
M. C. María de las Nieves Zavala Segovia
Dra. Beatriz Quiroz Castro

Espectroscopia de Masas:

IQ. Luis Velasco Ibarra

Espectroscopia de Infrarrojo:

Q. Eréndira García Ríos

Difracción de Rayos-X:

M. C. Simón Hernández Ortega
Dr. Rubén Alfredo Toscano

Biblioteca **Jesús Romo Armería:**

Guadalupe Ayala Zarco
Luz del Carmen Zárraga Arias
Lic. Sandra Guadalupe Rosas Poblano

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

INDICE

-Resumen	1
-Summary	2
-Relación de compuestos	3
-Tabla de Abreviaturas y símbolos	4
-Introducción	6
-Antecedentes generales	12
-Objetivos	23
-Capítulo 1. Preparación de compuestos $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SR})_2(\text{PR}'_3)_2]$	24
1. 1. Métodos de síntesis	24
1.2. Resultados y Discusión	28
1.2.1. Reactividad de complejo $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ (1) frente a fenil mercaptano en presencia de fosfinas terciarias y fosfitos (PPh_3 , PMePh_2 , PMe_3 , $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ y $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$)	28
1.2.1.1. Espectroscopía de Infrarrojo	30
1.2.1.2. RMN- ^1H	33
1.2.1.3. RMN- ^{13}C	36
1.2.1.4. RMN- ^{31}P	39
1.2.1.5. Propuesta de mecanismo	40
1.2.2. Reactividad de 1 frente a <i>meta</i> -aminotiofenol y <i>para</i> -aminotiofenol en presencia de PPh_3	44
1.2.2.1. Espectroscopía de Infrarrojo	46
1.2.2.2. RMN- ^1H	47
1.2.2.3. RMN- ^{13}C	48
1.2.2.4. RMN- ^{31}P	49
1.2.2.5. Propuesta de mecanismo	50
1.2.3. Reactividad de 1 frente a fenil mercaptano en presencia de PMe_3	51
1.2.3.1. Espectroscopía de Infrarrojo	52
1.2.3.2. RMN- ^1H	54

1.2.3.3. RMN- ¹³ C	54
1.2.3.4. RMN- ³¹ P	55
1.2.3.5. Propuesta de mecanismo	55
1.3. Difracción de Rayos-X	57
1.4. Parte Experimental	63
-Capítulo 2. Reactividad de 1 frente a mercaptanos en presencia de 1,2-bis	
(difenilfosfino)etano	70
2. 1. Antecedentes Particulares	70
2. 2. Resultados y Discusión	71
2.2.1. Reactividad de 1 frente a mercaptanos en presencia del	
1,2-bis(difenilfosfino)etano	71
2.2.1.1. Espectroscopía de Infrarrojo	72
2.2.1.2. RMN- ¹ H	74
2.2.1.3. RMN- ³¹ P	77
2.2.1.4. RMN- ¹⁹ F	77
2.2.1.5. RMN- ¹³ C	78
2.2.1.6. Propuesta de mecanismo	81
2.2.1.7. Difracción de Rayos-X	82
2. 3. Parte Experimental	85
-Capítulo 3. Reactividad de 1 frente a fenilselenol y fosfinas	91
3. 1. Antecedentes Particulares	91
3. 2. Resultados y Discusión	93
3. 2. 1. Reactividad de 1 frente a fenilselenol y fosfinas	93
3.2.1.1. Espectroscopia de Infrarrojo	95
3.2.1.2. RMN- ¹ H	96
3.2.1.2. RMN- ³¹ P	97
3.2.1.3. RMN- ¹³ C	97
3.2.1.4. Propuesta de Mecanismo	100
3. 2.1.5. Difracción de rayos-X	102
3. 3. Parte Experimental	106
-Conclusiones Generales	109

-Listados de rayos-X

110

-Referencias

129

Resumen

Se sintetizaron compuestos carbonilados de manganeso con nuclearidades de 1 y 2 a partir de la reacción en un paso entre el tricarbonilpentadienilmanganeso $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ (**1**) frente a mercaptanos en presencia de ligantes fosforados. En el caso de ligantes fosforados monofuncionales, como fosfinas terciarias y fosfitos, se obtienen compuestos dinucleares del tipo $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SR})_2(\text{PR}'_3)_2]$; donde $\text{R} = \text{Ph}$ y $\text{PR}'_3 = \text{PPh}_3$, **3**; $\text{PR}'_3 = \text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, **4**; $\text{PR}'_3 = \text{P}(\text{OCH}_3)_3$, **5**; $\text{PR}'_3 = \text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, **6**; $\text{PR}'_3 = \text{P}(\text{CH}_3)_3$, **9** cuando $\text{R} = m\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ -, $\text{PR}'_3 = \text{PPh}_3$, **7** y $\text{R} = p\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ -, $\text{PR}'_3 = \text{PPh}_3$, **8**. Se propone un mecanismo de reacción para la formación de estos compuestos que depende de la basicidad relativa del ligante fosforado vs la basicidad del mercaptano. En el caso del bisdifenilfosfinoetano, $(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)$ la reacción lleva a la formación de compuestos mononucleares en los que este ligante bifuncionalizado quelata al átomo de manganeso y el grupo tiolato queda terminal generando compuestos del tipo: $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{SR}(\text{Ph}_2(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)\kappa^2P,P']$; donde $\text{R} = \text{-C}_6\text{H}_5$, **10**; $\text{R} = \text{-C}_6\text{F}_5$, **11**; $\text{R} = \text{-C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-NH}_2$, **12**; $\text{R} = \text{-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-NH}_2$, **13**; $\text{R} = \text{-(CH}_2)_2\text{SH}$, **14**.

Se encontró que para la formación de los compuestos reportados en este trabajo la presencia de la función -SH del mercaptano es determinante, ya que el hidrógeno de esta función satura al pentadienilo para formar *cis*- o *trans*-1,3-pentadieno. La incorporación de los ligantes fosforados tiene lugar, entonces, cuando éstos ocupan los sitios vacantes de coordinación que deja libre el dieno al abandonar la esfera de coordinación.

El estudio de reactividad se extendió al fenilselenol (PhSeH). Se encontró que este compuesto de selenio reaccionó en condiciones más severas, respecto a las condiciones encontradas para los tioles, dando lugar a los complejos selenados de diferentes nuclearidades análogos a los azufrados: $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{SePh}]_4$, **15**; $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SePh})_2(\text{PPh}_3)_2]$, **16**; y $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{SePh})(\text{Ph}_2(\text{CH}_2)_2\text{Ph}_2)\kappa^2P,P']$, **17**.

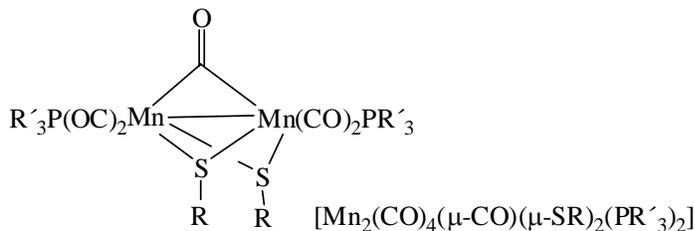
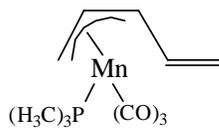
Summary

Mono- and dinuclear carbonyl manganese complexes were prepared by one pot syntheses of tricarbonylpentadienylmanganese $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ (**1**), mercaptans, and phosphorus ligands. Tertiary phosphines and phosphites lead to dinuclear complexes $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SR})_2(\text{PR}'_3)_2]$; where $\text{R} = \text{Ph}$ and $\text{PR}'_3 = \text{PPh}_3$, **3**; $\text{PR}'_3 = \text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, **4**; $\text{PR}'_3 = \text{P}(\text{OCH}_3)_3$, **5**; $\text{PR}'_3 = \text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, **6**; $\text{PR}'_3 = \text{P}(\text{CH}_3)_3$, **9** when $\text{R} = m\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ -, $\text{PR}'_3 = \text{PPh}_3$, **8** y $\text{R} = p\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ -, $\text{PR}'_3 = \text{PPh}_3$, **9**. The reaction mechanisms proposed for the formation of the complexes herein reported are dependent on the relative basicity of the sulfur ligands with respect to the phosphorus ligands. Mononuclear complexes were obtained when $(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)$ was made to react with (**1**) to afford complexes $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{SR}(\text{Ph}_2(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)\kappa^2P,P']$; where $\text{R} = \text{-C}_6\text{H}_5$, **10**; $\text{R} = \text{-C}_6\text{F}_5$, **11**; $\text{R} = m\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ -, **12**; $\text{R} = p\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ -, **13**; $\text{R} = \text{-(CH}_2)_2\text{SH}$, **14** with terminal thiolate groups.

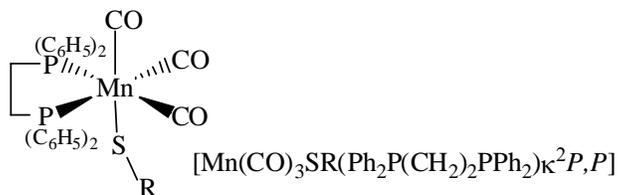
The -SH moiety proved to be instrumental in the formation of the complexes reported in this work, since saturation of the pentadienyl ligand to *cis*- or *trans*-1,3-pentadiene was accomplished by the hydrogen atom of the sulfhydryl group. Ligation of the phosphine ligands to the metal center was achieved by occupation of the vacant sites made available when the pentadiene left the coordination sphere.

The reaction chemistry studies of $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ were extended to phenylselenol. Complexes $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{SePh}]_4$, **15**; $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SePh})_2(\text{PPh}_3)_2]$, **16**; and $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{SePh})(\text{Ph}_2(\text{CH}_2)_2\text{Ph}_2)\kappa^2P,P']$, **17** were obtained. The reaction conditions for the formation of these complexes were more drastic in comparison with those employed for the corresponding sulfur analogs.

Relación de compuestos



PR' ₃	R	Complejo
P(C ₆ H ₅) ₃	C ₆ H ₅	3
P(CH ₃)(C ₆ H ₅) ₂	C ₆ H ₅	4
P(OCH ₃) ₃	C ₆ H ₅	5
P(OCH ₂ CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	6
P(C ₆ H ₅) ₃	<i>m</i> -NH ₂ -(C ₆ H ₄)	7
P(C ₆ H ₅) ₃	<i>p</i> -NH ₂ -(C ₆ H ₄)	8
P(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	9



R	Complejo
-C ₆ H ₅	10
-C ₆ F ₅	11
- <i>m</i> -NH ₂ (C ₆ H ₄)	12
- <i>p</i> -NH ₂ (C ₆ H ₄)	13
-(CH ₂) ₂ SH	14

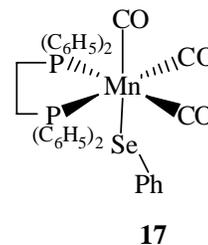
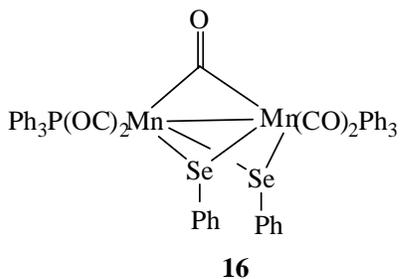
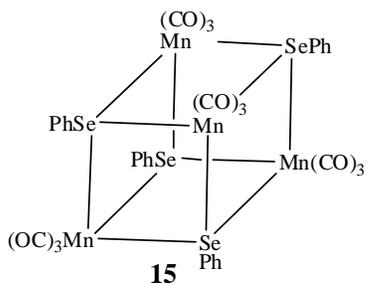


Tabla de abreviaturas y símbolos

δ : desplazamiento químico

μ : puente

$\Delta\delta$: diferencia de desplazamiento químico RMN

λ : longitud de onda

calc: calculado

$^{\circ}\text{C}$: grados centígrados

C_i : carbono *ipso*

Cp: C_5H_5 , ciclopentadienilo

d: en RMN señal doble

d: en IR banda débil

desc: descompone

DIFOS: $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, P-P

Et: $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, etilo

enc: encontrado

FAB: bombardeo rápido de átomos

f: fuerte

Hz: hertz

h: horas

+I: electrodonador por efecto inductivo

IR: Infrarrojo

J : constante de acoplamiento

$\kappa^2\text{P},\text{P}$: quelato a través de dos átomos de fósforo

m: señal múltiple

Me: $-\text{CH}_3$, metilo

min: minutos

mf: muy fuerte

m : sustitución meta en un anillo aromático

m/z : relación masa carga

o : sustitución orto en un anillo aromático

p: sustitución para en un anillo aromático

p.f.: punto de fusión

Ph: -C₆H₅, fenilo

ppm: partes por millón

RMN: Resonancia Magnética Nuclear

s: señal simple

t: señal triple

TMS: tetrametil silano, Si(CH₃)₃

Introducción

El pentadienilo, ligante hidrocarbonado de cinco miembros (C_5H_7) y análogo abierto del ciclopentadienilo (Cp , C_5H_5), ha sido ampliamente estudiado. En un principio el interés que despertó se debió básicamente a que el pentadienilo carbaniónico mostró ser un intermediario de reacción importante en síntesis orgánica para formar enlaces carbono-carbono.ⁱ Un aspecto importante del pentadienilo carbaniónico es la deslocalización electrónica sobre los átomos de carbono, pues conduce a un efecto estabilizador de acuerdo con estudios teóricos.ⁱⁱ La deslocalización de la carga a través de los cinco átomos de carbono promueve la formación de tres posibles geometrías del esqueleto de carbonado cuando esta especie se encuentra en solución: U, W y S; Figura 1.

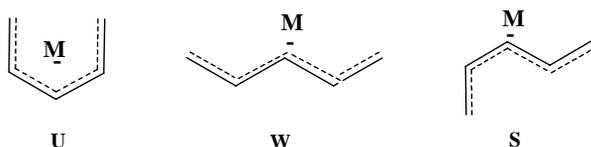


Figura 1

Estas conformaciones dependen tanto del contraión metálico como del disolvente en el que se encuentra el anión (los sustituyentes en el pentadienilo juegan un papel importante, no obstante, consideraremos sólo el ligante (C_5H_7) sin sustituyentes). Por ejemplo, el pentadienilo de litio presenta la conformación W en solución de tetrahidrofurano; por su parte, el análogo de potasio adquiere la conformación U en este mismo disolvente y al cambiar el disolvente por pentano la conformación U cambia a W,ⁱⁱⁱ Figura 2.

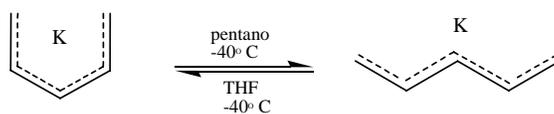


Figura 2

Esta capacidad del pentadienilo de cambiar de conformación al interaccionar con metales del grupo principal se mantiene al unirse con metales de transición.

Los complejos pentadienílicos con metales de transición presentan estabilidad termodinámica y una versatilidad en la reactividad química en reacciones estequiométricas y en catálisis con respecto a los sistemas ciclopentadienílicos (C_5H_5) y alílicos (C_3H_5).^{iv} Lo anterior se explica por la facilidad con la que el pentadienilo puede cambiar de hapticidad^v (número de átomos de carbono unidos al centro metálico) $\eta^5 \rightleftharpoons \eta^3 \rightleftharpoons \eta^1$. El pentadienilo hapto tres puede considerarse semejante a un sistema alílico sustituido con un grupo vinílico, por lo que para describir esta geometría deben tomarse en cuenta los isómeros *syn* y *anti* que se muestran en la figura 3.

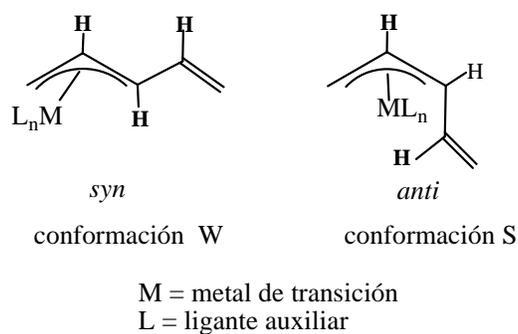


Figura 3

El pentadienilo hapto uno (η^1) presenta dos posibilidades de enlace a un metal de transición: a través de uno de los carbonos terminales del ligante (Figura 4(A)) o por el carbono central, (Figura 4(B)).^{vi}

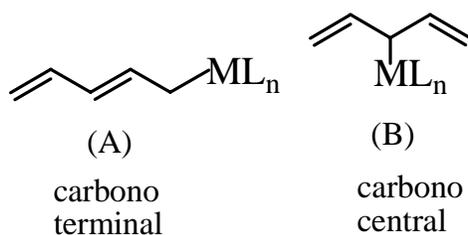


Figura 4

Las tres posibles hapticidades que el ligante pentadienilo presenta (η^1 , η^3 y η^5) en combinación con sus tres conformaciones viables (U, W y S) le confieren mayor reactividad con respecto a los ligantes alilo y ciclopentadienilo; esta reactividad del

pentadienilo es un reflejo de las formas en que se enlaza a un centro metálico como se muestran en la Figura 5.^{vii}

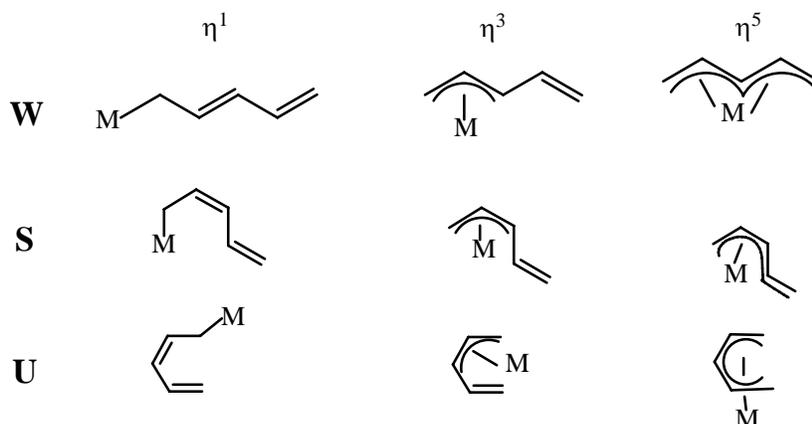


Figura 5

El pentadienilo generalmente se coordina con su conformación U a metales de transición; no obstante, también las otras conformaciones y hapticidades han sido observadas, ya sea en compuestos aislados o como intermediarios de reacción. La estabilidad termodinámica que presentan los compuestos pentadienílicos con metales de transición respecto a los compuestos alílicos puede ser explicada considerando las estructuras resonantes que presentan ambos sistemas. Se encuentra que, cuando el ligante alilo se enlaza a un metal ($\text{metal}-(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$) como se muestra en la Figura 6 A, se considera un enlace σ C-metal (Figura 6 A1) y un enlace π olefina-metal (figura 6 A2) los cuales están en resonancia; mientras que el sistema pentadienílico ($\text{M}-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)$) que se muestra en la Figura 6 B se puede representar como dos enlaces π olefina-metal y uno σ C-metal (Figura 6 B1, B2 y B3). El hecho de que el pentadienilo presente un enlace π olefina-metal más que el alilo, hace que pueda ser considerado como un mejor ligante quelatante que el alilo^{viii}.

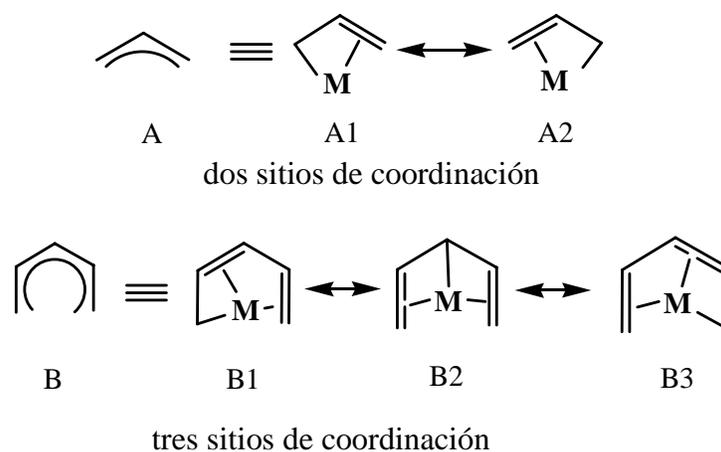


Figura 6

Se ha propuesto que los metallocenos abiertos son termodinámicamente más estables que sus análogos cerrados,^{ix} esto se puede explicar al comparar los orbitales moleculares del pentadienilo en conformación U con los orbitales del ciclopentadienilo como se muestran en la Figura 7.

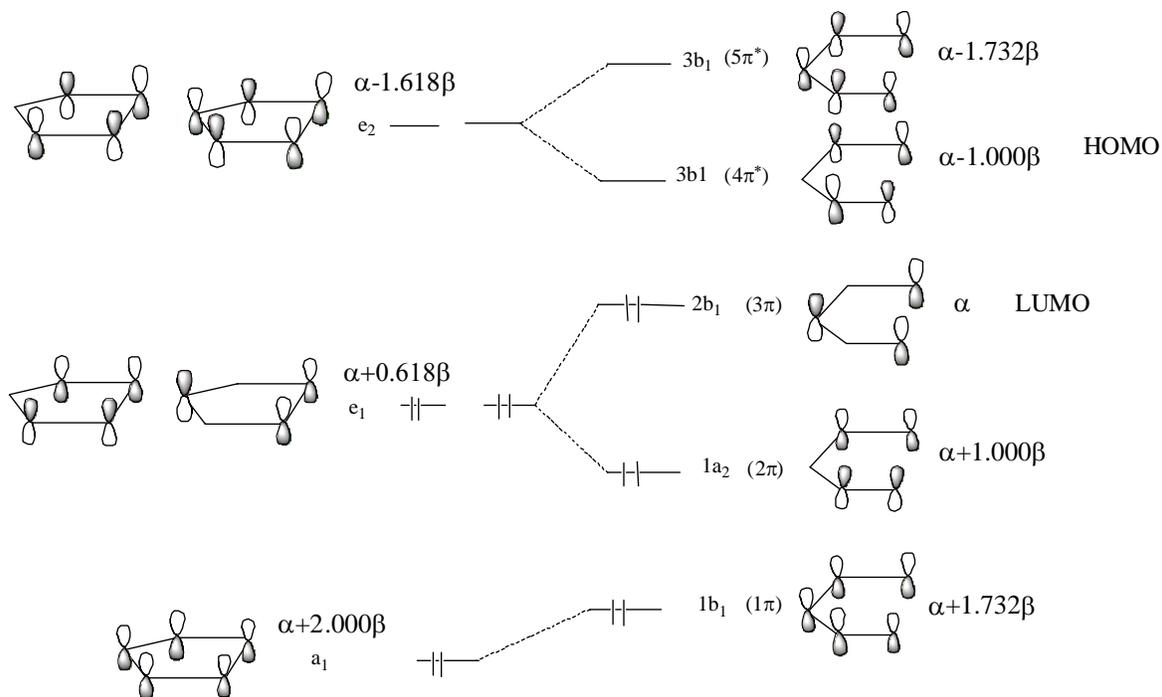


Figura 7

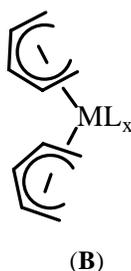
Al definir al pentadienilo como un anión donador de seis electrones, sus tres orbitales llenos son, en promedio, más altos en energía que los del ciclopentadienilo sugiriendo con esto que el pentadienilo es un mejor donador π (a través de sus tres orbitales π ocupados) que el ciclopentadienilo; mientras que los dos orbitales π^* vacíos del pentadienilo son menores en energía con respecto a su contraparte en el ciclopentadienilo.

Lo anterior indica que el pentadienilo es un mejor aceptor δ (a través de su orbital $4\pi^*$ vacío, Figura 7). Debe mencionarse que el traslape metal ligante y las repulsiones entre los ligantes no se han tomado en cuenta para estas consideraciones. El pentadienilo en determinadas circunstancias puede presentar un enlace metal-carbono más fuerte que el ciclopentadienilo,^x así como la capacidad para enlazarse a metales de transición en bajos estados de oxidación.

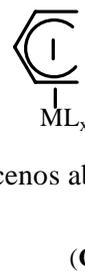
El interés que despertó el estudio de compuestos organometálicos pentadienílicos con hapticidad de cinco llevó a la síntesis tanto de compuestos pentadienilícos homolépticos como heterolépticos. Los compuestos homolépticos pueden considerarse como metalocenos abiertos paralelos (Figura 8(A)). Partiendo de esta clasificación los complejos pentadienílicos que tienen ligantes auxiliares aparte de los dos pentadienilos pueden nombrarse como metalocenos abiertos angulares (Figura 8(B)) y si un pentadienilo es sustituido por un ligante auxiliar el complejo se puede visualizar como un metaloceno abierto mixto (Figura 8(C)).



metalocenos abiertos paralelos



metalocenos abiertos angulares



metalocenos abiertos mixtos

M = metal de transición
L = ligante auxiliar

Figura 8

Bajo esta clasificación los metallocenos abiertos mixtos presentan un gran interés para el estudio de reactividad del ligante pentadienilo $[M(\eta^5\text{-pentadienilo})(\text{CO})_n]$, pues es en este tipo de compuestos donde se encuentra fuera de la influencia de otro ligante pentadienilo y su química estará sujeta al metal y a los ligantes auxiliares. Es importante mencionar que el primer compuesto pentadienílico carbonílico con un metal de transición sintetizado fue un metalloceno abierto mixto catiónico $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3][\text{ClO}_4]$,^{xii} compuesto preparado a partir del *trans*-pentadienol con pentacarbonilhierro y ácido perclórico cuya estructura se determinó por resonancia magnética nuclear.^{xiii}

El tricarbonilpentadienilmanganeso $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ ^{xiii} (metalloceno abierto mixto) análogo abierto del cimantreno $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$ ^{xiv} (metalloceno mixto) presenta una significativa diferencia de reactividad frente a nucleófilos neutros.

En este trabajo se reporta el estudio de reactividad del tricarbonilpentadienilmanganeso frente a mercaptanos en presencia de fosfinas y fosfitos así como un estudio comparativo con el fenilselenol. En el **Capítulo 1** se reporta la reactividad de **1** frente a fenil mercaptano en presencia de fosfinas terciarias monofuncionalizadas y fosfitos. En el **Capítulo 2** se aborda la reactividad de **1** frente a mercaptanos con diferentes basicidades en presencia de DIFOS. En el **Capítulo 3** se reportan las síntesis de compuestos con fenilselenol y se establece un estudio comparativo de reactividad con fenil mercaptano.

-
- ⁱ. R. B. Bates y C. A. Ogle *Carbanion Chemistry*; Springer-Verlag: Heidelberg, 1983.
- ⁱⁱ. R. Hoffman y R. A. Olofson *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 943.
- ⁱⁱⁱ. H. Yasuda, M. Yamauchi y A. Nakamura *J. Organomet. Chem.* **1980**, 202, C1.
- ^{iv}. P. Powell, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, 26, 125.
- ^v. (a) R. D. Ernst, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 56
(b) R. D. Ernst, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1255.
(c) R. D. Ernst, *Organometallics*, **2003**, 22, 1923.
(d) J. R. Bleeker y W.-J. Peng, *Organometallics*, **1986**, 5, 635.
- ^{vi}. R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*: Wiley-Interscience: New Jersey **2005**; p. 146.
- ^{vii}. P. Powell *Adv. Organomet. Chem.*, **1986**, 26, 125.
- ^{viii}. R. D. Ernst *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 56.
- ^{ix}. C. Elschenbroich, *Organometallics*; Wiley-VCH: Weinheim, 2006; p. 447-448.
- ^x. R. D. Ernst, *Struct. Bonding (Berlin)* **1984**, 57, 1.
R. D. Ernst, *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 56.
- ^{xi}. J. E. Mahler y R. Pettit *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 1511.
- ^{xii}. J. E. Mahler y R. Pettit *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3955.
- ^{xiii}. D. Seyferth, E. W. Goldman y J. P. Cornet *J. Organomet. Chem.* **1981**, 208, 189.

^{xiv}. E. O. Fischer, R. Jira *Z. Naturforsch.* **1954**, *9b*, 618.

Antecedentes generales

El tricarbonilpentadienilmanganeso $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ (compuesto **1**) compuesto organometálico octaédrico coordinativamente saturado, de dieciocho electrones, es un sólido amarillo estable a baja temperatura en atmósfera inerte. Al ser una molécula que contiene carbonilos algunos de sus estudios de reactividad se han enfocado a las reacciones típicas de estos compuestos: sustitución de sus grupos carbonilo por distintos ligantes. Es así que el $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ se ha estudiado frente a ligantes neutros con heteroátomos de los grupos 15 y 16, como fosfinas terciarias (R_3P) y secundarias (R_2PH), fosfitos ($(\text{RO})_3\text{P}$), arsinas (R_3AS),¹⁵ aminas secundarias (HNR_2), primarias (H_2NR)¹⁶ y mercaptanos (RSH).¹⁷

Las reacciones con fosfinas terciarias y fosfitos se llevan a cabo en condiciones de reflujo de ciclohexano o temperatura ambiente dependiendo de la basicidad de Lewis del ligante fosforado. En el caso de fosfinas fuertemente básicas como PMe_3 , PMe_2Ph , y $\text{P}(\text{n-Bu})_3$, la reacción procede con relaciones equimolares y a temperatura ambiente; el compuesto que se genera es un compuesto de dieciocho electrones que contiene tres grupos carbonilo un ligante fosforado y el ligante pentadienilo enlazado como hapto tres, como se muestra en la Figura 9. El tiempo de reacción así como el rendimiento se pueden relacionar con la basicidad de Lewis del ligante fosforado que se utiliza.

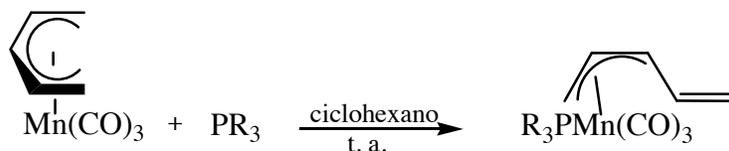


Figura 9

Al utilizar reflujo de ciclohexano en el proceso anterior, se propicia la salida de uno de los grupos carbonilo y la regeneración de la hapticidad cinco en el ligante pentadienilo (C_5H_7) y generar un compuesto monosustituido con dos grupos carbonilo y un ligante fosforado como se muestra en la Figura 10.

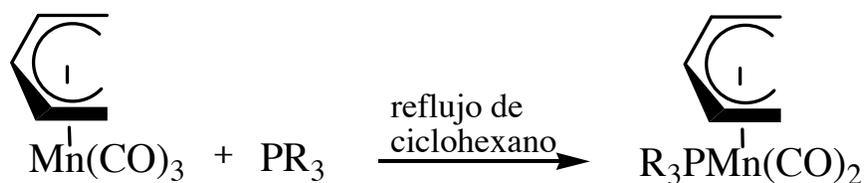


Figura 10

El mecanismo que se propone para esta reacción es de tipo asociativo: primero se forma un compuesto con hapticidad tres y posteriormente un compuesto con hapticidad de cinco, tras la eliminación de un grupo carbonilo, como se muestra en la Figura 11.



Figura 11

En las reacciones con fosfinas menos básicas como la trifenilfosfina (PPh_3) y triciclohexilfosfina ($\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$), así como con fosfitos, se ha reportado que no se detecta la formación del intermediario con hapticidad de tres. En las reacciones con fosfitos la concentración y la velocidad de reacción guardan relación: al aumentar al doble la concentración del fosfito la velocidad de la reacción aumenta, como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1

$\text{P}(\text{OR})_3$	$[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]:\text{P}(\text{OR})_3$ (1:1) tiempo (h)	$[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]:\text{P}(\text{OR})_3$ (1:2) tiempo (h)
$\text{P}(\text{OMe})_3$	20	7
$\text{P}(\text{OEt})_3$	19	7
$\text{P}(\text{OPh})_3$	8	3

Por otro lado, la trifenilarsina (AsPh_3), un ligante que contiene un heteroátomo del mismo grupo del fósforo, no presenta reactividad en condiciones térmicas en ciclohexano frente a $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$; es necesario utilizar radiación ultravioleta con una relación

molar 1:2 ($[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]:\text{AsPh}_3$) para obtener el complejo monosustituido con hapticidad cinco que se muestra en la Figura 12.



Figura 12

Al igual que en el caso anterior, el seguimiento por espectroscopía de infrarrojo no mostró evidencia de la formación del intermediario hapto tres.

Con aminas secundarias, R_2NH , el tricarbonylpentadienilmanganeso presenta una reactividad diferente a la observada con fosfinas terciarias, fosfitos y trifenilarsina. En el caso de las aminas secundarias^{18b} no se lleva a cabo la reacción de sustitución, en su lugar ocurre el ataque de la amina al átomo de manganeso y al pentadienilo: el hidrógeno de la amina satura la posición terminal del pentadienilo y genera así el ligante aminopentenilo, como se muestra en la Figura 13.

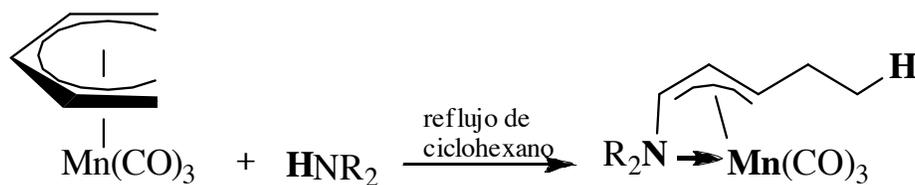


Figura 13

La reactividad de las aminas frente al tricarbonylpentadienilmanganeso depende también de la presencia del hidrógeno en la función $-\text{NH}$; siendo esto el motivo por lo que las aminas terciarias no reaccionan frente al $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$. Pues no forman el enlace Mn-N-C (pentadienílico). Al sustituir un hidrógeno *syn*- por un grupo metilo en el ligante pentadienilo se obtiene el complejo *syn*-1-metil- η^5 -pentadieniltricarbonylmanganeso el cual al reaccionar con la pirrolidina o piperidina se observa la reactividad antes mencionada pero con la generación de isómeros como se muestra en la Figura 14.

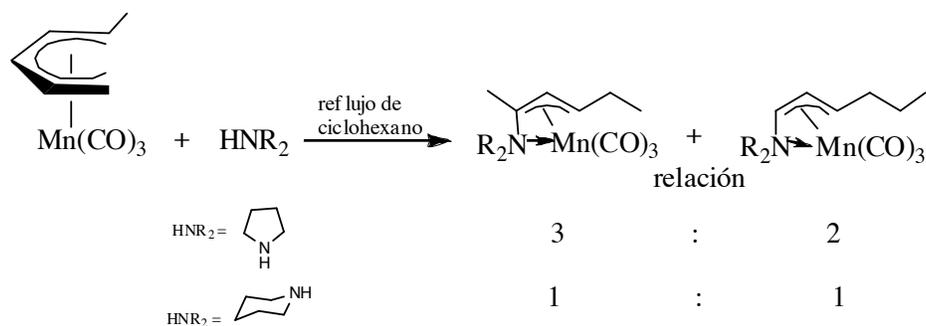


Figura 14

La relación molar que se utilizó en esta reacción es 1:8 con la amina en exceso. La existencia del metilo en la posición 1 del ligante pentadienilo no dirige el ataque a un sitio determinado, es decir, en el ataque de una amina secundaria hacia el compuesto pentadienílico no existe un control predominante, ya sea por carga o por efecto estérico.

Con el afán de establecer una propuesta mecanística para la formación de este tipo de compuestos se deuteró la función -NH en la pirrolidina y se encontró que el enlace N-D se rompe y la adición se da en las posiciones 1,5 del ligante pentadienilo, como se muestra en la Figura 15.

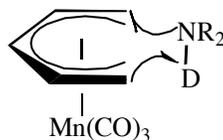


Figura 15

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear de C-13 mostró que el átomo de deuterio se incorpora en una posición terminal del sistema pentadienilo, por lo que se puede proponer un mecanismo de reacción como el mostrado en la Figura 16.

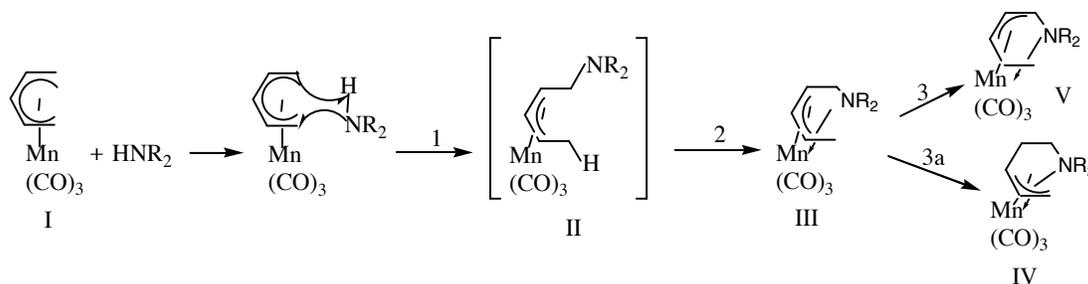


Figura 16

La resonancia magnética nuclear de protón y la espectroscopía de infrarrojo mostraron que no se forma ningún intermediario η^3 -(C₅H₇), descartando de esta manera el posible ataque hacia el átomo de manganeso como primer paso y por ende un mecanismo asociativo.

En el mecanismo propuesto se considera como primer paso (Figura 16, número 1) la adición 1,5 de la amina al ligante pentadienilo (como lo muestra el experimento de deuteración de la amina, Figura 15), esto genera el sistema alílico η^3 -aminopentenilo (Figura 16, número II), la imposibilidad de detectar los intermediarios de reacción (especies 2, 3 y 3a Figura 16) por espectroscopía de infrarrojo y resonancia magnética nuclear se debe a que los rearrreglos electrónicos ocurren más rápidamente que la escala del tiempo de detección de dichas espectroscopías.

Las estructuras de rayos-X de los compuestos η^3 -pirrolidinopentadieniltricarbonilmanganeso y η^3 -piperidinopentadieniltricarbonilmanganeso muestran que las geometrías de ambas moléculas es octaédrica distorsionada, considerando que el fragmento alílico ocupa dos sitios de coordinación. los demás sitios están ocupados por el átomo de nitrógeno y los tres grupos carbonilo, con una disposición espacial fac. El ligante aminopentenilo se une al átomo de manganeso a través de tres átomos de carbono y del átomo de nitrógeno. La conformación syn que adopta el ligante pentenilo es igual a la observada en solución. El nitrógeno se encuentra en posición anti.

La reactividad que presentan estos compuestos aminopentenílicos frente a la dimetilfenilfosfina genera complejos en los que se adiciona dicha fosfina terciaria al átomo de manganeso lo que propicia la ruptura del enlace de coordinación N-Mn, como se muestra en la Figura 17.

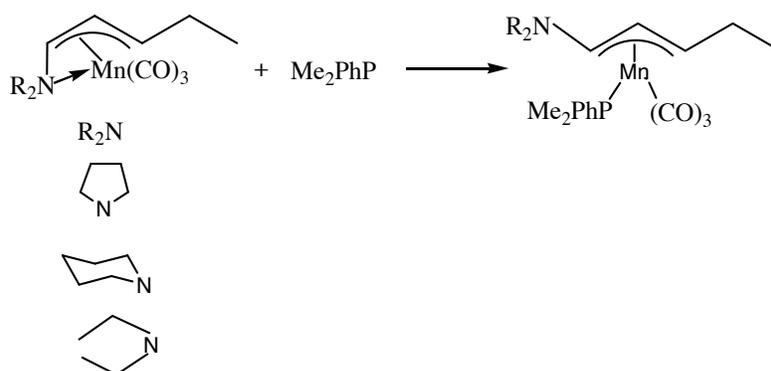


Figura 17

Las reacciones se llevaron a cabo en relaciones equimolares, en la Tabla 2 se muestran las condiciones de reacción.

Tabla 2

compuesto	tiempo de reacción (h)	rendimiento (%)
	22 t. a.	18
	4 reflujo	54
	2 reflujo	72

La formación de estos compuestos refleja la preferencia por la formación del enlace P→Mn sobre el enlace N→Mn. Esta preferencia está ligada al poder nucleofílico de la fosfina sobre el de la amina.

La preferencia de la coordinación P→Mn de la dimetilfenilfosfina sobre la coordinación N→Mn se confirma al sintetizar los complejos $[\text{Mn}(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ (complejo **A** Figura 18) y $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ (complejo **B** Figura 18); en estos complejos la fosfina terciaria se encuentra coordinada al centro metálico, ambos compuestos se hicieron reaccionar con pirrolidina ($\text{C}_4\text{H}_8\text{NH}$). Se detectó por infrarrojo que al hacer reaccionar el complejo A frente a la pirrolidina se genera después de 9 horas de

reacción en reflujo de ciclohexano el complejo **B**. No hay reacción con la pirrolidina. El complejo **B**, a su vez, no muestra reactividad alguna frente a la piperidina incluso a temperatura de ciclohexano, es decir, una vez incorporada la fosfina en el compuesto pentadienílico (ya sea como hapto tres o hapto cinco) los compuestos ya no presentan reactividad frente a las aminas, como se muestra en la Figura 18.

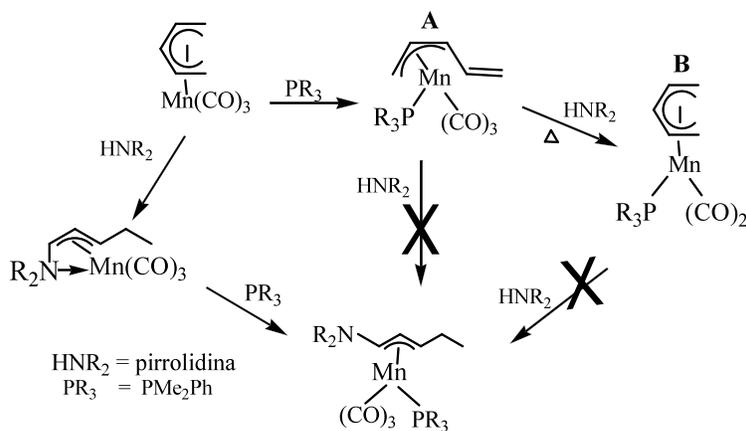


Figura 18

La reactividad del tricarbonylpentadienilmanganeso con aminas primarias es muy semejante a la observada con aminas secundarias, se obtienen los compuestos η^3 -aminopententiltricarbonylmanganeso, La relación molar con la ciclohexilamina es 1:6 ($[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]:\text{H}_2\text{NR}$), ver Figura 19.

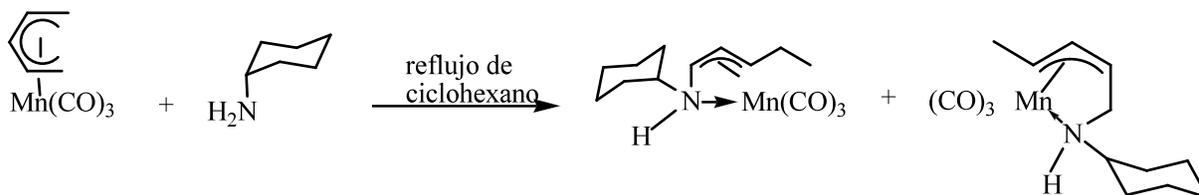


Figura 19

La relación molar con la ciclohexilamina estudiada es 1:6 ($[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]:\text{H}_2\text{NR}$). Esta reacción con terbutilamina se llevó a cabo en una ampolla de vidrio sellada al vacío; mientras que la ciclohexilamina se hizo en un sistema abierto en

reflujo de ciclohexano. Ambos compuestos son muy sencibles y en solución descomponen rápidamente; en estado sólido se observa la descomposición a partir de las 24 horas.

La reacción del tricarbonilpentadienilmanganeso con fosfinas secundarias genera los compuestos donde la fosfina se coordina al átomo de manganeso y al mismo tiempo se enlaza al ligante pentadienilo (como sucede con aminas primarias y secundarias) y genera el enlace Mn-P-C(pentadienilo); esto indica que el hidrógeno de la función -PH se adiciona al ligante pentadienilo saturándolo y generar el ligante fosfapentenilo, ver Figura 20.

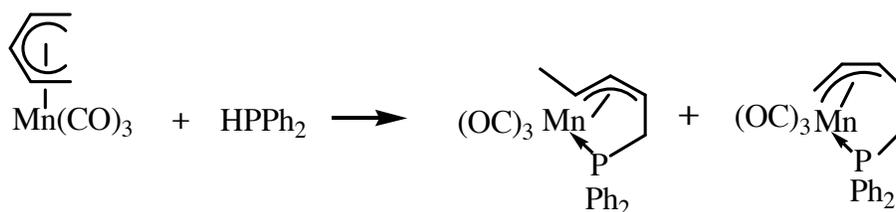


Figura 20

La reacción entre la difenilfosfina (HPh₂) y el [Mn(η⁵-C₅H₇)(CO)₃] se lleva a cabo a temperatura ambiente en un tiempo de cinco horas con una relación equimolar. La preferencia del manganeso por las fosfinas en comparación de las aminas se observa en los compuestos obtenidos con fosfinas secundarias pues al reaccionar éstos con la dimetilfenilfosfina se rompe el enlace N→Mn para formar el enlace Mn→P.

Un aspecto digno de ser destacado respecto a la reactividad de las aminas y fosfinas secundarias frente al [Mn(η⁵-C₅H₇)(CO)₃] es el sitio de ataque por parte de la base nitrogenada o fosforada. En el caso de las aminas secundarias en los productos resultantes el átomo de nitrógeno se encuentra vecino al fragmento alílico formando parte de la deslocalización, generando un sistema aminopentenílico (ver Figura 21 a); mientras que en el caso de las fosfinas secundarias en el sistema fosfapentenílico los átomos de fósforo se unen al ligante hidrocarbonado en la posición más alejada del sistema alílico como se puede ver en la Figura 21 b.

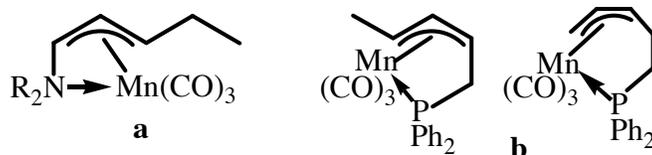


Figura 21

La diferencia en regioselectividades entre las aminas y fosfinas secundarias permite proponer un mecanismo de adición para la generación de los sistemas amino y fosfapentenilos; en dicha propuesta se considera un mismo intermediario, la diferencia radica en los arreglos electrónicos que conducen a las especies aisladas; como se muestra en la Figura 22.

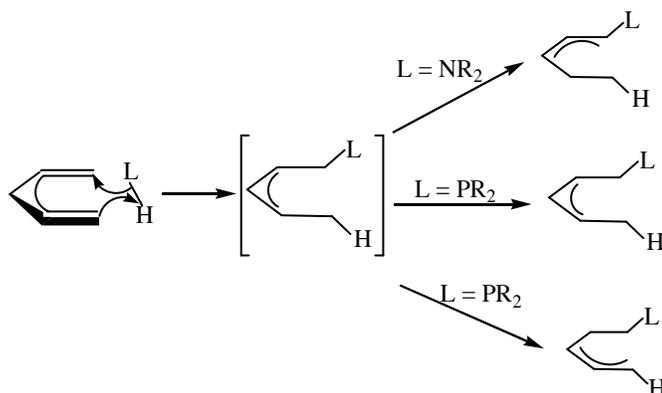


Figura 22

El mayor poder nucleofílico o polarizabilidad del fósforo¹⁸ con respecto a la del nitrógeno puede sugerirse como la causa de que el átomo de fósforo tenga la capacidad de coordinarse al centro metálico sin tener que conjugarse al fragmento alílico, mientras que la coordinación del nitrógeno se facilita si éste compensa su carga positiva con los electrones π del fragmento alílico resultado de la conjugación del sistema aminopentenílico.

La reactividad del $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ también se ha probado con mercaptanos. Las reacciones se llevan a cabo en relación equimolar a temperatura ambiente para generar compuestos tetranucleares o heterocubanos de fórmula $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{SR}]_4$.¹⁹ En estos compuestos ya no está presente el ligante pentadienilo, se conserva el fragmento $-\text{Mn}(\text{CO})_3$ y los grupos tiolato forman puentes a tres centros como se muestra en la Figura 23.

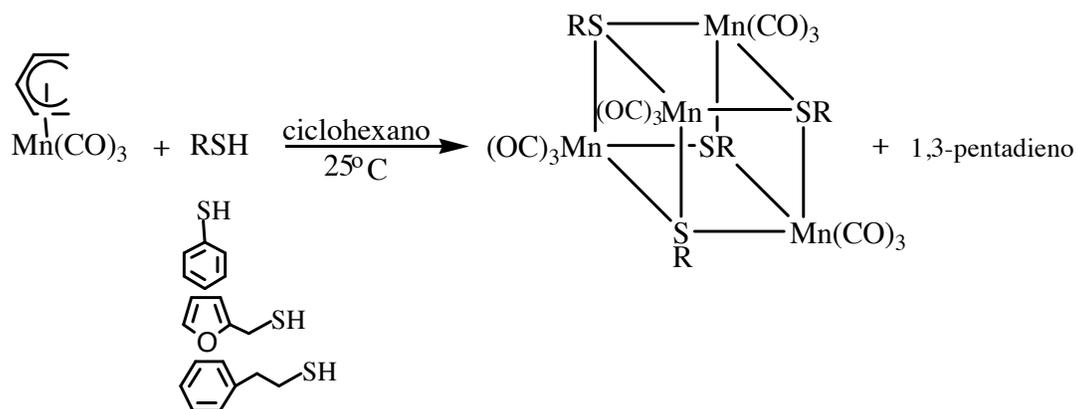


Figura 23

Se puede establecer una relación de reactividad entre los mercaptanos (RSH) y las aminas (R_2NH y RNH_2): en ambos casos es indispensable la presencia del hidrógeno unido al heteroátomo para que se lleve a cabo la reacción; pues, como ya se mencionó, las aminas terciarias (R_3N) al igual que los tioéteres (R_2S) no presentan reactividad frente al tricarbonylpentadienilmanganeso debido a la ausencia del átomo de hidrógeno unido al heteroátomo. En el caso de las aminas el átomo de hidrógeno satura al ligante pentadienilo y genera el ligante aminopentenilo por formación de enlace C-N; mientras que con los mercaptanos el átomo de hidrógeno satura al ligante pentadienilo para generar el 1,3-pentadieno, el cual es un ligante lábil que al salir de la esfera de coordinación genera sitios de libres para la formación de las especies tetranucleares.

En el mecanismo de reacción que se propone para la formación de los compuestos tetranucleares se considera como primer paso la adición del mercaptano al átomo de manganeso para generar la especie $[\text{Mn}(\text{SR})(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{H})(\text{CO})_3]$ (Figura 24 (A)) en la que hay un cambio de hapticidad en el pentadienilo de $\eta^5 \rightarrow \eta^3$. Posteriormente se considera la migración del átomo de hidrógeno a una posición terminal del ligante η^3 -pentadienilo (Figura 24 (B)) y generar el 1,3-pentadieno coordinado al átomo de manganeso como hapticidad 4 y dejando al grupo tiolato terminal (Figura 24 (C)). El 1,3-pentadieno es un compuesto estable y volátil por lo que se puede considerar el fragmento $[\text{Mn}(\text{SR})(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)(\text{CO})_3]$ como una especie potencial de catorce electrones ya que al abandonar el centro metálico deja un fragmento de catorce electrones con dos sitios de coordinación vacíos.

Generalmente los compuestos carbonílicos de manganeso son de dieciocho electrones por lo que para completar los electrones alrededor del átomo de manganeso se agrupan cuatro fragmentos semejantes $[\text{Mn}(\text{SR})(\text{CO})_3]$ y generan así la especie tetranuclear (Figura 24 (D)), tras la salida del 1,3-pentadieno.

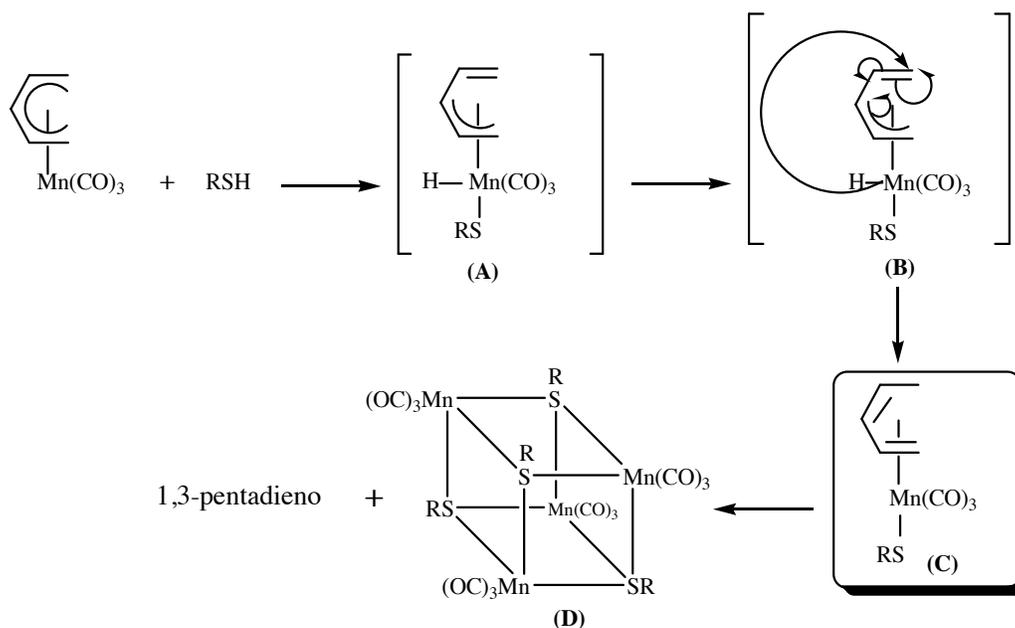


Figura 24

Se considera, entonces, que la especie con hapticidad de cuatro (Figura 24 (C)) es la que da paso a la formación del heterocubano; esto si en el medio de reacción no existe otra base de Lewis.

Objetivos

-Explorar la reactividad de compuestos pentadienílicos frente a bases fosforadas y mercaptanos en un solo paso de reacción.

Objetivos particulares

1. Evaluar la reactividad de la función –SH sobre compuestos pentadienílicos en presencia de ligantes fosforados.
2. Establecer la influencia de las basicidades relativas de los ligantes sobre la nuclearidad de los complejos resultantes.
3. Extender los estudios de reactividad al fenilselenol.

-
14. E. O. Fischer, R. Jira *Z. Naturforsch.* **1954**, *9b*, 618.
15. M. A. Paz-Sandoval, P. Powell, M. G. B. Drew, R. N. Perutz *Organometallics* **1984**, *3*, 1026.
- 16.(a) M. A. Paz-Sandoval, R. Sánchez Coyotzi, N. Zúñiga-Villarreal, R. D. Ernst y A. M. Arif. *Organometallics* **1995**, *14*, 1044.
(b) N. Zúñiga-Villarreal, M. A. Paz-Sandoval, P. Joseph-Nathan y R. O. Esquivel. *Organometallics* **1991**, *10*, 2616.
17. M. Reyes-Lezama, R. A. Toscano y N. Zúñiga-Villarreal. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *517*, 19.
18. A. B. Burg y P. J. Slate *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1107.
20. E. W. Abel, A. M. Atkins, B. C. Crosse, G. V. J. Hutson *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 687.
21. V. Küllmer, H. Vahrenkamp *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3799.
22. L. J. Lyons, H. M. Tegen, K. J. Haller, D. H. Evans, P. M. Treichel, *Organometallics* **1988**, *7*, 357.
23. P. M. Treichel, H. M. Tegen *J. Organomet Chem.* **1985**, *292*, 385.
24. F. P. Pruchnik, *Organometallic Chemistry of the Transition Elements*; Plenum Press: New York 1990; p. 33-36.
25. R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*; Wiley and Sons: New Jersey, 2005; pp 99-101.
26. H. Friebolin. *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*; VCH Publishers: Weinheim, 1993; pp 58-65.
27. H. Friebolin, *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*; VCH Publishers: Weinheim, 1993; pp 83-106.
- 28 M. B. Smith. y J. March; *March's Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanisms, and Structure*; John Wiley & Sons: New York, 2001, p. 18.
- 29 C. A. McAuliff, y Levason. W. *Studies in Inorganic Chemistry I, Phosphine Arsine and Complexes of Transition Elements*; Elsevier: Amsterdam, 1979; pp 50-68.

Capítulo 1. Preparación de compuestos $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SPh})_2(\text{PR}_3)_2]$

1.1. Métodos de síntesis

Los compuesto dinucleares de manganeso del tipo $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SR})_2(\text{PR}_3)_2]$ se conocen desde finales de la década de los 60, cuando Abel y colaboradores reportaron la síntesis de los complejos $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SMe})_2(\text{PPh}_3)_2]$ y $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-S}(p\text{-Me}(\text{C}_6\text{H}_4)))_2(\text{PPh}_3)_2]$.¹ La estructura que propusieron en aquél entonces constaba de dos puentes tiolato uniendo dos fragmentos $[\text{Mn}(\text{PPh}_3)(\text{CO})_3]$ como se muestra en la Figura 25.

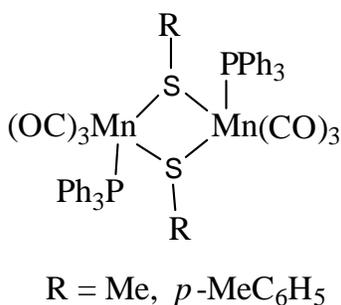


Figura 25

Dicha estructura fue propuesta con base en el análisis por espectroscopía de infrarrojo en solución: tres bandas en la región de $\nu(\text{CO})$.

La síntesis de estos compuestos se llevó a cabo utilizando un precursor de manganeso donde ya estaba coordinada la fosfina ($\text{XMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$, X = Br o Cl) con un exceso de un compuesto organoestano azufrado, como se muestra en la Figura 26.

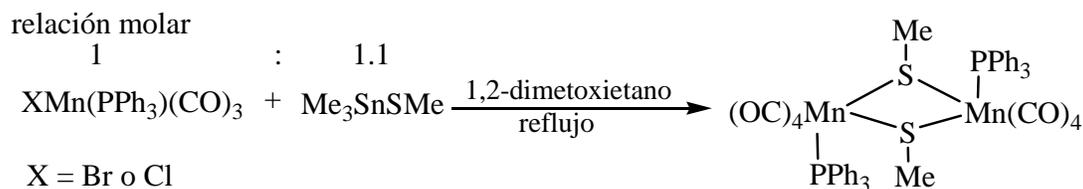
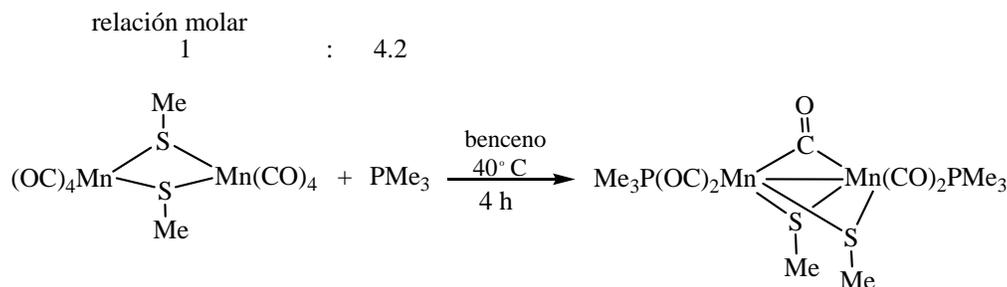


Figura 26

Aproximadamente diez años después Küllmer y Vahrenkamp reportan la síntesis del compuesto $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SMe})_2(\text{PMe}_3)_2]$ a partir de un compuesto azufrado de

manganeso y trimetil fosfina.² Propusieron la estructura del compuesto basándose en el análisis de infrarrojo en solución y encontraron que, además de las tres bandas reportadas por Abel y colaboradores, había una banda poco intensa en la región de los carbonilos puente; dicha estructura es la que se conoce en la actualidad: existe un enlace metal-metal, con un carbonilo puente, cuatro grupos carbonilo terminal y dos fosfinas como se muestra en la Figura 27.



El primer reporte de la determinación estructural por difracción de rayos-X de este tipo de compuesto se dio en 1988 por el grupo de L. J. Lyons quienes obtuvieron el cristal para el compuesto en el que los sustituyentes de los grupos tiolato y las fosfinas son metilos $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SMe})_2(\text{PMe}_3)_2]$.³ La síntesis de estos compuestos se llevó a cabo a partir de un compuesto dinuclear de manganeso con dos grupos tiolato y ocho grupos carbonilo terminales $[\text{Mn}_2(\mu\text{-SMe})_2(\text{CO})_8]$ el cual se hace reaccionar con fosfinas bajo reflujo de THF.

Otra ruta para la obtención de los compuestos dinucleares es a partir de un complejo iónico de manganeso $\text{Et}_4\text{N}[\text{Mn}_2(\mu\text{-SR})_3(\text{CO})_6]$ al hacerlo reaccionar con $[\text{MeO}]\text{BF}_4$ y posteriormente se adiciona la trimetil fosfina (Me_3P); se obtiene el compuesto $[\text{cis-Mn}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_6(\text{PMe}_3)]$, que al ser refluído en acetona, MeCN o THF, genera el compuesto $[\text{Mn}_2(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-CO})_4(\text{PMe}_3)_2]$.⁴ Los métodos de síntesis arriba discutidos pueden ser resumidos en la Tabla 3.

Tabla 3

método sintético ^a	$[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SR})_2(\text{PR}'_3)_2] \text{PR}'_3/\text{SR}$	relación molar	condiciones de reacción	tiempo de reacción	rendimiento (%)	referencias
A	PPh_3/SMe	$\text{MnBr}(\text{PPh}_3)(\text{CO})_4/\text{Me}_3\text{SnSR}$ 1:1.1	1,2-dimetoxietano reflujo	1 h	75.0	[20]
	$\text{PPh}_3/\text{S-}p\text{-MeC}_6\text{H}_4$				63.0	
B	PPh_3/SMe	$\text{MnCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_3/\text{Me}_3\text{SnSMe}$ 1:1.1	THF reflujo	3 h	42.0	
C	PPh_3/SMe	$\text{MnBr}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_3/n\text{Bu}_3\text{SnSR}$ 1:1.5	THF reflujo	3 h	51.0	[22]
	PPh_3/SPh				46.0	
D	PMe_3/SMe	$\text{Mn}(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_8/\text{PMe}_3$ 1:2.9	THF reflujo	2 h	82.0	[21]
	PMe_3/SPh				85.0	
	$\text{PMe}_3/\text{S-Bu}^t$			4 h	68.0	
	PMe_3/SMe	$\text{Mn}(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_8/\text{PMe}_3$ 1:4.2	Benceno 40° C	4 h	22.0	
E	PMe_3/SPh	$\text{Et}_4\text{N}[\text{Mn}_2(\mu\text{-SR})_3(\text{CO})_6]/[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4/\text{PMe}_3$ 1:1.1:2	Diclorometano 25° C	50 min	28.0	[23]
	$\text{PMe}_3/\text{S-Bu}^t$				36.0	
	PMe_3/SMe				82.0	
F	PMe_3/SPh	$\text{cis-}[\text{Mn}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_6(\text{PMe}_3)_2]$	acetona, MeCN o THF reflujo	2 h	85.0	[21]
	$\text{PMe}_3/\text{S-Bu}^t$				59.0	
	PMe_3/SMe				no reportado	

^aMétodos: **A:** $\text{MnBr}(\text{PPh}_3)(\text{CO})_4/\text{Me}_3\text{SnSR}$. **B:** $\text{MnCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_3/\text{Me}_3\text{SnSMe}$. **C:** $\text{MnBr}(\text{PPh}_3)_2/n\text{Bu}_3\text{SnSR}$. **D:** $\text{Mn}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_8/\text{PMe}_3$. **E:** $\text{Et}_4\text{N}[\text{Mn}_2(\mu\text{-SR})_3(\text{CO})_6]/[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4/\text{PMe}_3$. **F:** $\text{cis-}[\text{Mn}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_6(\text{PMe}_3)_2]$.

1. 2. Resultados y Discusión

1. 2. 1. Reactividad del complejo $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ (**1**) frente a fenil mercaptano en presencia de fosfinas terciarias y fosfitos (PPh_3 , PMePh_2 , PMe_3 , $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ y $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$)

La síntesis de los compuestos **3**, **4**, **5** y **6** se llevó a cabo de acuerdo a la reacción mostrada en la Figura 28.

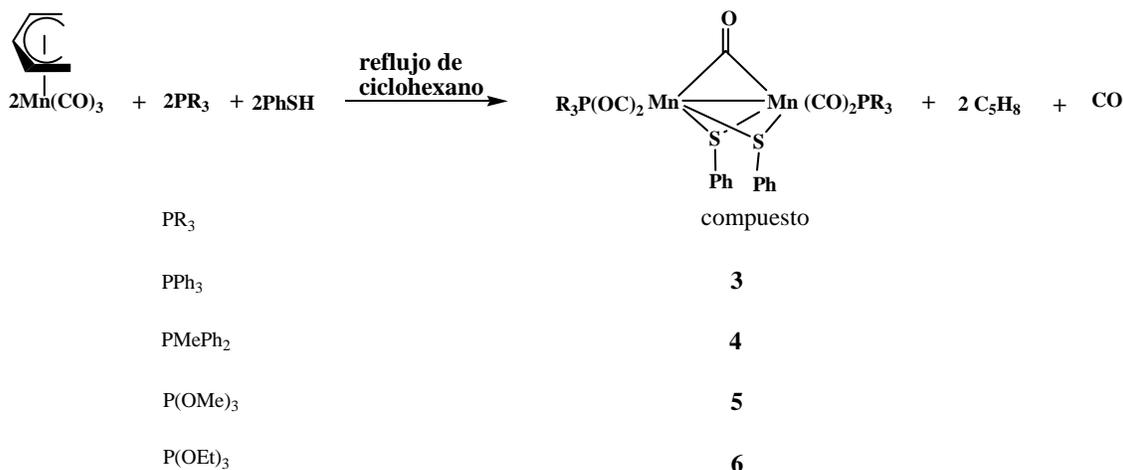


Figura 28

Los compuestos sintetizados presentan una coloración guinda oscura intensa, son solubles en disolventes polares (CHCl_3 , CH_2Cl_2) e insolubles en disolventes no polares (hexano, ciclohexano) se pueden almacenar por largos periodos bajo atmósfera de nitrógeno a baja temperatura; no obstante, descomponen en solución a temperatura ambiente. La relación molar apropiada para la síntesis de los compuestos $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SPh})_2(\text{PR}_3)_2]$ es 1:1:2, con el doble de fenil mercaptano, ya que se encontró que al aumentar la concentración de éste disminuye el tiempo de reacción (de 3.5 h a 40 min en ebullición de ciclohexano) con un aumento en el rendimiento. En la Tabla 4 se muestran los rendimientos y tiempos de reacción con las relaciones molares 1:1:1 y 1:1:2.

Tabla 4

complejo	Relación molar 1:1:1 [Mn(η^5 -C ₅ H ₇)(CO) ₃]:PR ₃ :PhSH rendimiento (%)	Relación molar 1:1:2 [Mn(η^5 -C ₅ H ₇)(CO) ₃]:PR ₃ :PhSH rendimiento (%)
3	28	74
4	51	82
5	41	80
6	60	82

Cuando se usó una relación molar 1:2:1 (complejo **1**:PR₃:PhSH) no se observó ni disminución en el tiempo de reacción ni aumento en el rendimiento en comparación con los rendimientos obtenidos cuando se usó la relación equimolar de los tres reactivos. Sin embargo, sí se detectó la formación de los óxidos de la fosfina o fosfitos utilizados. El orden de adición de los reactivos fue determinante para la formación de los compuestos **3–6**. Como ya se ha mencionado, el tricarbonilpentadienilmanganeso reacciona a temperatura ambiente con alquil mercaptanos y, para el caso de la trifenilfosfina, se requieren once horas de reflujo de ciclohexano para que la formación del compuesto [Mn(η^3 -C₅H₇)(CO)₃PPh₃] tenga lugar. Lo anterior deja en claro que los reactivos se deberán adicionar al ciclohexano en el siguiente orden: tricarbonilpentadienilmanganeso, ligante fosforado y posteriormente el fenil mercaptano para después llevar la mezcla de reacción a la temperatura de reflujo de ciclohexano. Como se mencionó en la sección de antecedentes del presente capítulo los complejos del tipo [Mn₂(CO)₄(μ -CO)(μ -SR)₂(PR₃)₂] se conocen desde hace más de cuarenta años. No obstante, los métodos que se han empleado utilizan complejos de partida que ya tienen en su esfera de coordinación una fosfina o un mercaptano (ver Tabla 3). La incorporación de los dos tipos de ligantes en el centro metálico del tricarbonilpentadienilmanganeso es posible debido al ligante pentadienilo; pues su hidrogenación conduce a la formación del 1,3-pentadieno el que se coordina débilmente al centro metálico. Es importante mencionar que para la formación de los compuestos **3–6**, el tiempo de reacción para todos los casos fue de 40 min. Esto da la pauta para proponer que en este tipo de reacción no es el poder nucleofílico del ligante fosfinado el que determina el resultado de la reacción, sino el poder nucleofílico del fenil mercaptano. Un mecanismo para este tipo de reacción se propone en la sección 1.2.1.5

Las consideraciones anteriores sugieren la posibilidad de coordinar ligantes fosfinados muy poco nucleofílicos. Ahora bien, es necesario tomar en cuenta que el ligante que se desee incorporar al centro metálico con este tipo de estrategia sintética tendrá que cumplir con determinados requerimientos para coordinarse, pues cuando se hace la reacción mostrada en la Figura 29 se observa que no hay reacción; a pesar de que la AsPh_3 es un nucleófilo más fuerte que su contraparte fosforada, PPh_3 .

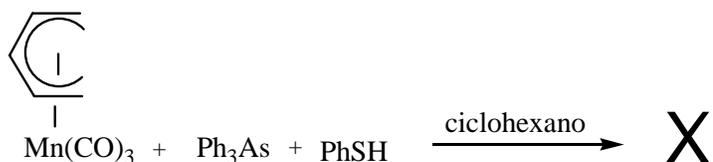
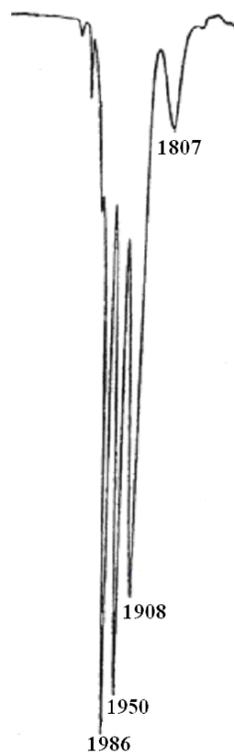


Figura 29

Es evidente, entonces, que la falta de reactividad de la arsina no se debe a su fuerza básica sino que podría deberse al mayor volumen del ligante de arsénico respecto al del fósforo (ambos tienen fenilos como sustituyentes). Otra causa de la falta de reactividad de la arsina se puede encontrar en el ‘principio’ HSAB de Pearson: ambas, la trifenilfosfina y la trifenilarsina se clasifican como bases blandas; no obstante, es de esperarse que esta última sea aún más blanda que la primera (mayor volumen y polarizabilidad); entonces la falta de reactividad vendría de tratar de hacer reaccionar una especie poco blanda $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ con una especie muy blanda Ph_3As .

1.2.1.1. Espectroscopía de Infrarrojo

Los tiempos de reacción se determinaron por seguimiento en espectroscopía de IR analizando la zona de $\nu(\text{CO})$, donde se observó la desaparición de las bandas del complejo **1** y la aparición de las bandas de los nuevos complejos. Los compuestos sintetizados contienen cuatro carbonilos terminales que aparecen en tres bandas y un carbonilo puente que se observa como una señal débil. A continuación se muestra el patrón de señales correspondiente a **4**.



Espectro de IR del complejo 4 en CHCl_3

Figura 30.

Estos compuestos presentan una simetría local C_{2v} y las tres bandas de los carbonilos terminales corresponden a los modos vibracionales A_1 , B_1 y B_2 .⁵ En la Tabla 5 se muestran los valores de las bandas de los grupos carbonilo $\nu(\text{CO})$ de los compuestos sintetizados.

Tabla 5

complejo	IR solución CHCl_3 $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	IR pastilla KBr $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})
3	1987 mf, 1952 mf, 1909 f, 1803 d	1982 mf, 1948 mf, 1903 f, 1795 d
4	1986 mf, 1950 mf, 1908 f, 1807 d	1978 mf, 1944 mf, 1908 f, 1786 d
5	2001 mf, 1965 mf, 1924 f, 1831 d	1994 mf, 1962 mf, 1912 f, 1808 d
6	1999 mf, 1962 mf, 1921 f, 1824 d	1996 mf, 1964 mf, 1914 f, 1808 d
Complejo 1 (sol. de CHCl_3): 2023 mf, 1952 f, 1931 f. (mf: muy fuerte, f: fuerte, d: débil)		

Como se observa en la tabla anterior las frecuencias de elongación y acortamiento de los grupos carbonilo de los compuestos indican la menor o mayor donación electrónica por parte de los ligantes fosforados. Es así que la trifenilfosfina y la difenilmetilfosfina (compuestos **3** y **4**, respectivamente) son mejores donadores de densidad electrónica que el

metil- y el etilfosfito (compuestos **5** y **6**, respectivamente). De acuerdo a lo reportado en la literatura los fosfitos son ligantes electrónicamente más parecidos a los grupos carbonilo que las fosfinas terciarias. Los ligantes fosforados también presentan acidez π . Su fuerza como ácidos π depende de la naturaleza del grupo R unido al átomo de fósforo; un grupo alquilo hace que el ligante fosforado tenga una acidez π menor que si el grupo es un grupo arilo o alcoxilo (-OR), por lo que un orden donde se incrementa la capacidad de acidez π es el siguiente: $\text{PMe}_3 < \text{PPh}_3 < \text{P(OMe)}_3 < \text{P(OPh)}_3 < \text{PCl}_3 < \text{CO} \approx \text{PF}_3$.⁶ De las consideraciones anteriores se pueden visualizar dos grupos de ácidos π : las fosfinas y los fosfitos. Esto se observa de las frecuencias de $\nu(\text{CO})$ y más evidente en las frecuencias de los carbonilos puente. Esto puede deberse a que los carbonilos puente están más expuestos a los efectos electrónicos de ambos fragmentos metálicos.

Como se mencionó con anterioridad, el seguimiento de las reacciones se realizó por infrarrojo. Este seguimiento también nos permitió determinar la ausencia de especies intermediarias, como se muestra a continuación el seguimiento de reacción de **4**:

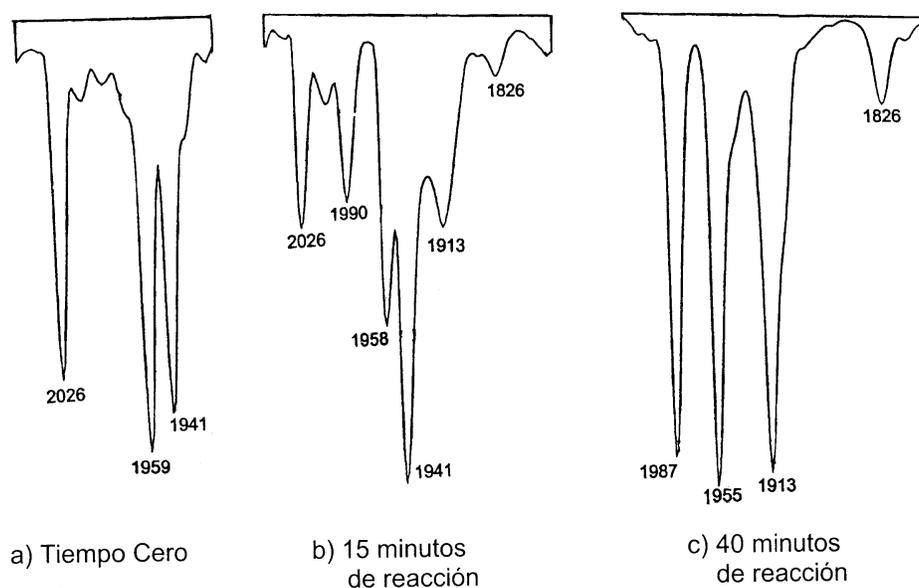


Figura 31

Como puede observarse del seguimiento mostrado las bandas de la materia prima están presentes junto con las del producto a los quince minutos de reacción. La transformación total, entonces, involucra sólo las bandas de **1** y el producto dinuclear. Esto es importante ya que en la literatura se ha descrito que la formación de los complejos dinucleares del tipo estudiado se lleva a cabo a través de un intermediario con puentes tiolato como se muestra a continuación:

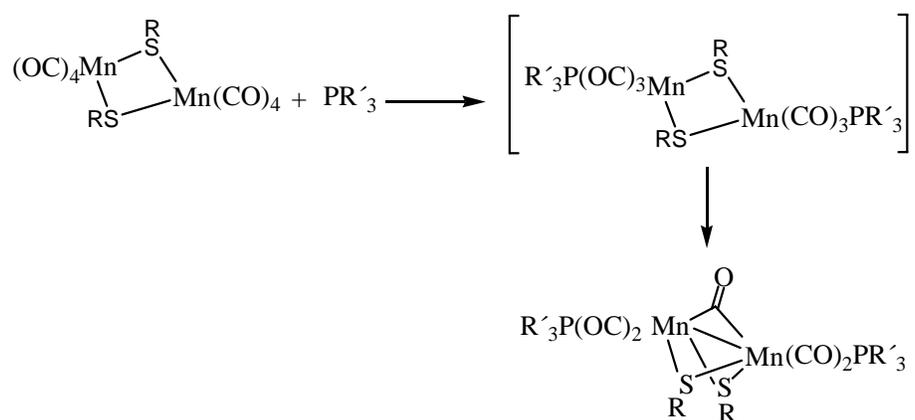


Figura 32

En el caso presente cabe la posibilidad de que el tiempo de detección de la espectroscopía de infrarrojo no sea adecuado para observar los posibles intermediarios.

1.2.1.2. RMN-¹H

Los espectro de RMN se obtuvieron en todos los casos en CDCl₃. La asignación se hizo por comparación con los espectros de los ligantes fosforados y el fenil mercaptano. En el espectro de protón de compuesto **4** [Mn₂(CO)₄(μ-CO)(μ-SPh)₂(PMePh₂)₂] los protones aromáticos del fenil tiolato aparecen en 7.2 ppm y de los fenilos de la metildifenilfosfina aparecen como una señal ancha en 7.3 ppm. El metilo de la fosfina aparece como una señal ancha en 2.17 ppm. El grupo metilo de la fosfina es el que puede dar información respecto al efecto de la coordinación de la fosfina al compuesto organometálico, ya que en la difenilmetilfosfina libre los protones del grupo metilo aparecen en 1.6 ppm y al coordinarse la fosfina estos protones se desplazan a bajo campo apareciendo en 2.17 ppm, es decir, se

desprotegen 0.57 ppm. Se toma como referencia el grupo metilo, ya que en las fosfinas libres Me_3P , Me_2PhP y Ph_2MeP los grupos metilo aparecen en 1.0, 1.3 y 1.6 ppm, respectivamente; mientras que el grupo fenilo aparece en 7.3 ppm en todos los casos anteriores. Por otro lado, en el caso del compuesto **5** $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SPh})_2(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$ el metilo del grupo $-\text{OMe}$ aparecen en 3.63 ppm; mientras que los metilos del trimetilfosfito libre aparecen en 3.5 ppm. Esto indica que la coordinación del trimetilfosfito al compuesto organometálico no afecta electrónicamente de forma apreciable a los grupos metilo. Este mismo comportamiento se presenta en el complejo **6** donde los protones del trietilfosfito aparecen en el mismo desplazamiento que el ligante libre. Este comportamiento se puede explicar por la presencia del átomo de oxígeno. El grupo $-\text{OR}$ se considera como un sustituyente electronegativo comparado con un sustituyente alquílico o dialquilarílico en una fosfina o fosfito. Al coordinarse los fosfitos el átomo de oxígeno no permite que le sea retirada densidad electrónica por su electronegatividad; esto incide en los sustituyentes unidos al oxígeno, pues, como se ve en los casos mencionados, no se ven afectados por los cambios en densidad electrónica en el átomo de fósforo, de acuerdo con lo encontrado por esta espectroscopía. Lo anterior puede verse también como responsable de que las fosfinas sean mejores donadores σ que los fosfitos.

Se hizo un seguimiento de reacción por RMN- ^1H para la formación de **3**. La reacción se hizo en un tubo de RMN en ciclohexano- d_{12} como se describe en la sección experimental. En el tiempo cero se observan las señales correspondientes al complejo **1** y a la trifetilfosfina, ver Figura 33. Se adicionó el fenil mercaptano y se calentó a 50°C . Al llegar a esta temperatura se dejó por 10 min y se adquirió el espectro. Se observó la aparición de las señales correspondientes al *cis*-piperileno. La comparación se hizo con un espectro de Aldrich Company obtenido a 300 MHz. Debido a la semejanza entre los espectros de RMN de ^1H del *cis*- y *trans*-1,3-pentadieno se escogieron las señales en 6.0 y 5.5 ppm características del *cis*-1,3-pentadieno. A los 45 min se nota la total ausencia de **1** con la formación del *cis*-1,3-pentadieno. Esto nos da la pauta para proponer que el pentadienilo se hidrogena a *cis*-1,3-pentadieno.

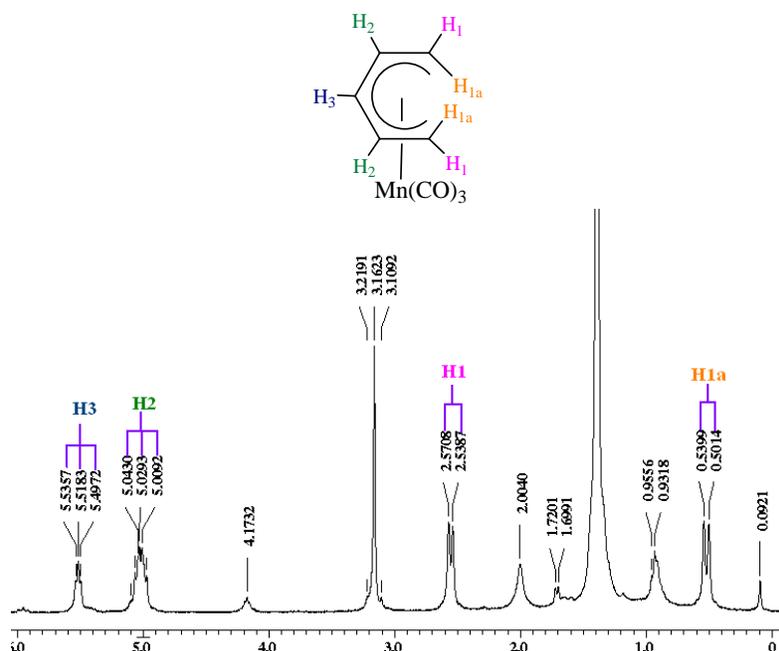
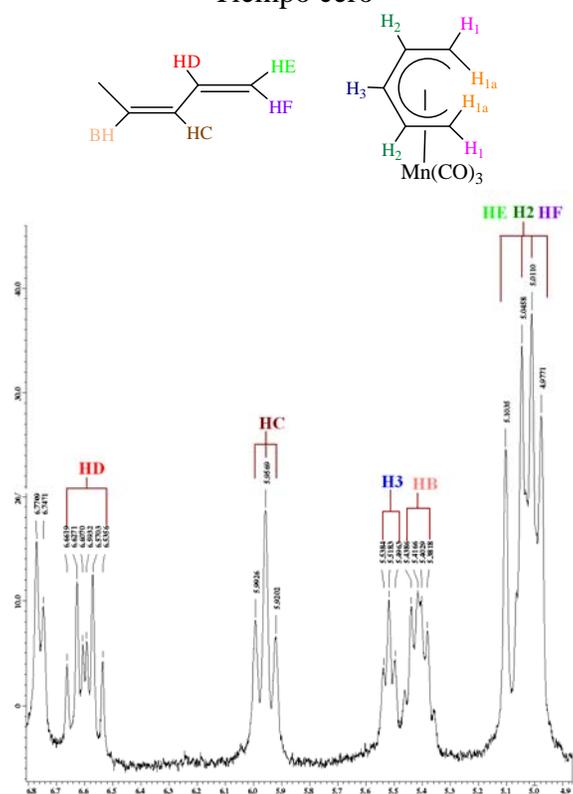


Figura 33. Ampliación zona de 0-6 ppm del espectro de protón de **1**
Tiempo cero



. Ampliación zona de 4.9-6 ppm seguimiento de reacción de **3** por RMN-¹H, sol C₆D₁₂
35 min de reacción
Figura 34

1.2.1.3. RMN-¹³C

Los desplazamientos de resonancia magnética nuclear de carbono-13 de los complejos dinucleares sintetizados en este trabajo junto con los desplazamientos de los ligantes libres se muestra en la Tabla 6 y los desplazamientos de los ligantes libres en la tabla 7

Como es bien sabido los desplazamientos de RMN-¹³C no están totalmente determinados por la influencia electrónica,⁷ no obstante los desplazamientos mostrados en la tabla anterior muestran que carbonos fenílicos del feniltiolato aparecen desplazados a menores campos respecto al ligante libre. Como se observa en la Tabla 6 los carbonos ipso son los que presentan mayor desplazamiento ($\Delta\delta = 7.15$ ppm), mientras que los carbonos más alejados del centro metálico, es decir, los carbonos para, presentan el menor corrimiento ($\Delta\delta = 0.77$ ppm). Lo anterior contrasta con los carbonos fenílicos de los ligantes fosforados; pues como se ve, estos prácticamente aparecen en el mismo desplazamiento respecto al ligante libre. Se puede proponer que esta diferencia de comportamiento en los sustituyentes fenílicos de los ligantes se debe a que en el caso de los feniltiolatos los átomos de azufre están enlazados a dos centros metálicos; mientras que las fosfinas interaccionan sólo con un átomo de manganeso. La situación es muy diferente para los sustituyentes alquílicos de las fosfinas. En el caso presente, sólo el complejo **4** presenta sustituyentes alquílicos, específicamente, un grupo metilo. Este metilo en el complejo metálico aparece desplazado 6 ppm a bajo campo con respecto al ligante libre. Esto muestra que los sustituyentes alquílicos de las fosfinas son más sensibles a los efectos por coordinación. En lo que a la constante de acoplamiento se refiere, se puede observar que la coordinación del átomo de fósforo aumenta la constante de acoplamiento carbono-fósforo de grupo metilo de la fosfina. Si se toma en cuenta que una constante de acoplamiento indica la interacción entre dos átomos;⁸ entonces, en el complejo **4** el carbono del grupo metilo muestra mayor interacción con el átomo de fósforo con respecto al ligante libre. Si se toma en cuenta que el metilo se clasifica como en grupo electrodonador (+I)⁹ entonces se puede proponer que la deficiencia que se genera al coordinarse el átomo de fósforo al centro metálico puede ser compensada por el metilo a través de una mayor interacción con el átomo de fósforo.

Tabla 6

complejos	C _i (S)	C _o (S)	C _m (S)	C _p (S)	C _i (P)	C _o (P)	C _m (P)	C _p (P)	P-CH ₃	P-OCH ₃	P-OCH ₂ CH ₃	P-OCH ₂ CH ₃
3	138.00	134.42	127.11	126.40	no se ve	133.41 <i>J</i> = 10.65 Hz	128.57 <i>J</i> = 12.0 Hz	129.01	–	–	–	–
4	138.14	134.05	127.58	126.62	136.56	131.94	127.99	129.47	18.53 <i>J</i> = 30 Hz	–	–	–
5	138.34	133.60	127.99	126.89	–	–	–	–	–	52.82	–	–
6	138.77	133.62	127.73	126.60	–	–	–	–	–	–	61.56	16.05

Datos de RMN-¹³C de los ligantes tiolato y de las fosfinas de los complejos **3-6**

Tabla 7

	C _i	C _o	C _m	C _p	PCH ₃	P(OCH ₃) ₃	P(OCH ₂ CH ₃)	P(OCH ₂ CH ₃)
PhSH	130.66	129.31	128.97	125.50	—	—	—	—
Ph₃P	137.19 <i>J</i> _{C-P} = 12.25	133.66 <i>J</i> = 19.50	128.52 <i>J</i> = 12.0	128.35	—	—	—	—
PMePh₂	140.08 <i>J</i> _{C-P} = 12.0	132.01 <i>J</i> = 18.75	128.25 <i>J</i> = 1.5	128.31 <i>J</i> = 13.5	12.5 <i>J</i> = 13.5	—	—	—
P(OMe)₃	—	—	—	—	—	43.03 <i>J</i> = 10.51	—	—
P(OEt)₃	—	—	—	—	—	—	57.90 <i>J</i> = 10.50	17.0 <i>J</i> = 4.5

Datos de RMN-¹³C de ligantes libres
Desplazamientos en ppm. Constantes de acoplamiento en Hz

En lo que a los fosfitos se refiere se puede observar que el desplazamiento de carbono del grupo metilo del compuesto **5** se desplaza 10 ppm a bajo campo respecto al ligante libre. Esto es un comportamiento semejante al observado en el caso del compuesto **4**. Esto sugiere que el oxígeno no interfiere visiblemente en los efectos de coordinación antes mencionados. No obstante, este efecto desaparece cuando hay una cadena más larga como es el caso del complejo **6** en el que se observa que el carbono del grupo metilo aparece prácticamente en la misma frecuencia que el ligante libre. De aquí es evidente que los efectos electrónicos en los fosfitos se van perdiendo conforme aumenta la cadena del sustituyente carbonado. Un estudio más detallado implica el uso de fosfinas con cadenas largas. No existe a la fecha una correlación cuantitativa entre el desplazamiento de las señales de fósforo-31 y los sustituyentes del átomo de fósforo. Lo anterior se debe a que no se sabe bien a bien qué peso relativo tienen los factores electrónicos y estéricos que afectan los núcleos de fósforo. No obstante, se ha podido determinar que la coordinación de ligantes fosforados a metales de transición generalmente resulta en el corrimiento de la señal de fósforo a bajo campo.¹⁰ Los factores electrónicos que se consideran importantes al coordinarse una fosfina a un metal de transición surgen de dividir, artificialmente, esta interacción en una contribución σ y una π . Se ha encontrado que la influencia de los enlaces σ y π se pueden categorizar de acuerdo a la Tabla 8.

Tabla 8

enlace σ :	$\text{PBU}_3^t > \text{P(OR)}_3 > \text{PR}_3 \sim \text{PPh}_3 > \text{PH}_3 > \text{PF}_3 > \text{P(OPh)}_3$
enlace π :	$\text{PF}_3 > \text{P(OPh)}_3 > \text{PH}_3 > \text{P(OR)}_3 > \text{PPh}_3 \sim \text{PR}_3 > \text{PBU}_3^t$
efectos estéricos:	$\text{PBU}_3^t > \text{PPh}_3 > \text{P(OPh)}_3 > \text{PMe}_3 > \text{P(OR)}_3 > \text{PF}_3 > \text{PH}_3$

1.2.1.4. RMN-³¹P

En la RMN-³¹P el efecto de la coordinación de los fósforos al centro metálico se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 9

complejo	RMN- ³¹ P ligante libre (ppm)	RMN- ³¹ P ligante coordinado (ppm)	Δδ (ppm)
3	PPh ₃ : -6	66	72
4	PMePh ₂ : -26	49	75
5	P(OMe) ₃ : 137	175	38
6	P(OEt) ₃ : 141	181	40

En todos los casos la señal del ligante fosforado aparece desplazada a bajo campo. La desprotección en ambas fosfinas coordinadas es comparable y drástica respecto a la RMN-¹³C. Esto tiene sentido ya que es el átomo de fósforo se coordinan directamente al centro metálico. Este efecto se ve atenuado en el caso de los fosfitos ya que estos se desprotegen alrededor de 39 ppm. Lo anterior se puede racionalizar considerando los efectos electrónicos del oxígeno: efectos inductivos y de resonancia.^{xi} Estos últimos son los que operan para cubrir la carga parcial positiva que se genera en el átomo de fósforo al coordinarse al metal.

1.2.1.5. Propuesta de mecanismos

El mecanismo de reacción propuesto para la formación de los compuestos **3–6** se describe en la Figura 35.

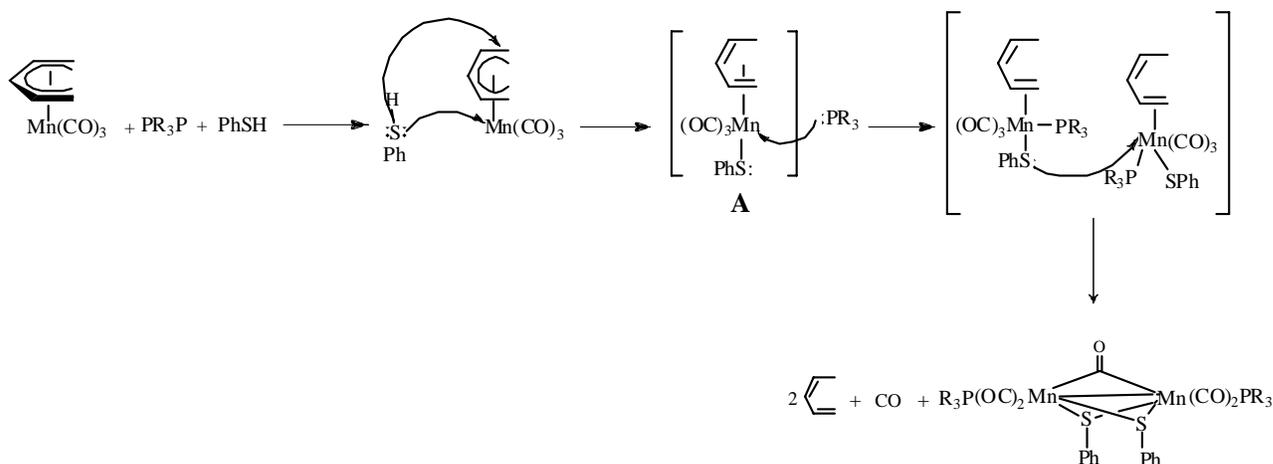
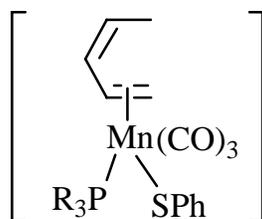


Figura 35

Se propone que la primer especie que ataca al complejo organometálico es el fenil mercaptano. Esto se hace evidente dado que se conoce que las fosfinas y fosfitos que dan origen a los compuestos aquí discutidos son poco reactivos en comparación con el fenil mercaptano. Como se mencionó en los antecedentes, para que estos ligantes fosforados reaccionen con el tricarbonilpentadienilmanganeso, se necesitan tiempos largos (mayores a ocho horas) y temperatura de reflujo de ciclohexano; mientras que el fenil mercaptano reacciona a temperatura ambiente en 3.5 h. El seguimiento de la reacción por RMN- ^1H mostró que el *cis*-1,3-pentadieno se forma a los 10 min de haber empezado la reacción (sección 1.2.1.2.). De aquí se puede proponer que el *cis*-piperileno se forma por hidrogenación del pentadienilo. El átomo de hidrógeno que satura al pentadienilo proviene muy probablemente del ligante azufrado. Al respecto se puede mencionar la falta de reactividad de los RSR frente al tricarbonilpentadienilmanganeso²² bajo las mismas condiciones. La especie que se genera, por lo tanto, es una especie con un dieno coordinado. El ligante azufrado, por lo tanto, se coordinará como un tiolato terminal,

especie **A** de la Figura 35. Ya que en el medio existe el ligante fosfinado se lleva a cabo un ataque nucleofílico sobre la especie **A** (figura 35), lo que promueve la eliminación del dieno. En esta etapa se podría considerar la formación de una especie donde el 1,3-pentadieno esté coordinado con una hapticidad de dos, como se muestra en la Figura 36.



B

Figura 36

A partir de esta especie **B** se pueden proponer varias rutas alternativas para llegar al compuesto dinuclear. Es importante considerar que las especies con alquenos coordinados son altamente reactivas^{xii}. La eliminación del alqueno, entonces, puede llevarse a cabo por ataque nucleofílico de otra fosfina para generar la especie abajo mostrada.

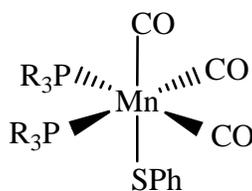


Figura 37

La posibilidad que lleva a la formación de la especie dinuclear requiere del ataque de un azufre coordinado de una especie a otra semejante, como se muestra en la Figura 38

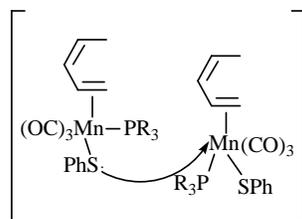


Figura 38

Se puede proponer que para la generación de la especie **A** pudieran existir rutas alternas de formación; por ejemplo: se podría considerar como primer paso la coordinación del ligante azufrado al átomo de manganeso lo que propiciaría el cambio de hapticidad en el pentadienilo, de hapto cinco a hapto tres; como se muestra en la siguiente Figura 39.

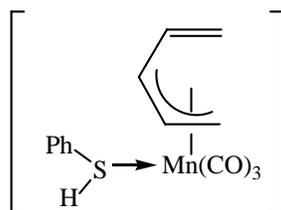


Figura 39

O se podría proponer la adición oxidante del grupo sulfhidrilo para generar el intermediario mostrado en la Figura 40.

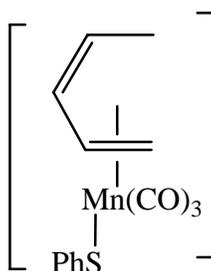


Figura 40

La propuesta de la coordinación del mercaptano al centro metálico como primer paso puede estar apoyada por el hecho de que el C_6F_5SH (pentafluorotiofenol) no presenta reactividad frente al tricarbonylpentadienilmanganeso. La propuesta de la adición oxidante como primer paso es más difícil de probar experimentalmente, aunque se sabe que los

mercaptanos presentan ese tipo de reactividad,^{xiii} en el caso presente el aumento en el número de coordinación no sería en dos unidades si no en una, como se ve en la figura anterior, además de que los grupos carbonilo no son ligantes que favorezcan la oxidación de un centro metálico ^{xiv}. Es así que estas consideraciones llevan a proponer la formación de la especie **A** como una adición concertada de la función S-H.

Como ya se propuso con anterioridad la especie **A** sufre un ataque nucleofílico para generar la especie **B**. El ataque simultáneo de dos especies **B** idénticas puede ser propiciado por la débil coordinación del *cis*-1,3-pentadieno con hapticidad de dos. Los compuestos que contienen enlaces C=C son utilizados para la transferencia de fragmentos metálicos como $M(CO)_x$ debido a la conocida labilidad de estos ligantes.^{xv} En nuestro caso, entonces, el agente de transferencia metal carbonilo es la especie **B**. Es importante hacer notar que el compuesto dinuclear no presenta el fragmento $Mn(CO)_3$; no obstante, se ha propuesto que los complejos dinucleares del tipo mostrado en este trabajo se puede sintetizar de acuerdo al esquema de reacción mostrado en la Figura 41.

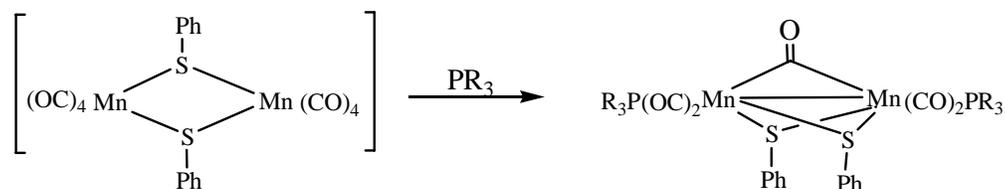


Figura 41

La pérdida de un grupo carbonilo y la formación del enlace metal-metal se ha explicado a partir de un compuesto como el que se muestra en la Figura 42.

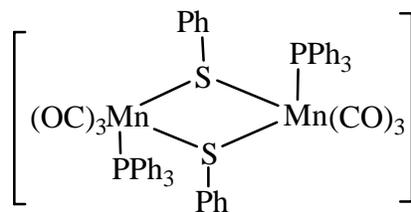


Figura 42

1.2.2. Reactividad de **1** frente a *meta*-aminotiofenol y *para*-aminotiofenol en presencia de Ph_3P

Dado el papel que desempeña el mercaptano en la formación de los complejos **3–6** discutidos en la sección anterior, decidimos explorar la reactividad relativa de la función SH vs NH_2 en la misma molécula. Se tiene como antecedente que la aminas aromáticas no presentan reactividad frente al tricarbonilpentadienilmanganeso. En esta sección, pues, se analizará la influencia de la naturaleza electrónica del grupo amino sobre el grupo sulfhidrido. Se llevaron a cabo entonces las reacciones mostradas en la siguiente figura para la síntesis de los compuestos **7** y **8**.

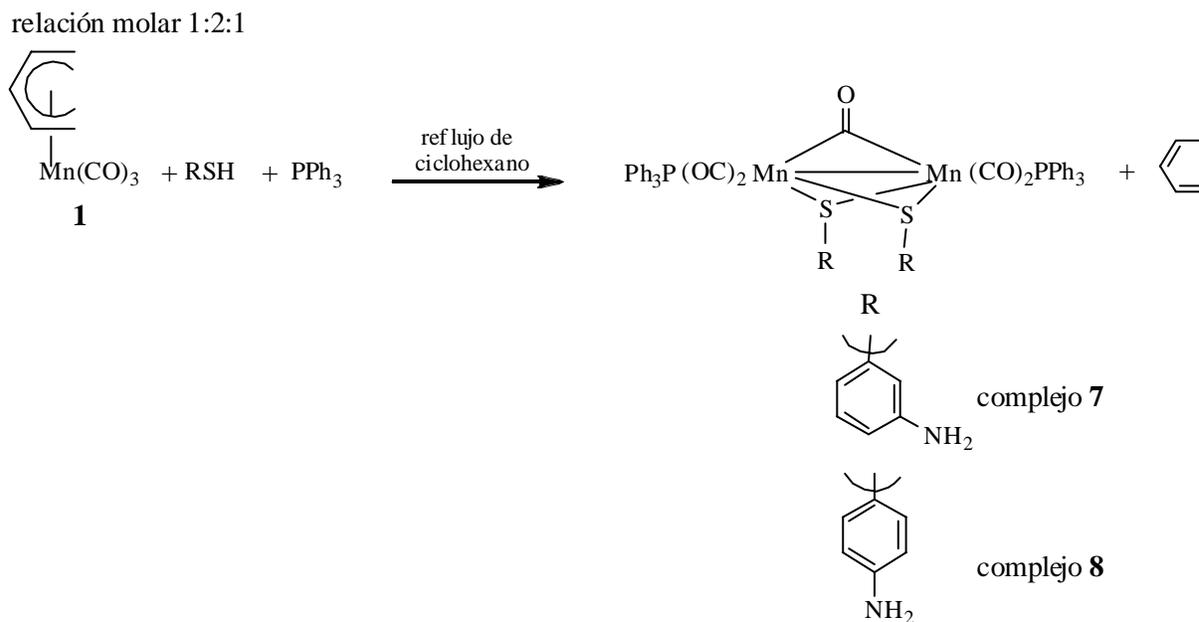


Figura 43

Las reacciones se hicieron bajo reflujo de ciclohexano y se usaron las mismas relaciones molares que en las reacciones de formación de **3–6** (1:1:2, $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)]:\text{PPh}_3:\text{RSH}$). Ambos compuestos son sólidos color guinda oscuro insolubles en ciclohexano y solubles en disolventes clorados (CH_2Cl_2 y CHCl_3). Los rendimientos de reacción de estos compuestos aparecen en la Tabla 10.

Tabla 10

complejo	Rendimiento %	Tiempo de reacción (h)
7	62	2
8	63	2.5

A diferencia de la reacción para la formación de los compuestos **3–6**, en este caso el orden de adición de los reactivos no es determinante para la formación del producto de interés. Lo anterior se debe a que, por un lado, la trifenilfosfina no reacciona a temperatura ambiente con **1** y, por otro lado, los aminotiofenoles no presentan reactividad alguna frente a **1** en ciclohexano en reflujo. Los tiempos de reacción para estos compuestos fueron 2 h para el complejo **7** y 2.5 h para el compuesto **8**; esto indica que el grupo $-NH_2$ disminuye el poder nucleofílico de los *m*- y *p*-aminotiofenoles ya que los tiempos de reacción son más largos al observado en la reacción con fenil mercaptano (40 minutos) para el mismo proceso en las mismas condiciones. En el caso anterior (síntesis de compuestos **3–6**) la velocidad de reacción depende únicamente del fenil mercaptano, pues no se observó ninguna modificación en la velocidad de reacción al cambiar la fosfina por un fosfito ($P(OR)_3$).

La reacción del tricarbonilpentadienilmanganeso frente al *o*-aminotiofenol en presencia de trifenilfosfina forma un complejo púrpura oscuro insoluble en disolventes orgánicos con un rendimiento de aproximadamente 10%. El espectro de IR en pastilla de KBr mostró que el patrón de los grupos carbonilo no correspondía a la especie dinuclear esperada; así también se observó que en la RMN- ^{31}P únicamente aparece la señal de óxido de trifenilfosfina ($O=PPh_3$) alrededor de 29 ppm; se sugiere que la oxidación de la fosfina se debió a la presencia de oxígeno en el medio. El hecho de que no se forme el compuesto dinuclear en este caso puede tener su origen en un efecto estérico entre los grupos $-NH_2$ y $-SH$ del *o*-aminotiofenol. Se ha reportado la existencia de un complejo carbonilado de manganeso con el *o*-aminotiofenol,^{xvi} Figura 44.

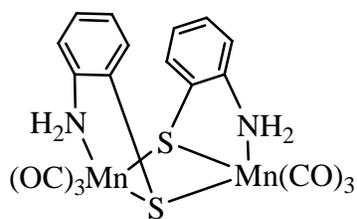


Figura 44

En el caso del compuesto obtenido en la presente tesis el compuesto de la figura 45 se podría haber obtenido por desplazamiento de las dos trifenilfosfinas, sin embargo, los datos de solubilidad y las bandas de IR en la zona de carbonilos indican que es otro el compuesto que se tiene.

1.2.2.1. Espectroscopía de Infrarrojo

La naturaleza dinuclear de los compuestos **7** y **8** se determinó por comparación del patrón de las bandas de sus grupos carbonilo en infrarrojo con las de compuestos dinucleares **3–6** arriba discutidos como se muestra a continuación.

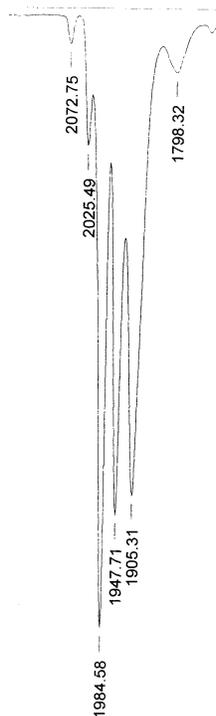


Figura 45

Patrón de $\nu(\text{CO})$ de **8** sol de CHCl_3

El seguimiento de reacción para la síntesis de los compuestos **7** y **8** se hizo observando la desaparición de las $\nu(\text{CO})$ de **1**, debido a que los compuestos **7** y **8** son insolubles en ciclohexano caliente. La formación de puentes de hidrógeno por parte del grupo $-\text{NH}_2$, así como la polaridad de la molécula pueden proponerse como las responsables de esta falta de solubilidad. En la siguiente tabla se muestran los valores de las bandas de los grupos carbonilo en solución de CHCl_3 y pastilla de KBr.

Tabla 11

complejo	$\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$ sol. de CHCl_3	$\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$ pastilla de KBr
7	1986 mf, 1951 f, 1909 m y 1799 d	1982 mf, 1946 f, 1901 m y 1792 d
8	1985 mf, 1948 f, 1905 m y 1798 d	1980 mf, 1844 f, 1896 m y 1793 d

Una comparación entre los compuestos **7** y **8** contra **3** $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SPh})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (1986 mf, 1950 f, 1908 m y 1807 d, sol. CHCl_3) muestra, en primer lugar, que la única diferencia estructural entre los compuestos es la presencia del grupo NH_2 en **7** y **8** mientras que en **3** no hay sustitución en el anillo aromático del grupo tiolato. Las diferencias en las absorciones de IR se debe, por lo tanto, a la presencia del grupo $-\text{NH}_2$; así pues, se puede observar que la absorción del carbonilo puente es la que presenta mayor cambio de frecuencia. Como ya se había encontrado con anterioridad los efectos electrónicos se hacen más evidentes en los carbonilos puente; en este caso se puede observar que la introducción del NH_2 en el anillo aromático del grupo tiolato aumenta la densidad electrónica sobre el metal fomentando una mayor retrodonación.

1.2.2.2. RMN- ^1H

La coordinación del grupo SH se infiere ya que desaparece la señal característica del hidrógeno unido al azufre en el espectro de resonancia magnética nuclear de protón de **7** y **8**. Los espectros de RMN se obtuvieron, en todos los casos, en CDCl_3 . La asignación se hizo por comparación con los espectros de la trifenilfosfina y el *m*-aminotiofenol. En el espectro de protón del compuesto **8** $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-S}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{-}p\text{-NH}_2)_2(\text{PPh}_3)_2]$ los protones aromáticos del tiolato aparecen en un intervalo más amplio que los protones correspondientes en el ligante libre. El protón en posición para al azufre aparece a campo

más alto al coordinarse; $\Delta\delta = 0.66$ ppm; este mismo efecto se presenta en el protón orto entre los heteroátomos sólo que con menor intensidad, $\Delta\delta = 0.37$ ppm. Lo anterior pudiera explicarse debido a la influencia electrónica, efecto de resonancia, del grupo $-\text{NH}_2$.

La detección del grupo amino se hizo con experimentos de deuteración con D_2O . Los grupos amino aparecen como dos señales anchas en 3.66 y 3.43 ppm indicando diferencia en su ambiente electrónico. Esto nos conduce a proponer que los ligantes fenilo disustituídos se encuentran perpendiculares entre sí; como en el caso del complejo **3** cuya estructura de rayos-X se muestra en la sección 1.3. Si se considera que los metales ejercen un efecto de protección sobre los protones a través del espacio, entonces se sugiere que la señal que aparece en 3.66 ppm corresponde al anillo cuyo plano se encuentra paralelo al enlace metal-metal con se muestra en la Figura 45.

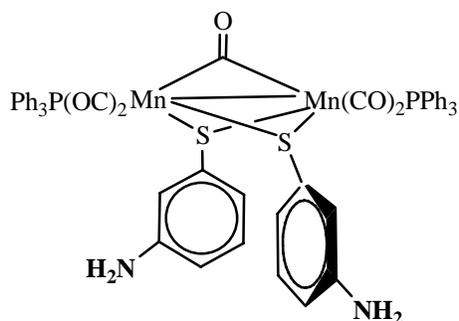


Figura 46

1.2.2.3. RMN- ^{13}C

La asignación de los carbonos del compuesto **7** se hizo por comparación con los del ligante libre. En el espectro de RMN- ^{13}C aparecen dos señales para los grupos carbonilo de la molécula, 249.14 ppm y 222.15 ppm, la señal a mayor frecuencia es una señal simple ancha característica de carbonilo puente.^{xvii} La señal a menor frecuencia, por lo tanto, corresponde a los carbonilos terminales de la molécula.

Los carbonos aromáticos de la trifenilfosfina coordinada resuenan en frecuencias semejantes a los carbonos de la trifenilfosfina libre. Los desplazamientos de las señales de carbono-13 del grupo tiolato se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 12

	Ligante coordinado complejo 7 (ppm)	Ligante libre (ppm)	$\Delta\delta$ (ppm)
μ -CO	249.14	-	-
CO	222.15 $J_{C-P} = 24$ Hz	-	-
$C_i(N)$	145.36	146.91	-1.55
$C_i(S)$	138.97	131.44	7.53
C_o	130.78	129.82	0.96
C_p	124.75	119.27	5.48
$C_{o'}$	121.06	115.40	5.66
C_m	113.6	112.41	1.19

La numeración de los carbonos corresponde a los de la Figura 48. Como se observa en la tabla los carbonos C_i , C_o y $C_{i'}$ no presentan desplazamientos apreciables respecto al ligante libre. El carbono que presenta mayor desprotección es el carbono C_i ; $\Delta\delta = 7.5$ ppm, esto se debe a que está unido al átomo de azufre que funge como puente.

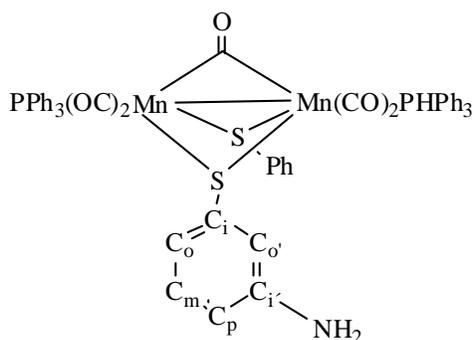


Figura 47

1.2.2.4. RMN- ^{31}P

En el espectro de resonancia magnética nuclear de fósforo-31 aparece una sola señal alrededor de 66 ppm tanto para **7** como para **8**. Este desplazamiento es igual al encontrado

en el compuesto **3** lo que indica que los efectos electrónicos son semejantes aun cuando el puente tiolato es diferente.

1.2.2.5. Propuesta de mecanismo

El mecanismo que se propone para la formación de **7** u **8** se presenta en la Figura 48.

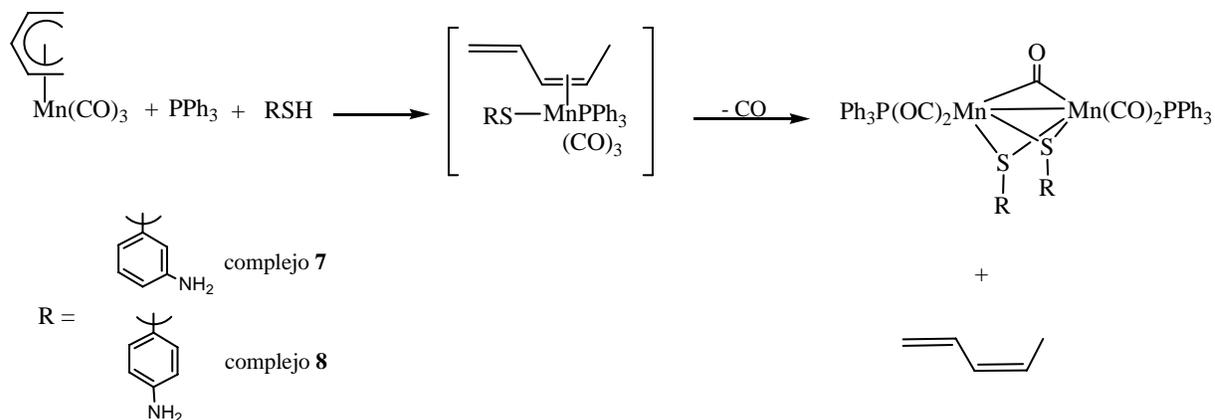


Figura 48

El primer paso, que es la formación del complejo alílico, se fundamenta en la observación anteriormente hecha de que los aminotiofenoles no presentan reactividad alguna a frente al tricarbonilpentadienilmanganeso. Es importante mencionar que el complejo que se propone como intermediario de reacción no se ha reportado para el complejo con trifenilfosfina; no obstante, se conoce el complejo con PMe_2Ph y con una fosfina más básica como la PMe_3 . En el caso actual se propone un intermediario que es atacado por el ligante azufrado como se muestra en la siguiente figura:

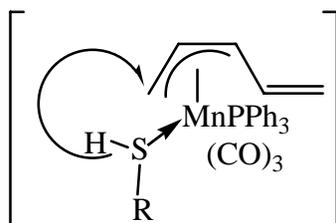


Figura 49

Al respecto se debe mencionar que durante los seguimientos de reacción por IR no se detectó esta especie por lo que se considera que tiene un tiempo de vida muy corto. Como segundo paso se propone el ataque concertado por parte del mercaptano. El enlace S-H se rompe para adicionarse tanto al metal como al ligante pentadienilo, respectivamente. Esto se propone con base en la generación del dieno obtenido en este tipo de reacción, pues si no se hubiera llevado a cabo esta hidrogenación, no sería factible la formación del dieno. La especie que se forma en el segundo paso contiene al pentadieno unido a través de dos átomos de carbono, es decir, con hapticidad de dos. Este tipo de enlace es lábil, como ya se mencionó, por lo que da origen a una especie altamente reactiva que genera el producto (**7** u **8**) al unirse con otra especie semejante.

1.2.3. Reactividad de **1** frente a fenil mercaptano en presencia de trimetilfosfina

El esquema general de reacción para la formación de **9** se muestra a continuación.

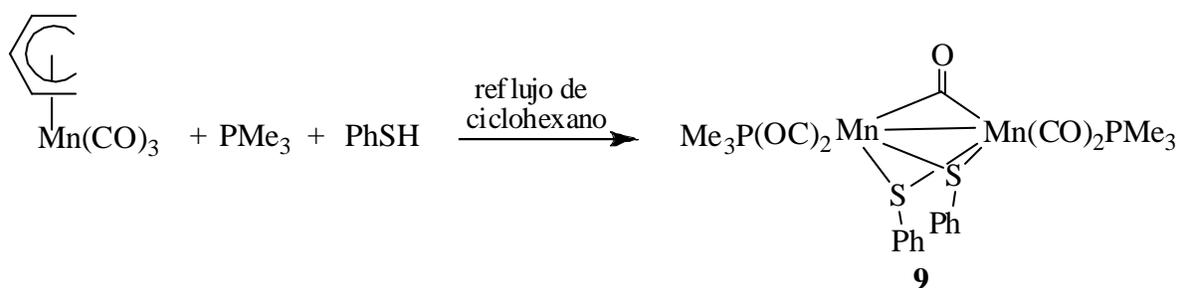


Figura 50

El compuesto sintetizado presenta una coloración intensa guinda oscura, es soluble en disolventes polares (CHCl_3 , CH_2Cl_2) e insoluble en hexano y ciclohexano. Se puede almacenar por largos periodos bajo atmósfera de nitrógeno a baja temperatura; no obstante, descompone en solución a temperatura ambiente. La relación molar que se utilizó fue 1:1:2, el doble para fenil mercaptano. El orden de adición de los reactivos fue semejante al utilizado en la síntesis de los compuestos **3–6**, es decir, a la disolución de **1** en ciclohexano se le adicionó la trimetilfosfina y posteriormente el fenil mercaptano. El tiempo de reacción fue de 1.5 h con un rendimiento del 87%. En este caso la trimetilfosfina reacciona a

temperatura ambiente con **1** para generar el complejo alílico **2** $[\text{Mn}(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3\text{PMe}_3]$ (en un tiempo de 3 h) para después incorporarse los ligandos azufrados como se discutirá a continuación.

1.2.3.1. Espectroscopia de Infrarrojo

El seguimiento de reacción para la formación del compuesto **9** se hizo tomando muestras cada 15 min y analizando la zona de $\nu(\text{CO})$. El seguimiento mostró la formación de un intermediario de reacción. La banda en 1617 cm^{-1} aparece aproximadamente a los 20 min de reacción e indica que este intermediario es el compuesto alílico $[\text{Mn}(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3\text{PMe}_3]$, en seguida reacciona con el fenil mercaptano para generar el compuesto dinuclear y el *trans*-1,3-pentadieno. Ya que el compuesto alílico está reportado en la literatura se decidió sintetizarlo para probar su papel como intermediario en esta reacción.

La obtención de **9** se da en un rendimiento cuantitativo (96 % de rendimiento con 1 h de reacción) lo que ratificó el papel de intermediario del compuesto alílico antes mencionado. Por lo tanto **9** se puede generar a partir tanto de **1** como de **2** como se muestra en la Figura 51.

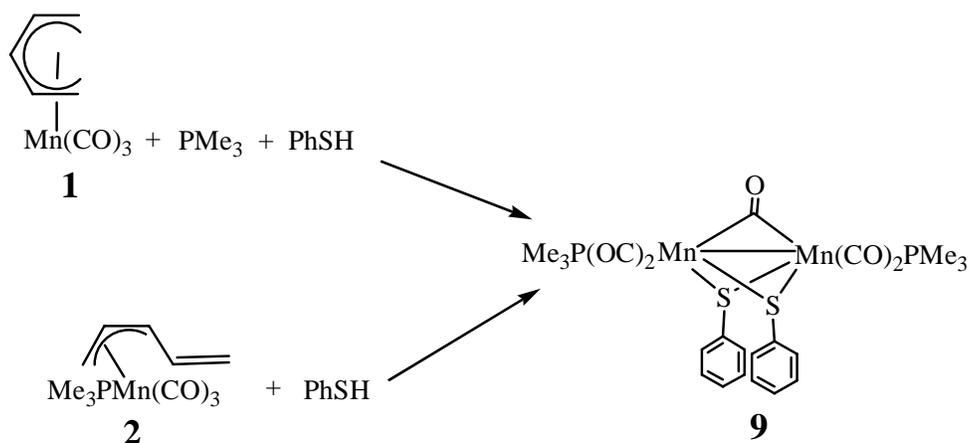


Figura 51

Las bandas de los grupos carbonilo del compuesto dinuclear aparecen en cloroformo en 1984 mf, 1947 f, 1904 m y 1804 d. Estas bandas aparecen a frecuencias semejantes a las del compuesto **3** (1986 mf, 1950 f, 1908 m y 1807 d). A continuación se muestra el espectro de infrarrojo en solución de cloroformo en la zona de $\nu(\text{CO})$ de **9**.

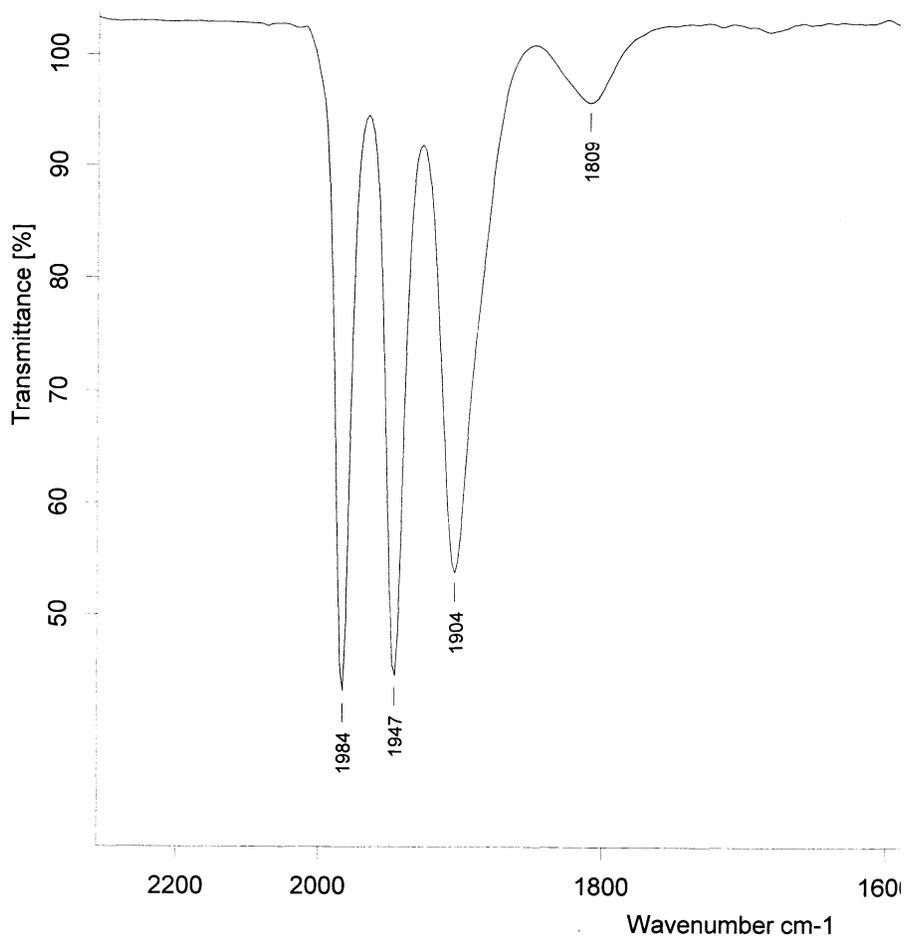


Figura 52

Lo anterior nos permite concluir que en este tipo de compuesto la densidad electrónica llega a un equilibrio donde tanto una fosfina débilmente donadora como una fuertemente donadora no afectan ostensiblemente las frecuencias donde aparecen los grupos carbonilo.

1.2.3.2. RMN-¹H

El espectro de resonancia magnética nuclear de protón de **9** se asignó por comparación con los espectros del fenil mercaptano y la trimetilfosfina. Las señales que se desplazan a campo más bajo corresponden a las señales de los protones aromáticos del grupo tiolato. En comparación con el fenil mercaptano libre aparecen prácticamente en el mismo desplazamiento. Por su parte los grupos metilo de las fosfinas aparecen en 1.54 ppm, es decir, se desplaza 0.54 ppm a bajo campo respecto a la fosfina libre. Este comportamiento es congruente con el comportamiento encontrado en los complejos **3–6**, donde los sustituyentes alquilo son más sensibles a los efectos de coordinación.

1.2.3.3. RMN-¹³C

Los carbonos aromáticos de los grupos tiolato de **9** se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13

carbonos	(C ₆ H ₅)SH RMN- ¹³ C ppm ligante libre	complejo 9 RMN- ¹³ C ppm ligante coordinado
C _i	131.15	138.65
C _o	129.65	133.58
C _m	129.38	128.07
C _p	125.85	126.67

Como se observa de la tabla anterior, el carbono más desplazado a bajo campo es el carbono ipso ($\Delta\delta = 7.5$ ppm). Esto se atribuye al efecto de coordinación del ligante azufrado a dos centros metálicos. Como se ha visto en todos los casos anteriores los desplazamientos de carbono-13 para los fenilos presentan poca respuesta a la coordinación en lo que a su desplazamiento se refiere. Las señales a menor frecuencia 246.61 ppm y 221.57 ppm se asignaron al carbono del carbonilo puente y carbonos de los carbonilos terminales respectivamente.

1.2.3.4. RMN-³¹P

La señal de fósforo-31 del compuesto **9** aparece en 28 ppm. Si se tiene en cuenta que la fosfina libre resuena en -62 ppm, el $\Delta\delta = 90$ ppm. Este valor sugiere que el átomo de fósforo en la trimetilfosfina presenta mayor desprotección electrónica con respecto a los fósforos de los ligantes discutidos anteriormente. Se debe tener en cuenta que este desplazamiento puede que no se deba únicamente a efectos electrónicos (enlace σ y π), pues es bien sabido que el átomo de fósforo es sensible a efectos estéricos.

1.2.3.5. Propuesta de mecanismo

La propuesta de mecanismo que se hace para formación del complejo **9** se muestra a continuación:

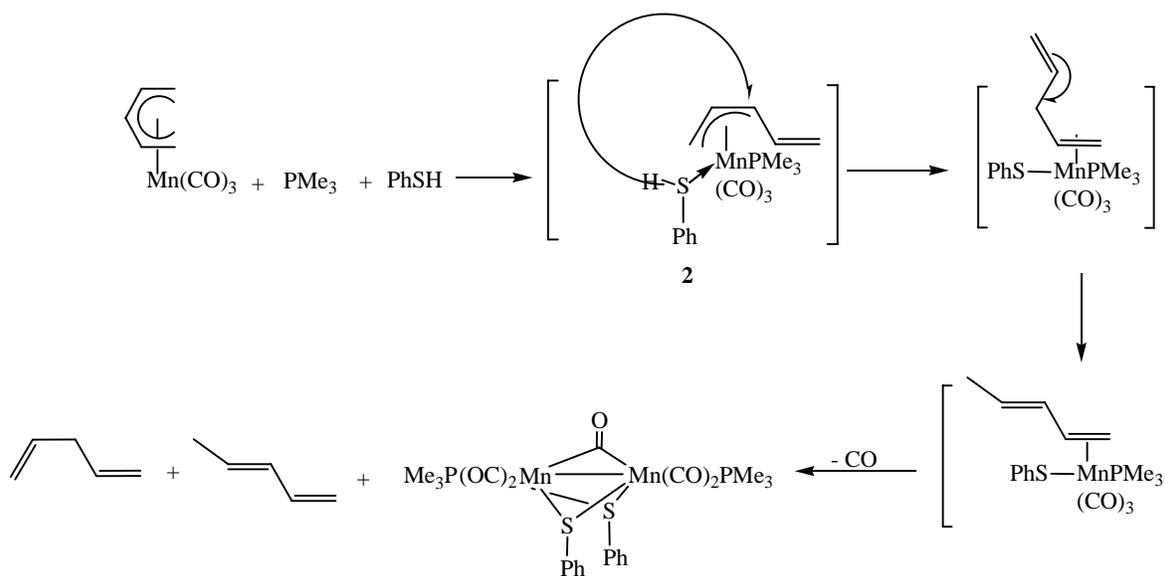


Figura 53

Como ya se discutió anteriormente, durante el seguimiento por espectroscopía de infrarrojo se detectó la formación del complejo alílico **2**. En este paso el fenil mercaptano ataca concertadamente al compuesto alílico como se propuso para los compuestos **7** y **8**. A diferencia de ese mecanismo propuesto, en el caso que nos ocupa ahora y como se

mencionó con anterioridad, se sintetizó el compuesto alílico para someterlo al ataque por parte del ligante azufrado generando el compuesto **9** cuantitativamente. Un punto a destacar en la formación del pentadieno que se elimina en este tipo de reacciones es su conformación. En la formación de los compuestos **3–6** el pentadieno que se genera es el *cis*-1,3-pentadieno. En el caso del complejo **9**, el dieno mayoritario que se obtiene es el *trans*-1,3-pentadieno; se observa que también se obtiene una pequeña cantidad de 1,4-pentadieno. Lo anterior se puede explicar proponiendo que el *cis*-1,3-pentadieno se forma a partir del 1,4-pentadieno por una migración 1,3 de protón.

En ambos casos se comprobó la presencia de los pentadienos por experimentos de resonancia magnética nuclear de protón. La formación de uno u otro isómero depende de la conformación que adopte el ligante pentadienilo antes de ser atacado por el ligante azufrado. Es así que para el caso de la formación de los complejo **3–6** el ligante pentadienilo es atacado en su conformación η^5 -U, como se muestra en la siguiente Figura:

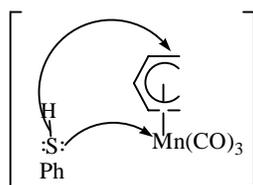


Figura 54

Este ataque conducirá a la formación del *cis*-1,3-pentadieno. Para el caso de la formación del complejo **9** el ataque del ligante azufrado se lleva sobre el complejo alílico, el cual presenta una conformación η^3 -S como se muestra en la siguiente la siguiente Figura.

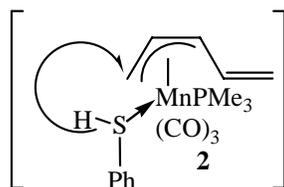


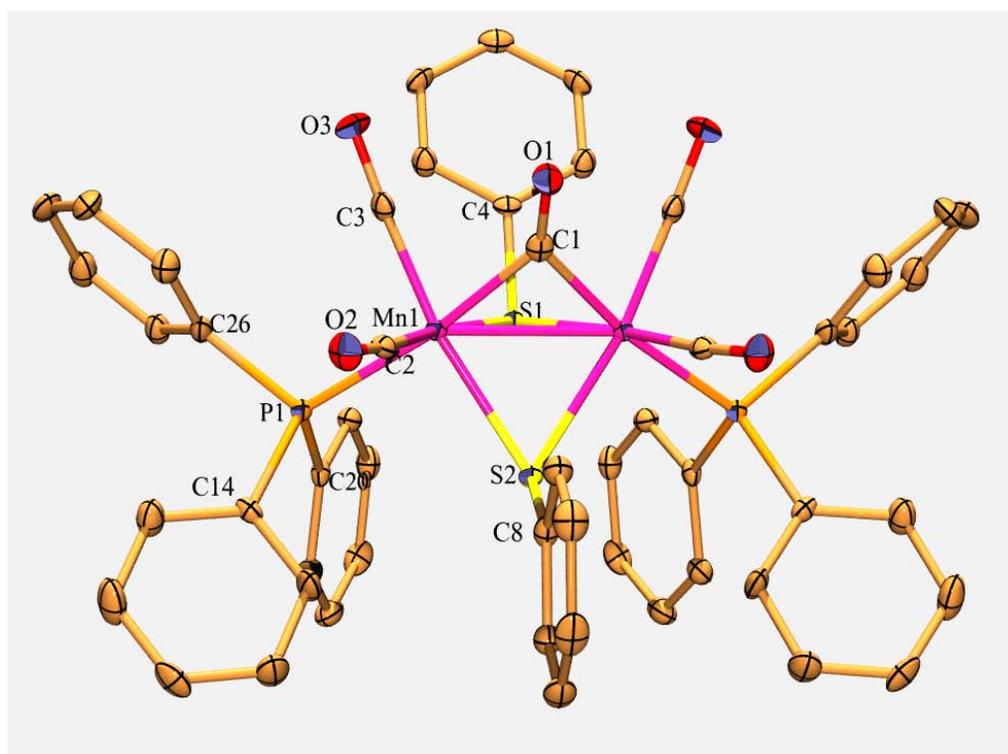
Figura 55

El resultado de este ataque lleva a la formación del *trans*-1,3-pentadieno, a través del 1,4-pentadieno. Una consecuencia directa de este comportamiento es que se puede

proponer la conformación del pentadienilo en el intermediario de reacción sobre el cual se lleva el ataque del grupo SH de acuerdo con la estereoquímica del pentadieno que se genere.

1.3. Difracción de Rayos-X

Se obtuvieron cristales apropiados para determinar la estructura de rayos-X de monocristal de los compuestos **3**, **6** y **9**, los tres compuestos resultaron ser isoestructurales. La estructura del compuesto **6** presentó desorden en los grupos etoxilo; no obstante, los valores de distancias y ángulos de enlace alrededor de los átomos de manganeso no se ven afectados. A continuación se muestra la estructura de rayos-X del complejo **3**.



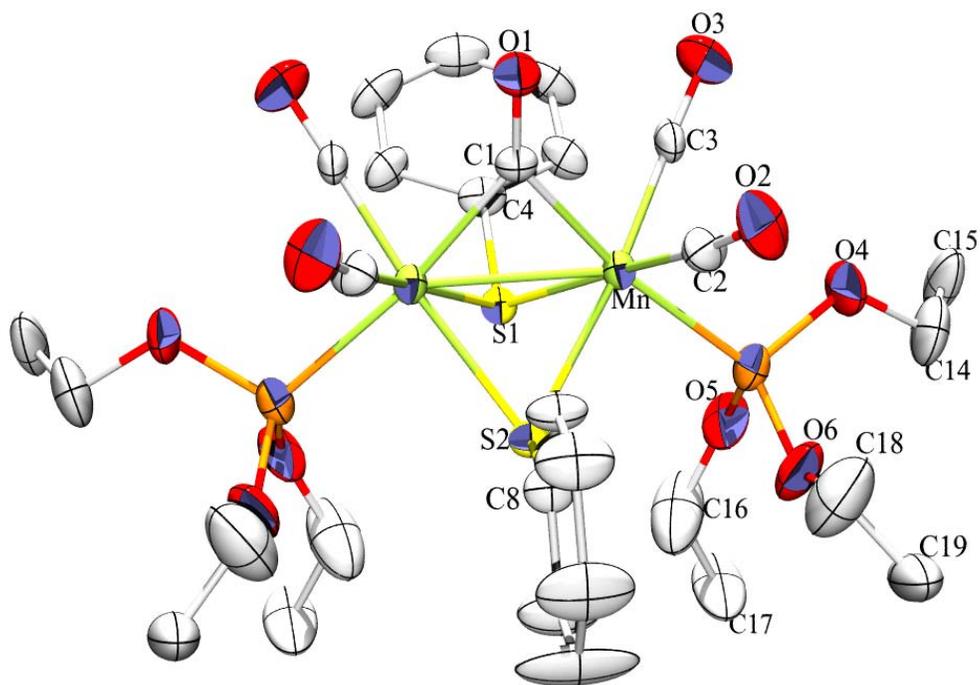
Complejo **3**

Figura 56

La distancia de enlace Mn-Mn para el compuesto **3** es 2.669(2)Å. Esta distancia es menor a la observada en el $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 2.923(3)Å,^{xviii} molécula que no contiene puentes de ningún tipo. En los compuestos reportados en este trabajo la presencia de los dos puentes

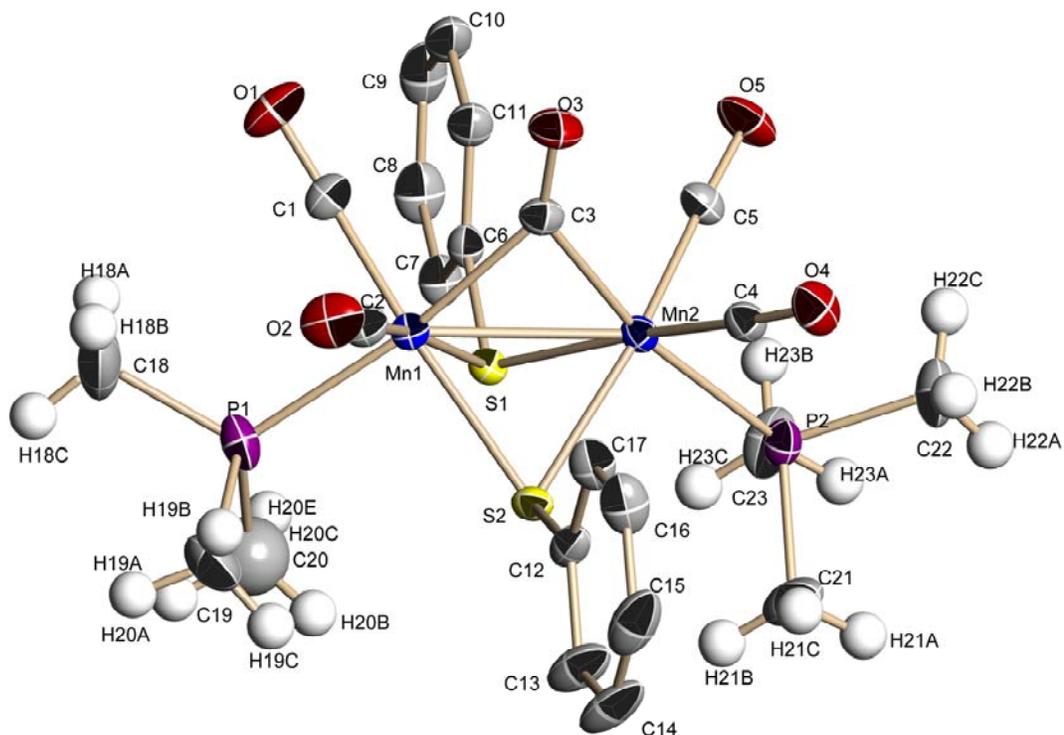
tiolato y el carbonilo puente hacen que la distancia metal-metal se acorte. Las distancias Mn-C de los carbonilos terminales son iguales entre sí dentro del error experimental con un valor promedio de 1.785(8) Å y son menores a la distancia Mn-C del grupo carbonilo puente, 2.014(7) Å. Lo anterior indica mayor interacción entre los carbonilos terminales y el átomo de manganeso con respecto al carbonilo puente debido a que este último debe compartir su densidad electrónica entre dos átomos metálicos. Este hecho también se refleja en las distancias de enlace C-O de los carbonilos terminales, ya que son menores. El valor promedio observado de las distancias C-O es 1.156(8) Å; mientras que la distancia de enlace C-O en el carbonilo puente es 1.18(1) Å. Este efecto se observa también en la espectroscopía de infrarrojo, donde la banda del carbonilo puente aparece a menor frecuencia que la de los carbonilos terminales. Es interesante comparar el promedio de las distancias de enlace C-O de los carbonilos terminales (1.156(8) Å) con la distancia C-O en el monóxido de carbono libre (1.13 Å^{xix}); pues como se puede observar, la distancia en el carbonilo coordinado es mayor que la del CO libre; esto puede ser atribuido a la retrodonación electrónica del metal al ligante. Como se mencionó anteriormente en el carbonilo puente la distancia C-O es 1.18(1) Å, es decir, se alarga con respecto al carbonilo terminal, lo que indica mayor carácter de doble enlace. Esta molécula es simétrica y contiene tres ligantes puente: dos grupos tiolato y un grupo carbonilo. Presenta dos trifenilfosfinas enlazadas al átomo de manganeso y dos carbonilos terminales en cada átomo de manganeso. Los átomos de fósforo de las fosfinas se encuentran en posición transoide al átomo de carbono del carbonilo puente C1-Mn1-P1 170.9(2)°. La geometría alrededor de los átomos de manganeso es la de un octaedro distorsionado, en el que el eje axial está formado por los átomos C3-Mn1-S2 con un ángulo de 173.6(2)°. Los otros ejes están definidos por los átomos: C3-Mn1-S2 y C2-Mn1-S1 con valores de 173.6(2) y 169.9(2)°, respectivamente. Estos valores son idénticos en los dos átomos de manganeso ya que la mitad de la molécula fue generada por simetría. En la estructura del complejo **3** los ángulos alrededor del átomo de manganeso oscilan entre 81.3(3)° y 96.7(2)° para átomos en disposición cisoide.

Las estructuras de los compuestos **6** y **9** se muestran a continuación:



Compuesto **6**

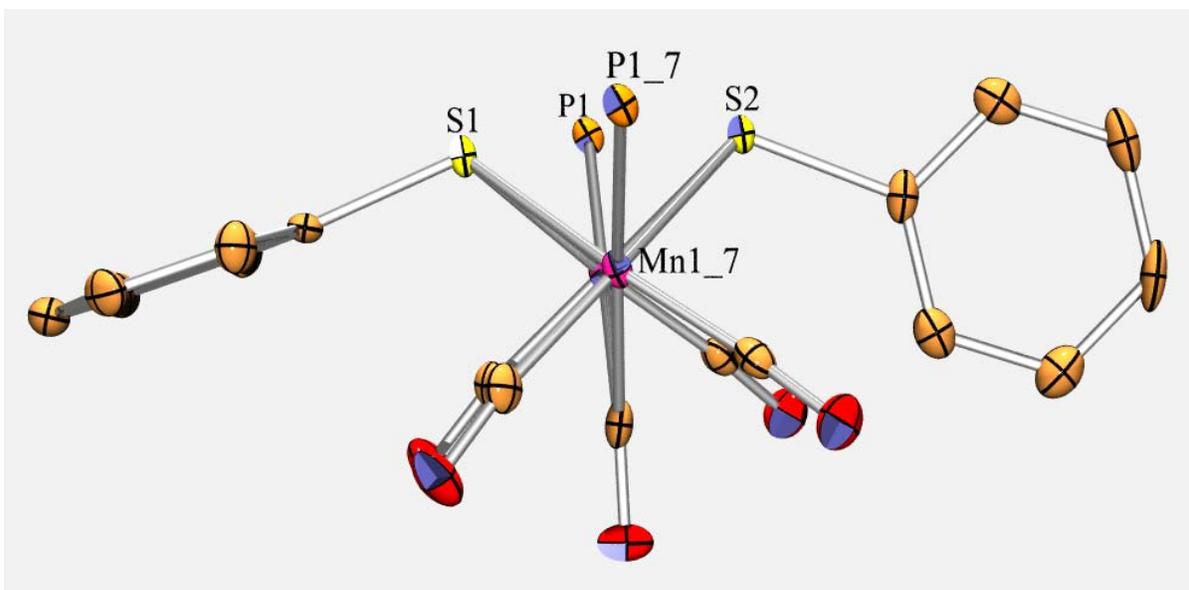
Figura 57



Compuesto **9**

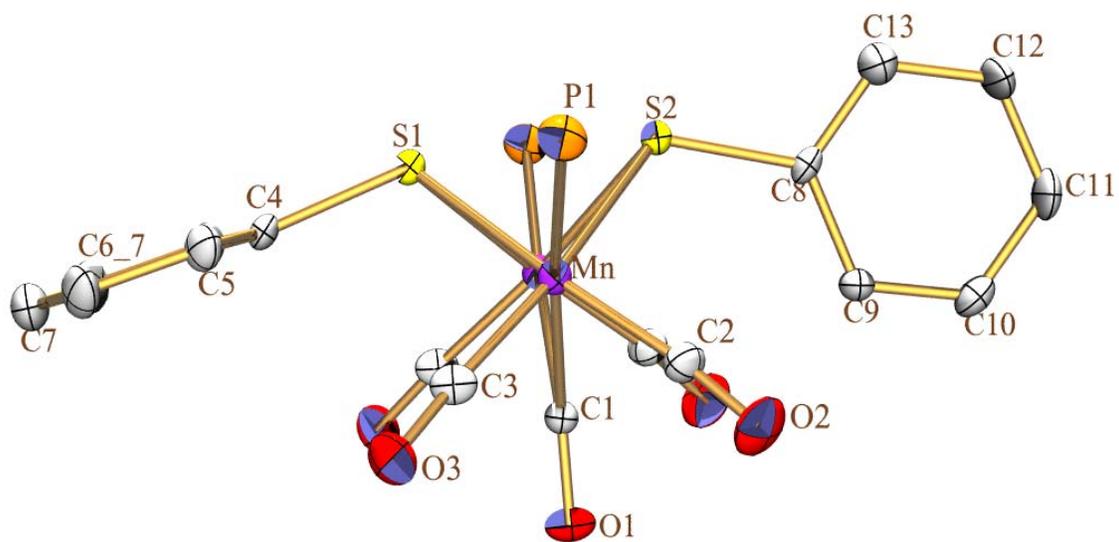
Figura 58

Se ha reportado en la literatura la estructura de rayos-X del complejo $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SMe})_2(\text{PMe}_3)_2]^{\text{xx}}$ y comparando los datos estructurales de este compuesto con los obtenidos en este trabajo se encontró que la geometría alrededor de los átomos de manganeso es de un octaedro distorsionado; las distancias de enlace Mn-Mn se encuentran en el rango 2.581(1)-2.648(1) Å. El volumen de los ligantes fosforados y de los tiolatos hace que la distancia Mn-Mn incremente. Los grupos tiolato puente y el carbonilo puente son simétricos. El carbono del grupo carbonilo puente se encuentra en posición trans a los ligantes fosforados mientras los átomos de azufre de los ligantes tiolato se encuentran en posición trans a un grupo carbonilo terminal. Los sustituyentes en los átomos de azufre presentan un conformación exo-syn, en los complejos **3** y **6** los anillos fenilo se encuentran perpendicularmente uno al otro, ver Figura 59, mientras que en el complejo **9** los anillos están paralelos como se ve en Figura 61.



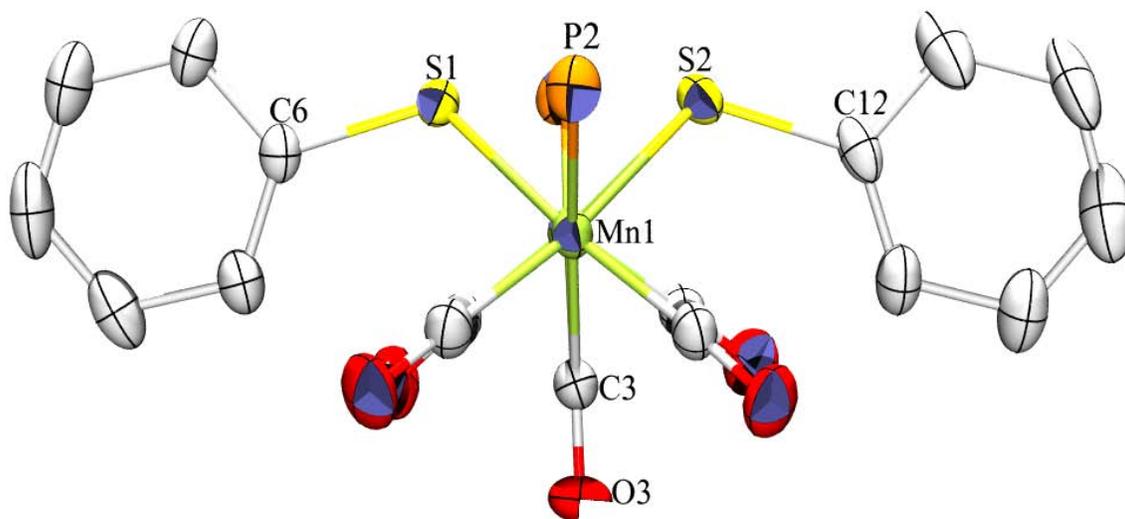
Compuesto 3

Figura 59



Compuesto 6

Figura 60



Compuesto 9

Figura 61

En la Figura 62 se muestra una estructura del compuesto 3 en la que se puede observar que el acomodo espacial syn-exo de los anillos de los grupos tiolato está determinado por el acomodo espacial de los dos ligantes fosforados de la molécula.

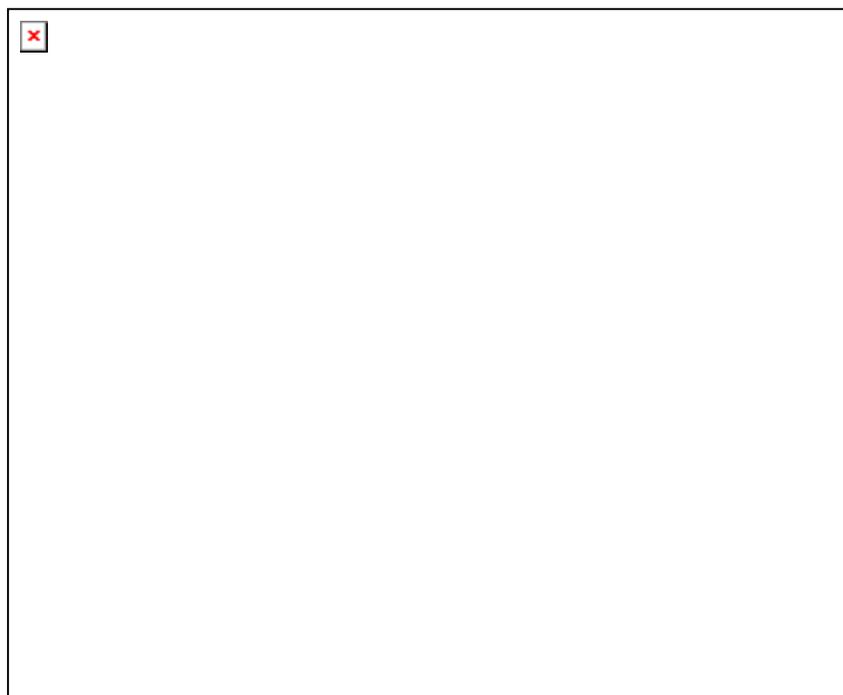


Figura 62

1. 4. Parte Experimental

Todas las reacciones y manipulaciones se hicieron bajo atmósfera de nitrógeno y técnicas Schlenk. Los disolventes que se emplearon fueron secados y desgasificados de acuerdo a los procedimientos descritos en la literatura^{xxi}. Los mercaptanos, el 1,3-pentadieno, el cloruro de tributilestaño y el butil litio que se utilizaron son de Aldrich Chemical Company y se trabajaron sin mayor purificación. Las fosfinas: PPh₃, PMe₃, PMePh₂ y fosfitos: P(OMe)₃ y P(OEt)₃ así como el [MnBr(CO)₅]son de Strem Chemicals y se trabajó con ellos sin mayor purificación. El tricarbonilpentadienilmanganeso [Mn(η⁵-(C₅H₇))(CO)₃] (compuesto **1**) se sintetizó de acuerdo con la literatura.^{xxii}

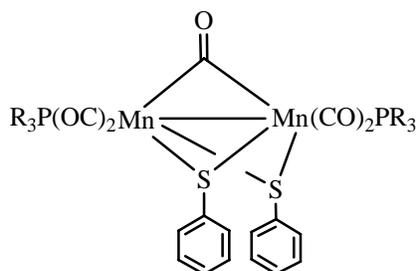
Los espectros de infrarrojo en solución y en pastilla se obtuvieron en un espectrómetro Bruker Tensor-27 FT-IR. Los experimentos de resonancia magnética nuclear de ¹H(300 MHz), ¹³C(75.6 MHz), ³¹P(121.7 MHz) se determinaron en los equipos Jeol GX300 y Bruker Advance 300. En todos los experimentos de resonancia se utilizó cloroformo deuterado como disolvente. Los núcleos de ¹H y de ¹³C tienen como referencia interna el tetrametilsilano (TMS, δ = 0 ppm), en los espectros de fósforo-31 se utilizó H₃PO₄ al 85 % como referencia externa.

Los espectros de masas se hicieron por el experimento de bombardeo rápido de átomos (FAB⁺) utilizando un equipo JEOL JMS-SX-102^a con un voltaje de 10 Kv y como matriz se usó alcohol *m*-nitrobencílico.

Las estructuras de rayos-X se determinaron en un difractor Bruker Smart Apex. CCD Mo-Ka(λ = 07103 Å) a temperatura ambiente

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

Procedimiento general para la síntesis de los compuestos dinucleares complejos **3–6**
 $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SPh}_2)(\text{PR}_3)_2]$



PR ₃	Complejo
P(C ₆ H ₅) ₃	3
P(CH ₃)(C ₆ H ₅) ₂	4
P(OCH ₃) ₃	5
P(OCH ₂ CH ₃) ₃	6

Figura 63

Cantidades equimolares de **1** $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ (0.49 mmol, 100 mg) y la fosfina o fosfito correspondiente (ver Figura 64) fueron disueltos en 60 mL de ciclohexano recién destilado en un matraz bola de 250 mL con barra magnética y salida lateral previamente purgado con nitrógeno; a esta mezcla color amarillo brillante se adicionó fenil mercaptano (0.97 mmol, 107 mg), una vez adicionado el mercaptano la solución tomó una coloración oscura la cual se intensificó conforme avanza la reacción. La reacción se llevó a temperatura de ebullición de ciclohexano y se siguió por espectroscopía de infrarrojo tomando muestras cada 10 min y analizando la zona de carbonilos metálicos $\nu(\text{CO})$ 1750-2120 cm^{-1} para carbonilos terminales. El tiempo de reacción se determinó una vez que las bandas de los grupos carbonilo del compuesto **1** (2036, 1959 y 1941 cm^{-1} en ciclohexano) desaparecieron y las nuevas bandas formadas permanecieron constantes. En todos los casos el tiempo de reacción fue alrededor de 40 minutos. Una vez terminada la reacción el disolvente se eliminó bajo presión reducida, quedando un sólido color guinda oscuro, dicho sólido se lavó con hexano seco (3 x 10 mL) y posteriormente se disolvió en CH_2Cl_2 para transferirse vía cánula a un Schlenk. El disolvente se evaporó bajo presión reducida y en los cuatro casos se obtuvo un sólido cristalino color guinda intenso.

Caracterización de **3** $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SPh})_2(\text{PPh}_3)_2]$

Rendimiento, 74 %. Punto de fusión: 154-157° C. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ/ppm: 7.12 [m, H, S(C₆H₅), P(C₆H₅)₃]; RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃, 121.7 MHz): δ/ppm: 66.0 s. RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃, 75.6 MHz): δ/ppm: 138.0 [s, C_i, SPh]; 134.42 [s, C_o, SPh]; 127.11 [s, C_m, SPh]; 124.4 [s, C_p, SPh]; 134.41 [d, C_i, PPh₃, ¹J_{P-C} = 10.6 Hz]; 128.57 [d, C_m, PPh₃, ²J_{P-C} = 12.0 Hz]; 129.0 [d, C_p, PPh₃]; MS (m/e): 992 [M]⁺, 852 [M-5CO]⁺, 590 [M-5CO-P(C₆H₅)₃]⁺, 528 [M-5CO-P(C₆H₅)₂]⁺, IR(pastilla KBr): ν(CO) 1982 mf, 1948 f, 1903 m y 1795 d, cm⁻¹. IR(solución CHCl₃): ν(CO) 1987 mf, 1952 f, 1909 m y 1803 d, cm⁻¹.

Caracterización de **4** $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SPh})_2(\text{PPh}_2\text{Me})_2]$

Rendimiento, 83 %. Punto de fusión: 112-115° C. Análisis elemental calculado: C₄₃H₃₆O₅P₂S₂Mn₂: C, 59.45; H, 4.71 %. Análisis elemental encontrado: C, 58.69; H, 4.48 %. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ/ppm: 7.27 [m, H, S(C₆H₅), P(C₆H₅)₂]; 2.17 [s ancho, P(CH₃)]. RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃, 121.7 MHz): δ/ppm: 49.0 s. RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃, 75.6 MHz): δ/ppm: 138.14 [s, C_i, SPh]; 134.05 [s, C_o, SPh]; 127.58 [s, C_m, SPh]; 126.62 [s, C_p, SPh]; 136.56 [d, C_i, PPh₂, ¹J_{P-C} = 40.5 Hz]; 131.94 [d, C_o, PPh₂, ²J_{P-C} = 9.0 Hz]; 127.99 [d, C_m, PPh₂, ³J_{P-C} = 9.8 Hz]; 129.47 [s, C_p, PPh₂]; 18.53 [d, CH₃, P(CH₃), ¹J_{P-C} = 30 Hz]. MS (m/e): 868 [M]⁺, 728 [M-5CO]⁺, 619 [M-5CO-S(C₆H₅)]⁺, 528 [M-5CO-P(C₆H₅)]⁺, IR(pastilla KBr): ν(CO) 1978 mf, 1944 f, 1908 m y 1786 d, cm⁻¹. IR(solución CHCl₃): ν(CO) 1986 mf, 1950 f, 1908 m y 1807 d, cm⁻¹.

Caracterización de **5** $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-S(C}_6\text{H}_5)_2\text{(P(OCH}_3)_3)_2)]$

Rendimiento es del 82 %, Punto de fusión: 115-120° C. Análisis elemental calculado: C₂₃H₂₈O₁₁P₂S₂Mn₂: C, 38.55; H, 3.91 %. Análisis elemental encontrado: C, 37.86; H, 4.06 %. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ/ppm: 7.4 [m, 4H, H_o, SPh]; 7.1 [m, 6H, H_mH_p, SPh]; 3.63 [señal ancha, 18H, P(OCH₃)₃]. RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃, 121.7 MHz): δ/ppm: 181.0 s. RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃, 75.6 MHz): δ/ppm: 138.34 [s, C_i, SPh]; 133.60 [s, C_o, SPh]; 127.99 [s, C_m, SPh]; 126.89 [s, C_p, SPh]; 52.82 [señal ancha, CH₃, P(OCH₃)₃]. MS (m/e): 716 [M]⁺, 576 [M-5CO]⁺, 467 [M-5CO-S(C₆H₅)]⁺, 452 [M-5CO-P(OMe)]⁺. IR(pastilla KBr):

$\nu(\text{CO})$ 2001 mf, 1965 f, 1924 m, 1831 d cm^{-1} , IR(solución CHCl_3): $\nu(\text{CO})$ 1994 mf, 1962 f, 1912 m y 1808 d cm^{-1} .

Caracterización de **6** $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SPh}_2)(\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3)_2]$

Rendimiento 80 %. Punto de fusión: 115-118° C. Análisis elemental calculado: $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{O}_{11}\text{P}_2\text{S}_2\text{Mn}_2$: C, 41.75; H, 5.15 %; Análisis elemental encontrado: C, 41.89; H, 5.01 %. RMN- ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): δ/ppm : 7.4 [m, 4H, H_o , SPh]; 7.1 [m, 6H, H_mH_p , SPh]; 3.98 [q, 12H, $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, $^3J_{\text{H-H}} = 8$ Hz]; 1.23 [t, 18H, $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, $^3J_{\text{H-H}} = 8$ Hz]. RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 121.7 MHz): δ/ppm : 175.0 s. RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 75.6 MHz): δ/ppm : 138.77 [s, C_i , SPh]; 133.62 [s, C_o , SPh]; 127.73 [s, C_m , SPh]; 126.6 [s, C_p , SPh]; 61.56 [s ancho, $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$]; 16.1 [s ancho, $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$]. MS (m/e): 800 $[\text{M}]^+$. 660 $[\text{M}-5\text{CO}]^+$ 619 $[\text{M}-5\text{CO}-\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)]^+$, 551 $[\text{M}-5\text{CO}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)]^+$. IR(pastilla KBr): 1996 mf, 1964 f, 1914 m y 1808 d cm^{-1} , IR(solución CHCl_3): $\nu(\text{CO})$ 1999 mf, 1962 f, 1921 m y 1824 d cm^{-1} .

Método de síntesis para **7** $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-}\text{NH}_2)_2)(\text{PPh}_3)_2]$ y **8** $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-}\text{NH}_2)_2)(\text{PPh}_3)_2]$

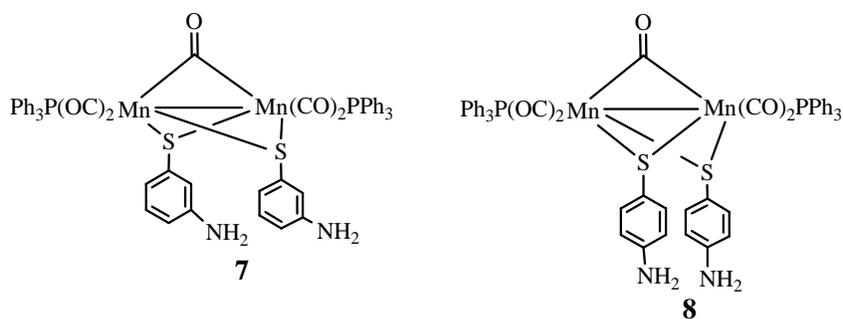


Figura 64

Se hicieron reaccionar cantidades equimolares de **1** $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ (1.5 mmol, 300 mg para **8** y 1.2 mmol, 250 mg para **9**) y trifenilfosfina (1.5 mmol, 381 mg y 1.2 mmol, 318 mg respectivamente) en 150 mL de ciclohexano recién destilado en un matraz bola de 250 mL con una barra magnética previamente purgado con nitrógeno. A esta solución se

adicionaron dos equivalentes de aminotiofenol (2.9 mmol, 364 mg de *m*-aminotiofenol para **7** y 2.4 mmol, 303 mg de *p*-aminotiofenol para **8**) la reacción se llevó a temperatura de reflujo y se mantuvo en agitación, se siguió por infrarrojo tomando muestras cada 15 minutos y analizándola la zona de $\nu(\text{CO})$. El tiempo de reacción fue de 2 horas para la reacción con *m*-aminotiofenol y 2.5 para la reacción con el *p*-aminotiofenol, analizando la desaparición de las señales de la materia prima ya que los compuesto **8** y **9** son insolubles en ciclohexano por lo que los compuestos precipitaron durante la reacción, una vez terminada ésta se llevó a temperatura ambiente bajo corriente de nitrógeno y se filtró con un filtro de cánula, el sólido obtenido guinda que se obtuvo se disolvió en 20 mL de diclorometano y fue filtrado. El disolvente se eliminó bajo vacío, obteniéndose polvos color púrpura en ambos casos.

Caracterización de **7** $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-NH}_2)_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]$

Rendimiento, 62%. Punto de fusión: 97-101° C. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ/ppm : 7.39 [m, 30H, P(C₆H₅)₃]; 6.79 [s, 2H, H_m(S), -SC₆H₄-*m*-H₂N]; 6.46 [s, 2H, H_o, SC₆H₄-*m*-H₂N]; 6.15 [s, 2H, H_{o'}, SC₆H₄-*m*-H₂N]; 6.00 [s, 2H, H_p, SC₆H₄-*m*-H₂N]; 3.66, 3.43 [s, 4H, -NH₂]. RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃, 121.7 MHz): δ/ppm : 66.0 s. RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃, 75.6 MHz): δ/ppm : 249.14 [s, $\mu(\text{CO})$]; 222.15 [d, CO, ²J_{C-P} = 24 Hz]; 145.36 [s, C_i(N), SC₆H₄-*m*-H₂N]; 138.97 [s, C_i(S), SC₆H₄-*m*-H₂N]; 137.24 [d, C_i, PPh₃, J_{Ci-P} = 11 Hz]; 133.90 [d, C_o, PPh₃, ²J_{C_o-P} = 9 Hz]; 130.78 [s, C_o, SC₆H₄-*m*-H₂N]; 129.48 [s, C_p, PPh₃]; 128.88 [d, C_m, PPh₃, ³J_{C_m-P} = 9 Hz]; 124.75 [s, C_p, SC₆H₄-*m*-H₂N]; 121.06 [s, C_{o'}, SC₆H₄-*m*-H₂N]; 113.6 [s, C_m, SC₆H₄-*m*-H₂N]. MS (m/e): 967 [M-2CO]⁺, 882 [M-5CO]⁺, 620 [M-5CO-PPh₃]⁺, 357 [M-5CO-2PPh₃]⁺. IR(pastilla KBr): $\nu(\text{CO})$ 1982 mf, 1946 f, 1901 m y 1792 d. cm⁻¹, IR(solución CHCl₃): $\nu(\text{CO})$ 1986 mf, 1951 f, 1909 m y 1799 d. cm⁻¹.

Caracterización de **8** $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-NH}_2)_2(\text{PPh}_3)_2]$

Rendimiento, 63%, Punto de fusión: 112-115° C. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ/ppm : 7.39 [m, 30H, P(C₆H₅)₃]; 6.55 [d, 4H, H_m-SC₆H₄-*p*-NH₂, ³J_{H_o-H_m} = 9.1 Hz,]; 6.33 [d, 4H, H_o-SC₆H₄-*p*-NH₂, ³J_{H_m-H_o} = 9.1 Hz,]; 3.6 [s, 4H-S-C₆H₄-*p*-NH₂]. RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃, 121.7 MHz): δ/ppm : 67.0 s. RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃, 75.6 MHz): δ/ppm : 250.11 [s, (CO)]; 222.15 [d, CO, ²J_{C-P} = 13 Hz]; 145.26 [s, C_i(N), -S-C₆H₄-*p*-NH₂]; 136.79 [s, C_i(S), SC₆H₄-*p*-H₂N];

135.41 [d, C_i, PPh₃, J_{Ci-P} = 3 Hz]; 133.80 [d, C_o, PPh₃, ²J_{Co-P} = 10 Hz]; 132.10 [s, C_o, SC₆H₄-*p*-H₂N]; 129.36 [s, C_p, PPh₃]; 127.84 [d, C_m, PPh₃, ³J_{Cm-P} = 8 Hz]; 115.42 [s, C_m, S-C₆H₄-*p*-H₂N]. MS (m/e): 1023 [M]⁺, 966 [M-2CO]⁺, 882 [M-5CO]⁺, 620 [M-5CO-PPh₃]⁺, 357 [M-5CO-2PPh₃]⁺. IR(pastilla KBr): ν(CO) 1980 mf, 1844 mf, 1896 f y 1793 d cm⁻¹. IR(solución CHCl₃): ν(CO) 1985 mf, 1948 f, 1905 m y 1798 d cm⁻¹.

Procedimiento para la obtención **9** [Mn₂(CO)₄(μ-CO)(μ-S(C₆H₅)₂(P(CH₃)₃)₂)]

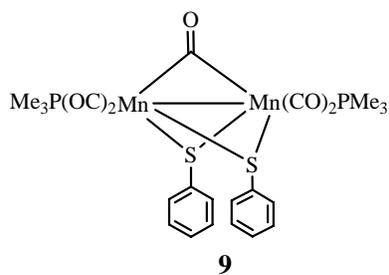


Figura 65

Se mezclaron cantidades equimolares de **1** [Mn(η⁵-(C₅H₇))(CO)₃] (0.73 mmol, 150 mg) y trimetilfosfina (PMe₃) (0.73 mmol, 55 mg) en 150 mL de ciclohexano recién destilado en un matraz de 250 mL con barra magnética y salida lateral previamente purgado con nitrógeno, a esta disolución se agregó fenil mercaptano (PhSH) (1.46 mmol, 160 mg) y se llevó a temperatura de ebullición y con agitación magnética. La reacción se siguió por infrarrojo tomando muestras cada 15 minutos analizando la zona de ν(CO), se determinó 1.5 horas como tiempo de reacción, una vez terminada ésta se le retiró el disolvente bajo vacío y se obtuvo un polvo color púrpura oscuro el cual se lavó con hexano (3 x 10 mL), dicho sólido se seco bajo vacío. Rendimiento del 87 %.

Método alternativo para preparar **9**

Se hizo reaccionar **2** [Mn(η³-C₅H₇)(CO)₃(PMe₃)](sintetizado a acuerdo a lo reportado en la literatura) (0.45 mmol, 126 mg) con fenil mercaptano (0.89 mmol, 98 mg) en 150 mL de ciclohexano recién destilado en un matraz bola de 250 mL con una barra magnética y previamente purgado con nitrógeno. La reacción se llevó a cabo en ebullición de

ciclohexano y se siguió por infrarrojo. El tiempo de reacción fue de una hora, durante este tiempo hubo la formación de precipitado color púrpura el cual una vez terminada la reacción se separó por filtración y fue lavado con hexano (2 x 20 mL) y secado bajo vacío sin mayor purificación, el rendimiento de la reacción es del 96 %.

Caracterización de **9**

Rendimiento, 96 %. Punto de fusión: 119-121° C. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ/ppm: 7.33 [s, 2H, H_p, SPh]; 7.24 [s, 4H, H_o, SPh]; 7.13 [s, 4H, H_m, SPh]; 1.54 [d, 18H, P(CH₃)₃, ²J = 9 Hz]. RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃, 121.7 MHz): δ/ppm: 28.0 s. RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃, 75.6 MHz): δ/ppm: 246.61 [s, μ(CO)]; 221.57 [s ancho, CO]; 138.65 [s, C_i(S), SPh]; 133.58 [s, C_o, P(CH₃)₃]; 128.07 [s, C_m, SPh]; 126.67 [s, C_p, SPh]; 19.17 [d, P(CH₃)₃, ¹J_{C-P} = 28 Hz]. MS (m/e): 620 [M]⁺, 564 [M-2CO]⁺, 536 [M-3CO]⁺, 480 [M-5CO]⁺, 404 [M-5CO-P(CH₃)₃]⁺, 327 [M-5CO-2P(CH₃)₃]⁺. IR(pastilla KBr): ν(CO) 1977 mf, 1945 f, 1900 m y 1786 d, cm⁻¹ IR(solución CHCl₃): ν(CO) 1984 mf, 1947 f, 1904 m y 1809 d, cm⁻¹.

-
1. E. W. Abel, A. M. Atkins, B. C. Crosse, G. V. J. Hutson *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 687.
 2. V. Küllmer, H. Vahrenkamp *Chem. Ber.* **1977**, 110, 3799.
 3. L. J. Lyons, H. M. Tegen, K. J. Haller, D. H. Evans, P. M. Treichel, *Organometallics* **1988**, 7, 357.
 4. P. M. Treichel, H. M. Tegen *J. Organomet Chem.* **1985**, 292, 385.
 5. F. P. Pruchnik, *Organometallic Chemistry of the Transition Elements*; Plenum Press: New York 1990; p. 33-36.
 6. R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*; Wiley and Sons: New Jersey, 2005; pp 99-101.
 7. H. Friebolin. *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*; VCH Publishers: Weinheim, 1993; pp 58-65.
 8. H. Friebolin, *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*; VCH Publishers: Weinheim, 1993; pp 83-106.
 - 9 M. B. Smith. y J. March; *March's Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanisms, and Structure*; John Wiley & Sons: New York, 2001, p. 18.
 - 10 C. A. McAuliff, y Levason. W. *Studies in Inorganic Chemistry I, Phosphine Arsine and Complexes of Transition Elements*; Elsevier: Amsterdam, 1979; pp 50-68.
 - xi M. B. Smith y March Jerry; *March's Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanisms, and Structure*; John Wiley & Sons: New York, 2001, pp 16-18.
 - xii. D. A. Brown, W. K. Glass y K. M. Kreddan *J. Organomet. Chem.* **1991**, 413, 233.
 - xiii. R.L, Russell, T.D. Ju, J.C. Bryan, G.J. Kubas y C.D. Hoff *Inorg. Chim. Acta.* **2003**, 348, 157.
 - xiv. C. Elschenbroich *Organometallics*; Wiley-VCH: Weinheim, **2006**; p 369
 - xv C. Elschenbroich *Organometallics*; Wiley-VCH: Weinheim, **2006**; p 372.
 - xvi W.-F Liaw, Ch. -K Hsieh, G. -Y Lin, G. -H Lee *Inorg. Chem.* **2001**, 3468, 40.
 - xvii. C. Elschenbroich *Organometallics*; Wiley-VCH: Weinheim, **2006**; p. 451.
 - xviii. A. Almenningen, G. G. Jacobsen, H. Seip *Acta. Chem. Scand.* **1969**, 23, 689.

-
- xix. C. Elschenbroich *Organometallics*, Wiley-VCH, Weinheim: 2006; p. 367.
- xx L. J. Lyons, H. M. Tegen, K. J. Haller, D. H. Evans, P. M. Treichel *Organometallics* **1988**, 7, 357.
- xxi. D. D Perrin, W. L. F Armarego *Purification of Laboratory Chemicals*; Oxford Inglaterra, 1998.
- xxii. M. A. Paz-Sandoval, *Synthetic and spectroscopic studies of pentadienyl complexes of transition elements and related compounds*. Tesis de Doctorado. Universidad de Londres, **1983**.

-Capítulo 2. Reactividad de **1** frente a mercaptanos en presencia de 1,2-bis(difenilfosfino)etano

2.1. Antecedentes Particulares

En 1977 Heinrich Vahrenkamp y Volker Küllmer reportan la primera evidencia de un compuesto mononuclear de manganeso con fosfinas y un tiolato terminal.¹ La reacción se llevó a cabo por calentamiento (60 °C por 12 h) en benceno de una especie dinuclear con dos puentes tiolato como se muestra en la Figura 66.

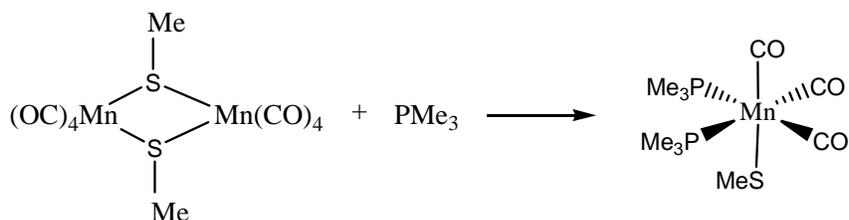


Figura 66

Se obtuvo un producto con un 68 % de rendimiento que cristalizó como dos isómeros. Se propuso, de acuerdo con los análisis espectroscópicos, que el producto obtenido era la mezcla de los isómeros con una relación 10:1, *mer-trans*:*fac*, mostrados a continuación

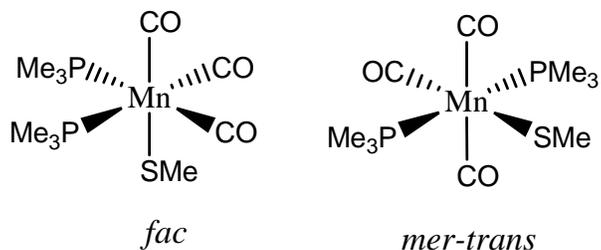


Figura 67

El grupo de E. W. Abel en 1968 intentó obtener compuestos del tipo $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{DIFOS})(\text{SR})]$,²² no obstante, el método que emplea, que consiste en la reacción

de $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{DIFOS})(\text{Br})]$ y Me_3SnSR , no fue el adecuado para la obtención de este tipo de compuestos.

Los primeros reportes que se han encontrado en la literatura para los compuestos mononucleares del tipo $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{DIFOS})(\text{L})]$ datan de 1991ⁱⁱ. La obtención de los compuestos para $\text{L} = \text{OMe}$, OEt y OPh , se basa en la síntesis del precursor $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{DIFOS})(\text{H})]$ (éste se sintetiza a partir del $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10} + \text{DIFOS} + 1\text{-propanol}$) el cual se hace reaccionar con HOTs para generar la especie tosilada, $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{DIFOS})(\text{OTs})]$. El DIFOS en este tipo de compuestos es un quelatante estabilizador; también se han usado otras difosfinas como $\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2$ o $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$.ⁱⁱⁱ Para los compuestos estabilizados con DIFOS se han utilizado diversos ligantes L como por ejemplo: F ,^{iv} N_3 ,^v Br , Cl , $\text{OC}(\text{O})\text{OMe}$, NCO , triazol, CN , tetrazol, ONO_2 , OSO_2CF_3 . Dada la naturaleza de los ligantes L es de notarse la ausencia de $\text{L} = \text{SR}$.

2.2. Resultados y Discusión

La síntesis de los compuestos **10–14** se llevó a cabo de acuerdo a la siguiente reacción:

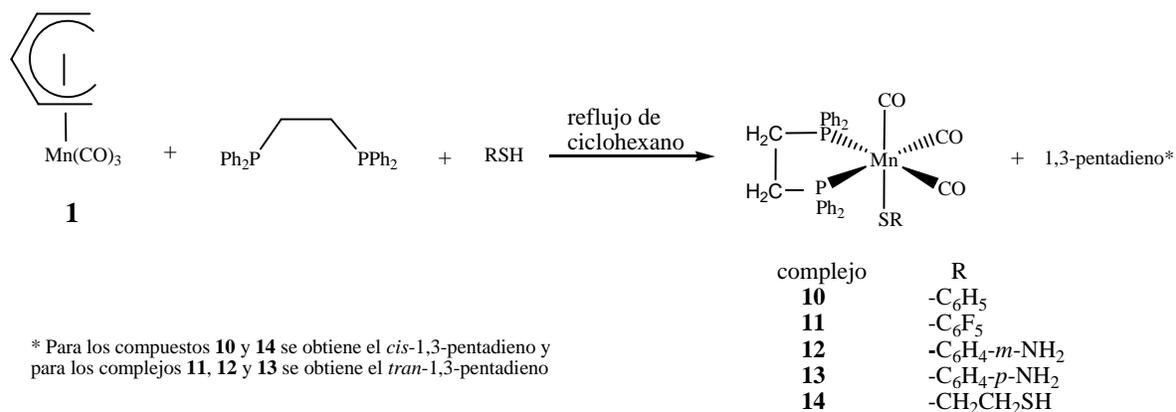


Figura 68

Los compuestos obtenidos son mononucleares en los que el ligante difenilfosfinoetano se enlaza quelatando al átomo de manganeso; presentan tres grupos carbonilos terminales y un grupo tiolato terminal. Las reacciones de síntesis se llevaron a cabo en relaciones

equimolares. Los compuestos **10**, **11** y **14** son parcialmente solubles en ciclohexano caliente por lo que se pudo determinar el tiempo de reacción por infrarrojo analizando la zona de carbonilos $\nu(\text{CO})$ metálicos observando la aparición de las bandas de carbonilo de los nuevos compuestos formados. En el caso de los compuestos **12** y **13** (que contienen los ligantes aminotiol) son insolubles en ciclohexano caliente por lo que el tiempo de reacción se determinó observando la desaparición de las bandas de $\nu(\text{CO})$ del compuesto **1**. Los compuestos **10** y **11** son sólidos color amarillo claro; los compuestos **12**, **13** y **14** son sólidos color café-verdoso.

2.2.1.1 Espectroscopia de Infrarrojo

Las bandas de infrarrojo para los compuestos **10–14** se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 14

complejo	bandas de $\nu(\text{CO})$ cm^{-1} sol. CHCl_3	bandas de $\nu(\text{CO})$ cm^{-1} pastilla de KBr
10	2011 mf, 1945 f y 1910 m	1999 mf, 1942 f y 1893 mf
11	2018 mf, 1952 f y 1920 m	2012 mf, 1946 f y 1920 mf
12	2009 mf, 1944 f y 1907 m	1999 mf, 1946 f y 1894 mf
13	2022 mf, 1948 f y 1931 m	2001 mf, 1951 f y 1900 mf
14	2008 mf, 1941 f y 1905 m	2001 mf, 1934 f y 1897 mf

Como puede observarse, en todos los casos aparecen tres señales en la región $\nu(\text{CO})$. El fragmento $-\text{Mn}(\text{CO})_3$ que ocupa una cara de un octaedro (disposición *fac*) tomado como una unidad se puede considerar que tiene una simetría local C_{3v} . Con base en esto se esperarías observar dos bandas de elongación-acortamiento en la región de los carbonilos, una A_1 y una doblemente degenerada E. Sin embargo, las moléculas que presentan esta estructura no tienen un eje de simetría C_3 , pero sí un plano de simetría, por lo que pertenecen al grupo puntual C_s . Como resultado la banda degenerada $\nu(\text{CO})$ E del C_{3v} se desdobla en dos bandas equivalentes a una A' y una A'' para C_s ; por lo tanto, se esperan tres bandas fuertes para los carbonilos de los complejos $[\textit{fac}\text{-Mn}(\text{CO})_3(\text{P-P})(\text{SR})]^{vi}$. Las tres bandas que aparecen para los compuestos del presente trabajo se pueden asignar a los

modos vibracionales A_1 , para la simetría C_{3v} , o A'' para la simetría C_s a mayor frecuencia. La vibración a frecuencia mediana, entonces, puede ser asignada al modo degenerado E para C_{3v} o A' para C_s , y por último, el modo vibracional E para la simetría C_{3v} o A' para la simetría C_s se asigna a la banda de menor frecuencia.

De los compuestos **10–14** se puede observar que la única diferencia entre ellos es el ligante tiolato; esto permite proponer una escala de interacción ascendente a través de la interacción Mn-S que se refleja en los valores de $\nu(\text{CO})$ en solución:



Debe tomarse en cuenta que en esta escala no se pueden separar los efectos de capacidad de donación electrónica σ , fuerza de acidez π , ni la fuerza de donación π de los ligantes. Si se quiere establecer una comparación entre el poder donador o aceptor, ya sea éste σ o π es necesario establecer determinadas consideraciones; una de ellas tendría que ser la habilidad de donación σ y π de los ligantes azufrados. Como se ve en este caso, no sólo se están considerando sustituyentes alquílicos sino también aromáticos, lo cual también incide en el tipo de orbital que involucraría en el enlace de retrodonación; aunque es bien sabido que los ligantes del tipo RS- no son buenos aceptores π aunque son buenos donadores σ . Tomando en cuenta todo lo anterior, entonces, se podría proponer que para el caso presente el orden establecido refleja la disminución en capacidad donadora σ .

2.2.1.2 RMN-¹H

La caracterización de los complejos por esta resonancia se hizo por comparación con espectros de las materia primas. En la siguiente tabla se muestran los desplazamientos de protón para el DIFOS de los compuestos **10–14**.

Tabla 15

complejos	$(H_5C_6)_2P(CH_2)_2P(C_6H_5)_2$ ppm	$(H_5C_6)_2P(CH_2CH_2)_2P(C_6H_5)_2$ ppm	
10	7.34	3.26 $J_{H-P} = 7.68$ Hz	2.60 $J_{H-P} = 8.04$ Hz
11	7.78-7.22	3.13	2.71
12	7.64-7.25	3.03 $J_{C-P} = 5.55$ Hz	2.59 $J_{C-P} = 6.03$ Hz
13	7.65-7.37	3.00 $J_{H-P} = 6.40$ Hz	2.53 $J_{H-P} = 5.49$ Hz
14	7.97-7.83	3.16 señal ancha	2.75 señal ancha

Las señales de los protones aromáticos aparecen, como es ve en la tabla anterior, en el intervalo de 7.22-7.97 ppm. La resonancia magnética de protón presenta una tendencia lineal entre el desplazamiento químico y electronegatividad; no obstante, para el caso presente podemos observar que no hay una tendencia clara para los compuestos que se han sintetizado. Esto podría deberse a que probablemente estén operando efectos de campo que no son fácilmente evaluables. En el caso de los protones metilénicos se observan dos señales. El ligante libre, por su lado, presentan estos protones como una señal triple; es decir, en el caso presente los efectos de coordinación se están manifestando a través de un sistema AB. Las constantes de acoplamiento se muestran en la tabla anterior. En todos los casos hay una desprotección de estos protones al coordinarse al centro metálico.

Los datos para la RMN-¹H de cada ligante tiolato coordinado, a excepción de **11** que no tiene protones, se muestran en las siguientes tablas.

Tabla 16

RMN- ¹ H de 10	-SPh ppm
H _o	7.55 $J_{H-P} = 18.3 \text{ Hz}$
H _m	6.77 $J_{H-H} = 9.09 \text{ Hz}$
H _p	6.69

En el caso del complejo **10** se observa que los protones aparecen en el mismo orden que en el ligante libre; no obstante, los protones orto sufren una desprotección mientras que los protones meta y para se protegen con respecto al ligante libre. Esto se puede explicar considerando que los hidrógenos orto resienten el efecto de desprotección por coordinación; no siendo así para los hidrógenos meta y para, los cuales se protegen.

En el complejo **12** se observar que los protones se protegen por efecto de coordinación, ver tabla 16. En lo que concierne al grupo amino no es concluyente el valor observado ya que los desplazamientos de protón son fuertemente influenciados por efectos de concentración.

Tabla 17

RMN- ¹ H de 12	-S(C ₆ H ₄ - <i>m</i> -NH ₂) ppm	HS(C ₆ H ₄ - <i>m</i> -NH ₂) ppm	$\Delta\delta$ ppm
H _m	6.64 $J_{H-H} = 7.68 \text{ Hz}$	7.01	-0.37
H _o	6.35 $J_{H_o-H_m} = 7.14 \text{ H}$	6.65	-0.30
H _{o'}	6.22 $J_{H_m-H_o} = 7.68 \text{ Hz}$	6.57	-0.35
H _p	5.82	6.46	-0.64
-NH ₂	3.73	3.56	0.17

Los protones aromáticos de **13** resuenan prácticamente en el mismo intervalo en el que aparecen los protones del ligante libre, es decir; no sufren ningún efecto aparente por coordinación, como se puede ver en la siguiente tabla.

Tabla 18

RMN- ¹ H de 13	-S(C ₆ H ₄ - <i>p</i> -NH ₂) ppm	HS(C ₆ H ₄ - <i>p</i> -NH ₂) ppm	Δδ ppm
H _o	7.25 <i>J</i> _{H_o-H_m} = 6.87 Hz	7.21	0.04
H _m	6.57 <i>J</i> _{H_m-H_o} = 7.68 Hz	6.52	0.05
-NH ₂	3.33	3.65	

El ligante tiolato bifuncionalizado en **14** presenta interesantes patrones de desplazamiento, pues el efecto por coordinación hace que los protones del carbono unidos al átomo de azufre coordinado al manganeso sufran una protección y los protones del carbono unido al grupo -SH se desprotejan. Ambos efectos parecen operar con la misma intensidad pero en sentidos contrarios. El protón del grupo -SH experimenta una desprotección semejante. Lo anterior puede ser explicado por un efecto de campo el cual puede deberse a la flexibilidad de la cadena hidrocarbonada.

Tabla 19

RMN- ¹ H de 14	-S(CH ₂ CH ₂ SH) ppm	HS(CH ₂ CH ₂ SH) ppm	Δδ ppm
-SCH ₂ CH ₂ -SH	1.85	2.72	-0.9
-SCH ₂ CH ₂ -SH	3.75		1.03
-SCH ₂ CH ₂ -SH	2.16	1.64	0.52

2.2.1.3. RMN-³¹P

Los compuesto mononucleares **10–14** son moléculas simétricas. Lo anterior se refleja en la resonancia magnética de ³¹P donde para cada compuesto aparece una señal de fósforo para ambos fósforos del DIFOS. En la siguiente tabla se muestran los desplazamientos de fósforo para los compuesto sintetizados. Como se observa el valor del desplazamiento es semejante para todos los compuestos. El DIFOS libre aparece en -11 ppm, al coordinarse se desprotege alrededor de 81 ppm a bajo campo.

Tabla 20

complejo	RMN- ³¹ P ppm <i>Ph₂P(CH₂)₂PPh₂</i>
10	79.00
11	72.00
12	72.97
13	73.42
14	73.11

2.2.1.4. RMN-¹⁹F

El complejo **11** fue analizado por espectroscopía de flúor-19. Los datos de desplazamiento para el tiolato fluorado se presentan a continuación:

Tabla 21

RMN- ¹⁹ F de 11 -S(C ₆ F ₅)	Ligante coordinado ppm	(F ₅ C ₆)SH ppm	Δδ ppm
F _o	-127.95 <i>J_{F_o-F_m} = 24.5 Hz</i>	-136.01 <i>J = 26.81 Hz</i>	8.06
F _m	-164.78 <i>J_{F_m-F_o, F_p} = 22 Hz</i>	-157.358 <i>J = 20.88 Hz</i>	-7.42
F _p	-161.93 <i>J_{F_p-F_m} = 20.88 Hz</i>	-160.70 <i>J = 36.04</i>	-1.23

El efecto por coordinación del ligante tiolato hace que el desplazamiento de los átomos de flúor se modifique como se muestra en la tabla anterior. Los átomos de flúor orto presentan un corrimiento a bajo campo de 8.09 ppm y su constante de acoplamiento disminuye (de 26.81 Hz, en el ligante libre, a 24.5 Hz en el ligante coordinado). Los átomos

de flúor meta aparecen en el ligante coordinado desplazados 7.42 ppm a alto campo y los átomos de flúor para se protegen 1.23 ppm. Los factores que determinan los desplazamientos de flúor-19 no se conocen con certeza; no obstante, se puede sugerir los efectos observados en este compuesto provienen de efectos electrónicos en el anillo.

2.2.1.4. RMN-¹³C

A continuación se presentan los datos de RMN-¹³C para el ligante DIFOS de los compuestos **10** a **13**. En el compuesto **14** los carbonos de los anillos aromáticos del DIFOS aparecen como una señal ancha en 129.73 ppm, y los metilenos aparecen en 25.19 ppm.

Tabla 22

complejos	C _i (P) ppm	C _o (P) ppm	C _m (P) ppm	C _p (P) ppm	-CH ₂ - ppm
10	145.85 $J_{C_i-P} = 5.77$	132.13 $J_{C_o-P} = 43.23$	130.07 $J_{C-P} = 35.6$	128.57 $J_{C_p-P} = 43.23$	25.09 $J_{C-P} = 21.05$
11	138.67	131.57 $J_{C_o-P} = 24.33$	130.28 $J_{C_m-P} = 21.00$	128.6 $J_{C_p-P} = 48.74$	24.62 $J_{C-P} = 21.00$
12	142.34	131.88 $J_{C_o-P} = 4.84 \text{ Hz}$	130.96	128.88	23.21 $J_{C-P} = 21.23$
13	142.56	132.06 $J_{C_o-P} = 34.31$	129.89 $J_{C_m-P} = 40.50$	128.41 $J_{C_p-P} = 44.81$	24.92 $J_{C-P} = 21.54$

Como puede observarse de los datos anteriores, el efecto de coordinación por parte del ligante fosforado es muy pequeño y se encuentra una tendencia clara al respecto.

A continuación se discutirán los desplazamientos de RMN-¹³C de los ligantes azufrados. El compuesto **13** presenta una sola señal ancha en 37.53 ppm para los carbonos metilénicos del grupo -SCH₂CH₂SH. El valor de desplazamiento para el ligante libre es de 28.6 ppm. Se espera que en **13** los carbonos metilénicos aparezcan como dos señales; no obstante, se observan como una señal ancha, esto indica que los desplazamientos están muy cercanos y que la coordinación afecta semejantemente a los carbonos metilénicos desplazándolos a campo bajo. El espectro de este compuesto muestra las señales anchas. Esto puede ser causado por algún comportamiento dinámico que puede provenir de la cadena hidrocarbonada de la molécula. En la siguiente tabla se muestran los desplazamientos de carbono-13 para **10**.

Tabla 23

RMN- ¹³ C de 10 - SPh	ligante coordinado ppm	ligante libre ppm
C _i	135.55 <i>J</i> _{Ci-P} = 17.80 Hz	131.15
C _o	134.78	129.65
C _m	127.11	129.38
C _p	123.37	125.85

De la tabla anterior es destacable el acoplamiento del carbono ipso con las dos fosfinas del DIFOS, ya que este carbono sale como una señal triple. En cuanto a los desplazamientos se observa que las señales en el ligante coordinado se desprotegen conforme se encuentran más cercanas al metal.

Las asignaciones para el compuesto **12** se hacen de acuerdo a la figura mostrada a continuación:

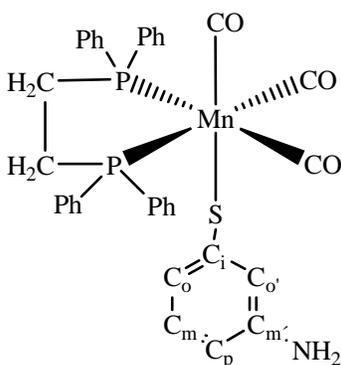


Figura 69

Los desplazamientos para los carbonos aromáticos se muestran en la siguiente tabla;

Tabla 24

RMN- ¹³ C de 12 -SPh	ligante coordinado ppm	ligante libre ppm	$\Delta\delta$ ppm
C _m '	-	146.91	-
C _i	132.54	131.44	1.10
C _m	130.32	129.82	0.50
C _o	129.87	119.27	10.60
C _o '	128.36	115.40	12.96
C _p	124.75	112.41	12.34

En esta molécula se observa un efecto interesante, pues el grupo amino funge como un grupo electroattractor (-I): esto conlleva a la desprotección de los grupos adyacentes a él. Los carbonos más alejados del grupo amino son los que presentan los menores desplazamientos. Esto se puede explicar considerando la disposición espacial del anillo con respecto al grupo amino, donde, al parecer, no es posible la conjugación del par electrónico libre de éste al anillo, quedando el efecto inductivo del átomo de nitrógeno como único responsable de los desplazamientos químicos.

Otro ejemplo donde los efectos de coordinación no son tan evidentes lo presenta el complejo **13**, tabla 23. En este caso se puede percibir que los efectos electrónicos del grupo amino funcionan como se espera, es decir, efectos de protección por resonancia.

Tabla 25

RMN- ¹³ C de 13 SPh	ligante coordinado ppm	ligante libre ppm
C _p	147.02	148.50
C _o	133.86	133.80
C _i	125.63	123.0
C _m	114.79	117.7

2.2.1.6. Propuesta de mecanismo

La formación de los compuestos mononucleares de este capítulo se debe en primer lugar al poder quelatante del bisdifenilfosfinoetano; en segundo lugar, se tiene que la basicidad relativa del tiolato juega un papel importante. Con base en las anteriores consideraciones se proponen dos mecanismos de reacción para la formación de los compuestos **10–14**.

Como primer mecanismo propuesto se considera el caso donde el ligante azufrado es más básico que el DIFOS. Esta propuesta se presenta en la figura 70.

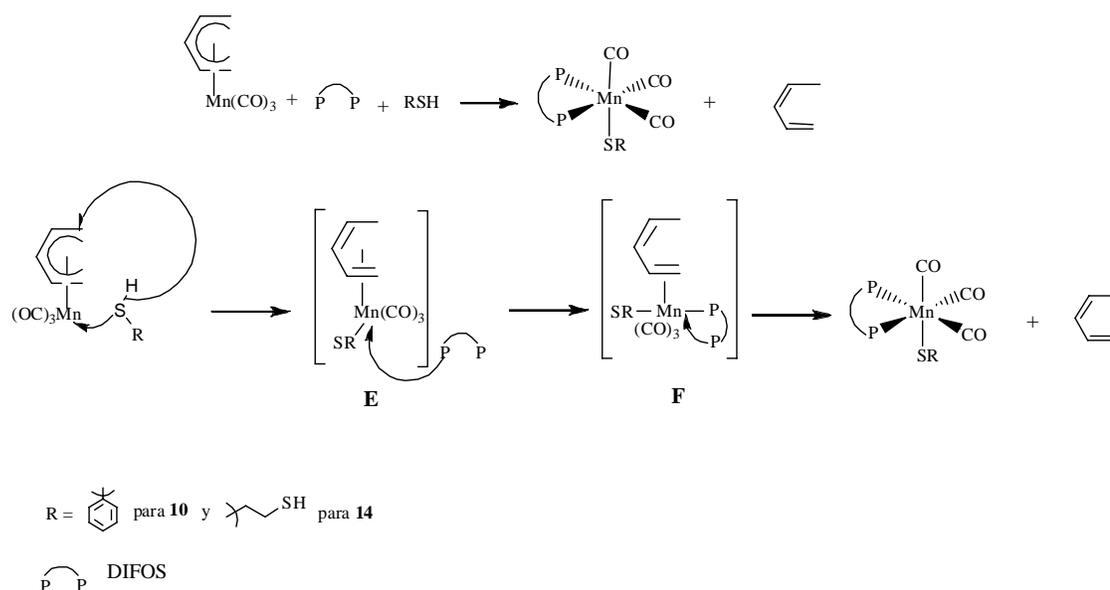


Figura 70

En este caso se sabe que el fenil mercaptano¹⁹ y el butanoditiol^{vii} reaccionan con el tricarbonilpentadienilmanganeso a temperatura ambiente, mientras que el DIFOS en estas condiciones no reacciona.⁴³ De lo anterior se propone que el primer ataque nucleofílico se lleva a cabo por el ligante azufrado de una forma concertada, tanto al centro metálico, como al ligante pentadienilo para formar la especie E de la figura 70. En esta especie el ligante pentadienilo se ha convertido en un dieno que se coordina como hapto cuatro. El siguiente ataque nucleofílico que se propone es a la especie E por parte de un átomo de fósforo del DIFOS para formar la especie F donde el dieno ahora está coordinado con una hapticidad de dos. Al centro metálico se encuentra unidos tanto el ligante azufrado como el fosforado.

La eliminación del *cis*-1,3-pentadieno por el segundo átomo de fósforo del DIFOS genera el producto mononuclear.

La segunda propuesta de mecanismo para los compuestos mononucleares, mostrada en la figura 71, se basa en el mayor poder nucleofílico del DIFOS respecto al del pentafluorotiofenol y los aminotiofenoles al reaccionar frente al tricarbonilpentadienilmanganeso. El DIFOS reacciona bajo reflujo de ciclohexano con el complejo **1**; mientras que el pentafluorotiofenol y los aminotiofenoles no reaccionan bajo estas condiciones.

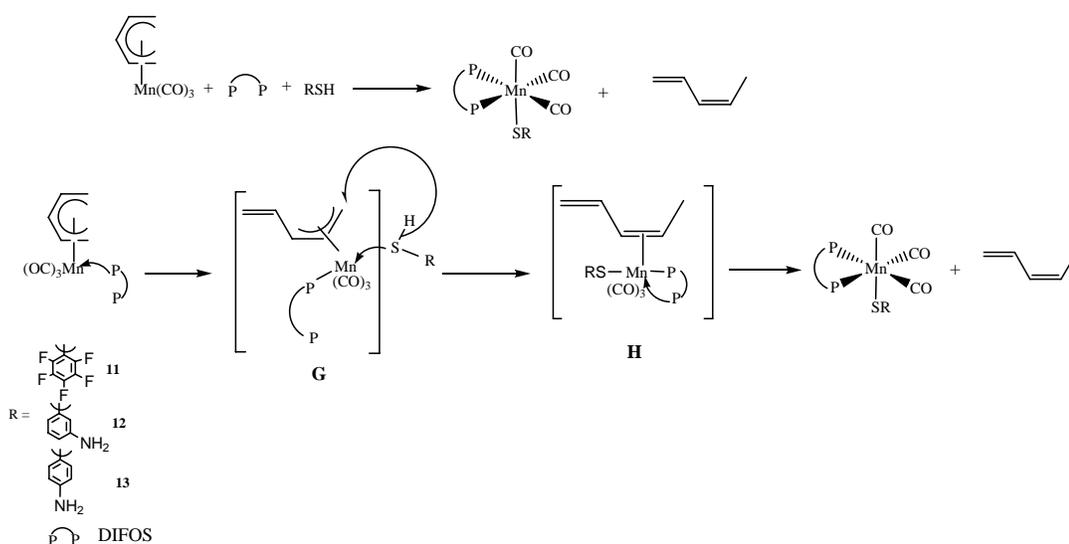


Figura 71

Se propone, por lo tanto, el ataque concertado por parte del mercaptano al sistema alílico y el centro metálico para formar la especie H. La eliminación del *trans*-1,3-pentadieno por coordinación del segundo átomo de fósforo del DIFOS genera los compuestos **11–13**.

2.2.1.7. Difracción de Rayos-X

Las estructuras de rayos-X de los complejos **10–13** se encuentran en el anexo de este trabajo. A continuación se muestra la estructura de rayos-X de **10**. Es importante recalcar que las estructuras de **10–13** son muy semejantes, por lo cual se discutirán en un análisis conjunto.

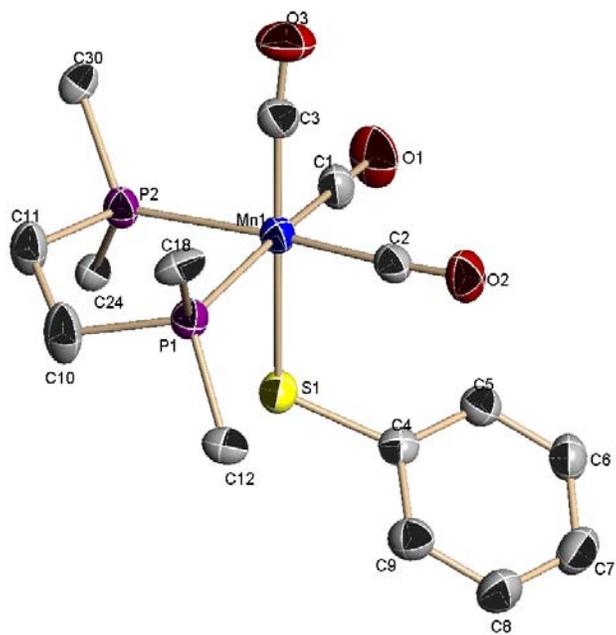


Figura 72

En la Tabla 24 se consignan los valores de distancias de enlace alrededor del átomo de manganeso de los compuestos **10–13**.

Tabla 26

compuesto	Distancia Mn-S (Å)	Distancia a Mn-C3 (Å)	Distancia a Mn-C2 (Å)	Distancia a Mn-C1 (Å)	Distancia Mn-P2 (Å)	Distancia Mn-P1 (Å)
10	2.4109(11)	1.774(4)	1.799(4)	1.799(4)	2.3220(11)	2.4109(11)
11	2.4154(7)	1.797(3)	1.814(2)	1.834(3)	2.3095(7)	2.3122(7)
12	2.4061(10)	1.790(3)	1.806(3)	1.813(3)	2.3194(8)	2.3219(8)
13	2.4098(9)	1.786(4)	1.797(4)	1.805(4)	2.3246(10)	2.3340(10)

Las distancias Mn-S se muestran en la primera columna de la tabla 26. Los valores observados indican que, dentro del error experimental, estas distancias son iguales; es decir, el sustituyente en el anillo aromático del ligante azufrado no ejerce ningún efecto sobre esta distancia. Las siguientes tres columnas de la tabla corresponden a la distancias Mn-CO. En todos se ve que éstas son iguales dentro del error experimental. La disposición tanto del

átomo de azufre como de los átomos de fósforos no modifican estas distancias. La Tabla 27 contiene los ángulos de enlace alrededor del átomo de manganeso.

Tabla 27

compuesto	Ángulos S-Mn-C (°)	Ángulos enlace P-Mn-P (°)	Ángulos Mn-S-C (°)
10	178.40(3)	84.41(4)	110.93(11)
11	173.90(8)	85.05(2)	113.02(9)
12	175.34(12)	84.02(3)	115.54(12)
13	177.97(10)	84.52(3)	110.93(9)

Los compuestos aquí reportados se pueden describir como octaédricos, con el eje principal definido por S-Mn-CO. Como se verá más adelante el ángulo de este eje no siempre es el mayor; no obstante, se puede tomar como referencia. El ángulo P-Mn-P puede definirse como el ángulo de mordida del DIFOS y es semejante en todos los casos. La hibridación del átomo de azufre se puede proponer con base en el ángulo Mn-S-C y corresponde a una hibridación sp^3 .

Tabla 28

compuesto	Ángulos S-Mn-C (°)	Ángulos P-Mn-C (°)	Ángulos P-Mn-C (°)
10	178.40(3)	172.74(11)	168.83(13)
11	173.90(8)	174.18(8)	178.55(8)
12	175.34(12)	176.24(2)	169.19(13)
13	177.97(10)	174.10(9)	169.59(10)

Como se había mencionado con antelación, los complejos **10–13** muestran una geometría alrededor del centro metálico de un octaedro distorsionado. En la tabla anterior se muestran los valores de los tres ejes perpendiculares. Como se puede observar para el caso del complejo **11** el valor mayor está dado por el eje P-Mn-C, al tomarse en cuenta los otros dos ejes se puede concluir que este compuesto es el que presenta el octaedro menos distorsionado. Es difícil establecer alguna relación entre los volúmenes estéricos de los ligantes y la mejor geometría octaédrica.

2. 3. Parte Experimental

Todas las reacciones y manipulaciones se hicieron bajo atmósfera de nitrógeno y técnicas Schlenk. Los disolventes que se emplearon fueron secados y desgasificados de acuerdo a los procedimientos descritos en la literatura. Los mercaptanos, el fenil selenol, el 1,3-pentadieno, el cloruro de tributilestaño y el butil litio que se utilizaron son de Aldrich Chemical Company y se trabajaron sin mayor purificación. Las fosfinas: PPh₃, PMe₃, PMePh₂ y fosfitos: P(OMe)₃ y P(OEt)₃ así como el [MnBr(CO)₅] son de Strem Chemicals y se trabajó con ellos sin mayor purificación. El tricarbonilpentadienilmanganeso [Mn(η⁵-(C₅H₇))(CO)₃] (compuesto **1**) se sintetizó de acuerdo con la literatura.

Los espectros de infrarrojo en solución y en pastilla se obtuvieron en un espectrómetro Bruker Tensor-27 FT-IR. Los experimentos de resonancia magnética nuclear de ¹H(300 MHz), ¹³C(75.6 MHz), ³¹P(121.7 MHz), ¹⁹F (282.2 MHz) se determinaron en los equipos Jeol GX300 y Bruker Advance 300. En todos los experimentos de resonancia se utilizó cloroformo deuterado como disolvente. Los núcleos de ¹H y de ¹³C tienen como referencia interna el tetrametilsilano (TMS, δ = 0 ppm), en los espectros de fósforo-31 se utilizó H₃PO₄ al 85 % como referencia externa, para los espectros de flúor-19 se utilizó benceno flúorado (C₆F₆) como referencia externa (δ = -162.9 ppm CDCl₃).

Los espectros de masas se hicieron por el experimento de bombardeo rápido de átomos (FAB⁺) utilizando un equipo JEOL JMS-SX-102^a con un voltaje de 10 Kv y como matriz se usó alcohol *m*-nitrobencílico.

Las estructuras de rayos-X se determinaron en un difractómetro Bruker Smart Apex. CCD Mo-Ka(λ = 07103 Å) a temperatura ambiente

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

En un matraz bola con salida lateral de 250 mL (previamente purgado con nitrógeno) se disolvieron cantidades equimolares del compuesto **1** [Mn(η⁵-(C₅H₇))(CO)₃] y DIFOS en ciclohexano (seco y desgasificado) la solución tomó una coloración amarilla lechoza debido a que el DIFOS es insoluble en ciclohexano a 25° C posteriormente se

agregó en relación equimolar el mercaptano correspondiente, la reacción se mantuvo todo el tiempo bajo corriente de nitrógeno, conforme avanzaba la reacción se observó la formación de una gran cantidad de precipitado, la reacción se mantuvo bajo reflujo hasta que se determinó por espectroscopia de infrarrojo el fin de ésta. Una vez terminada la reacción se retiró el disolvente bajo presión reducida y se obtuvo un sólido que se lavó con hexano y posteriormente se disolvió en diclorometano para transferirlo a un Schlenk.

Caracterización de **10** $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{SPh}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)\kappa^2\text{P},\text{P}]$

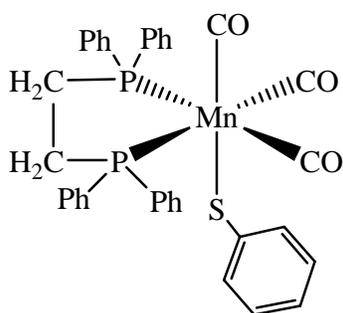


Figura 73

Rendimiento 94.37 %. Punto de fusión: 158° C desc. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ/ppm: 7.55 [d, 2H, H_o, -SPh, $J_{\text{H-P}} = 18.3$ Hz]; 7.34 [s ancha, 20H, (H₅C₆)₂P(CH₂)₂P(C₆H₅)₂]; 6.77 [t, 2H, H_m, -SPh, $J_{\text{H-H}} = 9.09$ Hz]; 6.69 [d, 2H, H_p, -SPh, $J_{\text{H-H}} = 9.03$ Hz]; 3.26 [d, 2H, Ph₂P-CH₂-CH₂-PPh₂, $J_{\text{H-P}} = 7.68$ Hz], 2.60 [d, 2H, Ph₂P-CH₂-CH₂-PPh₂, $J_{\text{H-P}} = 8.04$ Hz], RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃, 121.7 MHz): δ/ppm: 79.0 s. RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃, 75.6 MHz): δ/ppm: 145.85 [t, C_i, Ph₂P(CH₂)₂PPh₂, $J_{\text{C-P}} = 5.77$ Hz]; 135.55 [t, C_i, -SPh, $J_{\text{C-P}} = 17.80$ Hz]; 134.78 [s, C_o, -SPh] 132.13 [d, C_o, Ph₂P(CH₂)₂PPh₂, $J_{\text{C-O-P}} = 43.23$ Hz]; 130.07 [d, C_m, SPh, $J_{\text{C-P}} = 35.60$ Hz]; 128.57 [d, C_m, Ph₂P(CH₂)₂PPh₂, $J_{\text{C-P}} = 43.23$ Hz]; 127.11 [s, C_p, Ph₂P(CH₂)₂PPh₂], 123.37 [s, C_p, -SPh]; 25.09 [t C_{CH₂}, Ph₂P(CH₂)₂PPh₂, $J_{\text{C-P}} = 21.62$ Hz]. MS (m/e): 562 [M-3CO]⁺, 537 [M-SPh]⁺, 453 [M-3CO-SPh]⁺, IR(pastilla KBr): ν(CO) 1999 mf, 1942 f y 1893 mf, cm⁻¹. IR(solución CHCl₃): ν(CO) 2011 mf, 1945 f y 1910 m, cm⁻¹.

Caracterización de **11** $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{S}(\text{C}_6\text{F}_5)(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)\kappa^2\text{P},\text{P}]$

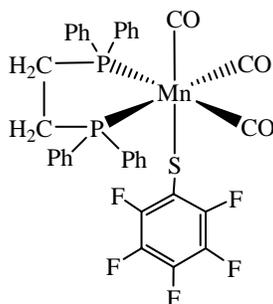


Figura 74

Rendimiento 91.65 %. Punto de fusión: 146° C desc. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ/ppm: 7.22-7.78 [m, 20H, (H₅C₆)₂P(CH₂)₂P(C₆H₅)₂]; 3.13 [s, 2H, (H₅C₆)₂PCH₂CH₂P(C₆H₅)₂]; 2.71 [s, 2H, (H₅C₆)₂PCH₂CH₂P(C₆H₅)₂]. RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃, 121.7 MHz): δ/ppm: 72.0 s. RMN-¹⁹F{¹H} (CDCl₃, 282 MHz): δ/ppm: -127.95 [d, F_o, -S(C₆F₅), J_{F_o-F_m} = 24.5 Hz], -161.93 [t, F_p, -S(C₆F₅), J_{F_p-F_m} = 20.88 Hz], -164.78 [t, F_m, -S(C₆F₅), J_{F_m-F_o, F_p} = 22 Hz], ¹³C{¹H}-RMN (CDCl₃, 75.6 MHz): δ/ppm: 134.87 [t, C_i, Ph₂P(CH₂)₂PPh₂, J_{C_i-P} = 18.82 Hz]; 131.57 [d, C_o, Ph₂P(CH₂)₂PPh₂, J_{C_o-P} = 24.33 Hz]; 130.28 [d, C_m, Ph₂P(CH₂)₂PPh₂, J_{C_m-P} = 21.00 Hz]; 128.61 [d, C_p, Ph₂P(CH₂)₂PPh₂, J_{C_p-P} = 48.74 Hz]; 24.62 [t, C_{CH₂}, Ph₂P(CH₂)₂PPh₂, J_{C_{CH₂}-P} = 21.00 Hz]. MS (m/e): 652 [M-3CO]⁺, 537 [M-S(C₆F₅)]⁺, 453 [M-3CO-S(C₆F₅)]⁺, IR(pastilla KBr): ν(CO) 2012 mf, 1946 f y 1920 f, cm⁻¹. IR(solución CHCl₃): ν(CO) 2018 mf, 1952 f y 1920 m, cm⁻¹.

Caracterización de **12** $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{-}m\text{-NH}_2)(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)\kappa^2\text{P,P}]$

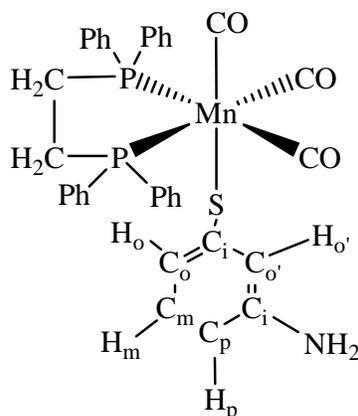


Figura 75

Rendimiento 95.31 %. Punto de fusión: 121-124° C. RMN-¹H (CDCl₃ + D₂O, 300 MHz): δ/ppm: 7.64-7.25 [m, 20H, (H₅C₆)₂P(CH₂)₂P(C₆H₅)₂]; 6.64 [t, 1H, H_m, -S(C₆H₄-*m*-NH₂)], *J*_{H-H} = 7.68 Hz]; 6.35 [d, 1H, H_o, -S(C₆H₄-*m*-NH₂)], *J*_{H_o-H_m} = 7.14 Hz]; 6.22 [d, 1H, H_p, -S(C₆H₄-*m*-NH₂)], *J*_{H_m-H_o} = 7.68 Hz]; 5.82 [s, 1H, H_{o'}, -S(C₆H₄-*m*-NH₂)]; 3.73 [s, 2H, H_{NH2}, -S(C₆H₄-*m*-NH₂)]; 3.03 [t, 2H, H_{CH2}, Ph₂P-CH₂-CH₂-PPh₂], *J*_{C-P} = 5.55 Hz]; 2.59 [t, 2H, H_{CH2}, Ph₂P-CH₂-CH₂-PPh₂], *J*_{C-P} = 6.03 Hz]; RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃, 121.7 MHz): δ/ppm: 72.97 s. RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃, 75.6 MHz): δ/ppm: 167.84 [s, C_i(N), -S(C₆H₄-*m*-NH₂)]; 132.54 [s C_i(S),-(SC₆H₄-*m*-NH₂)]; 131.88 [s, C_o, Ph₂P(CH₂)₂PPh₂], *J*_{C_o-P} = 4.84 Hz] 130.96 [s, C_m, Ph₂P(CH₂)₂PPh₂]; 130.32 [s, C_m(S), S(C₆H₄-*m*-NH₂)]; 129.87 [s, C_o(S), -SC₆H₄-*m*-NH₂]; 128.88 [s, C_p, Ph₂P(CH₂)₂PPh₂], 128.36 [s, C_{o'}, -S(C₆H₄-*m*-NH₂)]; 23.90 [d C_{CH2}, Ph₂P(CH₂)₂PPh₂], *J*_{CH₂-P} = 57.43 Hz]. MS (m/e): 661 [M]⁺, 577 [M-3CO]⁺, 453 [M-3CO-SC₆H₄-*m*-NH₂]⁺, IR(pastilla KBr): ν(CO) 1999 mf, 1946 f y 1894 mf, cm⁻¹. IR(solución CHCl₃): ν(CO) 2009 mf, 1944 f y 1907 m, cm⁻¹.

Caracterización de **13** $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-NH}_2)(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)\kappa^2\text{P,P}]$

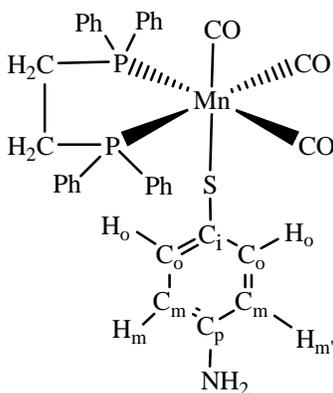


Figura 76

Rendimiento 96.34 %. Punto de fusión: 82-86° C. RMN-¹H (CDCl₃ + D₂O, 300 MHz): δ/ppm: 7.65-7.37 [m, 20H, (H₅C₆)₂P(CH₂)₂P(C₆H₅)₂]; 7.25 [d, 2H, H_o(S), -S(C₆H₄-*p*-NH₂), J_{H_o-H_m} = 6.87 Hz]; 6.57 [d, 2H, H_m(S), -S(C₆H₄-*p*-NH₂), J_{H_m-H_o} = 7.68 Hz]; 3.33 [s, 2H, H_{NH2}, -S(C₆H₄-*p*-NH₂)]; 3.00 [d, 2H, Ph₂P-CH₂-CH₂-PPh₂, J_{H-P} = 6.40 Hz]; 2.53 [d, 2H, Ph₂P-CH₂-CH₂-PPh₂, J_{H-P} = 5.49 Hz]; RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃, 121.7 MHz): δ/ppm: 73.52 s. RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃, 75.6 MHz): δ/ppm: 221.47 [s ancha, CO]; 147.02 [s, C_i(N), -S(C₆H₄-*p*-NH₂)]; 135.62 [t C_i(P), Ph₂P(CH₂)₂PPh₂, J_{C_i-P} = 22.97 Hz]; 133.86 [s, C_o(S), -S(C₆H₄-*p*-NH₂)]; 132.06 [d, C_o(P), Ph₂P(CH₂)₂-PPh₂, J_{C_o-P} = 34.31 Hz]; 129.89 [d, C_m(P), Ph₂P-CH₂-CH₂-PPh₂, J_{C_m-P} = 40.50 Hz]; 128.41 [d, C_p(P), Ph₂P(CH₂)₂PPh₂, J_{C_p-P} = 44.81 Hz]; 125.63 [s, C_i(S), -S(C₆H₄-*p*-NH₂)]; 115.30 [s, C_m(S), -S(C₆H₄-*p*-H₂N)], 114.79 [s, C_m(S), -S(C₆H₄-*p*-H₂N)]; 24.92 [t, C_{CH2}, PPh₂(CH₂)₂PPh₂; J_{C-P} = 21.54 Hz]. MS (m/e): 577 [M-3CO]⁺, 453 [M-3CO-(SC₆H₄-*p*-H₂N)]⁺. IR(pastilla KBr): ν(CO) 2001 mf, 1951 f y 1900 mf, cm⁻¹. IR(solución CHCl₃): ν(CO) 2022 mf, 1948 f y 1931 m, cm⁻¹.

Caracterización de **14** $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH})(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)\kappa^2\text{P},\text{P}^*]$

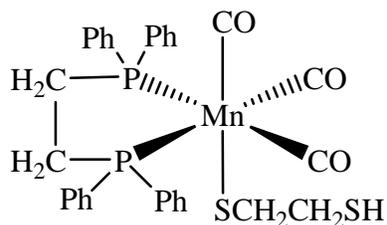


Figura 77

Rendimiento es del 84.9 %. Punto de fusión: 125° C desc. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ/ppm: 7.83-7.97 [m, 20H, (H₅C₆)₂P(CH₂)₂P(C₆H₅)₂]; 3.75 [s ancha, 2H_{CH₂}, -SCH₂CH₂SH]; 3.16 [s ancha, 2H, Ph₂PCH₂CH₂Ph₂]; 2.75 [s ancha, 2H, Ph₂PCH₂CH₂Ph₂]; 2.16 [s ancha, 1H_{SH}, SCH₂CH₂SH]; 1.85 [s ancha, 2H_{CH₂}, SCH₂-CH₂SH]. RMN-³¹P{¹H} (CDCl₃, 121.7 MHz): δ/ppm: 73.11 s. RMN-¹³C{¹H} (CDCl₃, 75.6 MHz): δ/ppm: 219.88 [s ancha, CO]; 129.73 [ancha, C_{Ph}, (H₅C₆)₂P(CH₂)₂(C₆H₅)₂]; 37.53 [ancha, C_{CH₂}, -SCH₂CH₂SH]; 25.19 [ancha, C_{CH₂}, -Ph₂P(CH₂CH₂)PPh₂]. MS (m/e): 537 [M-SCH₂CH₂SH]⁺. IR(pastilla KBr): ν(CO) 2001 mf, 1934 f y 1897 mf; cm⁻¹, IR(solución CHCl₃): ν(CO) 2008 mf, 1941 f y 1905 m, cm⁻¹.

i. V. Küllmer y H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3799.

ii. T. M. Becker, J.A. Krause-Bauer, C. L; Homrighausen y M.Orchin, *Polyhedron*, **1999**, *18*, 2563.

iii G. Q. Li, J. Feldman, Krause, J.A. y Orchin M. *Polyhedron* **1997**, *12*, 2041.

iv. T.M. Becker, J.A. Krause-Bauer, J.E. del Bene y M. Orchin, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *629*, 165.

v. G. Q. Li, y M. Orchin *J. Organomet. Chem.* **1997**, 535, 43.

vi. B.S. Ault, T. M. Becker, G. Q. Li, y M. Orchin *Spectrochim. Acta A.* **2004**, 60, 2567.

vii. K. P. Salas-Martin, M. Reyes-Lezama y N. Zúñiga-Villarreal. Resultados sin publicar (contiene estructuras de rayos-X).

-Capítulo 3. Reactividad de 1 frente al fenilselenol

3. 1. Antecedentes Particulares

La reactividad del tricarbonilpentadienilmanganeso frente a mercaptanos ha permitido la síntesis de compuestos carbonílicos de manganeso con nuclearidades de 4, 2 y 1. Estas nuclearidades dependen del tipo de ligante que se haga interaccionar con el centro metálico. Es así que los complejos de menor nuclearidad tienen en su esfera de coordinación ligantes fosfinados. El éxito para la obtención de este tipo de compuestos radica en la basicidad relativa de los ligantes azufrados y los fosfinados. Dada la riqueza de la estrategia sintética utilizada para la generación de compuestos carbonílicos de manganeso con azufre, se extendieron los estudios al ligante PhSeH. Este estudio nos permite obtener compuestos de selenio análogos de azufre.

Dadas las propiedades periódicas, se espera que el fenilselenol sea mejor nucleófilo que el fenil mercaptano. Esto ha dado la pauta para que mucha de la química que se ha explorado con ligantes azufrados se lleve a cabo con ligantes selenados. Por ejemplo, los estudios llevados a cabo por Abel y colaboradores para la formación de compuestos del tipo $[\text{Ph}_3\text{PMn}(\text{CO})_3\text{SR}]_2$ a partir de $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{Br}]$ y $2\text{Me}_3\text{SnSR}$ se han extrapolado a los compuestos de selenio con los mismos resultados.²³ No obstante la similitud que pueda haber entre los ligantes azufrados y selenolados se han diseñado síntesis para obtención de compuestos análogos de azufre y de selenio a partir de diferentes materiales, por ejemplo, la obtención de los compuestos del tipo $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeR})]_2$ ¹ se hace a través de la reacción que se muestra a continuación:

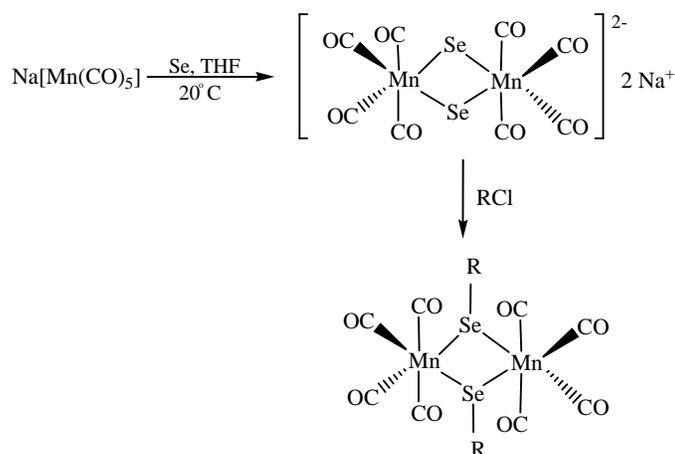


Figura 78

Mientras que los análogos azufrados, $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SR})]_2$, se sintetizan a partir de $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ y RSH^{ii} .

El grupo de Liaw ha reportado la detección del compuesto mononuclear $[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{SePh})]$ por espectroscopia de infrarrojo.ⁱⁱⁱ Este complejo se genera de acuerdo a la siguiente reacción.

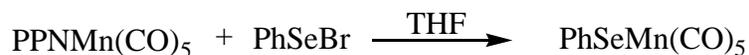


Figura 79

Este monómero es inestable y a temperatura ambiente se convierte en la especie dinuclear $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SePh})]_2$.

El estudio de los compuestos metálicos con calcogenolatos es de gran interés no sólo por su uso potencial como precursores para materiales M/Se^{iv} sino por su reactividad intrínseca. En particular el uso de complejos del tipo $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{P-P})(\text{SeR})]$ es de gran interés pues presentan sitios potencialmente reactivos, es decir, los pares electrónicos libres del selenio podrían utilizarse con otros fragmentos organometálicos para generar complejos organometálicos de mayor nuclearidad.

3.2. Resultados y Discusión

La formación de los complejos **15**, **16** y **17** se realizó de acuerdo con las rutas sintéticas mostradas en la Figura 80.

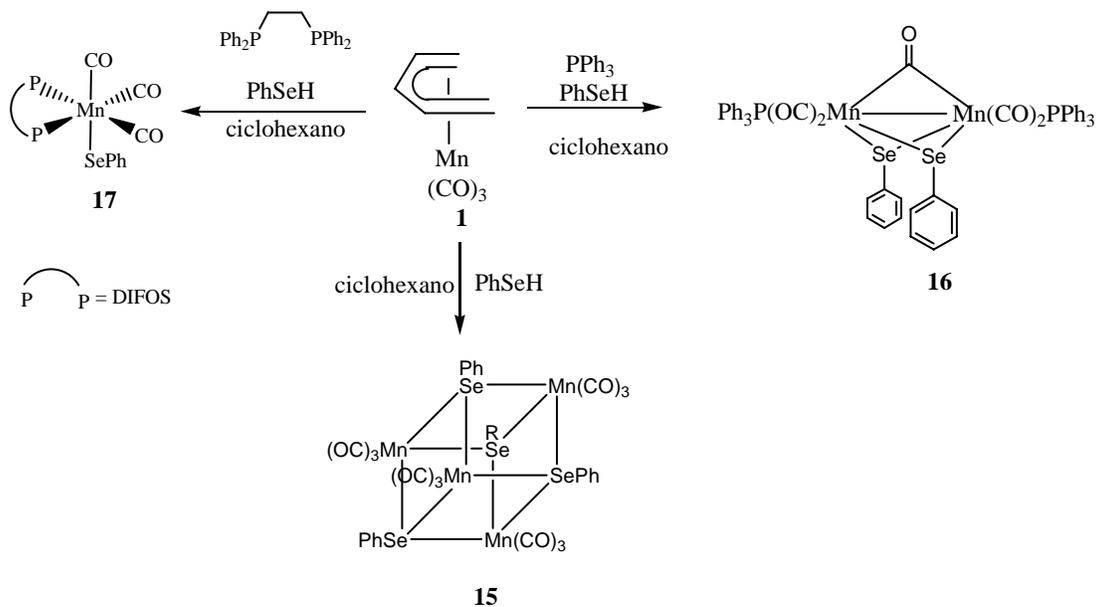


Figura 80

Los productos obtenidos presentan una coloración café oscura, son estables a baja temperatura (aprox. -5° C) en estado sólido. Los compuestos **15–17** son parcialmente solubles en hexano y solubles en disolventes clorados. En solución estos compuestos selenados son estables por tiempos cortos (3 h aprox.), después de los cuales descomponen a óxido de manganeso y Ph₂Se₂. Los tiempos de reacción para la formación de **15–17** fueron más largos que para sus análogos azufrados, como se muestra en la siguiente tabla comparativa:

Tabla 29

Tipo de compuesto	E = S	E = Se	E = S	E = Se
	tiempos de reacción*	tiempos de reacción (h)	rendimientos (%)	rendimientos (%)
$[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{EPh})(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)\kappa^2\text{P},\text{P}^{\setminus}]$	2 h 10	2 17	94.4	86.5
$[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-EPh})(\text{PPh}_3)_2]$	40 min 3	7 16	74.0	51.2
$[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{EPh}]_4$	3.5 h (t.a.) ¹⁷	5 15	50.0	33.9

*reflujo de ciclohexano

Así mismo se puede observar de la tabla que los rendimientos para los complejos selenados es menor que para los azufrados. Lo anterior es un indicio, entonces, de la baja reactividad de los ligantes selenados respecto a los azufrados frente al tricarbonilpentadienilmanganeso. Esto se puede apreciar mejor para el complejo tetranuclear donde se observa que el tiempo de reacción es mayor para el caso del selenio. Como ya se ha mencionado, los ligantes selenados son nucleófilos más poderosos que los azufrados; no obstante, en el caso de la formación de **15** parece todo lo contrario. Esto nos hace proponer que para este caso la reactividad de los ligantes calcogenados no sólo depende del poder nucleofílico si no también de la identidad del átomo en cuestión. Esta identidad del átomo puede visualizarse mejor si se utiliza el modelo HSAB. De aquí resulta que el tricarbonilpentadienilmanganeso presenta una dureza-blandura más semejante al fenil mercaptano que al fenilselenol.

En lo que respecta a la formación los complejos dinucleares $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-EPh})(\text{PPh}_3)_2]$, donde E = S, Se puede observarse la misma tendencia ya que el tiempo de reacción depende del poder nucleofílico del selenio como se verá más adelante. En lo que respecta a los complejos mononucleares es interesante observar que los tiempos de reacción son iguales sin importar el ligante calcogenado que se use, ya que la velocidad de la reacción depende del DIFOS.

3.2.1.1. Espectroscopía de infrarrojo

Los seguimientos de reacción para los compuestos **15–17** se hicieron por espectroscopía de infrarrojo. La región que se analizó fue la $\nu(\text{CO})$. El tiempo final de reacción se tomó como aquél en el que el espectro se mantuvo sin cambio.

A continuación se muestra la tabla con las frecuencias de infrarrojo del compuesto **15** y su análogo azufrado.

Tabla 30

compuesto	Solución CHCl_3
$[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{SPh}]_4$	2025 mf y 1952f ¹⁷
$[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{SePh}]_4$ 15	2017 mf y 1940 f

De acuerdo con los valores mostrados en la tabla anterior se puede observar un corrimiento de las bandas $\nu(\text{CO})$ de **15** a menor frecuencia, indicativo de la mayor donación electrónica del grupo fenilselenolato. Esto contrasta con la menor reactividad que presenta el fenil selenol con respecto al fenilmercaptano.

La simetría local del compuesto **15** es C_{3v} . Las dos bandas que se observan se pueden asignar a los modos vibracionales $\text{A}_1 + \text{E}$.

Los grupos carbonilos del compuesto **16** aparecen como tres banda fuertes y una débil que corresponde al carbonilo puente. En la siguiente tabla se muestran los valores de $\nu(\text{CO})$ de **3** y **16**.

Tabla 31

compuesto	Solución CHCl_3 (cm^{-1})
$[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\text{SPh})_2(\text{PPh}_3)_2]$, 3	1987 mf, 1952 mf, 1909 f y 1803 d
$[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\text{SePh})_2(\text{PPh}_3)_2]$, 16	1983 mf, 1950 mf, 1908 f y 1794 d,

Las frecuencias de $\nu(\text{CO})$ muestran que hay mayor densidad electrónica en el átomo de manganeso del compuesto **16** que en el complejo de azufre **3**. Se puede observar que el mayor corrimiento por densidad electrónica lo sufre el carbonilo puente. Este corrimiento en las $\nu(\text{CO})$ a menor frecuencia por mayor densidad electrónica en el centro metálico es semejante al que presenta el compuesto **15** arriba discutido.

Como se discutió en la sección 1.2.1.1. para el compuesto **16** se propone al igual que en **3** una simetría local C_{2v} .

Las frecuencias de $\nu(\text{CO})$ de **10** y de **17** se muestran en la siguiente tabla

Tabla 32

compuesto	Solución CHCl_3 (cm^{-1})
$[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{SPh}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)\kappa^2P,P^{\setminus}]$ 10	2011 mf, 1945 f y 1910 m
$[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{SePh}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)\kappa^2P,P^{\setminus}]$ 17	2007 mf, 1943 f y 1909 m

La diferencia en frecuencias es más acusada en el complejo tetramérico que en este monomérico, pues en el caso de **17** se trata de un solo centro metálico. Las consideraciones de simetría son las mismas que para los complejos de **10–14**. Las tres bandas que aparecen para **17** se pueden asignar a los modos vibracionales A_1 , para la simetría C_{3v} , o A'' para la simetría C_s a mayor frecuencia. La vibración a frecuencia mediana, entonces, puede ser asignada al modo degenerado E para C_{3v} o A' para C_s , y por último, el modo vibracional E para la simetría C_{3v} o A' para la simetría C_s se asigna a la banda de menor frecuencia.

3.2.1.2. RMN- ^1H

La asignación de resonancia magnética de protón de los compuestos **15–17** se hizo por comparación con los espectros del fenilselenol, trifenilfosfina y DIFOS.

Para el caso del compuesto **15** los protones aromáticos en una sola señal entre 7.93 y 7.28. Esto contrasta con el comportamiento para el complejo análogo de azufre donde las señales de los protones orto aparecen en 8.09 ppm, 7.53 para los protones meta y 7.45 para los protones para.

Los protones del compuesto **16** aparecen en una sola señal ancha en 7.37-6.77 ppm, mientras que en el análogo azufrado éstos aparecen en 7.12 ppm. Para el compuesto **17** los protones aromáticos resuenan en 7.70-6.81 ppm y los protones metilénicos del DIFOS en 3.10 ppm y 2.57 ppm. Mientras que en análogo azufrado los protones del tiolato no se distinguen (ver sección 2.2.1.2. para la asignación de protones en el complejo **10**)

En todos los casos los espectros son difíciles de asignar debido a los acoplamientos y, además, los protones del fenilselenol como los de las fosfinas aparecen en la misma región.

3.2.1.3. RMN-³¹P

En la siguiente tabla se muestran los valores de los desplazamientos de fósforo-31 para los compuestos **16** y **17** así como sus similares con azufre

Tabla 33

complejo	RMN- ³¹ P ppm	complejo	RMN- ³¹ P ppm
[Mn ₂ (CO) ₄ (μ-CO)(SPh) ₂ (PPh ₃) ₂] 3	66	[Mn ₂ (CO) ₄ (μ-CO)(SePh) ₂ (PPh ₃) ₂] 16	68
[Mn(CO) ₃ SPh(Ph ₂ P(CH ₂) ₂ PPh ₂)κ ² P,P'] 10	79	[Mn(CO) ₃ SePh(Ph ₂ P(CH ₂) ₂ PPh ₂)κ ² P,P'] 17	73

En el caso del compuesto dinuclear **16** la señal de RMN de fósforo-31 de la trifenilfosfina aparece desplazada a bajo campo con respecto a su contraparte azufrada. Esto se puede explicar por el hecho de que debido al tamaño del átomo de selenio no haya una interacción óptima con los orbitales del metal haciendo que el fósforo de las trifenilfosfinas tenga que donar mayor densidad electrónica. En el caso de los sistemas mononucleares, la interacción entre el átomo de selenio y el átomo metálico parece ser mejor ya que el desplazamiento de la señal de fósforo-31 es hacia campo alto con respecto a **10**, es decir, el átomo de selenio da la suficiente densidad electrónica para que el fósforo se proteja.

3.2.1.4. RMN-¹³C

En la siguiente tabla se muestran los desplazamientos de carbono de **15** en comparación con el compuesto tetranuclear azufrado.

Tabla 34

carbonos	$[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ ppm ¹⁷	$[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ 15 ppm
C _i	132.7	124.27
C _o	131.0	131.63
C _m	129.7	129.16
C _p	128.7	127.52

La principal característica del complejo **15** es que el carbono ipso se protege con respecto al ligante libre (124.79 ppm) e interesantemente este corrimiento a campo alto es contrario al efecto electrónico de desprotección que sufre el carbono ipso (131.16 ppm ligante libre) en el análogo azufrado. Como se discutió en la espectroscopía de infrarrojo es evidente que el ligante selenado aporta densidad electrónica al fragmento metálico. En la resonancia de carbono-13 se esperaría que el carbono ipso, entonces, se desprotegiera; no obstante, sucede lo contrario. Esto se podría explicar por la polarizabilidad del anillo aromático la cual es más efectiva para cuando se tiene un átomo de selenio unido al sistema aromático que con un átomo de azufre.

A continuación se muestran los desplazamientos de carbono-13 de **16** y de su contraparte azufrada **3**. Los desplazamientos de los carbonos de los fenilos de las fosfinas en ambos casos aparecen prácticamente en el mismo desplazamiento, es decir, no están visiblemente afectados por la coordinación.

Tabla 35

carbonos	$[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{SPh})_2(\text{PPh}_3)_2]$ 3	$[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{SePh})_2(\text{PPh}_3)_2]$ 16
C _i	138.0	127.17
C _o	134.4	134.97
C _m	127.1	129.59
C _p	126.4	128.67

De igual manera que en el compuesto tetramérico **15** en el compuesto dinuclear **16** es el carbono ipso del ligante selenado el que aparece a campo alto; mientras que los carbonos orto, meta y para se comportan de manera uniforme.

Tabla 36

Carbonos	[Mn(CO) ₃ SPh(Ph ₂ P(CH ₂) ₂ PPh ₂)κ ² P,P'] 10	[Mn(CO) ₃ SePh(Ph ₂ P(CH ₂) ₂ PPh ₂)κ ² P,P'] 17
C _i	135.55	124.66
C _o	134.78	130.40
C _m	130.07	129.84
C _p	123.37	127.18

Los valores de la Tabla 34 para **10** y **17** muestran que, nuevamente, los desplazamientos de los carbonos orto, meta y para son muy semejantes en ambos complejos, por un lado, mostrando que estos carbonos no se ven fuertemente afectados por el efecto de azufre o selenio (este falta de sensibilidad electrónica la muestran los metilenos del DIFOS que en ambos casos aparecen alrededor de 25 ppm) y por el otro lado nuevamente el carbono ipso es el que resiente el cambio de calcógeno.

3.2.1.4. Mecanismos propuestos

El mecanismo de reacción propuesto para la formación del heterocubano de selenio se muestra en la siguiente figura:

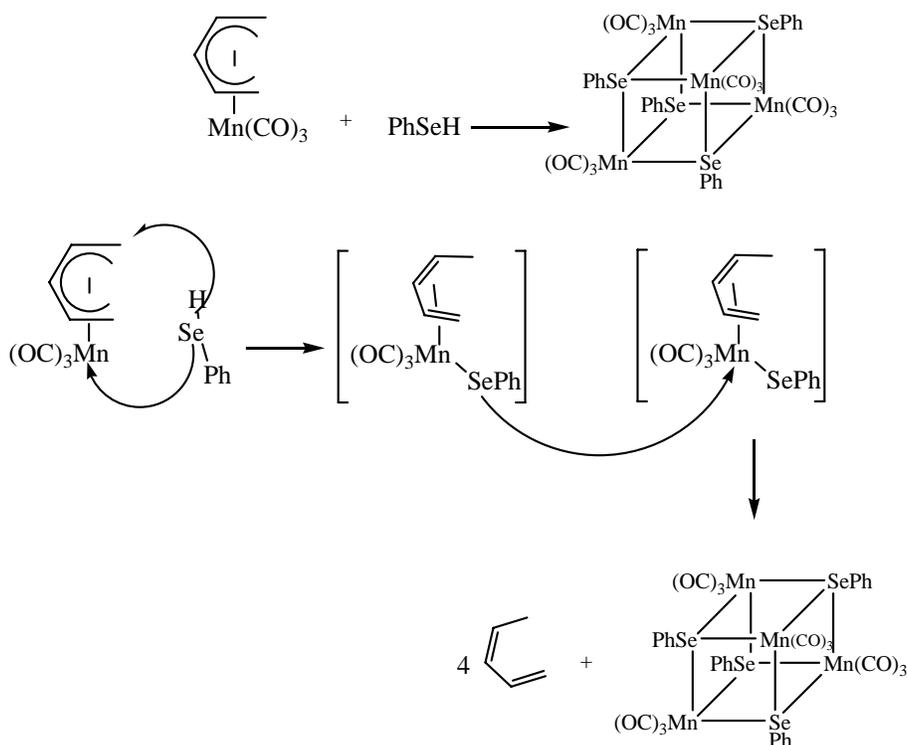


Figura 81

Se propone que el mecanismo para la formación de **15** consta básicamente de dos pasos. En el primero se da el ataque del fenilselenol a **1**. En este ataque se propone que la función $-SeH$ se escinde para saturar, por un lado, al ligante pentadienilo a pentadieno y, por otro lado, el átomo de selenio se coordina al centro metálico. El resultado de este ataque por parte del fenilselenol es la formación de un intermediario de reacción donde el pentadieno está coordinado con una hapticidad de cuatro. La coordinación del pentadieno es lábil dando lugar al ataque nucleofílico entre especies $[Mn(CO)_3(SePh)]$ donde el pentadieno sale fuera de la esfera de coordinación y deja dos sitios vacantes. Es evidente que el producto termodinámicamente estable es el tetrámero heterocúbico.

La presencia de la trifenilfosfina en el medio de reacción da lugar al compuesto dinuclear **16**. Esto se puede explicar observando el mecanismo de reacción propuesto a continuación.

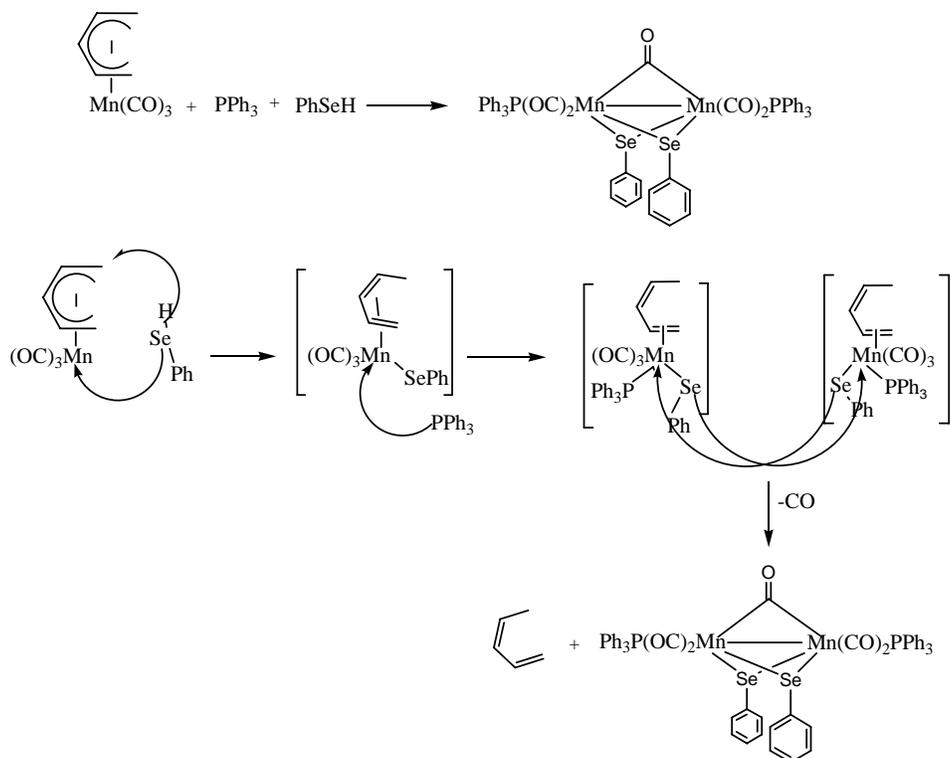


Figura 82

Una vez que se ha formado la especie intermediaria $[\text{Mn(CO)}_3(\text{SePh})(\eta^4\text{-cis-1,3-pentadiene})]$ la presencia de la fosfina evita la formación del heterocubano al coordinarse al centro metálico. La coordinación de la fosfina conduce, entonces, a la especie $[\text{Mn(CO)}_3(\text{SePh})(\text{PPh}_3)(\eta^2\text{-cis-1,3-pentadiene})]$ que contiene al pentadieno con una hapticidad de dos el cual es eliminado por el ataque de otra especie metálica semejante para generar **16**. Tanto para la formación de **15** como de **16** los tiempos de reacción son marcados por reactividad del fenilselenol sobre el centro metálico. Este comportamiento difiere para la formación de **17**; pues en este caso el tiempo de reacción más corto que para la formación de **15** y **16** evidencia que el primer ataque es por parte del ligante difosfinado como se muestra en la siguiente figura:

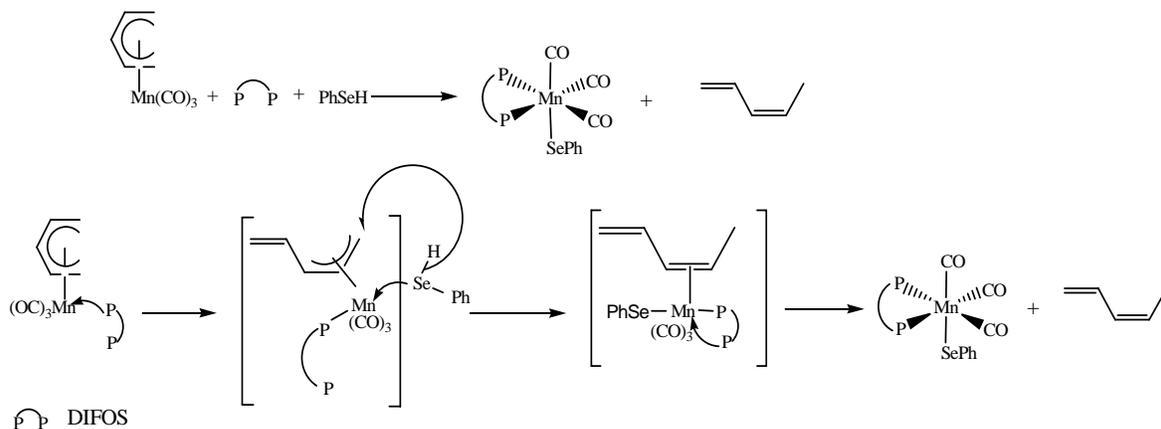


Figura 83

La formación del sistema alílico hace que el ataque nucleofílico por parte del fenilselenol forme el *trans*-1,3-pentadieno. La coordinación del dieno se propone que es hapto dos. El ataque por el otro átomo del DIFOS propicia la eliminación del dieno para generar **17**.

3.2.1.5. Difracción de Rayos-X

El complejo **15** presenta cuatro unidades Mn(CO)_3 unidad por cuatro puentes selenolato como se muestra a continuación.

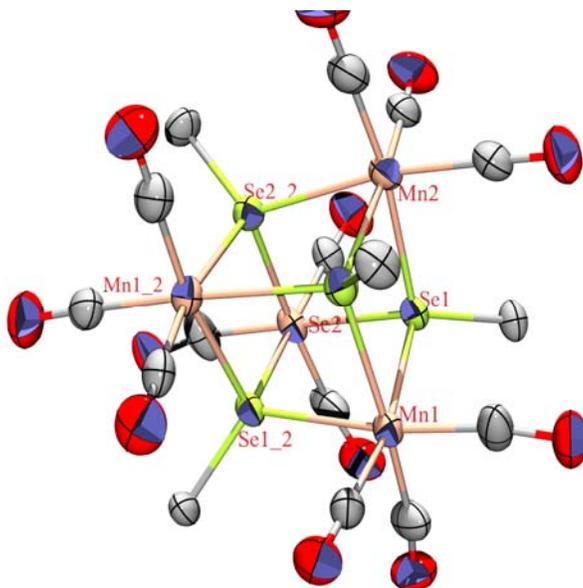


Figura 84

Algunas distancias de enlace seleccionadas se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 37

Complejo 15	Distancias de enlace (Å)
Mn-Se	2.4890(7)
Mn-Se	2.5038(6)
Mn-Se	2.5046(7)

Las distancias Mn-Se en el tetrámero son iguales dentro del error experimental. La distancia Mn-Mn es 3.934 Å, lo que significa que no hay interacción entre los átomos de manganeso (radio de van der Waals 2.0 Å), y la cercanía entre ellos se debe a que están enlazados por los puentes selenolato.

Los ángulos internos del heterocubano se muestran en la Tabla 36.

Tabla 38

Complejo 15	ángulos de enlace (°)
Se-Mn-Se	99.19(2)
Mn-Se-Mn	103.6(2)

La geometría alrededor del átomo de manganeso con seis ligantes coordinados tendría que ser un octaedro; no obstante, los ángulos internos antes mencionados apuntan hacia la geometría de un cubo muy distorsionado. Lo anterior se refleja también en los tres ejes que definen un octaedro, pues todos ellos están alrededor de 170° como se muestra a continuación.

Tabla 39

Complejo 15	ángulos de enlace (°)
C4-Mn2-Se1	171.63(13)
C5-Mn2-Se2	170.83(13)
C6-Mn2-Se2	170.77(12)

La estructura molecular determinada por rayos-X del compuesto **16** se muestra en la Figura 85.

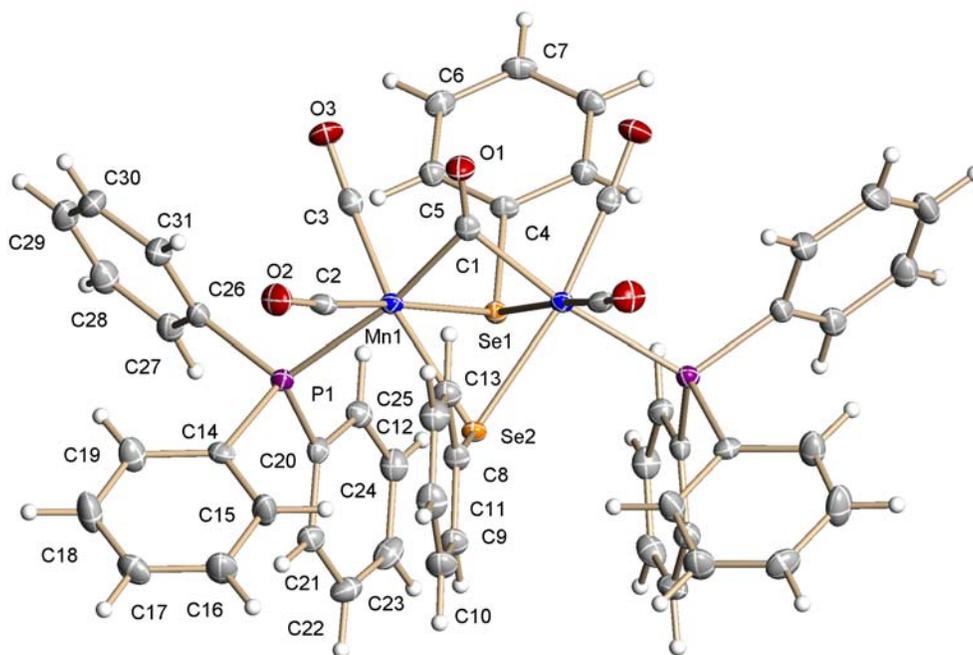


Figura 85

Se obtuvieron cristales apropiados para determinar la estructura de rayos-X de monocristal del compuesto **16**.

De la figura anterior se puede observar que esta molécula dinuclear es simétrica. Contiene tres ligandos puente: dos grupos selenolato y un grupo carbonilo. Presenta dos trifenilfosfinas enlazadas al átomo de manganeso y dos carbonilos terminales en cada átomo de manganeso. Los átomos de fósforo de las fosfinas se encuentran en posición

transoide al átomo de carbono del carbonilo puente C1-Mn1-P1 $169.11(7)^\circ$. La geometría alrededor de los átomos de manganeso es la de un octaedro distorsionado, en el que el eje axial está formado por los átomos C2- Mn1-Se1 con un ángulo de $173.38(7)^\circ$. Los otros ejes están definidos por los átomos: C3-Mn1-Se2 y P1-Mn1-C1 con valores de $169.08(7)$ y $169.11(7)^\circ$, respectivamente. Estos valores son idénticos en los dos átomos de manganeso ya que la mitad de la molécula fue generada por simetría. En la estructura del complejo **16** la distancia de enlace Mn-Mn es $2.6952(7)\text{Å}$. Esta distancia es menor a la observada en el $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ $2.923(3)\text{Å}$ molécula que no contiene puentes de ningún tipo. Las distancias Mn-C de los carbonilos terminales son iguales entre sí dentro del error experimental.

A continuación se muestra la estructura de rayos-X de la estructura para el complejo **17**.

Al igual que en el caso del azufre, este compuesto también es mononuclear.

En este compuesto al igual que en el caso de azufre la geometría alrededor del átomo de azufre es de un octaedro distorsionado. Los ángulos alrededor del átomo de manganeso miden: P2-Mn-C1, $74.38(15)$; P1-Mn-C3, $170.02(17)$; C2-Mn-Se, $176.84(16)^\circ$.

Los valores son menores a 180° , valor ideal para un octaedro. El ángulo que forman los átomos P-Mn-P ($84.43(4)^\circ$) es muy semejante a los observados en los compuestos con azufre. Esto es lo esperado ya que el tamaño del átomo de selenio no va a influenciar el ángulo de mordida del DIFOS. Un aspecto con respecto al tamaño del átomo de selenio es la diferencia en el ángulo Mn-Se-C6 $108.71(13)^\circ$, el cual es menor en el caso presente con respecto a los observados en los compuestos **10–13**. Esto se puede explicar considerando el tamaño del átomo y los pares electrónicos libres característicos del selenio, pues estos se extenderán más a través del espacio que en el caso del átomo de azufre que es más pequeño. La distancia Mn-Se es $2.5136(8)\text{Å}$.

A continuación se muestra la estructura de rayos-X del compuesto **17**.

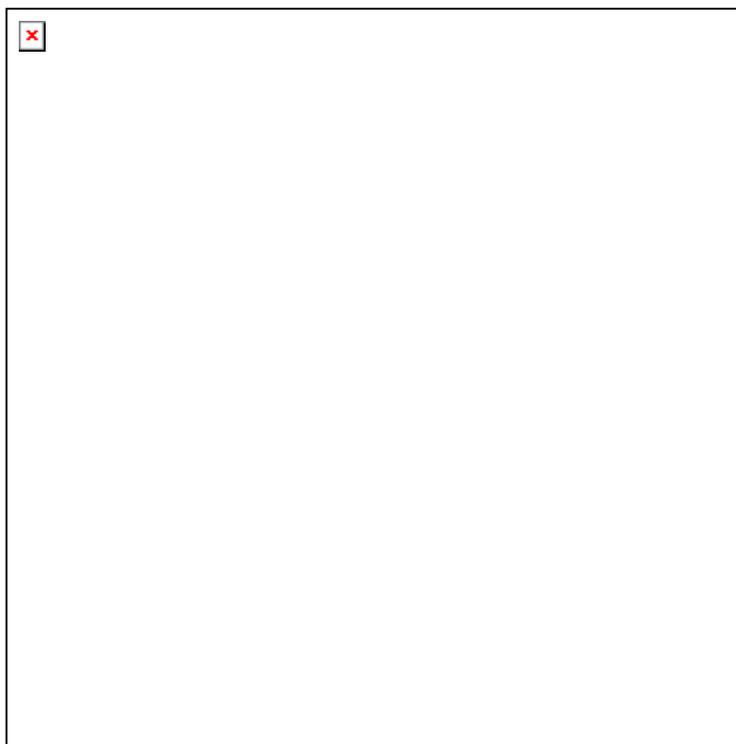


Figura 86

3. 5. Parte Experimental

Caracterización de **15** $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)]_4$

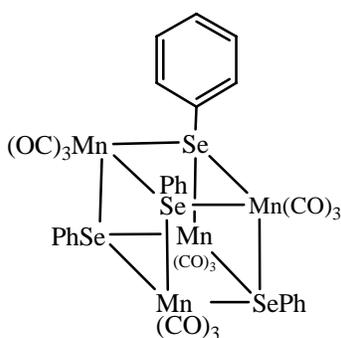


Figura 87

Rendimiento 62.79 %. Punto de fusión: 110° C desc. ^1H -RMN (CDCl_3 , 300 4MHz): δ /ppm: 7.93-7.28 [m, 20H, -SePh]; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CDCl_3 , 75.6 MHz): δ /ppm: 220.21 [s, ancha, CO]; 131.63 [d $\text{C}_o(\text{Se})$, $^2J = 71.77$ Hz]; 129.16 [s, $\text{C}_m(\text{Se})$, -SePh] 127.52 [d, $\text{C}_p(\text{Se})$, -SePh, $J_{\text{C}_p-\text{Se}} = 111.9$ Hz]; 124.27 [s, $\text{C}_i(\text{Se})$, -SePh]; MS (m/e): 1096 $[\text{M}-3\text{CO}]^+$, 613 $[\text{M}-$

12CO-3Ph]⁺, 536 [M-12CO-4Ph]⁺, 268 [(M-12CO-4Ph)/2]⁺. IR(pastilla KBr): $\nu(\text{CO})$ 2017 mf y 1940 f, cm^{-1} . IR(solución CHCl_3): $\nu(\text{CO})$ 2019 mf y 1958 f, cm^{-1} .

Caracterización de **16** [$\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SePh})_2(\text{PPh}_3)_2$]

Rendimiento 51.20 %. Punto de fusión: 115-117° C. ^1H -RMN (CDCl_3 , 300 4MHz): δ/ppm : δ/ppm : 7.37-6.77 [$\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$], $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CDCl_3 , 121.7 MHz): δ/ppm : 68.35 s. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CDCl_3 , 75.6 MHz): δ/ppm : 223.27 [d, CO, $J_{\text{C-C}} = 22.62$ Hz]; 136.18 [d, $\text{C}_i(\text{P})$, PPh_3 , $J_{\text{C}_i\text{-P}} = 40.73$ Hz]; 134.97 [s, $\text{C}_o(\text{Se})$, -SePh]; 133.49 [s, $\text{C}_o(\text{P})$, PPh_3 , $J_{\text{C}_o\text{-P}} = 9.03$ Hz] 132.09 [s, $\text{C}_p(\text{P})$, PPh_3]; 129.59[s, $\text{C}_m(\text{Se})$, -SePh]; 128.67 [s, $\text{C}_p(\text{Se})$, SePh]; 127.94 [d, $\text{C}_m(\text{P})$, PPh_3 , $J_{\text{C}_m\text{-P}} = 9.70$], 127.17 [s, $\text{C}_i(\text{Se})$, -SePh]. IR(pastilla KBr): $\nu(\text{CO})$ 1980 mf, 1945 mf, 1901 f y 1788 d, cm^{-1} IR(solución CHCl_3): $\nu(\text{CO})$ 1983 mf, 1950 mf, 1908 f y 1794 d, cm^{-1} .

Caracterización de **17** [$\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2)\kappa^2\text{P},\text{P}'$]

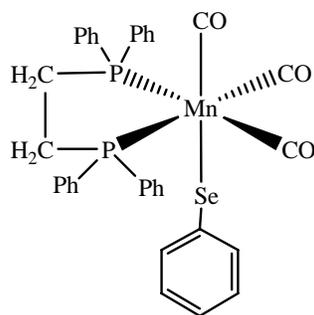


Figura 88

Rendimiento 86.45 %. Punto de fusión: 120° C desc. RMN- ^1H (CDCl_3 , 300 4MHz): δ/ppm : 7.70-6.81 [m, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, -Se(C_6H_5)]; 3.10 [s, 2H, H_{CH_2} , $\text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-PPh}_2$], 2.57 [d, 2H, H_{CH_2} , $\text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-PPh}_2$], RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 121.7 MHz): δ/ppm : 73.0 s. RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 75.6 MHz): δ/ppm : 136.49 [s, $\text{C}_i(\text{P})$, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$]; 131.87 [d, $\text{C}_o(\text{P})$, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$, $^2J_{\text{CP}} = 3.46$ Hz]; 130.40 [s, $\text{C}_p(\text{Se})$, -SePh] 129.84 [s, $\text{C}_m(\text{Se})$, -SePh];

128.91 [s, C_m(P), Ph₂P(CH₂)₂PPh₂]; 128.31 [s, C_p(P), Ph₂P(CH₂)₂PPh₂]; 127.18 [s, C_p(Se), -SePh], 124.66 [s, C_i(Se), -SePh]; 25.28 [t, Ph₂P(CH₂)₂PPh₂, J_{CP} = 22.14 Hz]. MS (m/e): 694 [M]⁺, 665 [M-CO]⁺, 610 [M-3CO]⁺, 454 [M-3CO-SePh]⁺. IR(pastilla KBr): ν(CO) 1999 mf, 1946 mf, 1894 mf, cm⁻¹. IR(solución CHCl₃): ν(CO) 2007 mf, 1943 f y 1909 m, cm⁻¹

ⁱ. W. Eikens, S. Jäger, P.G. Jones y C. Thöne *J. Organomet.chem.* **1996**, 511, 67.

ⁱⁱ. P. M. Treichel, M. H. Tegen *J. Organomet. Chem.* **1985**, 292, 385.

ⁱⁱⁱ. W. F. Liaw, C. Y. Chuang, W. Z. Lee, C. K; Lee, G. H. Lee, y S. M. Peng, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2530.

^{iv}.(a) M.G. Kanatzidis y S. Huang *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 130, 509.

(b) J.G. Brennan, T. Siegrist, P.J. Carroll, S.M. Stuczynski, L. E. Brusy M .L. Steigerwald *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4141.

Conclusiones Generales

-El tricarbonilpentadienilmanganeso sirve como compuesto de partida para la generación de compuestos carbonílicos con diferentes nuclearidades.

-La nuclearidad de los compuestos formados depende tanto de la presencia de la base de Lewis, de su poder básico intrínseco, así como de la competencia con otra base de Lewis presente en el medio de reacción.

-Se constató que las funciones $-EH$, $E = S$ o Se , juegan un papel determinante para este tipo de reacciones, ya que el hidrógeno satura al ligante pentadienilo a pentadieno.

-Se estableció que se puede inferir el tipo de intermediario de reacción involucrado de acuerdo con la con la estereoquímica del dieno generado.

-Las propuestas de los mecanismos de reacción se hicieron con base en los tiempos de reacción, los cuales variaron de acuerdo con las fuerzas básicas de las especies de Lewis involucradas.

-Se encontraron síntesis adecuadas para la formación de las especies calcogenato terminales.

-Se encontró que para formación de las especies reportadas en este trabajo se pueden utilizar las mismas estrategias sintéticas no importando el compuesto calcogenado, RSH o $PhSeH$.

-La condiciones de reacción fueron más severas para los compuestos selenolados que para los compuestos azufrados.

-De acuerdo al tipo de reacciones que se llevaron a cabo se puede proponer que el $[Mn(\eta^5-C_5H_7)(CO)_3]$ es un agente de transferencia del fragmento $[Mn(CO)_3]$.

Listados de rayos-X

Complejo 3

Table 1. Crystal data and structure refinement for [C₅₃H₄₀MnO₅P₂S₂].

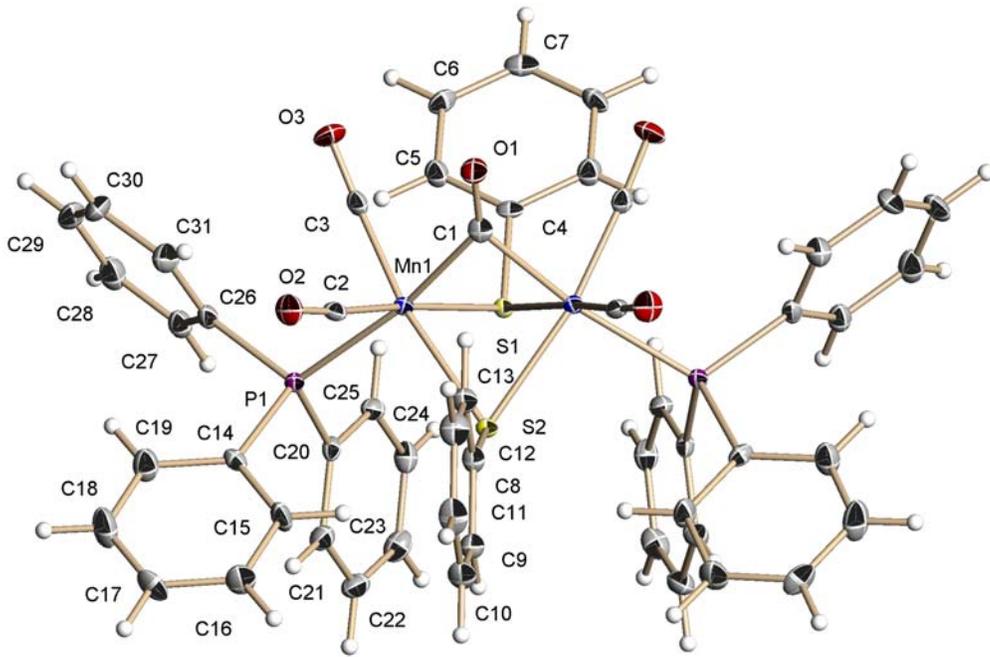
Identification code	zunfunx	
Empirical formula	C ₅₃ H ₄₀ Mn ₂ O ₅ P ₂ S ₂	
Formula weight	992.79	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pnma	
Unit cell dimensions	a = 19.9882(11) Å	α = 90°.
	b = 22.1262(12) Å	β = 90°.
	c = 10.2251(5) Å	γ = 90°.
Volume	4522.2(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.458 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.771 mm ⁻¹	
F(000)	2040	
Crystal size	0.43 x 0.26 x 0.24 mm ³	
Theta range for data collection	2.04 to 25.00°.	
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 23, -26 ≤ k ≤ 25, -12 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	35940	
Independent reflections	4087 [R(int) = 0.0577]	
Completeness to theta = 25.00°	99.9 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ₂	
Data / restraints / parameters	4087 / 0 / 307	
Goodness-of-fit on F ₂	1.301	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0617, wR2 = 0.1280	
R indices (all data)	R1 = 0.0658, wR2 = 0.1299	
Largest diff. peak and hole	0.911 and -0.438 e.Å ⁻³	

Note: Data collection at 100K.

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for [C₅₃H₄₀MnO₅P₂S₂].

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 x, -y+1/2, z



Compuesto 9

Table 1. Crystal data and structure refinement for **Mn119**.

Sample code	207ZVN06	
Project Title	Mn119	
Empirical formula	$C_{23}H_{28}Mn_2O_5P_2S_2$	
Formula weight	620.39	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbca	
Unit cell dimensions	a = 18.5590(14) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 13.5015(10) Å	$\beta = 90^\circ$.
	c = 22.9164(17) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	5742.3(7) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.435 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.166 mm ⁻¹	
F(000)	2544	
Crystal size / shape / color	0.34 x 0.26 x 0.26 mm / Prism/ black	
Theta range for data collection	1.78 to 25.00°.	
Diffractometer used /Scan Mode	CCD area detector/ omega scans	
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 22, -16 ≤ k ≤ 16, -27 ≤ l ≤ 27	
Reflections collected	44551	
Independent reflections	5052 [R(int) = 0.0531]	
Completeness to theta = 25.00°	100.0 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5052 / 2 / 312	
Goodness-of-fit on F ²	0.920	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0369, wR2 = 0.0889	
R indices (all data)	R1 = 0.0520, wR2 = 0.0935	
Largest diff. peak and hole	0.638 and -0.241 e.Å ⁻³	
Solved by	Simon Hernandez-Ortega	

A methyl group C20 is distorted and was refined isotropically in two mayor contributors with site occupational factor of 0.51/0.49 for each atom.

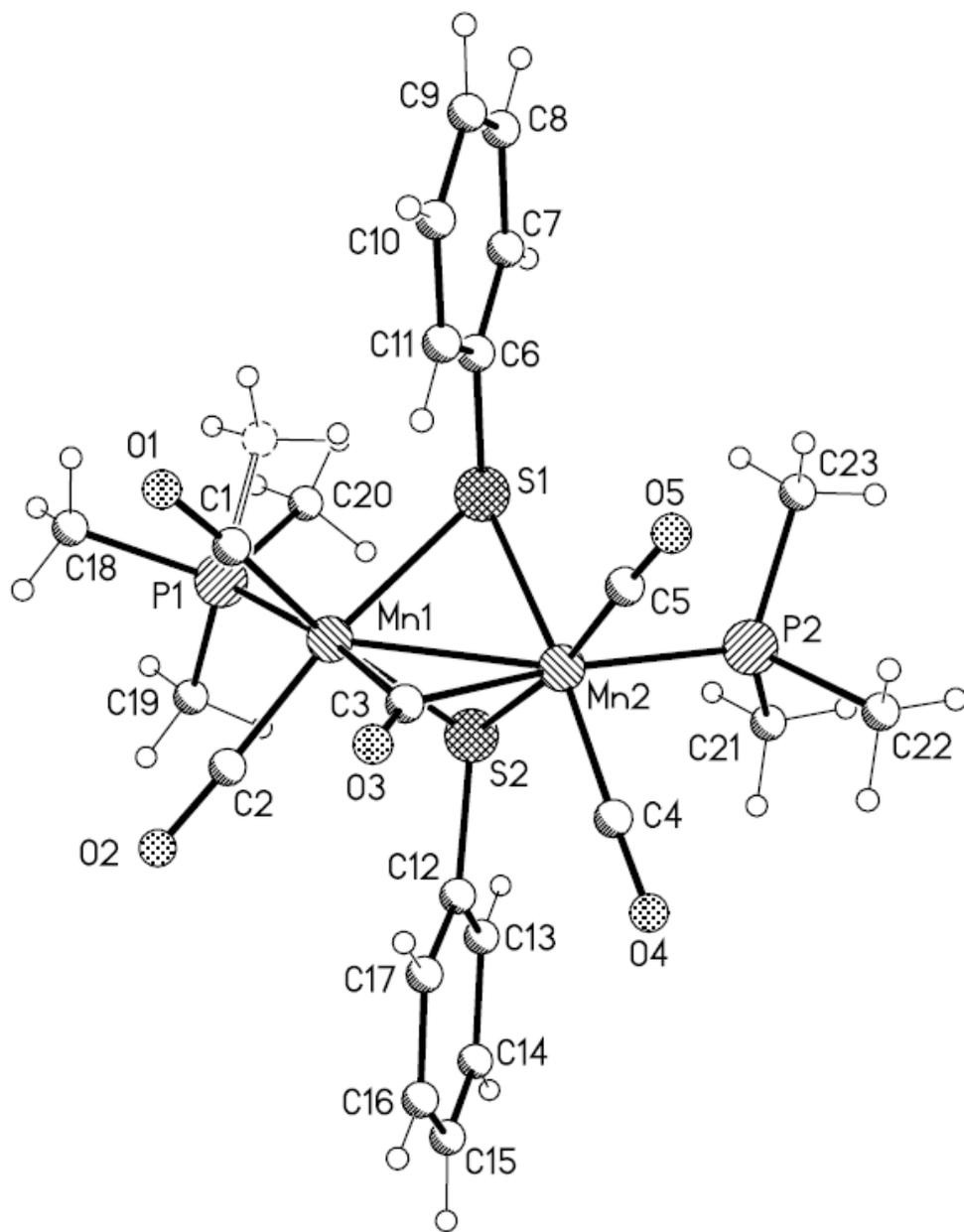


Table 1. Crystal data and structure refinement for $[\text{Ph}_3\text{PMn}(\text{CO})_2]_2[(\text{PhS})_2\text{CO}]$

Identification code	mnco3rat (Refined by: R. A. Toscano)	
Empirical formula	$\text{C}_{53}\text{H}_{40}\text{Mn}_2\text{O}_5\text{P}_2\text{S}_2$	Compuesto 10
Formula weight	992.79	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	1.54178 Å Cu	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pnma	
Unit cell dimensions	$a = 20.359(8) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 22.365(4) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 10.283(1) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	4682(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.408 Mg/m ³	
Absorption coefficient	6.254 mm ⁻¹	
F(000)	2040	
Crystal size	0.24 x 0.10 x 0.05 mm dark-brown plate	
θ range for data collection	1.50 to 55.00°	
Index ranges	0 ≤ h ≤ 21, 0 ≤ k ≤ 23, 0 ≤ l ≤ 10	
Reflections collected	3024	
Independent reflections	3024 (R _{int} = 0.0000)	
Absorption correction	Empirical	
Max. and min. transmission	0.7450 and 0.3152	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3024 / 0 / 308	
Goodness-of-fit on F ²	1.018	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0563, wR2 = 0.1218	
R indices (all data)	R1 = 0.0979, wR2 = 0.1426	
Extinction coefficient	0.00011(4)	

Compuesto 11

Table 1. Crystal data and structure refinement for

[Mn(CO)₃(Ph₂PCH₂CH₂PPh₂)(C₆F₅S)],toluene.

Identification code	noesecm	
Empirical formula	C ₄₂ H ₃₂ F ₅ Mn O ₃ P ₂ S	
Formula weight	828.62	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.1234(7) Å	α = 105.3590(10)°.
	b = 13.0909(8) Å	β = 108.5560(10)°.
	c = 14.3952(9) Å	γ = 95.2980(10)°.
Volume	1880.1(2) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.464 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.556 mm ⁻¹	
F(000)	848	
Crystal size	0.42 x 0.34 x 0.29 mm ³	
Theta range for data collection	1.57 to 25.00°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	10695	
Independent reflections	6558 [R(int) = 0.0211]	
Completeness to theta = 25.00°	98.9 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ₂	
Data / restraints / parameters	6558 / 8 / 532	
Goodness-of-fit on F ₂	1.041	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0403, wR2 = 0.1020	
R indices (all data)	R1 = 0.0442, wR2 = 0.1048	

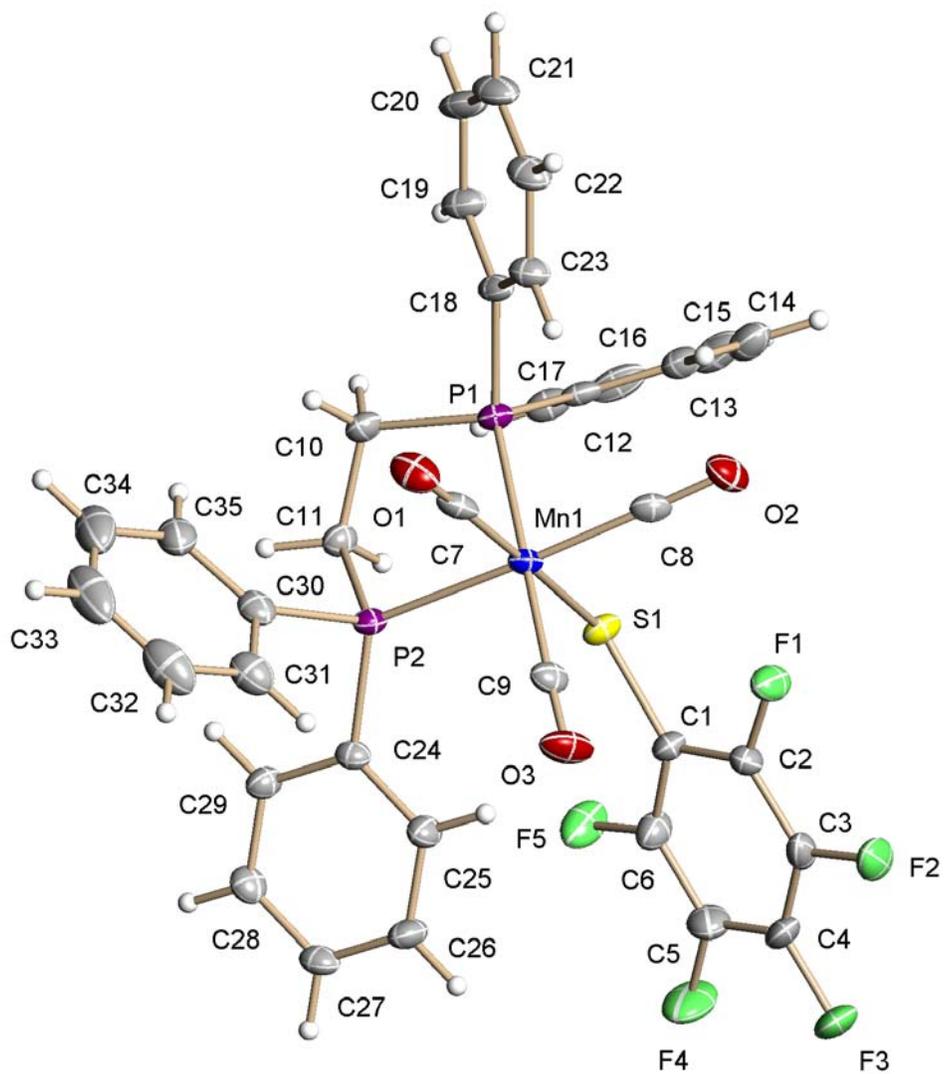
Largest diff. peak and hole

0.543 and -0.289 e.Å⁻³

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,-y+1,-z #2 -x+1,-y,-z

Note: Data collection at 100 K. The unit cell contains two disordered toluene molecules.

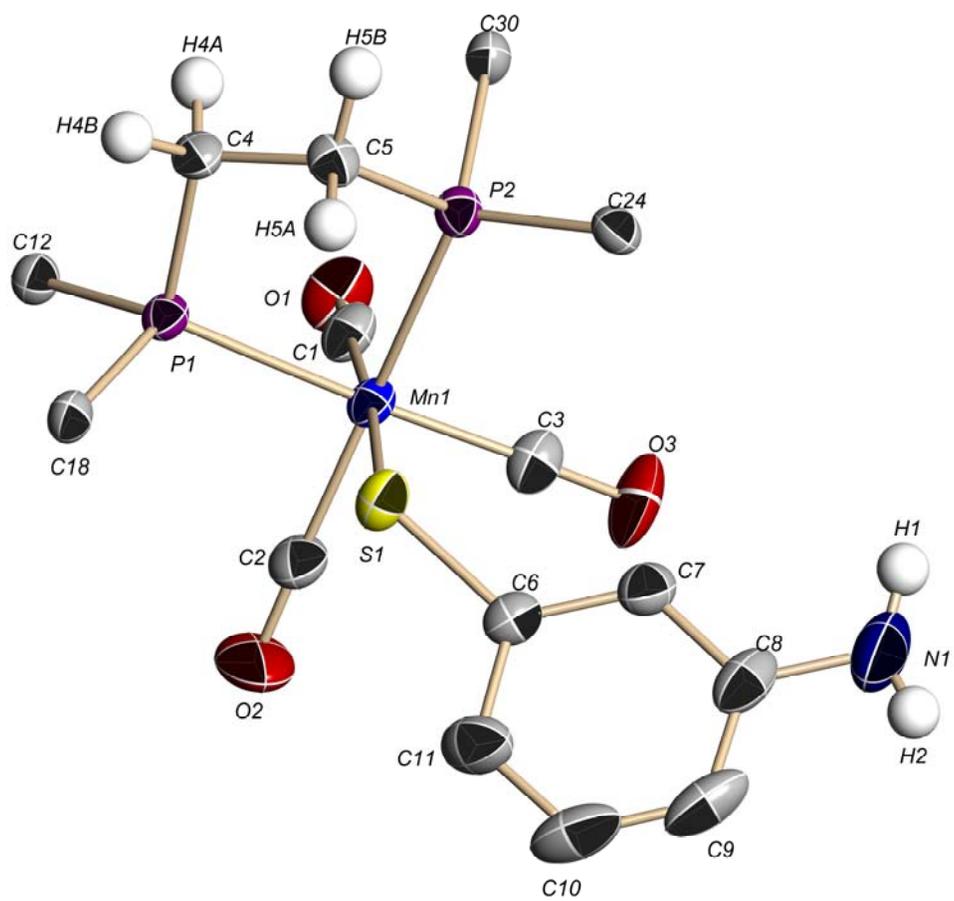


Compuesto 12

Table 1. Crystal data and structure refinement for **Mn86**.

Sample code	155ZVN06
Project Title	Mn86
Empirical formula	C ₃₅ H ₃₀ Mn N O ₃ P ₂ S with ½ of CH ₂ Cl ₂
Formula weight	704.00
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 8.8228(4) Å α = 90°. b = 33.2242(15) Å β = 108.1140(10)°. c = 11.9256(5) Å γ = 90°.
Volume	3322.5(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.407 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.674 mm ⁻¹
F(000)	1452
Crystal size / shape / color	0.30 x 0.22 x 0.18 mm / Prism/ Yellow
Theta range for data collection	1.23 to 25.00°.
Diffractionmeter used /Scan Mode scans	Bruker Smart APEX AXS CCD area detector/ omega
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -39 ≤ k ≤ 39, -14 ≤ l ≤ 14
Reflections collected	27208
Independent reflections	5853 [R(int) = 0.0638]
Completeness to theta = 25.00°	100.0 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5853 / 54 / 449
Goodness-of-fit on F ²	1.128
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0594, wR2 = 0.1137
R indices (all data)	R1 = 0.0780, wR2 = 0.1214
Largest diff. peak and hole	0.445 and -0.233 e.Å ⁻³
Solved by	SimonHO

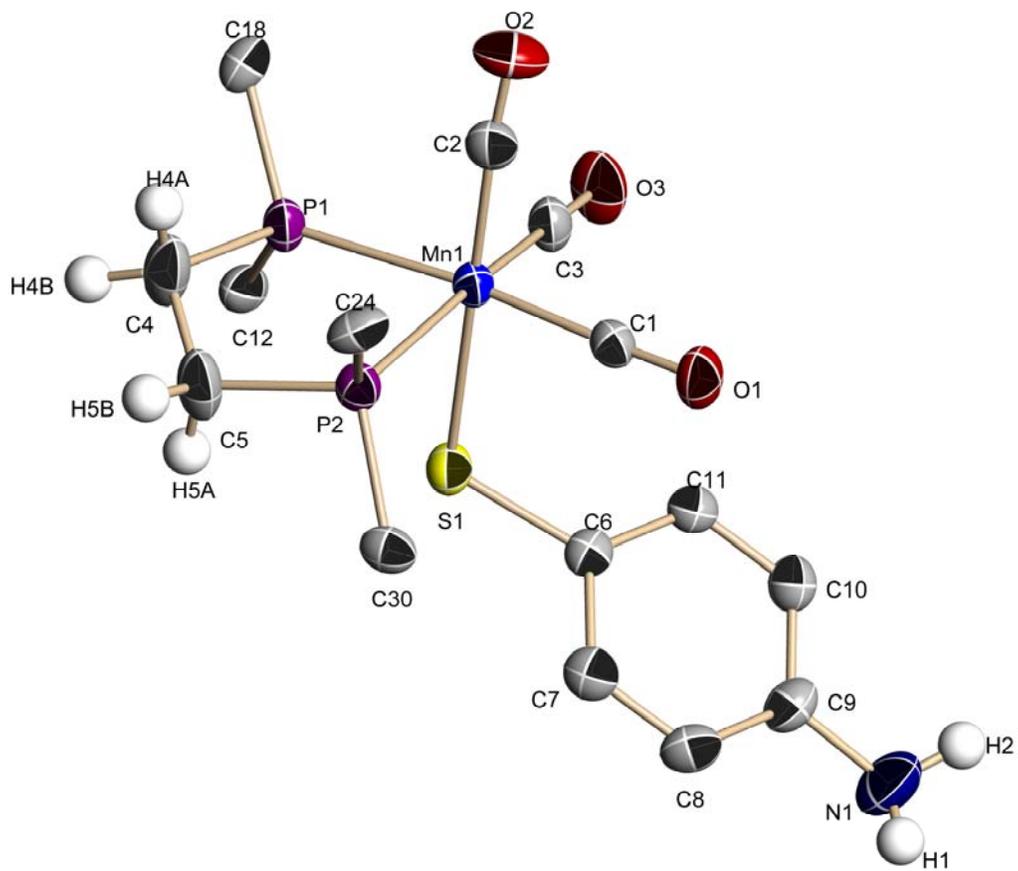
The dichloromethane solvent is distorted and was refined in two mayor contributors.



Compuesto **13**

Table 1. Crystal data and structure refinement for **Mn88A**.

Sample code	189ZVN06	
Project Title	Mn88A	
Empirical formula	C ₃₅ H ₃₀ Mn N O ₃ P ₂ S	
Formula weight	661.54	
Temperature	298(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 11.9575(9) Å	α = 90°.
	b = 17.7232(13) Å	β = 96.264(2)°.
	c = 15.0621(11) Å	γ = 90°.
Volume	3173.0(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.385 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.619 mm ⁻¹	
F(000)	1368	
Crystal size / shape / color	0.38 x 0.32 x 0.30 mm / Prism/ Red-wine	
Theta range for data collection	1.71 to 25.00°.	
Diffractometer used /Scan Mode	Bruker Smart APEX AXS CCD area detector/ omega scans	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -21 ≤ k ≤ 21, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	25530	
Independent reflections	5577 [R(int) = 0.0388]	
Completeness to theta = 25.00°	100.0 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5577 / 0 / 394	
Goodness-of-fit on F ²	0.922	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0453, wR2 = 0.1072	
R indices (all data)	R1 = 0.0608, wR2 = 0.1127	
Largest diff. peak and hole	0.564 and -0.344 e.Å ⁻³	
Solved by	Simon Hernandez-Ortega	

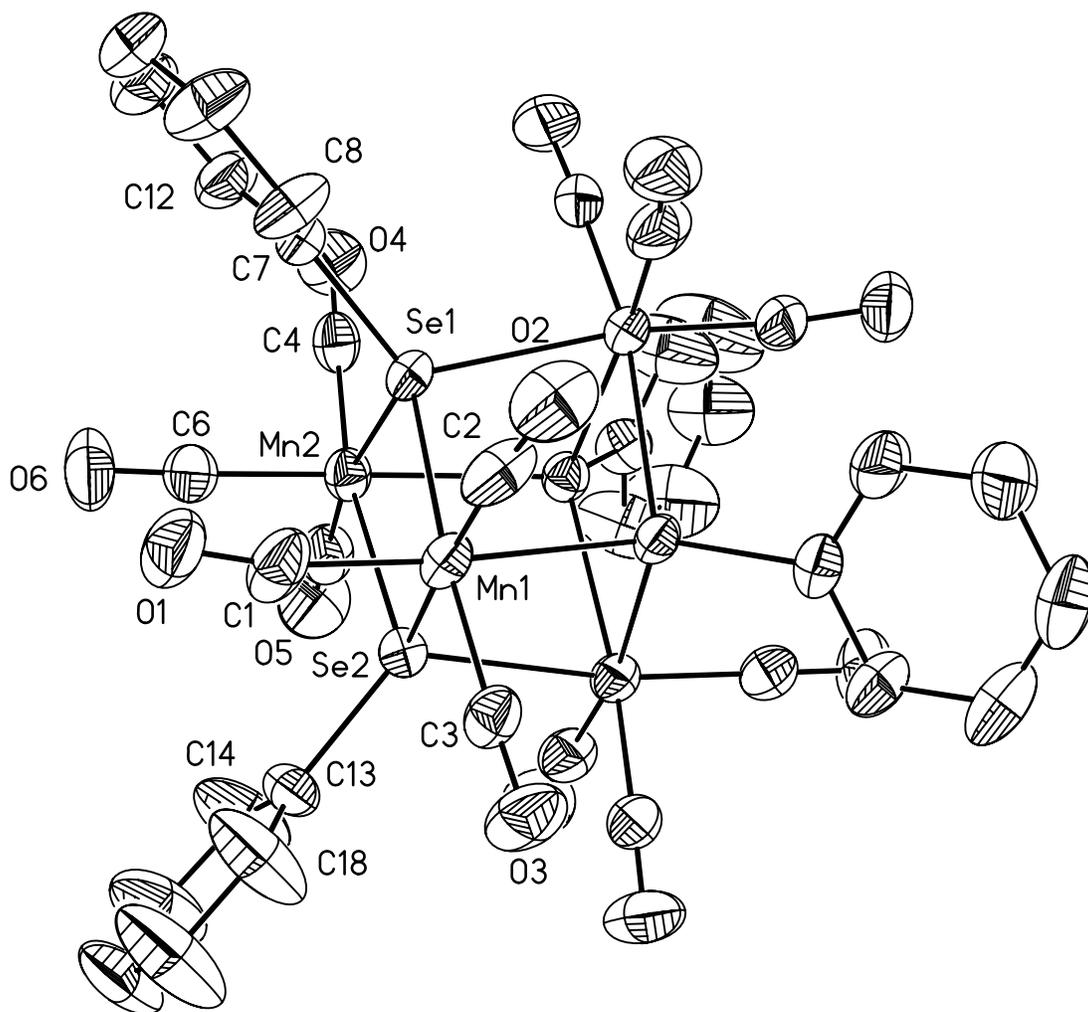


Compuesto 15

Table 1. Crystal data and structure refinement for **Cubano Se**.

Sample code	348ZVN06
Project Title	Cubano Se
Empirical formula	C ₃₆ H ₂₀ Mn ₄ O ₁₂ Se ₄
Formula weight	1180.12
Temperature	298(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 11.7204(10) Å α = 90°. b = 22.250(2) Å β = 109.0210(10)°. c = 16.7440(15) Å γ = 90°.
Volume	4128.0(6) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.899 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.781 mm ⁻¹
F(000)	2272
Crystal size / shape / color	0.40 x 0.20 x 0.17 mm / Prism/ orange
Theta range for data collection	1.83 to 24.99°.
Diffractionmeter used /Scan Mode scans	Bruker Smart APEX AXS CCD area detector/ omega
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -26 ≤ k ≤ 26, -19 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	16188
Independent reflections	3625 [R(int) = 0.0990]
Completeness to theta = 24.99°	99.9 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.4684 and 0.2779
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3625 / 48 / 273
Goodness-of-fit on F ²	0.881
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0303, wR2 = 0.0635
R indices (all data)	R1 = 0.0437, wR2 = 0.0659
Largest diff. peak and hole	0.644 and -0.356 e.Å ⁻³
Solved by	Simon Hernandez-Ortega
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:	

#1 -x+1,y,-z+1/2



Compuesto **16**

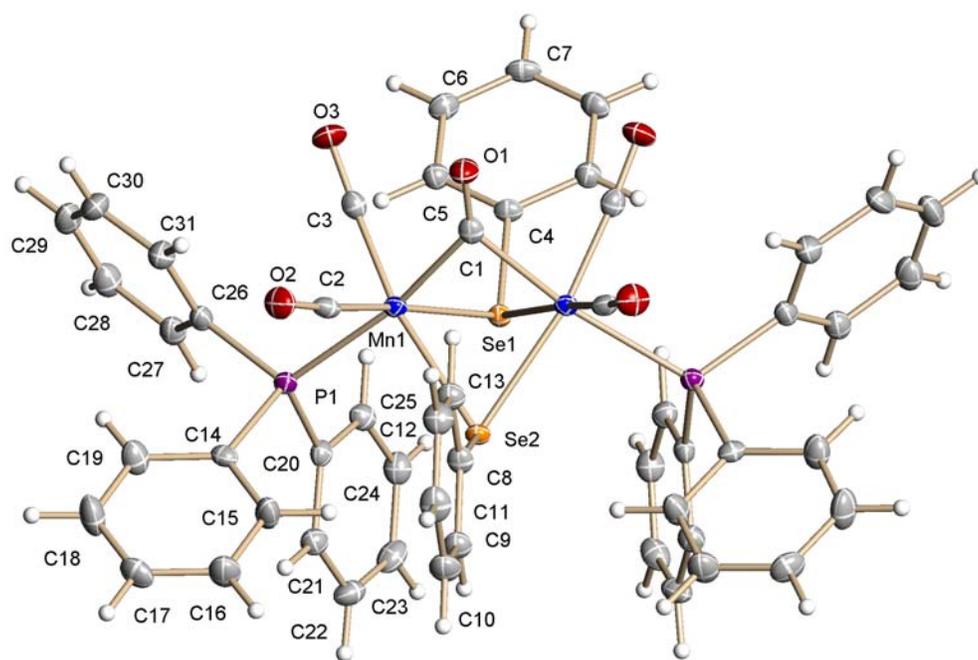
Table 1. Crystal data and structure refinement for C₅₃H₄₀Mn₂Se₂P₂O₅.

Identification code	zundosx	
Empirical formula	C ₅₃ H ₄₀ Mn ₂ O ₅ P ₂ Se ₂	
Formula weight	1086.59	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pnma	
Unit cell dimensions	a = 19.9168(13) Å	α = 90°.
	b = 22.3973(15) Å	β = 90°.
	c = 10.2833(7) Å	γ = 90°.
Volume	4587.2(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.573 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.256 mm ⁻¹	
F(000)	2184	
Crystal size	0.41 x 0.36 x 0.28 mm ³	
Theta range for data collection	1.82 to 25.00°.	
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 23, -26 ≤ k ≤ 26, -12 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	41912	
Independent reflections	4157 [R(int) = 0.0421]	
Completeness to theta = 25.00°	100.0 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ₂	
Data / restraints / parameters	4157 / 0 / 307	
Goodness-of-fit on F ₂	1.074	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0271, wR2 = 0.0648	
R indices (all data)	R1 = 0.0300, wR2 = 0.0660	
Largest diff. peak and hole	0.642 and -0.273 e.Å ⁻³	

Note: Data collection at 100 K. Molecule is localized at a special position.

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

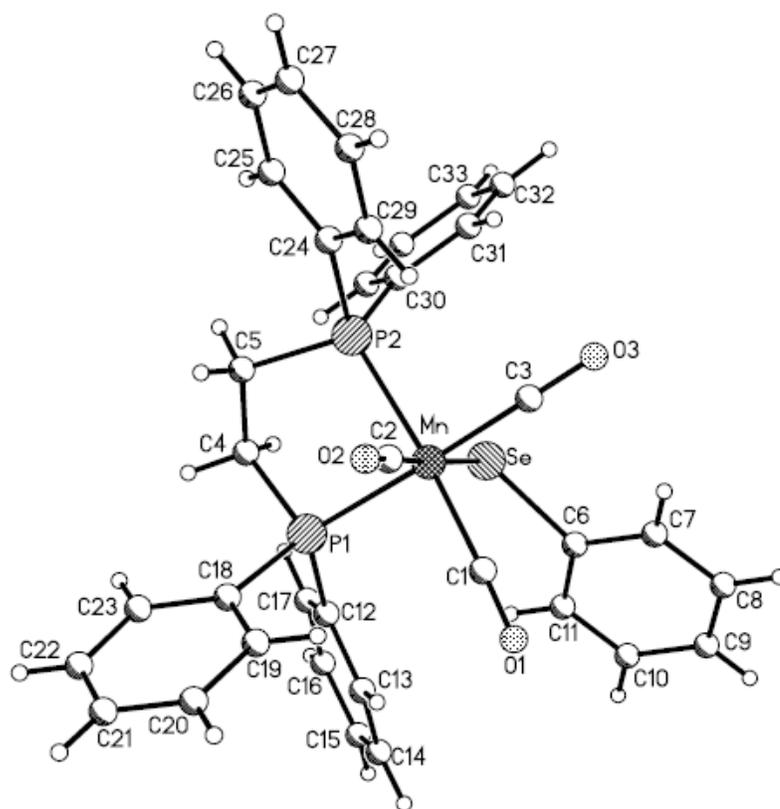
#1 $x, -y+3/2, z$



Compuesto 17

Table 1. Crystal data and structure refinement for **Mn69**.

Sample code	177ZVN06	
Project Title	Mn69	
Empirical formula	$C_{35}H_{29}MnO_3P_2Se$	
Formula weight	693.42	
Temperature	298(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/c$	
Unit cell dimensions	$a = 11.7796(6)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 18.3481(9)$ Å	$\beta = 97.0470(10)^\circ$.
	$c = 14.6527(7)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$3143.0(3)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.465 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.714 mm ⁻¹	
F(000)	1408	
Crystal size / shape / color	0.34 x 0.28 x 0.24 mm / Prism/ Orange	
Theta range for data collection	1.79 to 25.00°.	
Diffractionmeter used /Scan Mode	Bruker Smart APEX AXS CCD area detector/ omega scans	
Index ranges	$-14 \leq h \leq 14, -21 \leq k \leq 21, -17 \leq l \leq 17$	
Reflections collected	25300	
Independent reflections	5510 [R(int) = 0.0581]	
Completeness to theta = 25.00°	99.8 %	
Absorption correction	Integration	
Max. and min. transmission	0.6957 and 0.6214	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5510 / 0 / 379	
Goodness-of-fit on F ²	0.875	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0488, wR2 = 0.1105	
R indices (all data)	R1 = 0.0762, wR2 = 0.1184	
Largest diff. peak and hole	1.292 and -0.242 e.Å ⁻³	
Solved by	Simon Hernandez-Ortega	



Referencias

1. R. B. Bates y C. A. Ogle *Carbanion Chemistry*; Springer-Verlag: Heidelberg, 1983.
2. R. Hoffman y R. A. Olofson *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 943.
3. H. Yasuda, M. Yamauchi y A. Nakamura *J. Organomet. Chem.* **1980**, *202*, C1.
4. P. Powell, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *26*, 125.
5. (a) R. D. Ernst, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 56
(b) R. D. Ernst, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1255.
(c) R. D. Ernst, *Organometallics*, **2003**, *22*, 1923.
(d) J. R. Blecke y W.-J. Peng, *Organometallics*, **1986**, *5*, 635.
6. R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*: Wiley-Interscience: New Jersey **2005**; p. 146.
7. P. Powell *Adv. Organomet. Chem.*, **1986**, *26*, 125.
8. R. D. Ernst *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 56.
9. C. Elschenbroich, *Organometallics*; Wiley-VCH: Weinheim, 2006; p. 447-448.
10. R. D. Ernst, *Struct. Bonding (Berlin)* **1984**, *57*, 1.
R. D. Ernst, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 56.
11. J. E. Mahler y R. Pettit *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1511.
12. J. E. Mahler y R. Pettit *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3955.
13. D. Seyferth, E. W. Goldman y J. Pornet *J. Organomet. Chem.* **1981**, *208*, 189.

-
14. E. O. Fischer, R. Jira *Z. Naturforsch.* **1954**, *9b*, 618.
15. M. A. Paz-Sandoval, P. Powell, M. G. B. Drew, R. N. Perutz *Organometallics* **1984**, *3*, 1026.
- 16.(a) M. A. Paz-Sandoval, R. Sánchez Coyotzi, N. Zúñiga-Villarreal, R. D. Ernst y A. M. Arif. *Organometallics* **1995**, *14*, 1044.
(b) N. Zúñiga-Villarreal, M. A. Paz-Sandoval, P. Joseph-Nathan y R. O. Esquivel. *Organometallics* **1991**, *10*, 2616.
17. M. Reyes-Lezama, R. A. Toscano y N. Zúñiga-Villarreal. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *517*, 19.
18. A. B. Burg y P. J. Slate *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1107.
20. E. W. Abel, A. M. Atkins, B. C. Crosse, G. V. J. Hutson *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 687.
21. V. Küllmer, H. Vahrenkamp *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3799.
22. L. J. Lyons, H. M. Tegen, K. J. Haller, D. H. Evans, P. M. Treichel, *Organometallics* **1988**, *7*, 357.
23. P. M. Treichel, H. M. Tegen *J. Organomet Chem.* **1985**, *292*, 385.
24. F. P. Pruchnik, *Organometallic Chemistry of the Transition Elements*; Plenum Press: New York 1990; p. 33-36.
25. R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*; Wiley and Sons: New Jersey, 2005; pp 99-101.
26. H. Friebolin. *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*; VCH Publishers: Weinheim, 1993; pp 58-65.
27. H. Friebolin, *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*; VCH Publishers: Weinheim, 1993; pp 83-106.
- 28 M. B. Smith. y J. March; *March's Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanisms, and Structure*; John Wiley & Sons: New York, 2001, p. 18.
- 29 C. A. McAuliff, y Levason. W. *Studies in Inorganic Chemistry I, Phosphine Arsine and Complexes of Transition Elements*; Elsevier: Amsterdam, 1979; pp 50-68.

-
- 30 M. B. Smith y March Jerry; *March's Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanisms, and Structure*; John Wiley & Sons: New York, 2001, pp 16-18.
31. D. A. Brown, W. K. Glass y K. M. Kreddan *J. Organomet. Chem.* **1991**, *413*, 233.
32. R.L, Russell, T.D. Ju, J.C. Bryan, G.J. Kubas y C.D. Hoff *Inorg. Chim. Acta.* **2003**, *348*, 157.
33. C. Elschenbroich *Organometallics*; Wiley-VCH: Weinheim, **2006**; p 369
- 34 C. Elschenbroich *Organometallics*; Wiley-VCH: Weinheim, **2006**; p 372.
- 35 W.-F Liaw, Ch. -K Hsieh, G. -Y Lin, G. -H Lee *Inorg. Chem.* **2001**, *3468*, 40.
36. C. Elschenbroich *Organometallics*; Wiley-VCH: Weinheim, **2006**; p. 451.
37. A. Almenningen, G. G. Jacobsen, H. Seip *Acta. Chem. Scand.* **1969**, *23*, 689.
38. C. Elschenbroich *Organometallics*, Wiley-VCH, Weinheim: 2006; p. 367.
- 39 L. J. Lyons, H. M. Tegen, K. J. Haller, D. H. Evans, P. M. Treichel *Organometallics* **1988**, *7*, 357.
40. D. D Perrin, W. L. F Armarego *Purification of Laboratory Chemicals*; Oxford Inglaterra, 1998.
41. M. A. Paz-Sandoval, *Synthetic and spectroscopic studies of pentadienyl complexes of transition elements and related compounds*. Tesis de Doctorado. Universidad de Londres, **1983**.
42. V. Küllmer y H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3799.
43. T. M. Becker, J.A. Krause-Bauer, C. L; Homrighausen y M.Orchin, *Polyhedron*, **1999**, *18*, 2563.
- 44 G. Q. Li, J. Feldman, Krause, J.A. y Orchin M. *Polyhedron* **1997**, *12*, 2041.
45. T.M. Becker, J.A. Krause-Bauer, J.E. del Bene y M. Orchin, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *629*, 165.
46. G. Q. Li, y M. Orchin *J. Organomet. Chem.* **1997**, *535*, 43.

-
47. B.S. Ault, T. M. Becker, G. Q. Li, y M. Orchin *Spectrochim. Acta A.* **2004**, *60*, 2567.
48. K. P. Salas-Martin, M. Reyes-Lezama y N. Zúñiga-Villarreal. Resultados sin publicar (contiene estructuras de rayos-X).
49. W. Eikens, S. Jäger, P.G. Jones y C. Thöne *J. Organomet.chem.* **1996**, *511*, 67.
50. P. M. Treichel, M. H. Tegen *J. Organomet. Chem.* **1985**, *292*, 385.
51. W. F. Liaw, C. Y. Chuang, W. Z. Lee, C. K; Lee, G. H. Lee, y S. M. Peng, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2530.
- 52.(a) M.G. Kanatzidis y S. Huang *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *130*, 509.
(b) J.G. Brennan, T. Siegrist, P.J. Carroll, S.M. Stuczynski, L. E. Brusy M .L. Steigerwald *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4141.

One pot synthesis of dimanganese carbonyl complexes containing sulfur and phosphorus donor ligands using tricarbonylpentadienylmanganese

Marisol Reyes-Lezama^a, Herbert Höpfl^b, Noé Zúñiga-Villarreal^{a,*}

^a Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Circuito Exterior, 04510 México DF, México

^b Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, C.P. 62210 Cuernavaca Morelos, México

Received 25 October 2007; received in revised form 5 December 2007; accepted 5 December 2007

Available online 15 December 2007

Abstract

The reaction of tricarbonylpentadienylmanganese with aryl mercaptans in the presence of phosphines or phosphites afforded dinuclear complexes, $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SR})_2(\text{PR}'_3)_2]$; R = Ph for $\text{PR}'_3 = \text{PPh}_3, \text{PMe}_3, \text{P(OMe)}_3, \text{P(OEt)}_3, \text{PMePh}_2$ and R = *m*-, *p*- $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{S}^-$, for $\text{PR}'_3 = \text{PPh}_3$ in one pot synthesis. Two reaction routes were proposed for the formation of the dinuclear complexes depending on the relative basicity of the sulfur vs. phosphine ligands. Characterization of the complexes was effected in solution and, for $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SPh})_2(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SPh})_2(\text{P(OEt)}_3)_2]$, and $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SPh})_2(\text{PMe}_3)_2]$, by X-ray crystallographic analysis.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Manganese carbonyls; Pentadienyl ligand; Phosphites; Tertiary phosphines; Thiols

1. Introduction

Transition metal pentadienyl complexes have drawn attention over the last two decades [1]. The bonding capabilities of the pentadienyl ligand are held responsible for the rich structural, synthetic, and reaction chemistry of the complexes containing it. As far as the reaction chemistry is concerned nucleophilic attack on pentadienyl complexes has been extensively explored. The range of tested pentadienyl complexes and nucleophiles is wide and includes both neutral and charged species in either the pentadienyl complex or the nucleophile, for obvious reasons reaction chemistry studies between neutral species have received least attention. Studies on the reactivity of the neutral complex $\eta^5\text{-}(\text{C}_5\text{H}_7)\text{Mn}(\text{CO})_3$ (**1**), (see Scheme 1) towards tertiary phosphines show that phosphine substitution for a car-

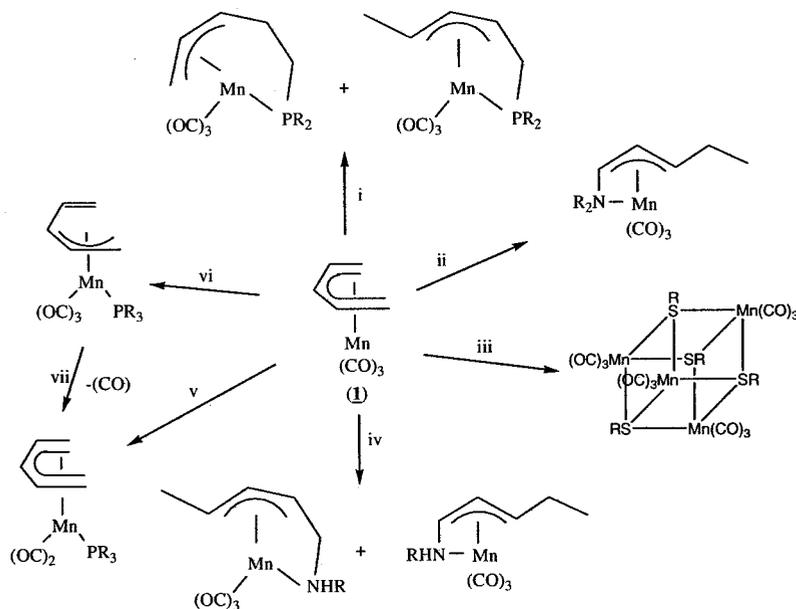
bonyl group takes place via an associative mechanism [2]. Interestingly, preparation of amino-, and -phosphinopentadienyl ligands coordinated in an $\eta^3\text{-N}$ and $\eta^3\text{-P}$ fashion by reaction of **1** with amines, both secondary [3a] and primary [3c], and secondary phosphines [3b] involves formation of carbon–nitrogen and carbon–phosphorus bonds, respectively, with concomitant saturation of the pentadienyl ligand. When mercaptans react with **1** the pentadienyl ligand eliminates and the sulfur ligands coordinate to afford thiolate heterocubane species [4]. The potential synthetic advantages of the extrusion of the pentadienyl ligand by mercaptans has attracted our interest. Herein we describe the details of the reaction chemistry of **1** concerning the synthesis of dinuclear manganese complexes wherein the incorporation of the sulfur and phosphine ligands was effected in one pot syntheses.

2. Experimental

General considerations. All reactions were conducted under dry nitrogen atmosphere using standard vacuum line

* Corresponding author. Tel.: +52 5622 4431; fax: +52 56 16 22 03.

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



i, PPh_2 , rt, 41%; ii, R_2NH , Δ , 19.4–53.5%; iii, RSH , Δ , 21–24%; iv, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$, Δ , 29.2%; v, PR_3 and P(OR)_3 , Δ , 10–51%; vi, PR_3 , rt, 31–66%; vii, Δ .

Scheme 1.

and Schlenk techniques. Cyclohexane proved to be an adequate reaction solvent for the preparation of complexes 2–8 due to its relative high boiling point and low polarity. In all cases the products were insoluble in cyclohexane and product isolation was easily achieved (see below). The reactions were monitored by IR spectroscopy in the $\nu(\text{CO})$ region and the reaction times reported correspond to the time when no further changes were observed in the $\nu(\text{CO})$ groups patterns. The starting materials in the cases of complexes 6 and 7 were insoluble in cold cyclohexane; however, heating of the reaction medium at cyclohexane reflux temperature afforded the products. The reaction times for these last two cases were determined by monitoring the consumption of 1 by IR spectra. IR spectra were obtained in solution ($4000\text{--}580\text{ cm}^{-1}$) using a Nicolet FT-IR 55X spectrometer and in KBr disk ($4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$) in a Perkin-Elmer 283B spectrometer. NMR spectra were obtained at room temperature on Varian Unity 300, Perkin-Elmer 283B, and Jeol GX300 spectrometers. ^1H NMR spectra were referenced to residual solvent peaks with chemical shifts (δ) reported in ppm downfield of tetramethylsilane. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra were externally referenced to 85% H_3PO_4 . FAB(+) mass spectra were recorded on a JEOL SX-102A instrument. Complex 1 [5] and $[\eta^3\text{-(C}_5\text{H}_7\text{)Mn(CO)}_3\text{(PMe}_3\text{)}]$ [2] were prepared according to literature procedures. Phenyl mercaptan, phosphites, phosphines, *o*-, *m*-, and *p*-aminothiophenols were acquired from Aldrich and used as received. Elemental analyses were performed by Galbraith Laboratories Inc., Knoxville, TN, USA. Melting points were determined on a Fisher-Johns apparatus and are uncorrected.

2.1. General procedure for the synthesis of complexes 2–5

Equimolar amounts of $[\eta^5\text{-(C}_5\text{H}_7\text{)Mn(CO)}_3]$ (1), (0.49 mmol, 100 mg) and the phosphine compound were mixed in 60 mL of fresh distilled cyclohexane in a 100 mL round bottom flask previously purged with nitrogen. Phenyl mercaptan (0.97 mmol, 107 mg) was then added and the mixture was set at reflux temperature. Samples were collected every 10 min for monitoring purposes ($\nu(\text{CO})$ infrared pattern). After 40 min the reaction was completed. The solvent was eliminated under reduced pressure leaving behind deep purple products. The dry residue was treated with hexane ($3 \times 10\text{ mL}$) to wash off unreacted starting materials. The remaining fraction was dissolved in dichloromethane (ca. 20 mL) and transferred via cannula to a Schlenk tube. Evaporation of dichloromethane under reduced pressure afforded complexes 2–5 as fine powders. Suitable crystals to conduct X-ray diffraction analyses were obtained from chloroform at $5\text{ }^\circ\text{C}$ for a period of five days for 2 and from a mixture of dichloromethane/ethanol (4:1 resp.) at $5\text{ }^\circ\text{C}$ for 6 weeks for 5. Best results were obtained for 2 and in the case of 5 the atoms' connectivity could only be established due to a disorder in the ethoxy group of the coordinated phosphite.

Compound 2: 74% yield, m.p. $154\text{--}157\text{ }^\circ\text{C}$. ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ/ppm : 7.12 [m, SPh and PPh_3]. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 121.7 MHz): δ/ppm : 66.0 s. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 75.6 MHz): δ/ppm : 138.0 [s, C_i , SPh]; 134.42 [s, C_o , SPh]; 127.11 [s, C_m , SPh]; 126.4 [s, C_p , SPh]; 133.41 [d, C_o , $^2J_{\text{PC}} = 10.6\text{ Hz}$, PPh_3]; 128.57 [d, C_m , $^3J_{\text{PC}} = 12.0\text{ Hz}$, PPh_3]; 129.0 [s, C_p , PPh_3]. MS (m/e): 992 $[\text{M}]^+$.

Compound 3: 83% yield, m.p. 112–115 °C. Anal. Calc. for $C_{43}H_{36}O_5P_2S_2Mn_2$: C, 59.45; H, 4.71. Found: C, 58.69; H, 4.48%. 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ /ppm: 7.27 [m, SPh, PPh₂]; 2.17 [s br, PMe]. $^{31}P\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, 121.7 MHz): δ /ppm: 49.0 s. $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, 75.6 MHz): δ /ppm: 138.14 [s, C_i, SPh]; 134.05 [s, C_o, SPh]; 127.58 [s, C_m, SPh]; 126.62 [s, C_p, SPh]; 136.56 [d, C_i, $^1J_{PC} = 40.5$ Hz, PPh₂]; 131.94 [d, C_m, $^2J_{PC} = 9.0$ Hz, PPh₂]; 129.47 [s, C_p, PPh₃]; 18.53 [d, $^1J_{PC} = 30.0$ Hz, Me]. MS (*m/e*): 868 [M]⁺.

Compound 4: 82% yield, m.p. 115–120 °C. Anal. Calc. for $C_{23}H_{28}O_{11}P_2S_2Mn_2$: C, 38.55; H, 3.91. Found: C, 37.86; H, 4.06%. 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ /ppm: 7.4 [m, 4H, H_o, SPh]; 7.1 [m, 6H, H_mH_p, SPh]; 3.63 [br s, 18H, P(OMe)₃]. $^{31}P\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, 121.7 MHz): δ /ppm: 181.0 s. $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, 75.6 MHz): δ /ppm: 138.34 [s, C_i, SPh]; 133.60 [s, C_o, SPh]; 127.99 [s, C_m, SPh]; 126.89 [s, C_p, SPh]; 52.82 [s br, P(OMe)₃]. MS (*m/e*): 716 [M]⁺.

Compound 5: 80% yield, m.p. 115–118 °C. Anal. Calc. for $C_{29}H_{40}O_{11}P_2S_2Mn_2$: C, 41.75; H, 5.15. Found: C, 41.89; H, 5.01%. 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ /ppm: 7.4 [m, 4H, H_o, SPh]; 7.1 [m, 6H, H_mH_p, SPh]; 3.98 [q, 12H, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, P(OCH₂CH₃)₃]; 1.23 [t, 18H, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, P(OCH₂CH₃)₃]. $^{31}P\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, 121.7 MHz): δ /ppm: 175.0 s. $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, 75.6 MHz): δ /ppm: 138.77 [s, C_i, SPh]; 133.62 [s, C_o, SPh]; 127.73 [s, C_m, SPh]; 126.6 [s, C_p, SPh]; 61.56 [s br, P(OCH₂CH₃)₃]; 16.1 [s br, P(OCH₂CH₃)₃]. MS (*m/e*): 800 [M]⁺.

2.1.1. Detection of *cis*-1,4-pentadiene by 1H NMR

Complex 1 and PPh₃ (1:1 molar ratio) were dissolved in degassed dry cyclohexane-*d*₁₂ in an NMR tube purged with dry nitrogen. Two equivalents of PhSH were added. The reaction mixture was heated to 60 °C and monitored by 1H NMR in the region 5.5–7 ppm (internal hydrogens of *cis*-piperylene) and the signals of 0.52 and 2.56 ppm corresponding to H_{anti} and H_{syn} of 1, respectively. Complete disappearance of the latter and formation of *cis*-piperylene occurred within 30 min of reaction.

2.1.2. General procedure for the synthesis of complexes 6 and 7

Equimolar amounts of $[\eta^5-(C_5H_7)Mn(CO)_3]$ (1.5 mmol, 300 mg for 6 and 1.2 mmol, 250 mg for 7) and triphenylphosphine (1.5 mmol, 381 mg and 1.2 mmol, 318 mg, resp.) were mixed in 150 mL of fresh distilled cyclohexane in a 250 mL round bottom flask previously purged with nitrogen. Two equivalents of aminothiophenol (2.9 mmol, 364 mg of *m*- and 2.4 mmol, 303 mg of *p*-aminothiophenol) were then added and the mixture was set at reflux temperature. Samples were collected every 15 min for monitoring purposes. After 2 h for *m*-aminothiophenol and 2.5 h for *p*-aminothiophenol the reaction was completed. The reaction mixture was passed through a filter to separate the cyclohexane soluble 1 which did not react. The residue

was dissolved in 20 mL of dichloromethane and filtered. The solvent was eliminated under reduced pressure leaving behind 6 and 7 as purple powders.

Compound 6: 62% yield, m.p. 97–101 °C. 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ /ppm: 7.39 [m, 30H, PPh₃]; 6.79 [s, 2H, H_m, *m*-H₂NC₆H₄S-]; 6.46 [s, 2H, H_o, *m*-H₂NC₆H₄S-]; 6.15 [s, 2H, H_{o'}, *m*-H₂NC₆H₄S-]; 6.00 [s, 2H, H_p, *m*-H₂NC₆H₄S-]; 3.66, 3.43 [s, 4H, -NH₂]. $^{31}P\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, 121.7 MHz): δ /ppm: 66.0 s. $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, 75.6 MHz): δ /ppm: 249.14 [s, (μ-CO)]; 222.15 [d, CO, $^2J_{C-P} = 23.6$ Hz]; 145.36 [s, C_i(N), *m*-H₂NC₆H₄S-]; 138.97 [s, C_i(S), *m*-H₂NC₆H₄S-]; 137.24 [d, C_i, PPh₃, $J_{C_i-P} = 10.9$ Hz]; 133.90 [d, C_o, PPh₃, $^2J_{C_o-P} = 8.6$ Hz]; 130.78 [s, C_o, *m*-H₂NC₆H₄S-]; 129.48 [s, C_p, PPh₃]; 128.88 [d, C_m, PPh₃, $^3J_{C_m-P} = 8.6$ Hz]; 124.75 [s, C_p, *m*-H₂NC₆H₄S-]; 121.06 [s, C_{o'}, *m*-H₂NC₆H₄S-]; 113.6 [s, C_m, *m*-H₂NC₆H₄S-]. MS (*m/e*): 967 [M-2CO]⁺.

Compound 7: 63% yield, m.p. 112–115 °C. 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ /ppm: 7.39 [m, 30H, PPh₃]; 6.55 [d, 4H, H_m, $^3J_{H_mH_m} = 9.1$ Hz, *p*-H₂NC₆H₄S-]; 6.33 [d, 4H, H_o, $^3J_{H_oH_o} = 9.1$ Hz, *p*-H₂NC₆H₄S-]; 3.6 [s, 4H, -NH₂]. $^{31}P\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, 121.7 MHz): δ /ppm: 67.0 s. $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, 75.6 MHz): δ /ppm: 250.11 [s, (μ-CO)]; 222.15 [d, CO, $^2J_{C-P} = 12.9$ Hz]; 145.26 [s, C_i(N), *p*-H₂NC₆H₄S-]; 136.79 [s, C_i(S), *p*-H₂NC₆H₄S-]; 135.41 [d, C_i, PPh₃, $J_{C_i-P} = 3.2$ Hz]; 133.80 [d, C_o, PPh₃, $^2J_{C_o-P} = 9.8$ Hz]; 132.10 [s, C_o, *p*-H₂NC₆H₄S-]; 129.36 [s, C_p, PPh₃]; 127.84 [d, C_m, PPh₃, $^3J_{C_m-P} = 7.6$ Hz]; 115.42 [s, C_m, *p*-H₂NC₆H₄S-]. MS (*m/e*): 1023 [M]⁺.

2.1.3. Preparation of 8

Equimolar amounts of $[\eta^5-(C_5H_7)Mn(CO)_3]$ (1), (0.73 mmol, 150 mg) and trimethylphosphine (0.73 mmol, 55 mg) were mixed in 150 mL of fresh distilled cyclohexane in a 250 mL round bottom flask previously purged with nitrogen. Phenyl mercaptan (1.46 mmol, 160 mg) was then added and the mixture was set at reflux temperature. Samples were collected every 15 min for monitoring purposes (ν (CO) infrared pattern). After 1.5 h the reaction was completed. The solvent was eliminated under reduced pressure leaving behind a dark purple powder. The powder was washed with hexane (3 × 10 mL). Elimination of the solvent under reduced pressure afforded 8; 87% yield. Suitable crystals for an X-ray analysis were obtained by diffusion of a dichloromethane solution of 8 in hexane at 5 °C for 2 weeks.

2.1.4. Alternative preparation of 8

Phenyl mercaptan (0.89 mmol, 98 mg) and $[\eta^3-(C_5H_7)Mn(PMe_3)(CO)_3]$ (0.45 mmol, 126 mg) were dissolved in 150 mL of cyclohexane in a 250 mL round bottom flask. The reaction mixture was refluxed for 1 h (until no further changes in the ν (CO) region of the IR spectrum were detected). The purple powder formed was separated by filtration, washed with hexane (ca. 20 mL) and dried under vacuum.

Compound 8: 96% yield, m.p. 119–121 °C. 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ /ppm: 7.33 [s, 2H, H_p, SPh]; 7.24 [s,

4H, H_o, SPh]; 7.13 [s, 4H, H_m, SPh]; 1.54 [d, 18H, PMe₃, ²J = 8.5 Hz]. ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 121.7 MHz): δ/ppm: 28.0 s. ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 75.6 MHz): δ/ppm: 246.61 [s, (μ-CO)]; 221.57 [br, CO]; 138.65 [s, C_i(S), SPh]; 133.58 [s, C_o, PMe₃]; 128.07 [s, C_m, SPh]; 19.17 [d, PMe₃, J_{C-P} = 28.3 Hz]. MS (*m/e*): 620 [M]⁺.

2.2. Crystal data

See Table 1.

2.3. Crystal structure determinations

Data for complexes **2** and **8** were collected on a Bruker Smart Apex CCD diffractometer and used in the full matrix least squares refinement. The structures were solved by direct methods from final difference Fourier syntheses. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The residual electron densities were in the ranges of 0.911, −0.438 for **2** and 0.638, −0.241 e Å^{−3} for **8**. In the case of **8** a methyl group, C20, is distorted

and was refined isotropically in two major contributors with site occupational factors of 0.51/0.49 for each atom. Suitable crystals of **2** were obtained from concentrated solutions in chloroform after several days at −4 °C, while crystals for **8** were obtained by slow vapor phase diffusion between its methylene chloride solution and hexane at 5 °C.

3. Results and discussion

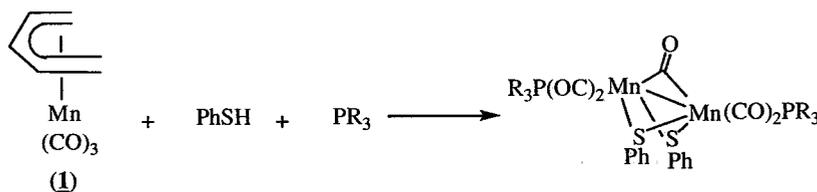
3.1. Synthesis of the dinuclear complexes [Mn₂(CO)₄(μ-CO)(μ-SPh)₂(PR₃)₂], PR₃ = PPh₃ (2**), PMePh₂ (**3**), P(OMe)₃ (**4**), P(OEt)₃ (**5**), [Mn₂(CO)₄(μ-CO)(μ-SR)₂(PPh₃)₂], R = *m*-NH₂C₆H₄ (**6**), *p*-NH₂C₆H₄ (**7**), and [Mn₂(CO)₄(μ-CO)(μ-SPh)₂(PMe₃)₂] (**8**)**

3.1.1. Complexes 2–5

Reaction of the pentadienyl complex **1** with sulfur and phosphine ligands afforded the dinuclear complexes shown in Scheme 2.

Table 1
Crystal data for **2**, **5**, and **8**

	2	5	8
Empirical formula	C ₅₃ H ₄₅ Mn ₂ O ₅ P ₂ S ₂	C ₂₉ H ₄₀ Mn ₂ O ₁₁ P ₂ S ₂	C ₂₃ H ₂₈ Mn ₂ O ₅ P ₂ S ₂
M	992.8	800.55	620.39
Temperature (K)	100(2)	293(2)	293(2)
Crystal size (mm)	0.43 × 0.26 × 0.24	0.40 × 0.36 × 0.14	0.34 × 0.26 × 0.26
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic	Orthorhombic
Space group	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pbca</i>
<i>a</i> (Å)	19.9882(11)	18.079(2)	18.5590(14)
<i>b</i> (Å)	22.1262(12)	21.510(3)	13.5015(10)
<i>c</i> (Å)	10.2251(5)	9.912(1)	22.9164(17)
α (°)	90	90	90
<i>V</i> (Å ³)	4522.2(4)	4522.2(4)	5742.3(7)
<i>Z</i>	4	4	8
θ Range for data collection (°)	2.04–25.00	1.50–25.00	1.78–25.00
Reflections collected	35940	3257	44551
Independent reflections	4087 [R _{int} = 0.0577]	3257	5052 [R _{int} = 0.0531]
Final <i>R</i> indices [F ² > 2σ(F ²)]	R ₁ = 0.0617, wR ₂ = 0.1280	R ₁ = 0.0896, wR ₂ = 0.1914	R ₁ = 0.0369, wR ₂ = 0.0889
<i>R</i> indices (all data)	R ₁ = 0.0658, wR ₂ = 0.1299	R ₁ = 0.2040, wR ₂ = 0.2503	R ₁ = 0.0520, wR ₂ = 0.0935



Complex	(2)	(3)	(4)	(5)
PR ₃	PPh ₃	PMePh ₂	P(OMe) ₃	P(OEt) ₃

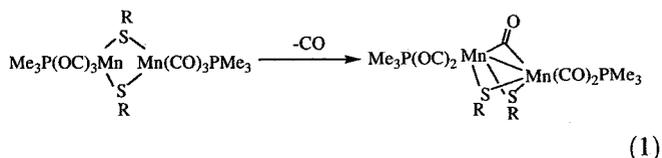
Scheme 2.

Preparation of **2–5** was achieved in one pot syntheses and best yields were obtained with the stoichiometric ratio 1:2:1 (**1**, mercaptan, phosphine, resp.) and 40 min under cyclohexane reflux. Reactions' yields varied in the range 74–83%. When phenyl mercaptan was used in an equimolar amount longer reaction times and lower yields were obtained. The products **2–5** are dark purple solids which decompose in solution at room temperature. In the solid state **2–5** are stable for long periods of time.

The formation of dinuclear complexes can be explained by the presence of the phosphine or phosphite in the reaction medium, since when no phosphine ligands are present phenyl mercaptan and **1** afford at room temperature the stable heterocubane tetramer $[\text{Mn}(\text{SPh})(\text{CO})_3]_4$ which is inert toward tertiary phosphines and phosphites at cyclohexane reflux temperature [4]; for this reason, the sequence of addition of the reagents must be controlled: the phenyl mercaptan should be added to a solution of **1** and the phosphine ligand. Monitoring of the reactions by IR in the $\nu(\text{CO})$ region shows that **1** gradually disappears to yield dinuclear complexes **2–5**. As *cis*-1,3-pentadiene is a by-product of the reaction (see Section 2) we presume that the S–H bond of the sulfhydryl group undergoes fission to oxidatively add to the metal center to produce the $[\text{Mn}(\text{H})(\text{SPh})(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_7)(\text{CO})_3]$ species and by migration of H from the metal center to the pentadienyl ligand weakly coordinated *cis*-1,3-pentadiene is formed. At this stage we propose that the phosphine ligand displaces *cis*-1,3-pentadiene to afford the 16-electron species $[\text{Mn}(\text{SPh})(\text{PPh}_3)(\text{CO})_3]$ which dimerizes to $[\text{Mn}(\mu\text{-SPh})(\text{PPh}_3)(\text{CO})_3]_2$ in order to reach the more stable 18-electron configuration. Finally, loss of one CO renders complexes **2–5**, $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SPh})_2(\text{PR}'_3)_2]$. The reaction was monitored at room temperature for 48 h. No reaction intermediates were detected. We suggest that the transience of the proposed intermediates prevented their detection by IR spectroscopy.

Dinuclear complexes $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SR})_2(\text{PPh}_3)_2]$, R = Me, *p*-MeC₆H₅, are known since the late 1960s [6] and on the basis of IR spectroscopy their structure was proposed to be *trans*- $[\text{Mn}(\mu\text{-SR})(\text{PPh}_3)(\text{CO})_3]_2$. Over a decade later the methyl analog $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SMe})_2(\text{PMe}_3)_2]$ was reported [7] and the structure assigned by IR spectroscopy in solution corresponded to the structure determined by X-ray analysis 10 years later when the electrochemical behavior of a number of $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SR})_2(\text{PR}'_3)_2]$ complexes was reported [8]. Table 2 shows several methods for the preparation of $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SR})_2(\text{PR}'_3)_2]$ complexes. The introduction of phosphines or mercaptans in methods A–E is accomplished by steps; the yields in every case were those of the last reaction step. Method F consists in the formation of $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SR})_2(\text{PMe}_3)_2]$ by loss of a CO from the corresponding complexes *cis*- $[\text{Mn}(\mu\text{-SR})(\text{PMe}_3)(\text{CO})_3]_2$ by heating in benzene at 40 °C for 4 h [7] or heating at acetone, MeCN, or THF reflux temperature for 2 h [9] as shown in Eq. (1). Although it has been reported that the loss of a carbonyl

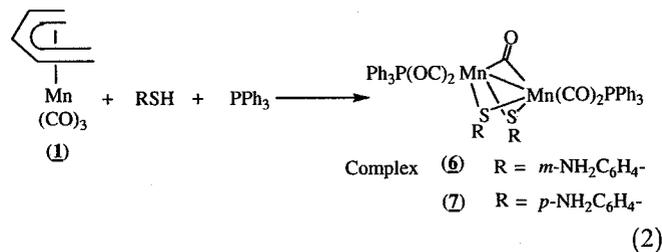
group from *cis*- $[\text{Mn}(\mu\text{-SMe})(\text{PMe}_3)(\text{CO})_3]_2$ to yield $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SMe})_2(\text{PMe}_3)_2]$ takes place even at room temperature [7]



Method G (this work) has the advantage of incorporating mercaptans and phosphines in one step in one pot syntheses thus increasing the variety of ligands available for this reaction type (and the yield of the overall reaction as well), not leaving aside the potentiality of the present approach to pentadienyl compounds of other metals. It is worth mentioning that the nuclearity of the products obtained by reaction of **1** with mercaptans can be controlled by introduction of the phosphine ligand; thus, when no phosphine ligand is present in the reaction medium a nuclearity of four (heterocubane) is obtained. On the other hand, the presence of phosphine ligands in the reaction medium of **1** with mercaptans leads to dinuclear complexes (the present case). In this respect it is important to mention that a related nuclearity control has been observed in the formation of carbonyl manganese disulfido or monosulfido clusters of arsines or phosphines of nuclearity 2, 4, and 6 prepared from $(\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{L})$, L = MeCN, PMe_2Ph and thiirane by sequential addition of the pnictogen ligands [10].

3.1.2. Complexes **6** and **7**

In order to gain further insight into the formation path of the dinuclear complexes $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SR})_2(\text{PR}'_3)_2]$ we decided to utilize functionalized aryl mercaptans. The *o*-, *m*-, and *p*-aminothiophenols were made to react with a cyclohexane solution of **1** and PPh_3 under reflux. Complexes **6** and **7** (*m*- and *p*-aminothiophenol, resp.) were obtained with yields of ca. 60% according to the following equation:



As in the case of complexes **2–5** in complexes **6** and **7** the 1:2:1 molar ratio (**1**, mercaptan, PPh_3 , resp.) gave best yields. Products **6** and **7** are dark purple solids which decompose in solution at room temperature and in the solid state are stable for months. They are insoluble in non-polar organic solvents and soluble in dichloromethane and chloroform. Reaction times of 2 h for the formation of **6** and 2.5 h for **7** indicate that the amino –NH₂ group plays a part in diminishing the nucleophilicity of the *m*- and

Table 2
Preparation methods for $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SR})_2(\text{PR}'_3)_2]$ complexes

Synthetic method ^a	$[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SR})_2(\text{PR}'_3)_2]$ PR'_3/SR	Molar ratio	Reaction conditions	Reaction time	Yield (%)	Reference
A	PPh_3/SMe $\text{PPh}_3/\text{S-}p\text{-MeC}_6\text{H}_4$	$\text{MnBr}(\text{PPh}_3)(\text{CO})_4/$ Me_3SnSR 1:1.1	1,2-Dimethoxyethane reflux	1 h	75.0 63.0	[6]
B	PPh_3/SMe	$\text{MnCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_3/$ Me_3SnSMe 1:1.1		3 h	42.0	
C	PPh_3/SMe PPh_3/SPh	$\text{MnBr}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_3/$ $n\text{Bu}_3\text{SnSR}$ 1:1.5	THF reflux	3 h	51.0 46.0	[8]
D	PMe_3/SMe PMe_3/SPh $\text{PMe}_3/\text{S-Bu}'$ PMe_3/SMe	$\text{Mn}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_8/$ PMe_3 1:2.9	THF reflux	2 h	82.0 85.0	
		$\text{Mn}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_8/$ PMe_3 1:4.2	Benzene 40 °C	4 h	68.0 22.0	[7]
E	PMe_3/SPh $\text{PMe}_3/\text{S-Bu}'$ PMe_3/SMe	$\text{Et}_4\text{N}[\text{Mn}_2(\mu\text{-SR})_3(\text{CO})_6]/$ $[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4/\text{PMe}_3$ 1:1.1:2	Dichloromethane 25 °C	50 min	28.0 36.0 82.0	[9]
F	PMe_3/SPh $\text{PMe}_3/\text{S-Bu}'$ PMe_3/SMe	<i>cis</i> - $[\text{Mn}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_6$ (PMe_3)] (see text)	Acetone, MeCN or THF reflux	2 h	85.0 59.0 Not reported	
G	PPh_3/SPh PMe_3/SPh $\text{PPh}_3/\text{S-}p\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4$	$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3/$ PR'_3/RSH 1:1:2	Cyclohexane reflux	40 min 1.5 h 2 h	73.9 87.0 63.0	This work

^a Methods: A: $\text{MnBr}(\text{PPh}_3)(\text{CO})_4/\text{Me}_3\text{SnSR}$. B: $\text{MnCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_3/\text{Me}_3\text{SnSMe}$. C: $\text{MnBr}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_3/n\text{Bu}_3\text{SnSR}$. D: $\text{Mn}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_8/\text{PMe}_3$. E: $\text{Et}_4\text{N}[\text{Mn}_2(\mu\text{-SR})_3(\text{CO})_6]/[\text{Me}_3\text{O}]\text{BF}_4/\text{PMe}_3$. F: *cis*- $[\text{Mn}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_6(\text{PMe}_3)]$. G: $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_7\text{Mn}(\text{CO})_3/\text{PR}'_3/\text{RSH}$.

p-aminothiophenols: reaction times are longer than with phenyl mercaptan (40 min) for the same process under the same conditions. In the latter case introduction of phosphites $\text{P}(\text{OR})_3$ has no consequences in the reaction time as it depends on the nucleophilicity of phenyl mercaptan. When the *o*-, *m*-, and *p*-aminothiophenols were reacted with **1** under cyclohexane reflux no reaction was detected due to the low solubility of the aminothiols in cyclohexane. Addition of the triphenylphosphine produced complexes **6** and **7**. Reaction of *o*-aminothiophenol with **1** and PPh_3 resulted in a deep purple compound in very low yields (less than 10%) insoluble in most organic solvents. IR spectroscopy in KBr pellet shows a $\nu(\text{CO})$ pattern not corresponding with a dinuclear species $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}o\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{S-})_2(\text{PPh}_3)_2]$ and in the ^{31}P NMR spectrum free $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$ appears (presumably oxidized by adventitious oxygen). We believe that the amino group in the ortho position prevents coordination to the metal center for steric reasons. A related complex, Fig. 1, was obtained via a 16-electron carbonylmanganate [11]. In the present case such complex could be obtained by displacement of the phosphines; however, solubility data and $\nu(\text{CO})$ indicate that we have a different species.

3.1.3. Complex 8

Phenyl mercaptan was added to a cyclohexane solution of **1** and PMe_3 and set at reflux temperature for 1.5 h. Complex **8**, $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SPh})_2(\text{PMe}_3)_2]$, was obtained with 87% yield. The stoichiometry of the reaction was 1:2:1; **1**, phenyl mercaptan, trimethylphosphine, respectively. An increase in the amount of trimethylphosphine resulted in lower yields due to formation of $\text{Me}_3\text{P}=\text{O}$

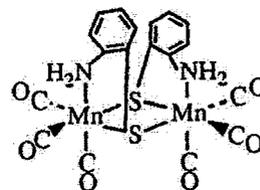


Fig. 1. Molecular structure of a dinuclear carbonyl manganese complex with *o*-aminothiophenol.

(due to adventitious oxygen). Longer reactions times and lower yields were obtained when an equimolar ratio was employed. Complex **8** presents similar properties as **2–7**: deep purple color, stable for months in the solid state, unstable in solution of halogenorganic solvents, and not soluble in nonpolar organic solvents. The reaction time for the preparation of **8** seems to be controlled by the nucleophilicity of the PMe_3 . Addition of phenyl mercaptan

Table 3
Infrared data for complexes **3–7**

Complex	$\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$	
	Chloroform	KBr
3	1986 vs, 1950 s, 1908 m, 1807 wbr	1978 vs, 1944 s, 1908 m, 1786 wbr
4	2001 vs, 1965 s, 1924 m, 1831 wbr	1994 vs, 1962 s, 1912 m, 1808 wbr
5	1999 vs, 1962 s, 1921 m, 1824 wbr	1996 vs, 1964 s, 1914 m, 1808 wbr
6	1986 vs, 1951 s, 1909 m, 1799 wbr	1982 vs, 1946 s, 1901 m, 1792 wbr
7	1985 vs, 1948 s 1905 m, 1798 wbr	1980 vs, 1844 s, 1896 m, 1793 wbr

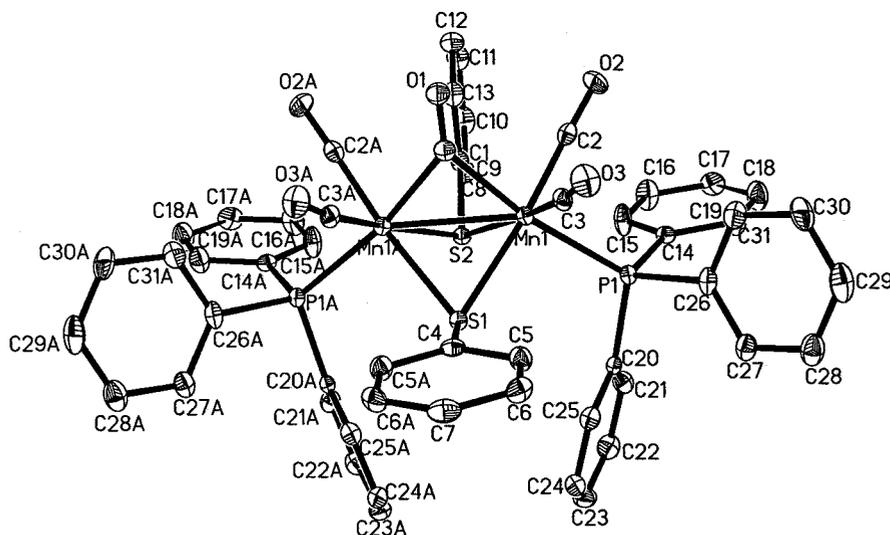
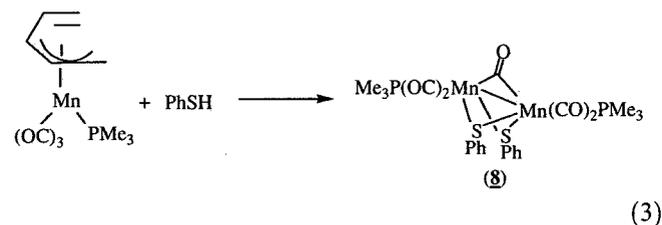


Fig. 2. Molecular structure of **2** including atom numbering scheme (ORTEP drawing with 50% probability ellipsoids). Selected bond lengths (Å) and angles (°): Mn(1)–Mn(1A) 2.648(1), Mn(1)–C(1) 2.008(4), Mn(1)–P(1) 2.347(1), Mn(1)–S(1) 2.323(1), C(1)–O(1) 1.168(6); Mn(1)–S(1)–Mn(1A) 69.49(4), Mn(1)–C(1)–Mn(1A) 82.5(2), C(3)–Mn(1)–P(1) 93.18(12), P(1)–Mn(1)–C(1) 170.2(1), C(2)–Mn(1)–S(1) 173.5(1), C(3)–Mn(1)–S(2) 170.1(1).

should be done once that **1** and PMe_3 are in solution; otherwise, formation of the stable heterocubane species $[\text{Mn}(\text{SPh})(\text{CO})_3]_4$ prevents the formation of **8**. Monitoring of the reaction by IR spectroscopy in the $\nu(\text{CO})$ region showed that **1** gradually disappears to give place to an intermediate and then the reaction goes on to give **8**. It is known that **1** reacts with PMe_3 at room temperature to give $[\eta^3\text{-(C}_5\text{H}_7)\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)]$ [2] (see Scheme 1 entry vi of Section 1). Reaction of $[\eta^3\text{-(C}_5\text{H}_7)\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)]$ with phenyl mercaptan in a 1:2 molar ratio ($[\eta^3\text{-(C}_5\text{H}_7)\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)]$, phenyl mercaptan, resp.) under cyclohexane reflux for 1 h afforded complex **8** with 96% yield according to Eq. (3). Both reaction time and yield suggest the intermediacy of $[\eta^3\text{-(C}_5\text{H}_7)\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)]$ to **8**. It is worth noting that in the cases of complexes **2–7** the analogous complexes $[\eta^3\text{-(C}_5\text{H}_7)\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)]$ are not known.



3.2. Infrared spectroscopy

Complexes **2–8** show, in solution and in the solid state, four characteristic bands within the $\nu(\text{CO})$ carbonyl region: one very strong, one strong, one medium, and one weak in intensity. The first three bands correspond to terminal carbonyls and the weak one to the bridging CO.

In Table 3 are listed the IR $\nu(\text{CO})$ frequencies of the new complexes reported in this work. IR spectroscopy was fun-

damental in the discovery of complexes $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SR})_2(\text{PR}'_3)_2]$. When $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SMe})_2(\text{PPh}_3)_2]$ was first prepared, it was actually formulated as *trans*- $[\text{Mn}(\mu\text{-SMe})(\text{PPh}_3)(\text{CO})_3]_2$ on the basis of $\nu(\text{CO})$ bands at 1979 s, 1946 s, and 1904 s cm^{-1} arising from terminal carbonyl groups [6]. No bridging carbonyl was reported. The first complex in which the bridging carbonyl group was assigned was $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SMe})_2(\text{PMe}_3)_2]$ [7]. Interestingly, this complex also provided the

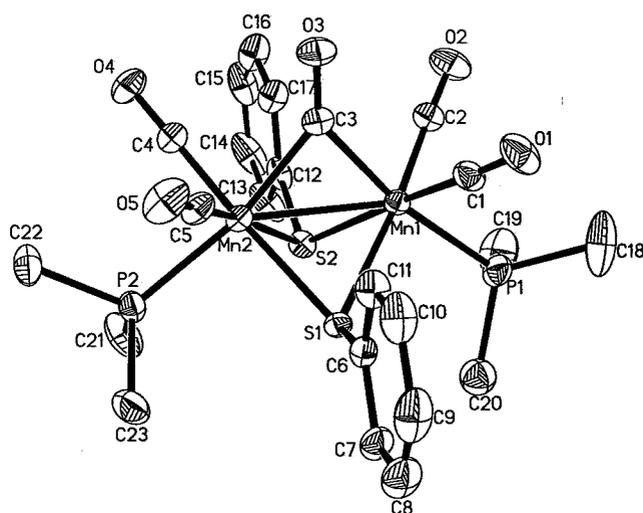


Fig. 3. Molecular structure of **8** including atom numbering scheme (ORTEP drawing with 25% probability ellipsoids). Selected bond lengths (Å) and angles (°): Mn(1)–Mn(2) 2.6002(6), Mn(1)–C(3) 2.011(3), Mn(1)–P(1) 2.2770(9), Mn(1)–S(1) 2.3462(8), C(3)–O(3) 1.165(3), Mn(2)–C(3) 2.028(3), Mn(2)–P(2) 2.2698(9), Mn(2)–S(1) 2.3342(8); Mn(1)–S(1)–Mn(2) 67.50(2), Mn(1)–C(3)–Mn(2) 80.16(11), C(3)–Mn(1)–P(1) 169.92(9), C(2)–Mn(1)–S(1) 170.81(10), C(1)–Mn(1)–S(2) 172.24(10), C(3)–Mn(2)–P(2) 168.14(9), C(4)–Mn(2)–S(1) 173.09(9), C(5)–Mn(2)–S(2) 170.68(9).

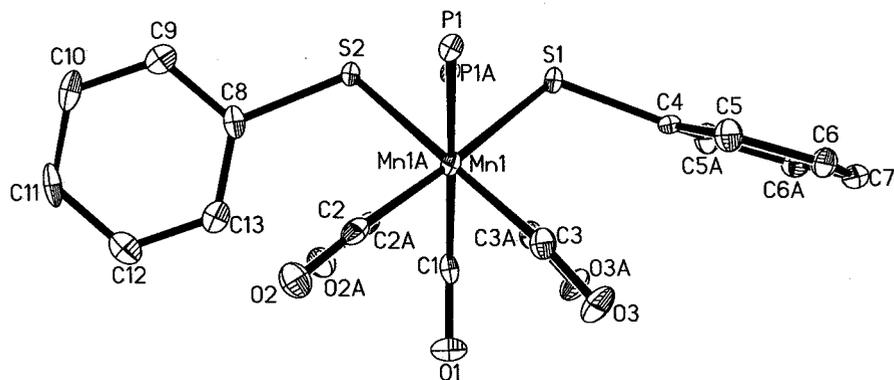


Fig. 4. View along the Mn(1)–Mn(1A) axis of complex 2.

first and, to our knowledge, only structural data of the dinuclear complexes of the type $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SR})_2(\text{PR}'_3)_2]$ (see below) [8].

3.3. Structural studies

Suitable crystals for an X-ray analysis in the solid state were obtained for complexes 2, 5, and 8. A disorder in the ethoxy groups of 5 prevented an adequate structure refining; as a result, only the atoms' connectivity could be established. In Figs. 2 and 3 are shown the structures of complex 2 and 8, including their atom numbering schemes, respectively.

An X-ray analysis has been reported for the complex $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SMe})_2(\text{PMe}_3)_2]$ [8]. The structural characteristics for the complexes so far reported can be summarized as follows: the geometry around the manganese center is distorted octahedral. The distances of the Mn–Mn bonds lie within the range 2.581(1)–2.648(1) Å. The bulkier the substituent on the phosphorus or sulfur atoms the longer the Mn–Mn distances. The bridging thiolates and the bridging carbonyls are symmetrical. The carbon atom of the bridging carbonyl lies trans to the phosphine ligands, while the sulfur atoms of the thiolate ligands are trans to carbonyl groups. The substituents on the sulfur atoms present an *exo-syn* conformation and in complex 2 and 5 the phenyl rings orient themselves perpendicularly to each other, see Fig. 4, while in complex 8 the phenyl rings are parallel, Fig. 3.

4. Conclusions

Simple, one pot syntheses were devised for the preparation of dinuclear complexes of the type $[\text{Mn}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})(\mu\text{-SR})_2(\text{PR}'_3)_2]$ using $[\eta^5\text{-}(\text{C}_5\text{H}_7)\text{Mn}(\text{CO})_3]$ and the corresponding phosphines and mercaptans. The relative nucleophilicity of both the mercaptan and the phosphine determines the reaction times. Shortest reaction times were observed for phenyl mercaptan. The incorporation of both phosphine and sulfur ligands in one reaction step is possible due to the occupancy of the vacant sites that the penta-

dienyl ligand leaves behind after its elimination. In this respect the complex $[\eta^5\text{-}(\text{C}_5\text{H}_7)\text{Mn}(\text{CO})_3]$ can be regarded as an $-\text{Mn}(\text{CO})_3$ transfer agent. We are currently further exploring the scope of this reaction for other nucleophiles.

Acknowledgements

The authors thank Messrs M. I. Chávez-Uribe, E. García-Ríos, G. Espinosa-Pérez, S. Hernández-Ortega, M. A. Peña-González, and L. Velasco-Ibarra for technical assistance (Instituto de Química, UNAM). N.Z.-V. gratefully acknowledges funding from PAPIIT (DGAPA-UNAM) through Grant IN217706-2 and CONACyT through grant P47263-Q. M.R.-L. deeply acknowledges a Ph.D. stipend from CONACyT through Grant P47263-Q. We are deeply indebted with one of the reviewers for improving the final version of this paper with pertinent comments and suggestions.

Appendix A. Supplementary material

CCDC 664666, 664667 and 664668 contain the supplementary crystallographic data for 2, 5 and 8. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.jorganchem.2007.12.015.

References

- [1] (a) R.D. Ernst, Comment Inorg. Chem. 21 (1999) 285; (b) R.D. Ernst, Chem. Rev. 88 (1988) 1255; (c) P. Powell, Adv. Organomet. Chem. 26 (1986) 125.
- [2] M.A. Paz-Sandoval, P. Powell, M.G.B. Drew, R.N. Perutz, Organometallics 3 (1984) 1026.
- [3] (a) N. Zúñiga-Villarreal, M.A. Paz-Sandoval, P. Joseph-Nathan, O. Esquivel, Organometallics 10 (1991) 2616; (b) M.A. Paz-Sandoval, P. Juárez-Saavedra, N. Zúñiga-Villarreal, M.J. Rosales-Hoz, P. Joseph-Nathan, R.D. Ernst, A.M. Arif, Organometallics 11 (1992) 2467; (c) M.A. Paz-Sandoval, R. Sánchez-Coyotzi, N. Zúñiga-Villarreal, R.D. Ernst, A.M. Arif, Organometallics 14 (1995) 1044.

- [4] M. Reyes-Lezama, R.A. Toscano, N. Zúñiga-Villarreal, *Organomet. Chem.* 517 (1996) 19.
- [5] D. Seyferth, W.E. Goldman, J.J. Pomet, *Organomet. Chem.* 208 (1981) 189.
- [6] E.W. Abel, A.M. Atkins, B.C. Crosse, G.V.J. Hutson, *Chem. Soc. (A)* (1968) 687.
- [7] V. Küllmer, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 110 (1977) 3799.
- [8] L.J. Lyons, H.M. Tegen, K.J. Haller, D.H. Evans, P.M. Treichel, *Organometallics* 7 (1988) 357.
- [9] P.M. Treichel, M.H.J. Tegen, *Organomet. Chem.* 292 (1985) 385.
- [10] R.D. Adams, O.-S. Kwon, M.D. Smith, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 6281.
- [11] W.-F. Liaw, Ch.-K. Hsieh, G.-Y. Lin, G.-H. Lee, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 3468.