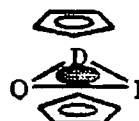


UNIVERSIDAD DE PANAMÁ

VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y TECNOLOGÍA



Departamento de Química Inorgánica

"SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE COMPLEJOS DE Mn (I) CON EL
LIGANDO BIS(DIFENILFOSFINO)METANURO COORDINADO"

MARITZA J BRAVO. P.

Tesis presentada como uno de los requisitos
para optar al Grado de Maestro en Ciencias
Químicas con Especialización en Química
Inorgánica.

PANAMÁ, REPUBLICA DE PANAMÁ

1999

3/8291 ✓

Obs del autor

27 AGO 1999

r/PC

A Ramiro, mis padres y hermanos.

AGRADECIMIENTO

A Dios Padre ya que sin la fuerza que da su Espíritu, jamás hubiese llegado al final de este trabajo. Gracias Padre Santo por permitirme culminar esta meta.

Al Dr. René Araúz M., un agradecimiento profundo por su gran ayuda, interés y colaboración, en cada una de las etapas del desarrollo de la tesis. Mil gracias profesor

Al Dr Juan Jaén, por su ayuda prestada en los trabajos de impresión de las figuras para la presentación final del manuscrito

A Ramiro Manzané, mi esposo por su apoyo espiritual y comprensión que me facilitaron el tiempo para dedicarme a la realización de este trabajo.

A todos y cada uno de los que siempre me estimularon a continuar con sus palabras alentadoras

A la agencia Española de Cooperación Internacional al favorecerme con la beca Intercampus ALE-98, en la Universidad de Oviedo, donde realicé la mayor parte del trabajo experimental.

A la Secretaría Nacional de Ciencia y Tecnología, SENACYT, por el apoyo económico brindado al proyecto de investigación.

A todos Mil Gracias.

ÍNDICE

ÍNDICE

	Página
1.- Introducción	2
1.1. Complejos con ligandos difosfinometanuro	3
1.1.1. Los ligandos difosfinometanuro	3
1.1.2 Tipos de compuestos con ligandos difosfinometanuro	5
1.1.3 Modos de coordinación del ligando difosfinometanuro	6
1.1.4 Síntesis de complejos difosfinometanuro	11
1.1.5 Reactividad del ligando difosfinometanuro coordinado	13
2.- Discusión de los resultados	19
2.1. Preparación de compuestos de partida	19
2.2. Preparación de compuestos de partida con dppm selenada	27
2.3 Síntesis del compuesto dinuclear con ligando puente	35
2.4 Reactividad del compuesto dinuclear con ligando puente	39
3 - Parte experimental	51
3.1. Técnicas usadas en la caracterización de los compuestos	55
3.1.1 Espectros IR	55
3.1.2. Espectros de RMN	56
3.1.3. Difracción de rayos X	57
3.1.4. Análisis elemental	57
3.1.5. Medidas de conductividad	57

3.2 Preparación de compuestos de partida	58
3.2.1. Obtención de $\text{MnBr}(\text{CO})_5$	58
3.2.2. Obtención de $\text{fac-}[\text{MnBr}(\text{dppm})(\text{CO})_3]$	58
3.2.3. Obtención de $[\text{Mn}(\text{dppm})(\text{CO})_4]\text{ClO}_4$	59
3.2.4. Obtención de $[\text{Mn}(\text{dppm-H})(\text{CO})_4]$	60
3.3 Preparación de compuestos de partida con dppm selenada	60
3.3.1. Obtención de dppmSe_2	60
3.3.2. Obtención de $\text{fac-}[\text{MnBr}(\text{dppmSe}_2)(\eta^2\text{-Se})(\text{CO})_3]$	61
3.3.3. Obtención de $\text{fac-}[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{dppmSe}_2)(\eta^2\text{-Se}, \eta^1\text{-C})]$	61
3.4. Síntesis de compuesto dinuclear con ligando puente.	62
3.4.1. Obtención de $[(\text{CO})_2\text{Mn}\{(\text{PPh}_2)_2\text{CSC}(\text{PPh}_2)_2\}\text{Mn}(\text{CO})_4]$	62
3.5. Reactividad de μ -hexazufrebis{tetracarbonilbis(difenilfosfino)metanuromanganeso (I)}	64
3.5.1. Obtención de $[(\text{CO})_4\text{Mn}\{(\text{PPh}_2)_2\text{CS}_4\text{C}(\text{PPh}_2)_2\}\text{Mn}(\text{CO})_4]$	64
3.5.2. Obtención de $[\text{Mn}(\text{dppm-2HS})(\text{CO})_4]\text{ClO}_4$	64
3.5.3. Obtención de $[(\text{CO})_4\text{Mn}\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHOCH}(\text{PPh}_2)_2\}\text{Mn}(\text{CO})_4](\text{ClO}_4)_2$	65
3.5.4. Obtención de $[(\text{CO})_4\text{Mn}\{(\text{PPh}_2)_2\text{COC}(\text{PPh}_2)_2\}\text{Mn}(\text{CO})_4]$	66
4 - Conclusiones	69
5.- Sugerencias	71
6.- Referencias Bibliográficas	73

LISTA DE ABREVIATURAS

dppm	bis(difenilfosfino)metano, $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}_2$
dppm-H	bis (difenilfosfino)metanuro, $[(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{CH}^-]$
dppmSe ₂	bis(difenilseleniofosfino)metano $[(\text{Ph}_2\text{PSe}_2) \text{CH}_2]$
(dppm-H)Se ₂	bis(difenilseleniofosfino)metanuro
Ph	fenilo, C_6H_5
LiBu	butil litio, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Li}$
THF	tetrahidrofurano
IR	infrarrojo
RMN	resonancia magnética nuclear

en los espectros de IR:

d	débil
f	fuerte
h	hombro
m	media
v	frecuencia de tensión

en los espectros de RMN

a	ancha
s	singlete
t	triplete
δ	desplazamiento químico
J	constante de acoplamiento
$\{^1\text{H}\}$	desacoplamiento de protón

RESUMEN

La síntesis de compuestos polimetálicos con el ligando dppm-H coordinado es objeto de estudio; sin embargo, los procesos de sulfuración del ligando dppm-H coordinado generan una nueva clase de ligando tetrafosfino bis(metanuro) hexasulfuro puente muy interesante. En este trabajo se presenta la preparación del complejo dimetálico $[(CO)_4Mn\{(PPh_2)_2CS_6C(PPh_2)_2\}Mn(CO)_4]$ y algunos avances en el estudio de su reactividad, principalmente en procesos de protonación, desprotonación y reacciones redox. En este sentido, se llegó a aislar 7 compuestos de partida, un compuesto dimetálico de manganeso (I) y tres productos derivados de la reactividad del compuesto dimetálico.

Todas las reacciones se llevan a cabo utilizando técnicas para sustancias muy sensibles al aire como es la línea de vacío-nitrógeno, la utilización de matraces de tipo schlenk, entre otras

SUMMARY

The synthesis of polimetallic complexes with the coordinated ligand (dppm-H) is object of study. Nevertheless, the processes of sulfurization of the coordinated ligand (dppm-H) generate a new class of hexasulfur-bridged tetraphosphino bis (methanide) ligand very interesting. In this work, we deal with the preparation of the dimetallic complex $[(CO)_4Mn\{(PPh_2)_2CS_6C(PPh_2)_2\}Mn(CO)_4]$, as well as some advances of its reactivity, specially in processes of protonation and deprotonation and also in redox reactions. In this way, it was possible to isolate seven starting complexes, a dimetallic complex of manganese (I) and three products obtained from the reactivity of the dimetallic complex.

All reactions are carried out using technics for substances highly sensitive to air, such as the vacuum-nitrogen line, and the use of schlenk, among others.

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

Las fosfinas, ligandos donadores que contienen fósforo, son los más ampliamente utilizados en la química de coordinación y organometálica.¹ Su gran utilidad es debida a que el proceso de "retrodonación" fortalece los enlaces metal-carbono estabilizando así los complejos metálicos de los elementos de transición con bajos números de oxidación²

En las difosfinas se reúnen las peculiares características electrónicas de las monofosfinas con la posibilidad de formar quelatos o bien actuar como puentes, puesto que poseen dos átomos con capacidad coordinativa. Es particularmente provechosa la habilidad de determinadas difosfinas para mantener cercanos a dos metales, cuando actúan como puente, porque esta cercanía entre dos centros metálicos da lugar a efectos cooperativos metal-metal en las reacciones, ya sean estequiométricas o catalíticas.³

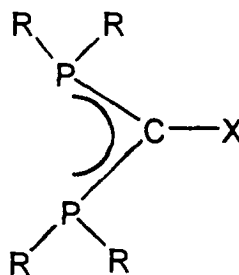
El presente trabajo se centra esencialmente en el estudio de la síntesis y reactividad de complejos de manganeso (I) conteniendo al ligando bis(difenilfosfino)metanuro, (dppm-H), el cual se obtiene de la desprotonación del carbono metilénico del bis(difenilfosfino)metano, (dppm). Estos ligandos difosfinometanuro son aniónicos, dadores de 6 electrones y poseen tres centros coordinantes en la molécula. Aunque la química de las difosfinas ha sido extensamente investigada, la atención prestada a los ligandos difosfino-metanuro ha sido mucho menor, a pesar del considerable potencial de este ligando proveniente de la presencia de un átomo dador adicional con respecto a las difosfinas.⁴

En las páginas siguientes presentamos una revisión bibliográfica de la química de los complejos con ligandos difosfinometanuro que incluye aspectos estructurales, sintéticos y de reactividad

1.1. COMPLEJOS CON LIGANDOS DIFOSFINOMETANURO

1.1.1. Los ligandos difosfinometanuro

La fórmula general de un ligando difosfinometanuro aparece representada en la figura 1 De acuerdo a los sustituyentes de metanuro que pueden poseer los dos átomos de fósforo y el átomo de carbono central.



X = H, PPh₂, PMe₂, P(O)Ph₂, SiPh₃, SiMe₃, SiMe₂Ph, SiCl₃, CN, halógeno.

R = Ph, Me, MeO⁻.

Figura 1. Estructura del ligando difosfinometanuro

De ellos el ligando bis(difenilfosfino)metanuro (R = Ph, X = H) es el que aparece más ampliamente representado en la bibliografía⁵ y con él se inició la química de los

derivados difosfinometanuro en los trabajos originales del Dr. Issleib⁶ y el Dr Schmidbauer.⁷

Para el caso particular en que $X = CN$, el primer compuesto descrito corresponde al derivado binuclear de hierro que se refleja en la figura 2.⁸ El resto de ejemplos de este tipo de difosfinometanuros ha sido preparado en el grupo de trabajo del Dr. Riera⁹ De igual modo, la química de los halometanuros ($X = \text{halógeno}$) ha sido desarrollada por este mismo grupo de investigación.¹⁰

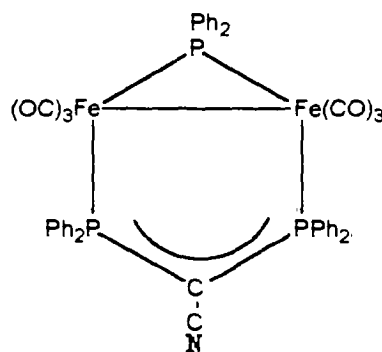


Figura 2. Ejemplo de cianodifosfinometanuro.

Por último, volviendo a la fórmula general del ligando difosfinometanuro representada en la figura 1, es de interés señalar que el exceso de densidad electrónica sobre el átomo central se comparte con dos átomos de fósforo a los que está unido, resultando un cierto carácter de enlace múltiple P-C. Este carácter de enlace múltiple es comprobado en los estudios estructurales realizados sobre este tipo de derivados, que muestran una distancia P-C ligeramente inferior a la correspondiente a un enlace sencillo.

Esta comparación electrónica se extiende también al grupo X, cuando X =PR₂, SiMe₃¹¹ ó CN.⁹

1.1.2. Tipos de compuestos con ligandos difosfinometanuro

Los compuestos que poseen ligandos difosfinometanuro son muy variados. Se conocen especies monometálicas¹² como polimetálicas¹³ que pueden tener uno o varios ligandos difosfinometanuro. También de manera accidental se han obtenido clusters.¹⁴

La mayoría de los complejos difosfinometanuro son neutros, habiéndose descrito algunos compuestos aniónicos¹⁵, mientras que el número de derivados catiónicos, es muy pequeño y una parte importante de ellos ha sido preparado por el grupo de investigación del Dr Riera¹⁶

Por otro lado, existen complejos difosfinometanuro de gran variedad de metales. De una parte, los ligandos difosfinometanuro forman con elementos representativos complejos neutros, libres de halógeno y frecuentemente homolépticos. La química de estos elementos ha sido desarrollada fundamentalmente por el profesor Karsch y colaboradores. Son destacables los derivados monoméricos de Si (II) preparados por este grupo, tales como [Si{(Pme₂)₂}₂]¹⁷, [Si{(Pme₂)C(SiMe₃)₂}₂], teniendo en cuenta la elevada tendencia del Si (II) a dar especies poliméricas, oligómeras o dimeras. La estabilidad de estos compuestos monoméricos silicio-difosfinometanuro es atribuible a la capacidad

dadora de los ligandos $\{XC(PR_2)_2\}^-$, junto con el efecto quelato. De igual forma se han reportado compuestos con galio, germanio, estaño y plomo.¹⁸

Con respecto a los metales de transición se han reportado compuestos con el ligando difosfinometanuro con elementos de todos los grupos excepto del grupo 5, y con metales de los tres periodos de la tabla periódica, si bien son más abundantes aquellos compuestos cuyo centro metálico pertenece al segundo o tercer periodo. Son especialmente numerosos los derivados de oro, platino y paladio. En concreto el grupo de trabajo del profesor Laguna⁵ ha desarrollado una extensa química en compuestos difosfinometanuros de oro, obteniendo gran cantidad de derivados, en general polimetálicos.

1.1.3. Modos de coordinación del ligando difosfinometanuro.

El ligando difosfinometanuro presenta varios modos de coordinación. Este comportamiento es debido a la capacidad de los difosfinometanuros para donar tres pares de electrones, junto con la característica de presentar sus tres centros dadores muy próximos. Así puede actuar como monodentado, bidentado o tridentado, como se refleja en la figura 3.

Los difosfinometanuros muestran una fuerte tendencia a coordinarse al metal a través de los fósforos con un enlace tipo σ , por ello este modo de coordinación es el más frecuente, ya sea como quelato tipo A, o como puente, tipo B.

De acuerdo con la bibliografía el modo A es el mas abundante. La primera vez que se determino una estructura por difracción de rayos X, del modo de coordinación A fue 1980,¹⁹ del complejo mixto difosfinometanuro-iluro de platino que se muestra en la figura 4.

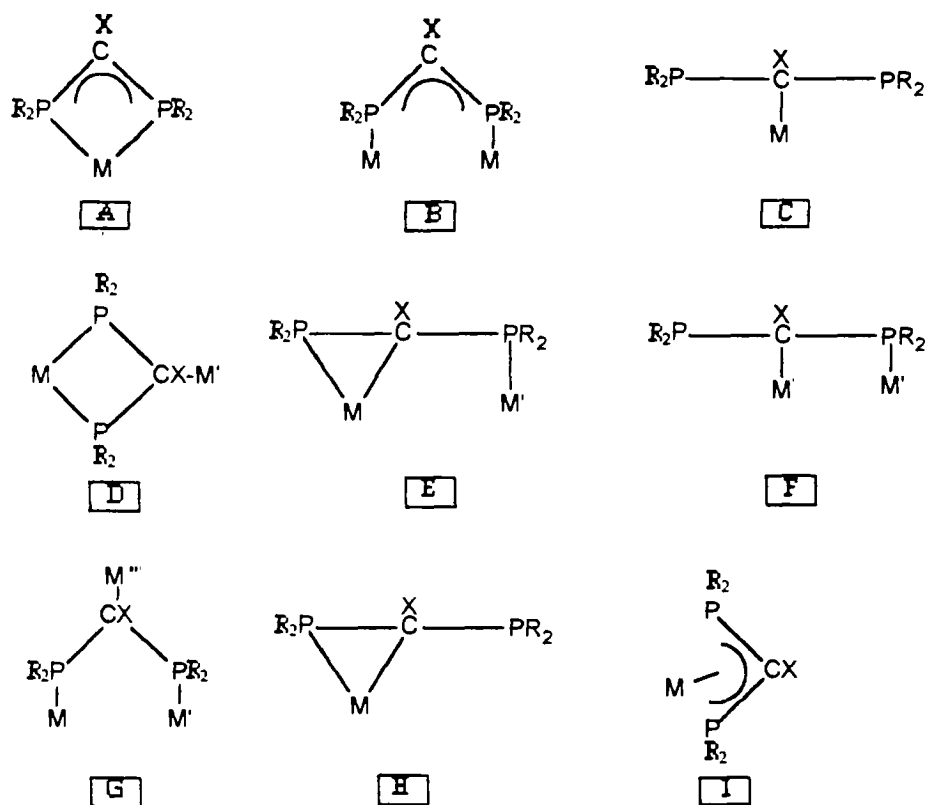


Figura 3. Modos de coordinación del ligando difosfinometanuro

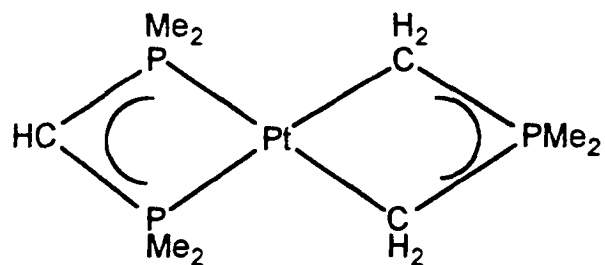


Figura 4. Modo de coordinación A.

Cuando el ligando dppm-H actúa como puente, el modo de coordinación B, es más común, ya sea con o sin enlace intermetálico. Se han reportado un número elevado de compuestos donde se presenta este tipo de coordinación, lo cual pone de manifiesto que éste es un ligando adecuado para mantener dos metales cercanos. Sólo se ha descrito un caso donde enlazan a dos átomos metálicos diferentes, en concreto rodio y osmio²⁰ que se muestra en la figura 5.

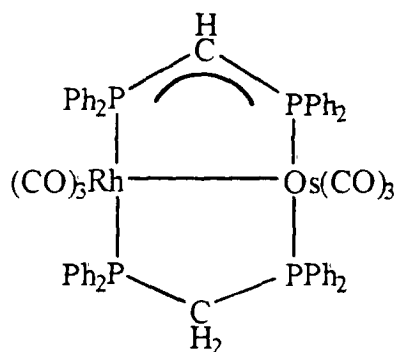


Figura 5. Modo de coordinación B.

Un ejemplo del modo de coordinación C (monodentada a través del átomo de carbono) lo encontramos en la interesante especie homoléptica²¹ de la figura 6.

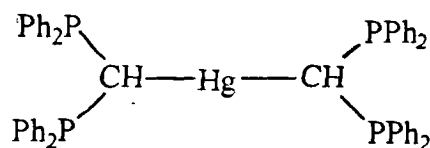


Figura 6. Modo de coordinación C.

Sin embargo, el modo de coordinación más frecuente en el que interviene el carbono metilénico es el D, donde el ligando difosfino metanuro actúa como puente a dos metales coordinándose a uno a través del carbono y al otro mediante los dos fósforos. En su mayoría los derivados con este modo de coordinación son heterometálicos²², en

ellos el metal unido al carbono suele pertenecer al grupo 11, siendo especialmente abundantes los complejos con Au enlazados al carbono (ver figura 7).

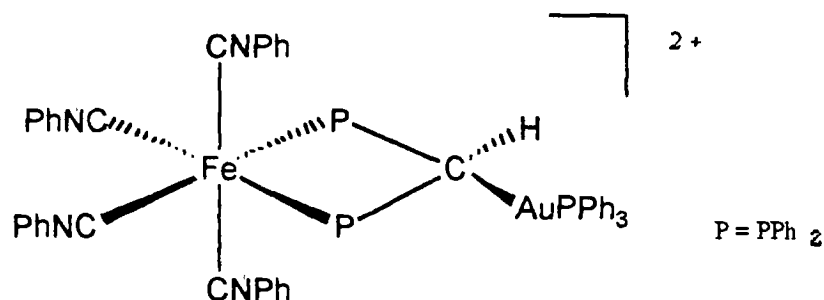


Figura 7. Modo de coordinación D.

Contrario a lo que se presenta para el modo de coordinación D, los compuestos descritos donde el difosfinometanuro actúa como puente y su modo de coordinación es del tipo E, F ó G, suelen ser homometálicos. Para el modo E un ejemplo con hierro ²³ se muestra en la figura 8.

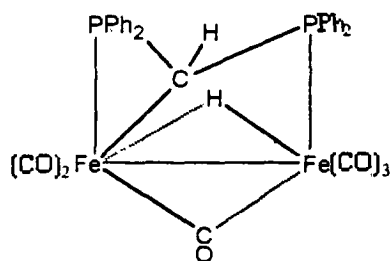


Figura 8. Modo de coordinación E.

Con respecto a la estructura tipo F, el carbono también participa en el enlace, pero en este caso queda un fósforo libre. Se conocen muy pocos derivados de este tipo y casi todos contienen metales del grupo 10, Pt ²⁴ y Pd ²⁵ (ver figura 9).

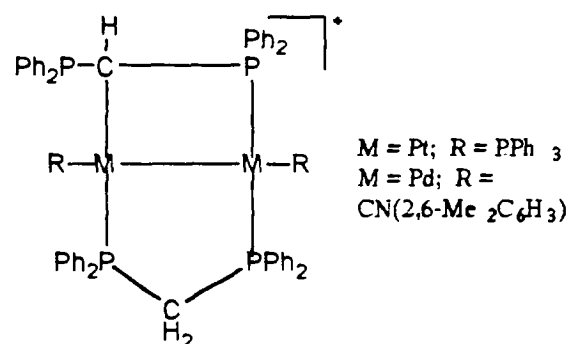


Figura 9. Modo de coordinación F.

La forma G aparece representada frecuentemente en compuestos de Oro¹⁴ (figura 10) y la forma H, bidentado quelato a través de un átomo de fósforo y un átomo de carbono, no ha sido hasta ahora descrito para el ligando dppm-H, aunque sí para el análogo bis(dimetilfosfino)metanuro en complejos de circonio²⁶. (figura 11)

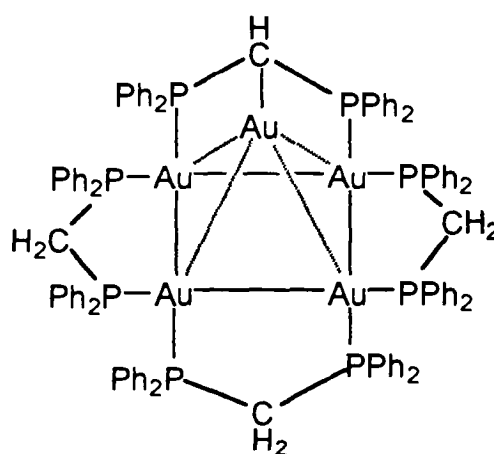


Figura 10. Modo de coordinación G.

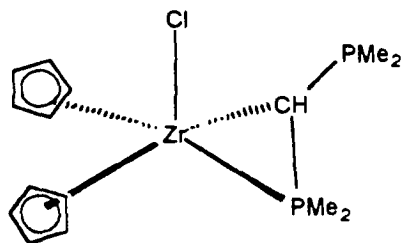


Figura 11. Modo de coordinación H.

El modo de enlace I, explica el comportamiento de coordinación de los difosfinometanuros, en particular la interconversión que se da en los modos A y H por la existencia de un intermediario tipo π , representado en el compuesto de Lantano (III)²⁷ cuya estructura se muestra en la figura 12.

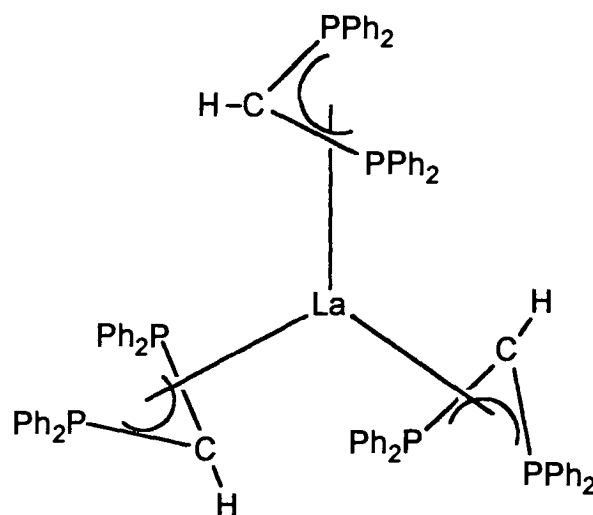


Figura 12. Modo de coordinación I.

1.1.4. Síntesis de complejos difosfinometanuro

Hay tres métodos generales de síntesis de derivados difosfinometanuro:

- Desprotonación de la difosfina libre
- Metátesis o sustitución de un halógeno o bien otros aniones fácilmente desplazables por el ligando difosfinometanuro ya formado,
- Desprotonación de la difosfina coordinada.

El primero de los métodos fue el empleado para la síntesis, en 1970, de la especie $\text{Li}(\text{dppm-H})^6$ que constituye el primer compuesto difosfinometanuro preparado y que se obtuvo mediante el tratamiento de dppm con BuLi . Posteriormente se han obtenido derivados análogos, con otros sustituyentes en el fósforo y el carbono, empleando como agente desprotonante no sólo BuLi , sino, en general, bases del tipo MR donde M es un metal alcalino (figura 13)

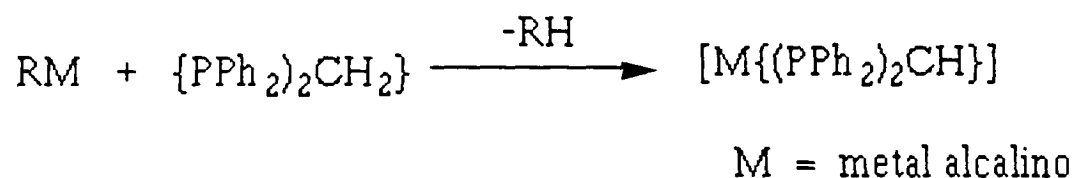


Figura 13. Método por desprotonación de la difosfina libre.

Por otra parte, el segundo método sintético se emplea con mucha frecuencia para la síntesis de compuestos difosfinometanuros de una gran variedad de metales. Para ello se enfrenta al haluro metálico con los equivalentes adecuados del correspondiente difosfinometanuro alcalino²⁵ (figura 14).

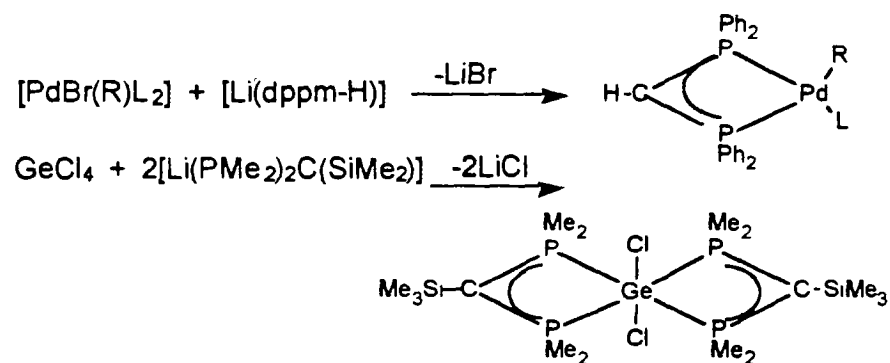


Figura 14. Método de síntesis por metátesis.

El tercer método descrito para la obtención de compuestos difosfinometanuro consiste en la desprotonación de la dppm una vez coordinada. La coordinación de la dppm al metal aumenta la acidez de los hidrógenos metilénicos del átomo de carbono central del ligando, favoreciendo la desprotonación empleando bases menos fuertes. Esta ruta sintética sólo se ha utilizado en metales de transición y las bases más empleadas son BuLi, NaH, Na₂CO₃ y KOH (figura 15).

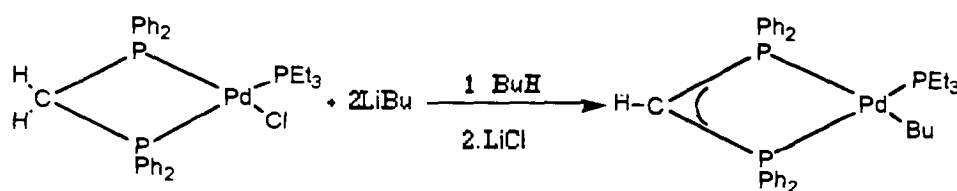


Figura 15. Método de síntesis por desprotonación de la difosfina coordinada.

En este punto cabe señalar que algunos compuestos difosfinometanuro se forman de manera absolutamente inesperada, en especial, dentro de la química de clusters

1.1.5. Reactividad del ligando difosfinometanuro coordinado.

La reactividad del ligando difosfinometanuro coordinado está marcada fundamentalmente por su carácter de base de Lewis y puede reaccionar tanto con compuestos metálicos, que sean ácidos de Lewis, como con electrófilos orgánicos. En general, se ha estudiado la reactividad en derivados difosfinometanuro donde los dos fósforos del ligando se encuentran coordinados al metal, de este modo, el único centro reactivo accesible del ligando es el carbono, por ello, el ataque electrofílico se realiza específicamente sobre este átomo. Por el contrario, el tratamiento de sales del ligando

libre, como $\text{Li}(\text{dppm-H})$, con electrófilos conduce a mezclas provenientes del ataque en los fósforos y en el carbono o bien a acoplamientos C-C ó P-C ²⁸

Es importante tener en cuenta que la reactividad de los ligandos difosfinometanuro varía según su modo de coordinación. En concreto, sólo se conoce su comportamiento cuando se encuentran unidos al metal en los modos A y D (figura 3, pag 7.).

La mayor parte de los estudios realizados acerca de la reactividad del ligando difosfinometanuro, ha sido efectuadas en compuestos donde el ligando se encuentra coordinado en forma quelato, unido por ambos fósforos (modo A, en la figura 3) Los primeros trabajos realizados fueron llevados a cabo por el Dr, Shaw. En concreto, estudiaron la reactividad del ligando dppm-H frente a electrófilos orgánicos. Llevaron a cabo alquilaciones¹⁵ en los derivados $\text{Li}[\text{M}(\text{CO})_4(\text{dppm-H})]$, donde $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$, mediante el tratamiento de los mismos con un halogenuro de alquilo o acilo (ver figura16). Este método permite la obtención de nuevas difosfinas, muy difíciles de preparar empleando otras vías de síntesis.

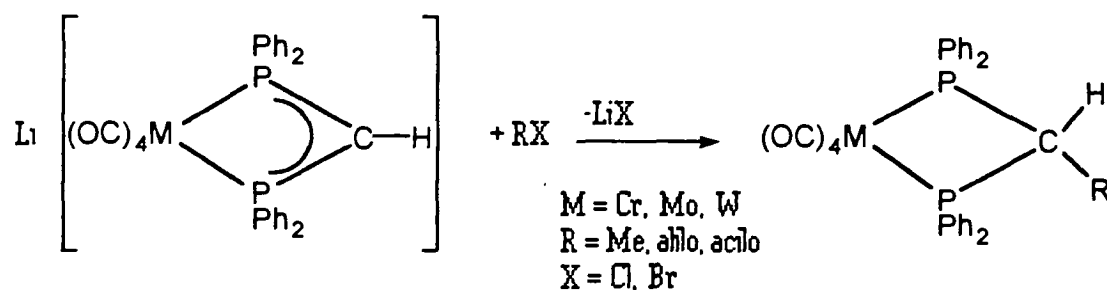


Figura 16. Reacción frente a electrófilos carbonados.

El ligando difosfinometanuro coordinado presenta también una interesante reactividad frente a electrófilos metálicos. Se han realizado reacciones en complejos de oro y en complejos octaédricos de Fe (II) y Mn(I)²⁹, resultando en todos los casos la coordinación del ligando difosfinometanuro al sustrato metálico a través del átomo de carbono central, como se refleja en la figura 17

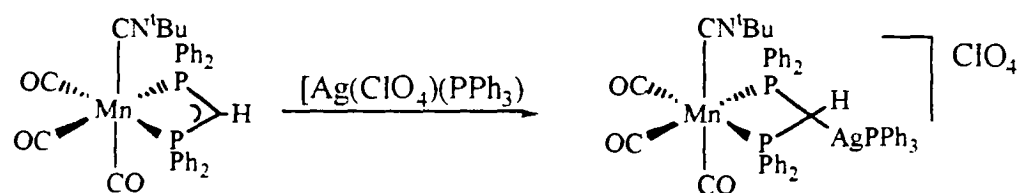


Figura 17. Reactividad del complejo difosfinometanuro frente a electrófilos metálicos de plata.

A pesar de que la mayor parte de los trabajos acerca de la química del ligando difosfinometanuro se han hecho frente a electrófilos carbonados o metálicos, también presenta una interesante reactividad hacia otros electrófilos como son los halógenos¹⁰, el gas cianógeno⁹ y el azufre³⁰, como se presenta en esta investigación.

Por último, queremos señalar que la desprotonación de los ligandos dppm-H coordinados en el modo D (figura 7, pag.9.) originan ligandos difosfinometanodiuro (dppm-2H). Los ligandos dppm-2H presentan una química de interés debido a su capacidad para donar 8 electrones, pero a pesar de la sencillez del método sintético que conduce hasta él, se conocen muy pocos compuestos que lo posean.

En este sentido, ha sido el grupo de trabajo del Dr. Riera pionero en el desarrollo de rutas sintéticas racionales para la preparación de derivados que contienen el ligando dppm-2H¹⁶. El método se basa en la desprotonación secuencial de los dos átomos de hidrógeno metilénicos de la difosfina coordinada en presencia del correspondiente sustrato metálico que se coordina al carbono (figura 18)

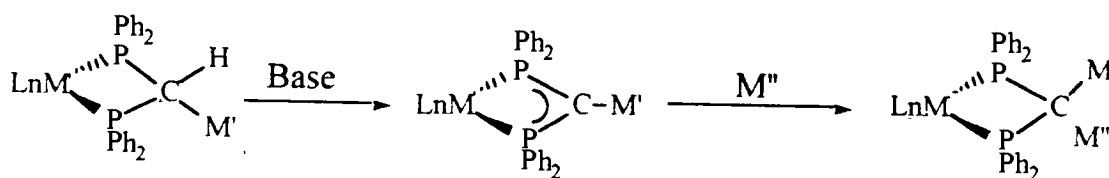


Figura 18. Obtención de un ligando difosfinometanodiuro.

Por medio del ligando dppm-2H se pueden obtener derivados trimetálicos como se presenta en la figura 19.

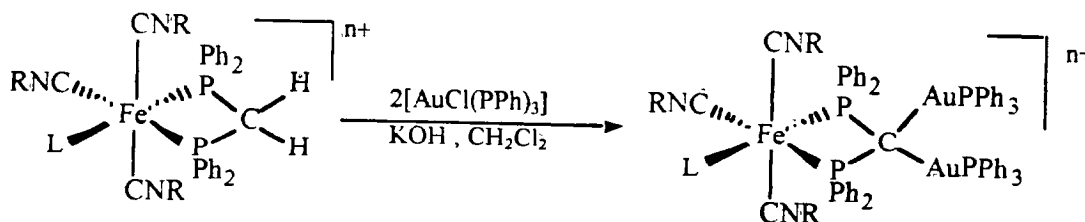


Figura 19. Obtención del derivado $[\text{FeL}(\text{CNR})_3\{(\text{PPh}_2)_2\text{C}(\text{AuPPh}_3)_2\}]^{n+}$.

Con lo presentado, observamos el enorme potencial para síntesis de compuestos heterometálicos que posee el ligando dppm y sus derivados, lo que justifica los esfuerzos

de investigación que en torno a éste se realizan en el grupo de trabajo del Dr Riera y algunos aportes los presento en este trabajo de graduación.

Se presenta también dentro de este trabajo de investigación, la síntesis de los compuestos de partida para alcanzar nuestro objetivo principal que es la preparación de una especie organometálica con dos centros metálicos unidos entre sí por un ligando hexasulfuro puente.

Por otro lado, se inicia la síntesis de compuestos conteniendo el ligando dppm modificado con selenio, para alcanzar nuevas difosfinas que posean características electrónicas y estructurales de interés

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Con el propósito de tener una secuencia adecuada, la discusión de resultados se hace en base a los grupos de compuestos detallados en la parte experimental. De tal manera, se distinguen cuatro partes en esta sección.

- 2.1. Preparación de compuestos de partida.
- 2.2. Preparación de compuestos de partida con dppm selenada
- 2.3. Síntesis de compuesto dinuclear con ligando puente.
- 2.4. Reactividad del compuesto dinuclear con ligando puente

En cada una de ellos se discute la síntesis y estructura de los compuestos preparados, además de otros aspectos que surgen en el desarrollo de las mismas.

2.1. Preparación de Compuestos de partida.

Para la síntesis del compuesto dinuclear con ligando puente y el estudio de su reactividad, se hace necesario la preparación de cuatro compuestos de partida. Estos compuestos de partida son adecuadamente preparados y aislados para ser utilizados en el momento requerido de la síntesis.

El primer compuesto de partida, se obtiene a partir del reactivo comercial deca carbonilodimanganeso $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$, al tratarlo con bromo disuelto en CCl_4 . Esta acción provoca rápidamente la ruptura del enlace metálico Mn-Mn generando dos

moléculas del complejo mononuclear Bromopentacarbonilmanganeso(I), (1) como se observa en la figura 20.

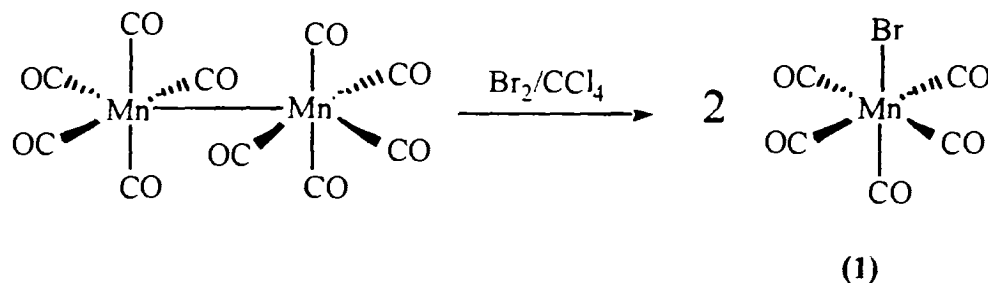


Figura 20. Esquema de Reacción para la obtención de $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$, (1).

La presencia del compuesto 1, se verifica porque del espectro IR del reactivo comercial $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ que presenta bandas de absorción de CO a 2038 cm^{-1} (m), 2013 cm^{-1} (f), y 1975 cm^{-1} (m) como se muestra en la figura 21³¹, éstas se desplazan hacia valores mas altos $2137,8 \text{ cm}^{-1}$ (d), $2051,7 \text{ cm}^{-1}$ (f) y $2006,9 \text{ cm}^{-1}$ (m) (figura 22), lo que es de esperarse al romperse el enlace metálico Mn-Mn y disminuir la densidad electrónica del metal

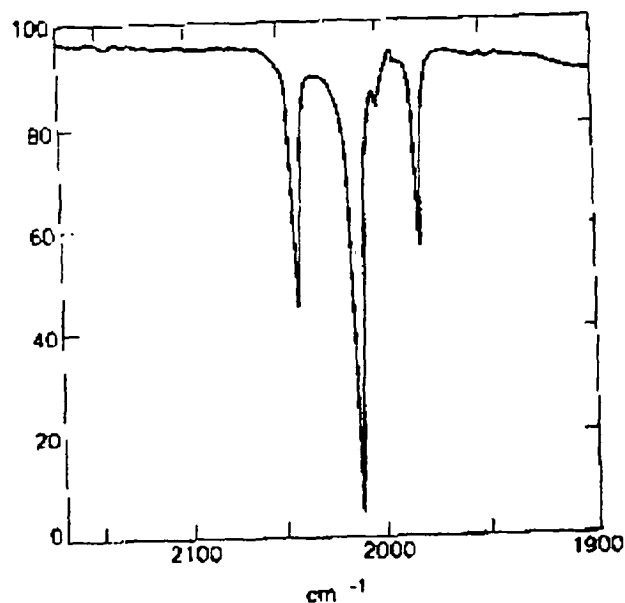


Figura 21. Espectro IR de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ en diclorometano

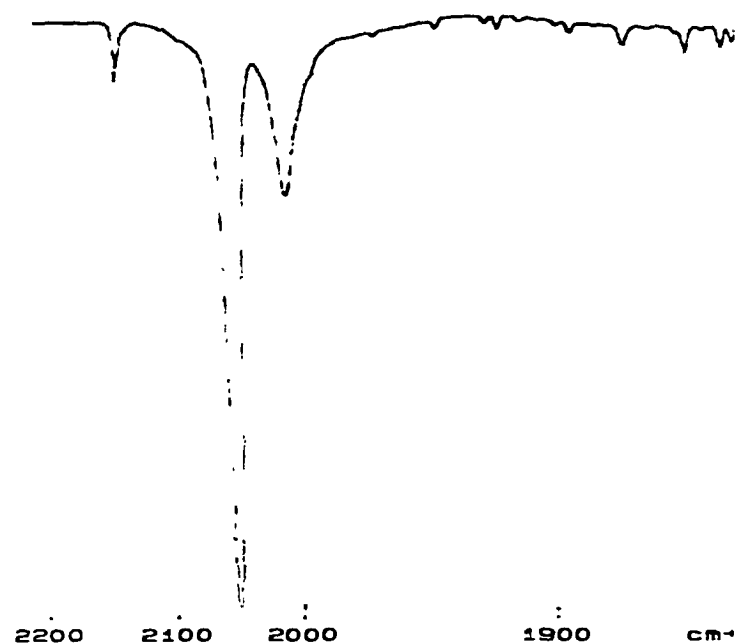


Figura 22. Espectro IR de $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ (1) en diclorometano.

Al igual que ésta, la verificación de todas las reacciones se lleva a cabo por espectroscopía IR. El seguimiento por IR se da en la zona comprendida entre 1800 y 2200 cm^{-1} para la frecuencia de estiramiento del ligando CO coordinado.

El Bromo unido a la esfera de coordinación del metal, hace el compuesto más susceptible a ataques nucleofílicos y facilita la entrada de otro ligando por sustitución de dos moléculas de carbonilo.

La reacción a reflujo del bromopentacarbonilmanganeso(I) con bis (difenilfosfino)metano, dppm, genera un derivado con la dppm coordinada al manganeso por ambos átomos de fósforo de forma quelada, el fac-bromotricarbonil-bis(difenilfosfino)metanomanganeso(I) (2), como se representa en la figura 23

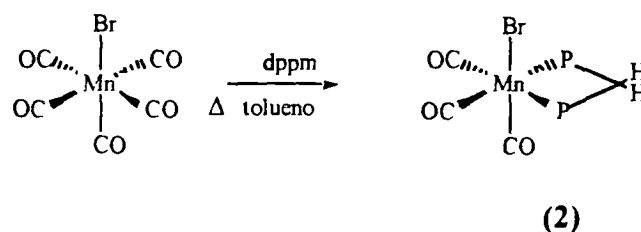


Figura 23. Esquema de reacción para la preparación de fac-[MnBrdppm(CO)₃], (2)

Un desplazamiento de las bandas hacia frecuencias notablemente mas bajas 2024 cm⁻¹ (f), 1954 cm⁻¹ (m), 1918 cm⁻¹ (m), se pueden observar en el espectro correspondiente de este derivado (figura 24).

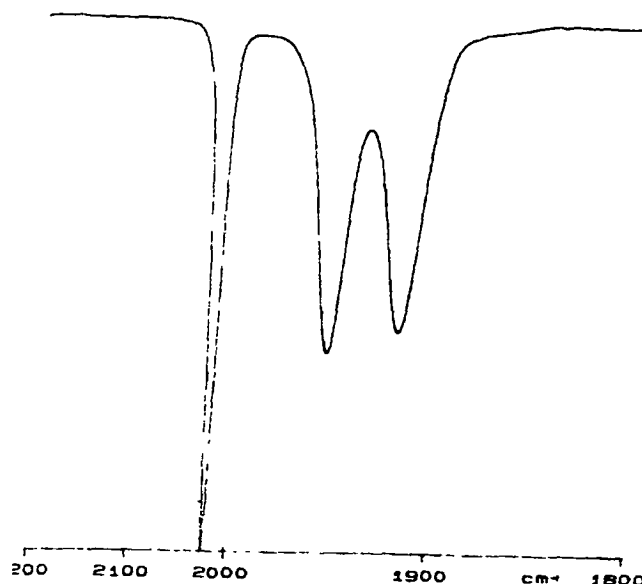


Figura 24. Espectro IR de fac-[MnBr(dppm)(CO)₃], (2) en diclorometano.

Este desplazamiento hacia frecuencias más bajas se puede explicar en base al aumento de la densidad electrónica en el metal al ocurrir la coordinación de la difosfina, lo que conduce a una mayor retrodonación M-CO, esta densidad electrónica involucra los orbitales π - antienlazantes de los carbonilos causando un debilitamiento del enlace C-O.

Con la intención de sustituir el bromo en el compuesto **2**, una disolución en diclorometano del fac-bromotricarbonil-bis(difenilfosfino)metanomanganeso(I) se trata con perclorato de plata bajo una corriente intensa de monóxido de carbono, lo que induce la sustitución del ligando bromo por el ligando carbonilo, y que lleva a la formación del perclorato de tetracarbonil bis(difenilfosfino)metanomanganeso(I) **3** (Ver figura 25).

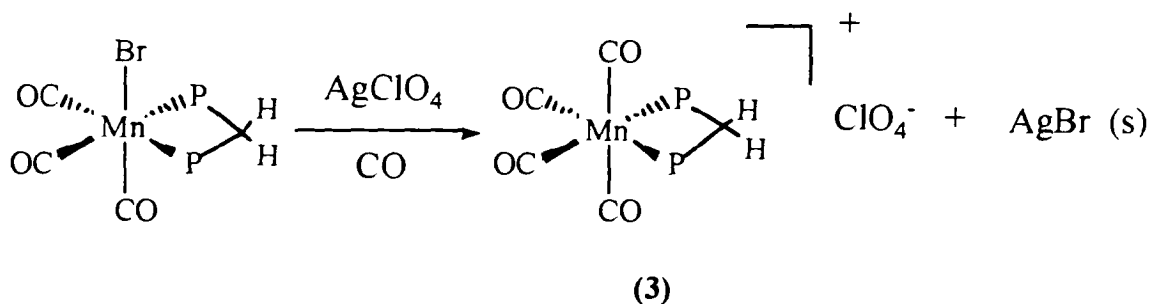


Figura 25. Esquema de reacción para la preparación de $[\text{Mn}(\text{dppm})(\text{CO})_4](\text{ClO}_4)$, **3**

Como el compuesto obtenido es soluble en el medio y el bromo desplazado forma bromuro de plata que es insoluble en diclorometano, la mezcla se separa mediante el método de filtración descrito en la parte experimental. (3.2.3.)

El espectro IR de la figura 26 muestra el formato de bandas característico de la geometría tetraquis del compuesto **3**.

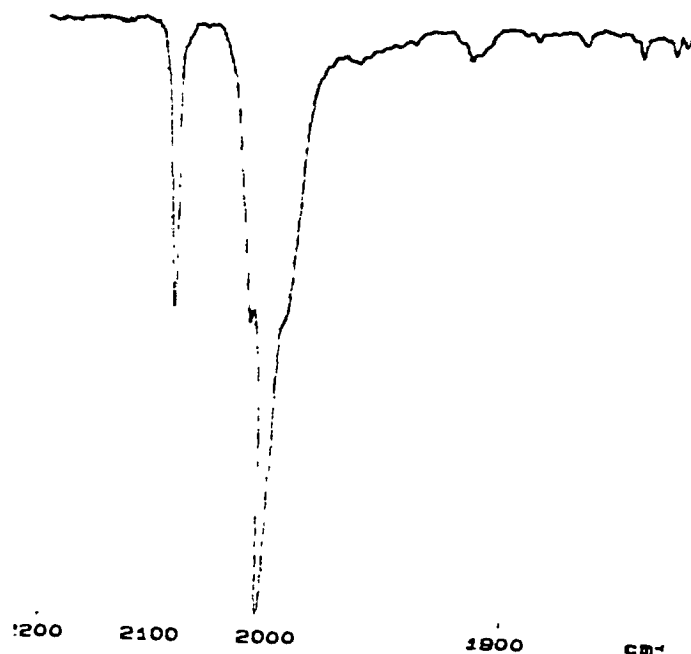


Figura 26. Espectro IR de $[\text{Mn}(\text{dppm})(\text{CO})_4]\text{ClO}_4$ (**3**) en diclorometano

Como se puede observar aparecen bandas a $2093,2 \text{ cm}^{-1}$ (m), 2026 cm^{-1} (h), $2013,6 \text{ cm}^{-1}$ (f), 1998 cm^{-1} (h). Todas las señales aparecen a campos más altos, lo que es congruente con el cambio del bromo en la esfera de coordinación del metal.

Los compuestos que poseen el ligando dppm coordinado pueden deprotonarse en el carbono central con mayor o menor facilidad, por tratamiento con distintas bases como LiBu, NaH o KOH²⁹. En este caso, como en la mayoría de nuestros trabajos, se hace con un exceso de KOH sólido en diclorometano, técnica desarrollada por Riera, Ruiz y colaboradores^{6, 10, 30}. Esta desprotonación transforma a la dppm coordinada en un

ligando aniónico, el bis(difenilfosfino)metanuro (dppm-H) Así la desprotonación del compuesto 3, conduce a la formación de la especie neutra tetracarbonil-bis(difenilfosfino)metanuromanganeso(I) como se observa en la figura.27.

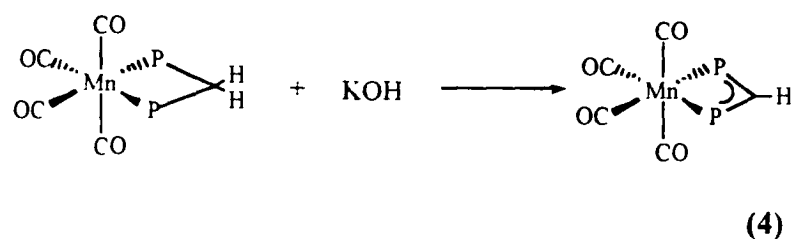


Figura 27. Esquema de reacción para la preparación de $\text{Mn}(\text{dppm-H})(\text{CO})_4$, 4.

Como esta reacción es entre sustancias que están en fases diferentes, el exceso de hidróxido de potasio es eliminado por filtración.

Se puede afirmar que la desprotonación ocurre con mayor rapidez, ya que la dppm no coordinada es muy difícil de desprotonar.

El aumento en la densidad electrónica en el metanuro provocado por la desprotonación se refleja en el desplazamiento de las bandas hacia frecuencias menores. Así en la figura 28 observamos un espectro limpio sin señales de la especie protonada y con las nuevas señales a $2069,8 \text{ cm}^{-1}$ (m), $1989,0 \text{ cm}^{-1}$ (f), $1954,5 \text{ cm}^{-1}$ (m).

La tabla I, que presenta los datos de IR de los compuestos de partida, resume las bandas debido a la tensión CO, con subida de frecuencia en el caso de la sustitución del

bromo y bajadas de frecuencia en los casos de la introducción del ligando difosfina y de la deprotonación

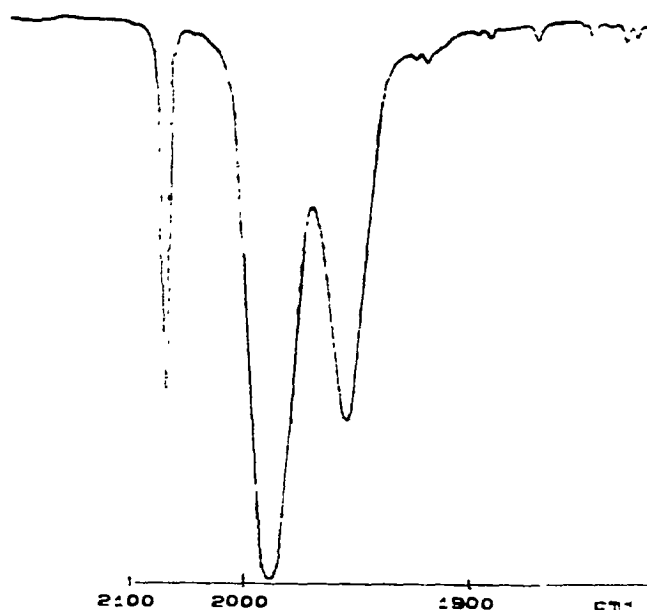


Figura 28. Espectro IR de $[\text{Mn}(\text{dppm-H})(\text{CO})_4]$ (4), en diclorometano.

Tabla I. Medidas de espectros IR para los compuestos de partida

Compuesto	ν_{CO} (cm^{-1}) ^a
1 $\text{MnBr}(\text{CO})_5$	2137,8 (d), 2051,7 (f), 2006,9 (m)
2 <i>fac</i> - $[\text{MnBr}(\text{dppm})(\text{CO})_3]$	2024 (f), 1954 (m), 1918 (m)
3 $[\text{Mn}(\text{dppm})(\text{CO})_4]\text{ClO}_4$	2093,2 (m), 2026, (h), 2013,6 (f), 1998 (h)
4 $[\text{Mn}(\text{dppm-H})(\text{CO})_4]$	2069,8 (m), 1989,0 (f), 1954,5 (m)

^a En diclorometano

fac isomería geométrica para tres ligandos iguales simultáneamente *cis*

2.2. Preparación de compuestos de partida con dppm selenada

Debido al interés ampliamente reportado en la bibliografía del ligando dppm coordinado a un centro metálico, por su utilidad sintética y su capacidad de coordinarse de diversas maneras, resulta interesante el estudio de la dppm modificada por elementos que aumenten la densidad electrónica en el ligando, como los calcógeno azufre y selenio³². Como también la oxidación de la dppm coordinada de manera monohapto y dihapto³³.

Con el objetivo de preparar compuestos con dppm diselenada, se requiere la síntesis del ligando difosfina modificado dppmSe₂ en el laboratorio, ya que no es un reactivo comercial. Así, la obtención de la dppm diselenada se logra mediante calentamiento a reflujo de la dppm disuelta en tolueno con selenio sólido (Ver figura 29)

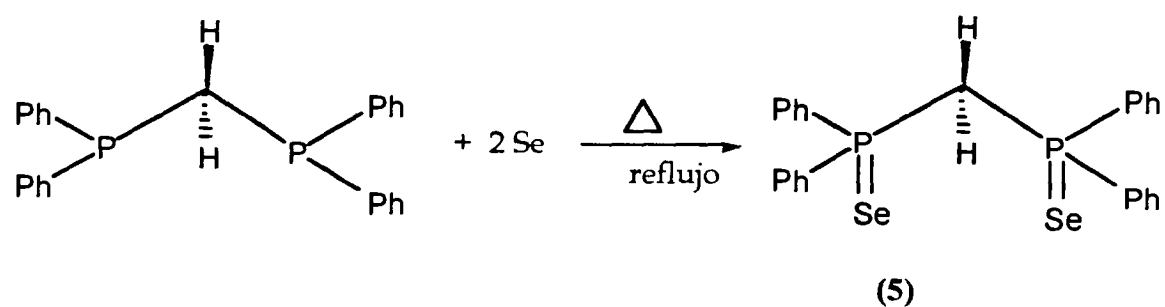


Figura 29. Esquema de reacción para la preparación de dppmSe₂, 5.

La incorporación de dos átomos de selenio surge de la oxidación de la difosfina, lo que genera dobles enlaces con los pares de electrones libres de los átomos de fósforo de la dppm.

La cantidad de selenio utilizada es la necesaria para una estequiometría 1.2. Como es soluble en la mezcla de reacción, en caso de que el selenio quede en exceso, éste es fácilmente separado por filtración ya que es un sólido negro insoluble en el medio. Al eliminar el disolvente por evaporación, se obtiene la dppm selenada en forma pura como queda demostrado por los espectros de RMN de fósforo y protón (figura 30 y 31)

El RMN de fósforo muestra una sola señal singlete a 25,88 ppm, mientras que para la dppm libre esta señal singlete aparece a -223 ppm. Además los correspondientes satélites debidos al acoplamiento fósforo-selenio aparecen a 28,93 ppm y 22,80 ppm, en concordancia con la estructura de la difosfina selenada

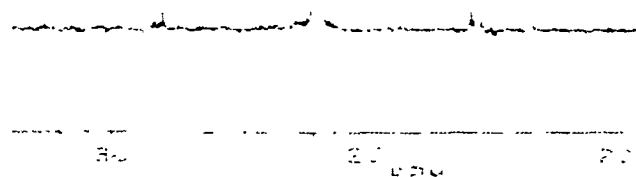


Figura 30. Espectro RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ para dppmSe_2 (5) en tolueno.

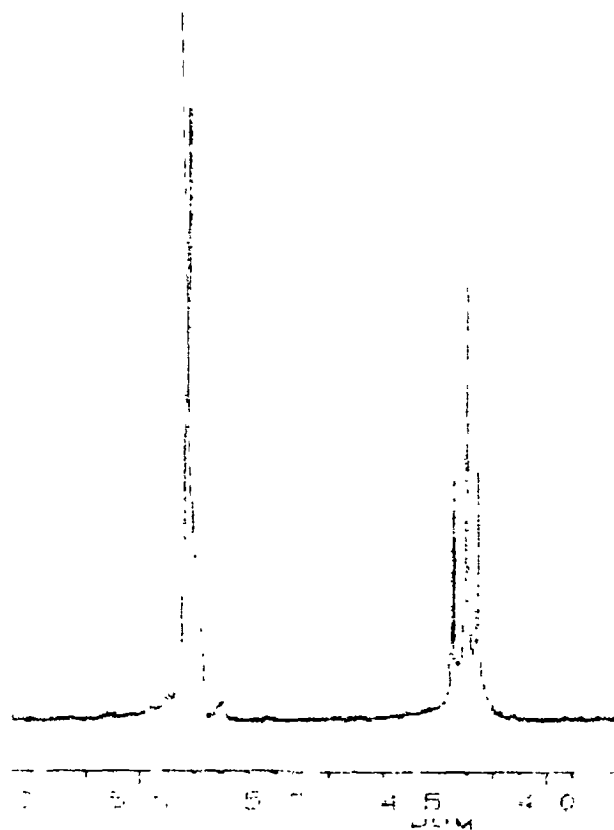


Figura 31. Espectro RMN de ^1H de dppmSe_2 (5) en diclorometano deuterado.

De manera análoga, en el RMN de protón se destaca la presencia de una señal triplete a 4,3 ppm correspondiente a los hidrógenos del grupo metilénico central de la dppm selenada. Para la dppm coordinada esta señal triplete aparece sobre 5,1 ppm.

A continuación, pasamos a discutir la preparación de compuestos de partida con dppmSe_2 coordinada, análogos a los que contienen dppm y que se discutieron previamente en la sección 2.1. De esta manera, el tratamiento de una solución en tolueno del bromopentacarbonilmanganeso(I) con dppmSe_2 produce el fac-bromotricarbonil.bis(difenilseleniofosfino)metano manganeso (I) como se observa en la figura 32.

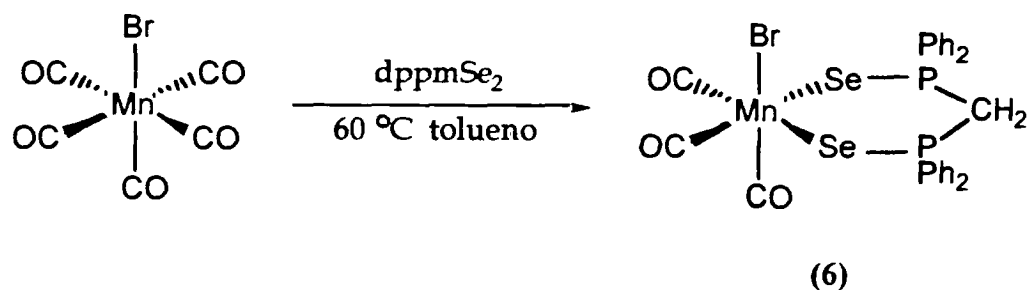


Figura 32. Esquema de reacción para la preparación de $\text{fac-}[\text{MnBr}(\text{CO})_3(\text{dppmSe}_2)(\eta^2\text{-Se})]$, 6.

La dppm diselenada se coordina de forma quelada al centro metálico a través de los átomos de selenio

El RMN de fósforo 31 muestra una sola señal singlete debida a los dos fósforos equivalentes (figura 33).

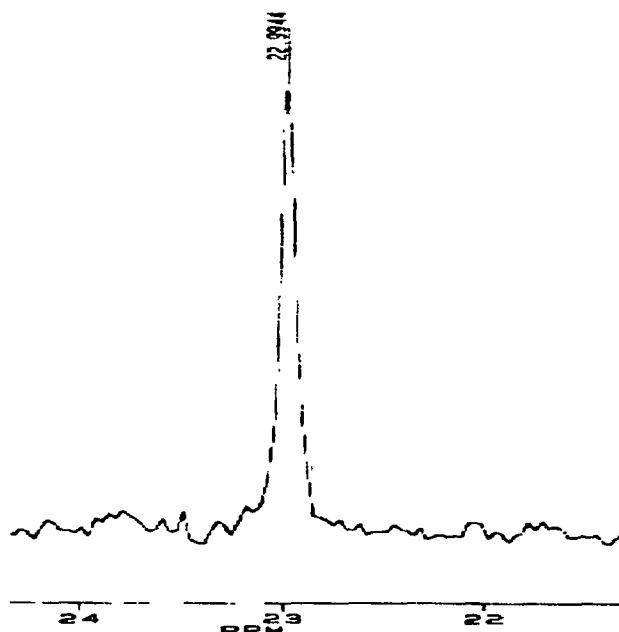


Figura 33. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para el $\text{fac-}[\text{MnBr}(\text{CO})_3(\text{dppmSe}_2)(\eta^2\text{-Se})]$ (6) en diclorometano con capilar de agua deuterada.

Por su parte, en el espectro IR se observan bandas a 2019 cm^{-1} (f), $1935,1\text{ cm}^{-1}$ (m) y $1912,6\text{ cm}^{-1}$ (d-m) (figura 34).

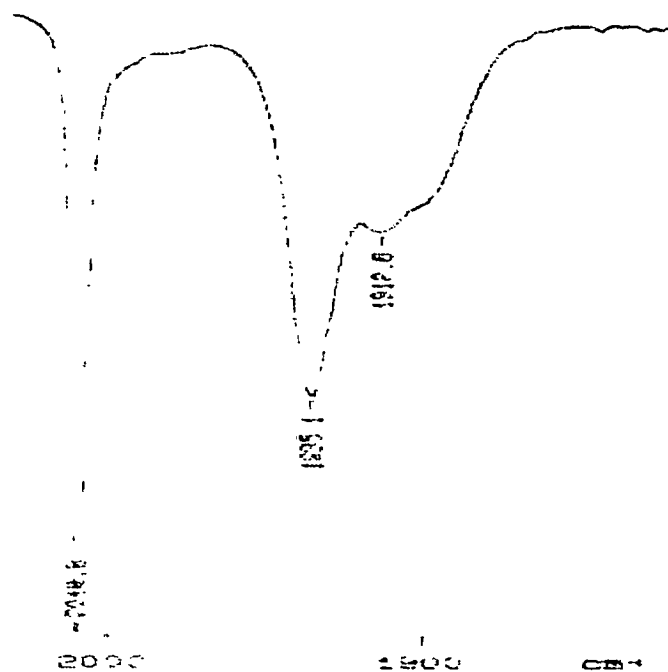


Figura 34. Espectro IR de $\text{fac-}[\text{MnBr}(\text{CO})_3(\text{dppmSe}_2)(\eta^2\text{-Se})]$ (6) en diclorometano.

Sí comparamos este espectro con el obtenido para el $\text{fac-bromotricarbonilbis}(\text{difenilfosfino})\text{metano manganoso}$ (1) , 2, observamos el mismo patrón de señales pero desplazadas unos 5 cm^{-1} hacia frecuencias mas bajas. Este desplazamiento hacia frecuencias mas bajas es de esperar porque los átomos de selenio dada la presencia de los pares de electrones libres aumentan aún mas la densidad electrónica en el manganeso, dándose una mayor posibilidad de retrodonación y un debilitamiento mas acentuado de los enlaces C-O que en el caso de la dppm sin modificar.

La deprotonación del compuesto 6 se realiza de manera eficiente con KOH como se acostumbra en nuestro grupo de trabajo. A diferencia de los metanuros con dppm coordinada, en este caso la deprotonación genera un compuesto con una coordinación muy peculiar η^2 -Se y η^1 -C como se representa en la figura 35

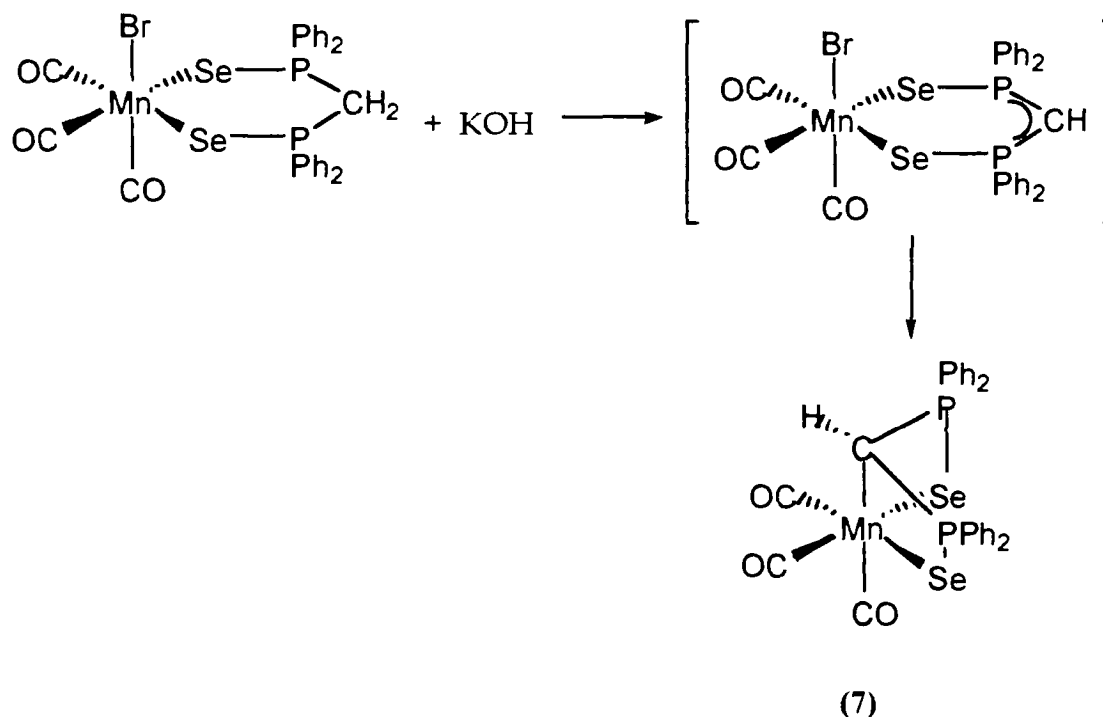


Figura 35. Esquema de reacción para la preparación de $\text{fac}[\text{Mn}(\text{CO})_3\{(\text{Ph}_2\text{Pse})_2\text{CH}\}(\eta^2\text{-Se}, \eta^1\text{-C})]$, 7.

Como se indica en el esquema, un primer paso sería la deprotonación y formación del ligando aniónico coordinado bis(difenilfosfino)metanurodiselenado ($\text{dppm-H}\text{Se}_2$). Seguidamente, el carbono central de este metanuro sustituye al bromo para obtener el compuesto 7.

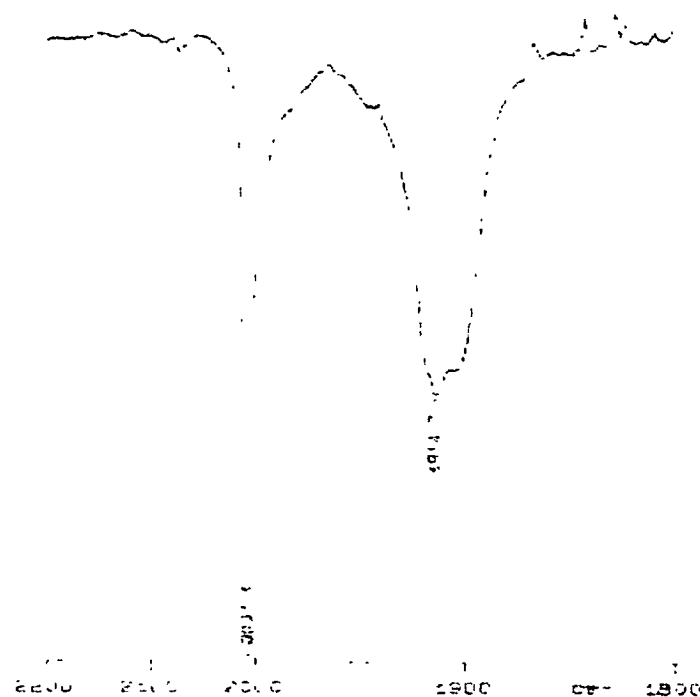


Figura 36. Espectro IR de $\text{fac-}[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{dppmSe}_2(\eta^2\text{-Se},\eta^1\text{-C})$ (7) en diclorometano.

El espectro IR para el compuesto 7 (Tabla II, figura 36) muestra señales a 2007,1 cm^{-1} (f), 1914,7 cm^{-1} (m) y 1903 cm^{-1} (h) Estas señales aparecen a frecuencias mas bajas que en el compuesto 6, lo que es congruente con la formación de un ligando aniónico.

En metanuros donde no ocurre esta forma de enlace peculiar mencionada anteriormente, la señal de fósforo normalmente se desplaza hacia campos mas altos, pero en el compuesto 7 hay un ligero desplazamiento de 2 ppm hacia campo mas bajo con respecto al compuesto 6.

Tabla II. Medidas de espectros IR y RMN para los compuestos de partida con dppm selenada

Compuesto	ν_{CO} (cm ⁻¹) ^a	³¹ P { ¹ H}RMN (ppm)	¹ H RMN (ppm) ^d
5 dppmSe ₂		25,88 (s) ^b	7,9-7,4 (C ₆ H ₅ , 20H) 4,3 (t CH ₂ , 2H)
6 <i>fac</i> -[MnBr (CO) ₃ (dppmSe ₂)(η ² -Se)]	2019(f) 1935,1 (m) 1912,6 (d-m)	22,99 (s) ^c	
7 <i>fac</i> -[Mn(CO) ₃ dppmSe ₂ (η ² -Se, η ¹ -C)]	2007,1(f) 1914,7(m) 1903 (h)	25,01(s) ^c	

a En diclorometano, b en tolueno, c en diclorometano con capilar de agua deuterada, d en diclorometano deuterado

3.3. Síntesis de compuesto dinuclear con ligando puente.

El interés de sintetizar complejos dinucleares radica en su estructura planar metal-metal, lo que conlleva su posible utilidad en procesos de conducción entre ambos centros metálicos. También resulta interesante el estudio de su reactividad frente a moléculas pequeñas y activación de enlaces. Así, la degradación nucleofílica del ciclo-octasulfuro por el derivado difosfinometanuro, origina el μ -hexazufre bis{tetracarbonil-bis(difenilfosfino)metanodiuro manganeso (I)}, el primer compuesto dinuclear con un ligando hexasulfuro puente (Figura 37)

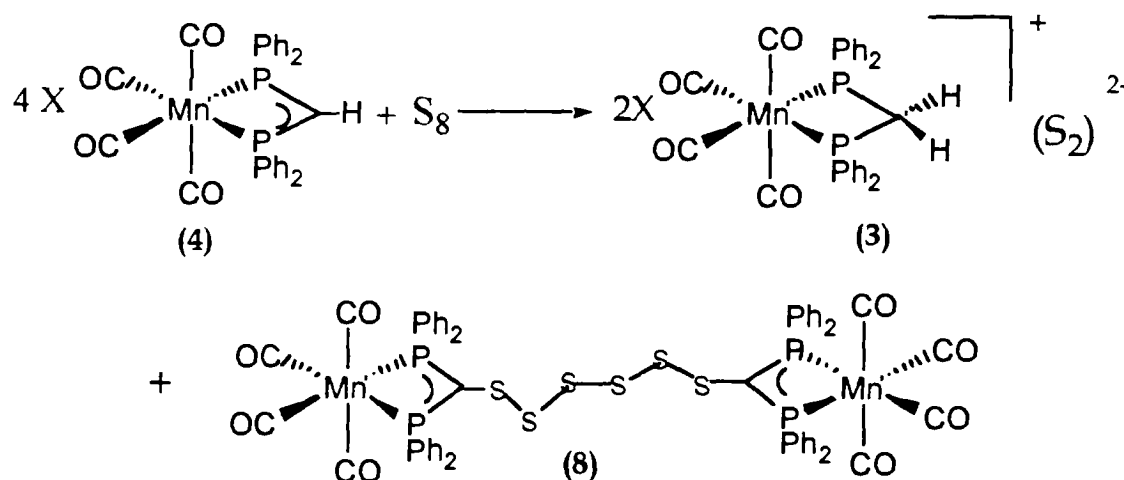


Figura 37. Esquema de reacción para la síntesis de $[(\text{CO})_4\text{Mn}\{(\text{PPh}_2)_2\text{CS}_6\text{C}(\text{PPh}_2)_2\}\text{Mn}(\text{CO})_4]$, **8**.

Como se propone en la figura 37, los compuestos **8** y **3** se forman en proporción 1:2. Para aumentar el rendimiento de **8**, la mezcla de reacción se trata con KOH para deprotonar el compuesto **3** y así reaccione con el exceso de azufre y forme cantidades adicionales del compuesto dinuclear.

En un mecanismo posible para la degradación del azufre (figura 38) los hidrógenos del intermediario **a**, por su carácter fuertemente ácido y debido a la electronegatividad del azufre, son transferidos al compuesto **4** para dar la mezcla de productos mostrados en la figura 37.

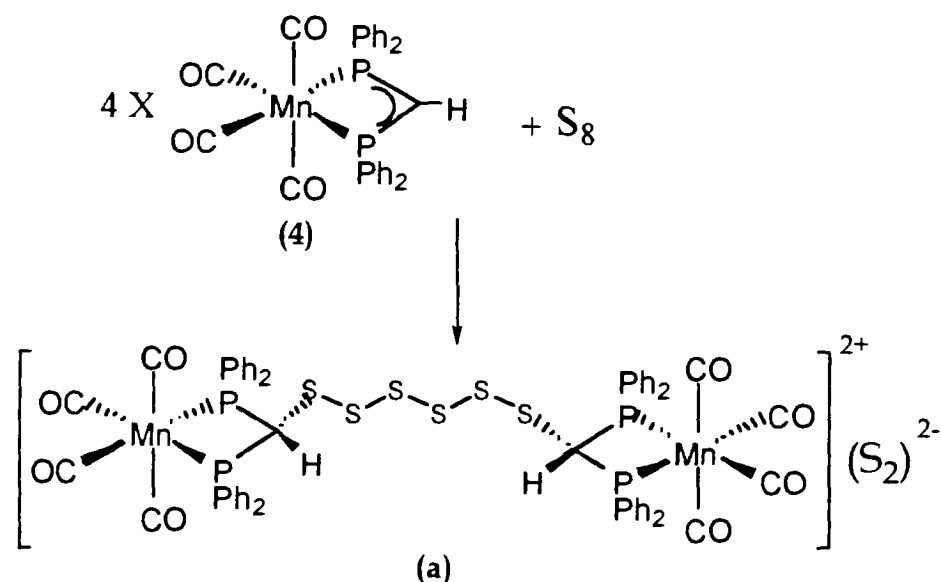


Figura 38. Mecanismo posible para la degradación del azufre.

Para el compuesto **8** el espectro RMN de fósforo 31 da un singlete ancho a 25 ppm (figura 39) La señal singlete que se aprecia en este espectro a 35 ppm es debido a impurezas de fosfina libre, igual se observa en la figura 44, 49 y 53.

El espectro IR presenta señales a $2073,8\text{ cm}^{-1}$ (f), $1991,8\text{ cm}^{-1}$ (f), $1966,9\text{ cm}^{-1}$ (m) (figura 40).

La caracterización de este compuesto esta complementada con la determinación de su estructura de rayos X (figura 41).

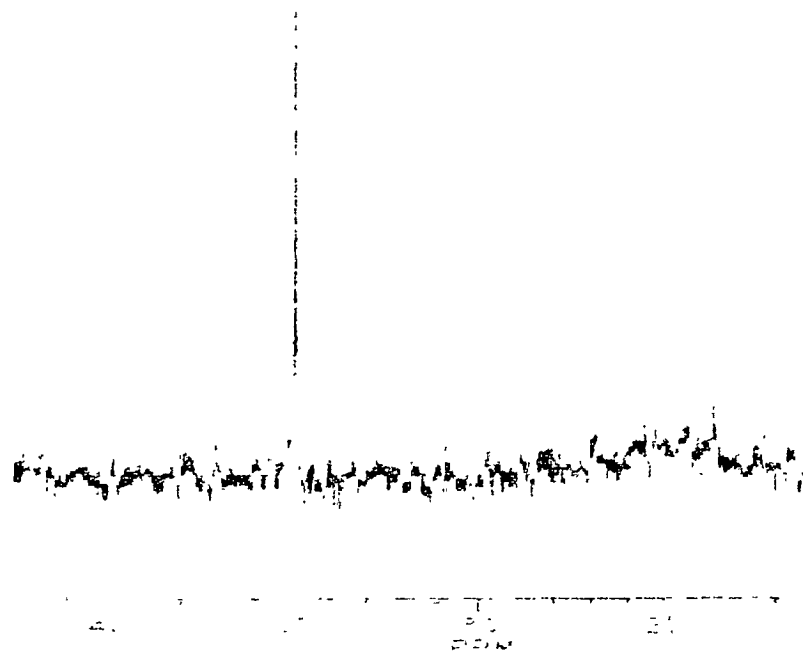


Figura 39. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[(\text{CO})_4\text{Mn}\{(\text{PPh}_2)_2\text{CS}_6\text{C}(\text{PPh}_2)_2\}\text{Mn}(\text{CO})_4]$ (8) en diclorometano.

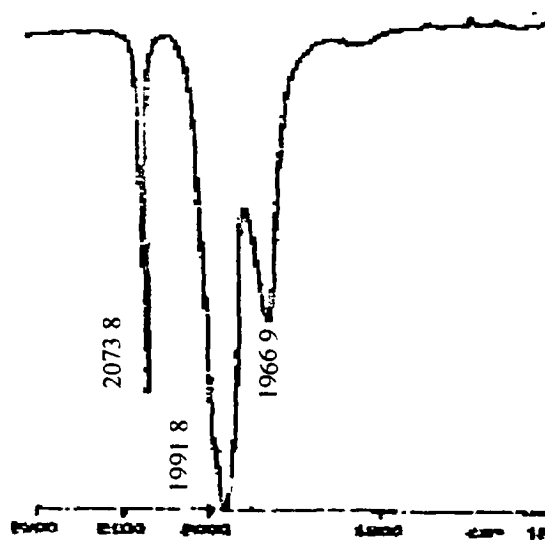


Figura 40. Espectro IR de $[(\text{CO})_4\text{Mn}\{(\text{PPh}_2)_2\text{CS}_6\text{C}(\text{PPh}_2)_2\}\text{Mn}(\text{CO})_4]$ (8) en diclorometano.

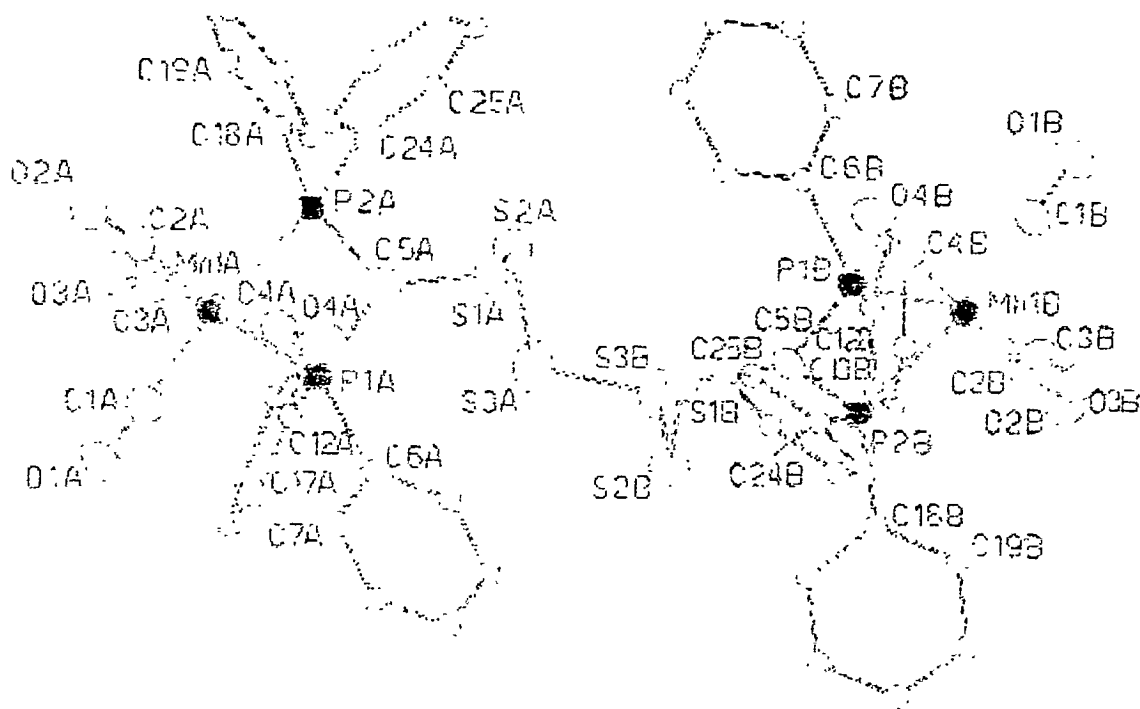


Figura 41. Estructura de $[(\text{CO})_4\text{Mn}\{(\text{PPh}_2)_2\text{CS}_6\text{C}(\text{PP}_2)_2\}\text{Mn}(\text{CO})_4]$ (8).

La estructura del complejo es centrosimétrica (Simetría C_2), en la cual las dos mitades son estrictamente comparables. Los átomos de manganeso están en el mismo plano. Los átomos de azufre están rearrreglados como un anillo de seis en forma abierta, con los grupos terminales en posición trans. Las longitudes de enlace S-S son mas largas en los extremos.

El estudio de la reactividad de este compuesto no se ha completado aún y en el presente trabajo presentamos a continuación algunos avances en cuanto a su reactividad.

2.4. Reactividad del compuesto dinuclear con ligando puente.

Teniendo como antecedentes los resultados obtenidos en nuestro grupo de trabajo con complejos análogos del tipo $[\{Fe(dppm-2H)L_4\}_2Hg]^{2+}$ con halógenos, en la que se produce una ruptura homolítica que genera halometanuros,³³ se espera que la reacción del compuesto **8** con nucleófilos genere la ruptura del complejo y forme derivados del tipo $[(CO)_4Mn(Ph_2P)_2-C-S-Nu]$. Los resultados de esta reacción, de acuerdo con los datos IR, sugieren que no se produce el compuesto esperado.

Así el compuesto obtenido de la reacción de **8** con LiBu en THF, es más concordante con una estructura donde se acorta la cadena de azufre como se presenta en la figura 42.

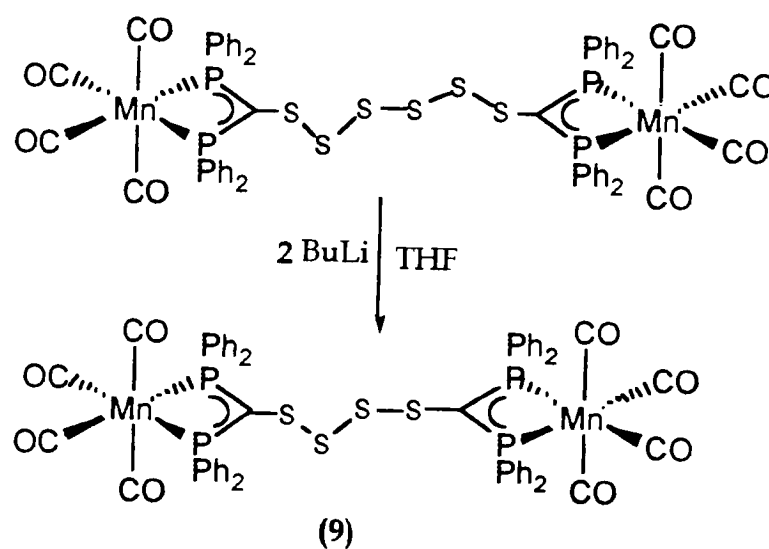


Figura 42. Esquema de reacción para la preparación de $[(CO)_4Mn\{(PPh_2)_2CS_4C(PPh_2)_2\}Mn(CO)_4]$, **9**.

El espectro IR en diclorometano presenta bandas a $2072,9\text{ cm}^{-1}$ (f), $1991,6\text{ cm}^{-1}$ (f) y $1965,6\text{ cm}^{-1}$ (m) (figura 43). Para el complejo con un S_2 puente se presentan frecuencias de absorción en diclorometano a $2071,1\text{ cm}^{-1}$ (f), $1991,5\text{ cm}^{-1}$ (fa), $1963,1\text{ cm}^{-1}$ (ma)³⁴ En este caso solo se desplaza $0,9\text{ cm}^{-1}$ hacia frecuencias mas bajas con respecto al compuesto de partida **8**, por lo que se concluye que la cadena de azufre se acorta a S_4 como se presenta en la figura 42

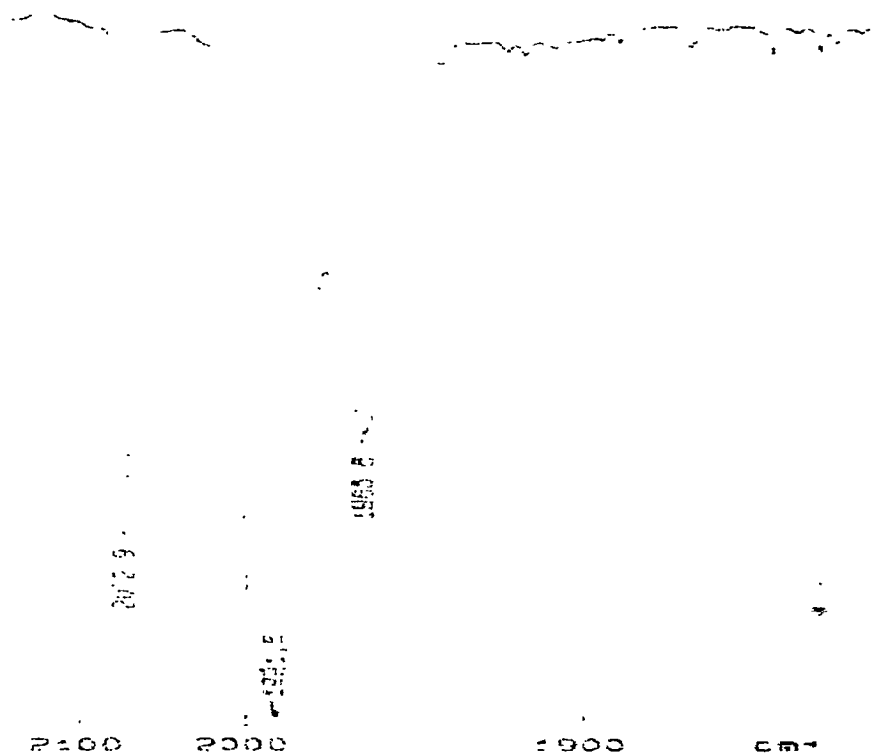


Figura 43. Espectro IR de $[(\text{CO})_4\text{Mn}\{(\text{PPh}_2)\text{CS}_4\text{C}(\text{PPh}_2)\}\text{Mn}(\text{CO})_4]$ (**9**) en diclorometano.

El RMN de fósforo 31 del compuesto **9**, presenta una señal singlete ancho a 23 ppm (fig. 44), desplazado solo unos dos ppm con respecto al complejo dinuclear **8**.

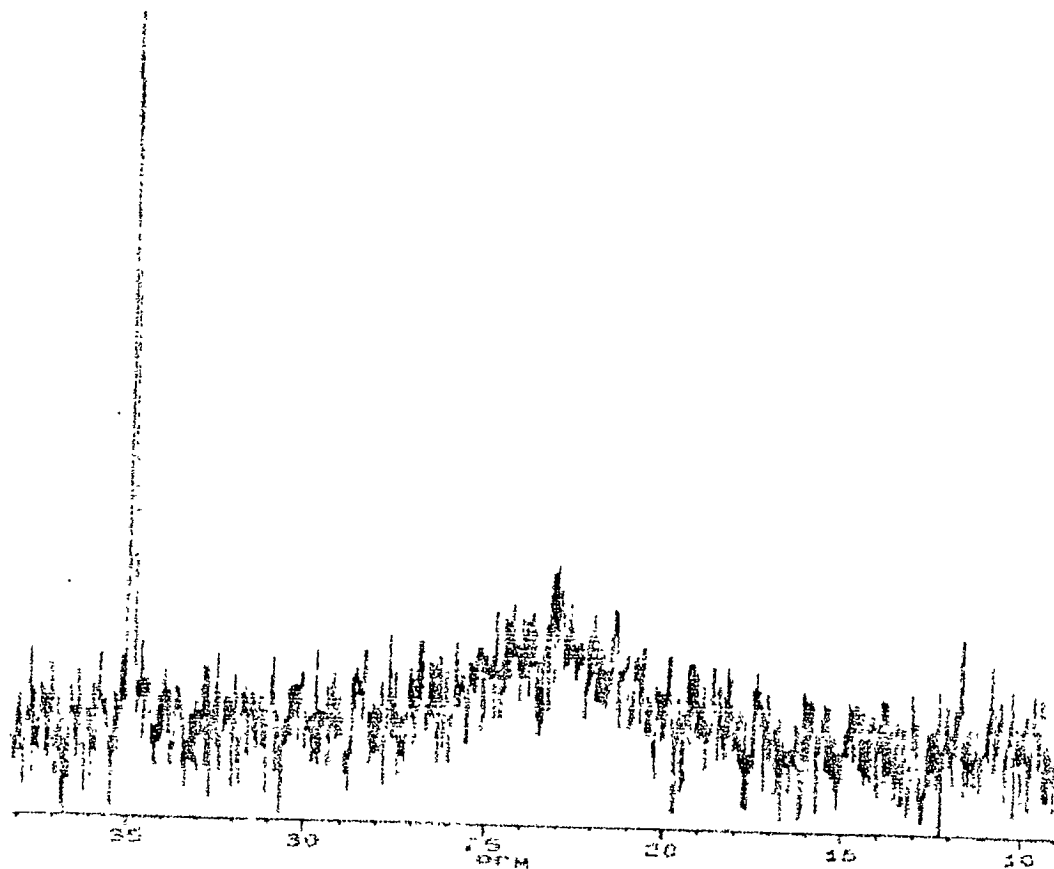


Figura 44. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[(\text{CO})_4\text{Mn}\{(\text{PPh}_2)_2\text{CS}_4\text{C}(\text{PPh}_2)\}\text{Mn}(\text{CO})_4]$ en diclorometano con capilar de agua deuterada.

El tratamiento del compuesto **8** con perclorato de plata genera una tiocetona, de fórmula $[\text{Mn}(\text{PPh}_2)_2\text{CS}(\text{CO})_4]\text{ClO}_4$, como se observa en la figura 45.

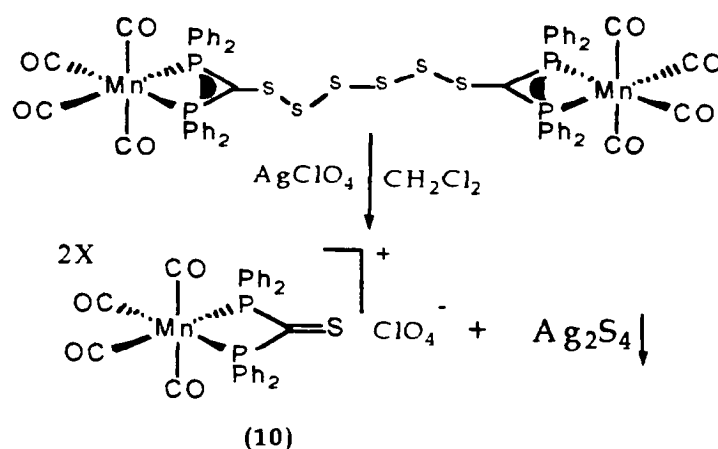


Figura 45. Esquema de reacción para la síntesis de $[\text{Mn}(\text{PPh}_2)_2\text{CS}(\text{CO})_4]\text{ClO}_4$, 10.

Esta misma tiocetona se obtuvo por Oscar Quinzani y Javier Ruiz³⁵, haciendo la reacción similar con tetrafluoroborato de plata. La reacción descrita en la figura 45 es mas conveniente dada las ventajas de la manipulación del perclorato de plata con respecto al tetrafluoroborato de plata

El sulfuro de plata formado es insoluble en la mezcla de reacción y se separa por filtración. El espectro IR señala bandas a $2091,7 \text{ cm}^{-1}$ (f) y 2009 cm^{-1} (mf) (figura 46)

El compuesto **10** es muy inestable, lo que requiere que se genere cada vez que se hace una prueba. Así la reacción de la tiocetona con metil litio, con hidróxido de potasio, o con metóxido de sodio, y de igual manera la reducción con sodio o zinc, genera mezcla de productos de difícil identificación.

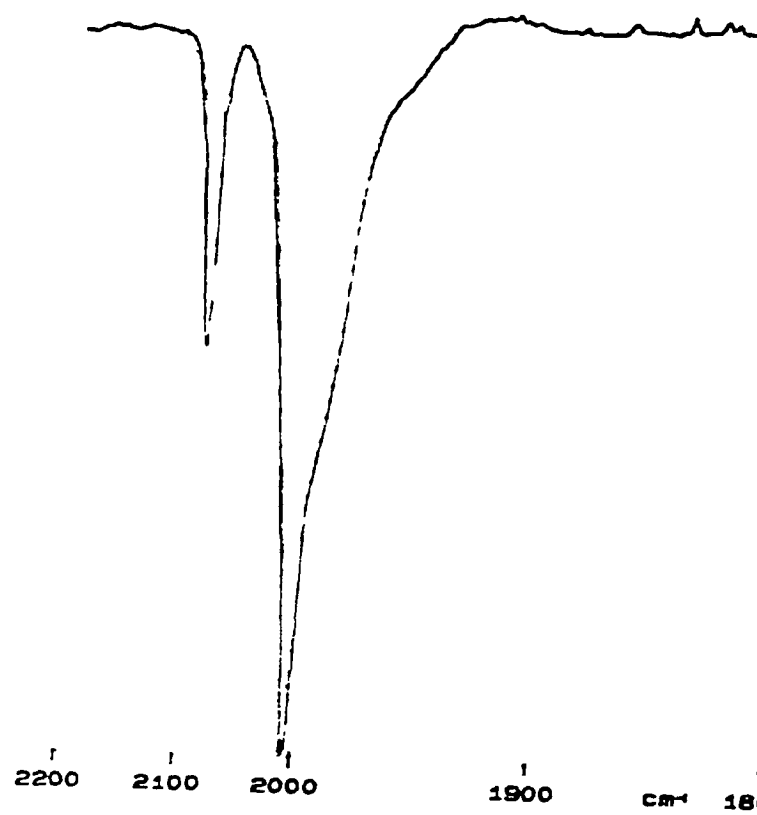


Figura 46. Espectro IR de $[\text{Mn}(\text{dppm-2HS})(\text{CO})_4]\text{ClO}_4$ (10) en tetrahidrofurano.

Sin embargo, la reacción con peróxido de hidrógeno genera un sólo producto como se señala en la figura 47.

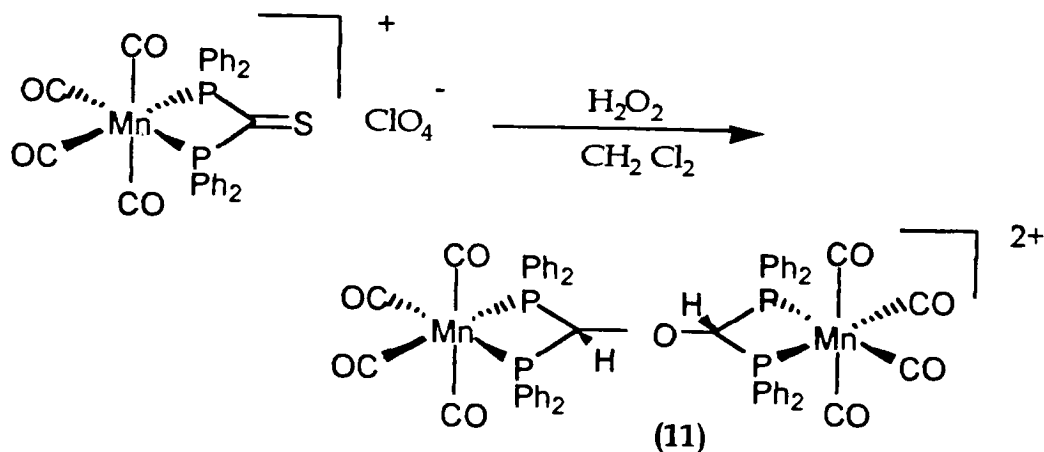


Figura 47. Esquema de reacción para la preparación de $[(\text{CO})_4\text{Mn}\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHOCH}(\text{PPh}_2)_2\}\text{Mn}(\text{CO})_4](\text{ClO}_4)_2$, 11.

El espectro IR del compuesto 11, derivado de la tiocetona, presenta bandas a $2090,1 \text{ cm}^{-1}$ (f), $2025,6 \text{ cm}^{-1}$ (h) y 2010 cm^{-1} (f) (figura 48)

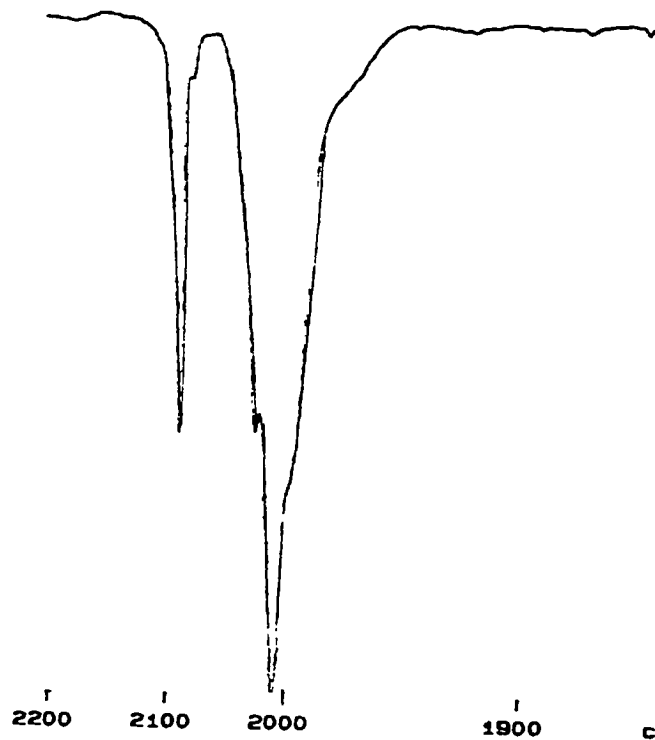


Figura 48. Espectro IR de $[(\text{CO})_4\text{Mn}\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHOCH}(\text{PPh}_2)_2\}\text{Mn}(\text{CO})_4](\text{ClO}_4)_2$ (11) en diclorometano.

El RMN de fósforo 31 (figura 49) señala un singlete ancho a 27 ppm

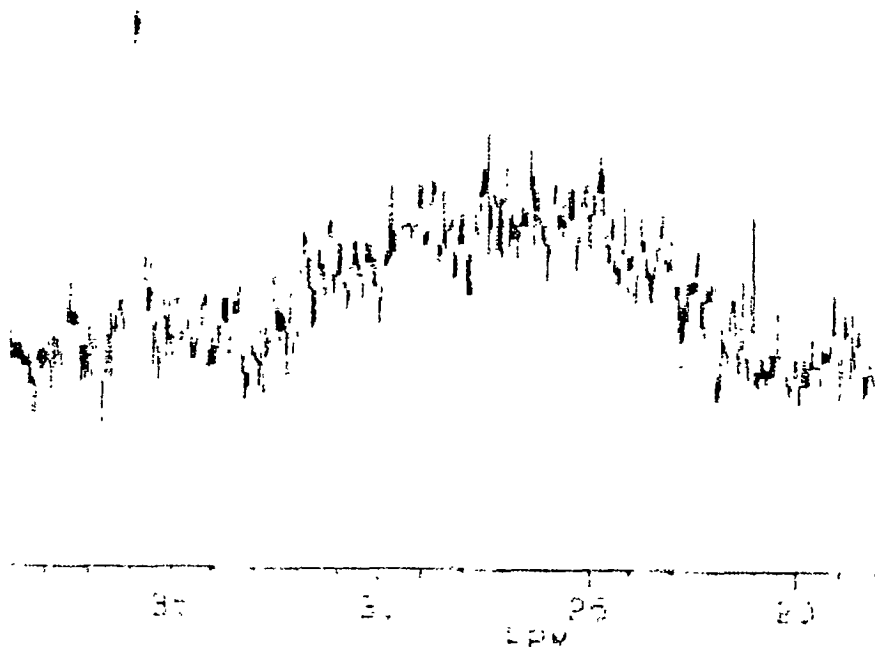
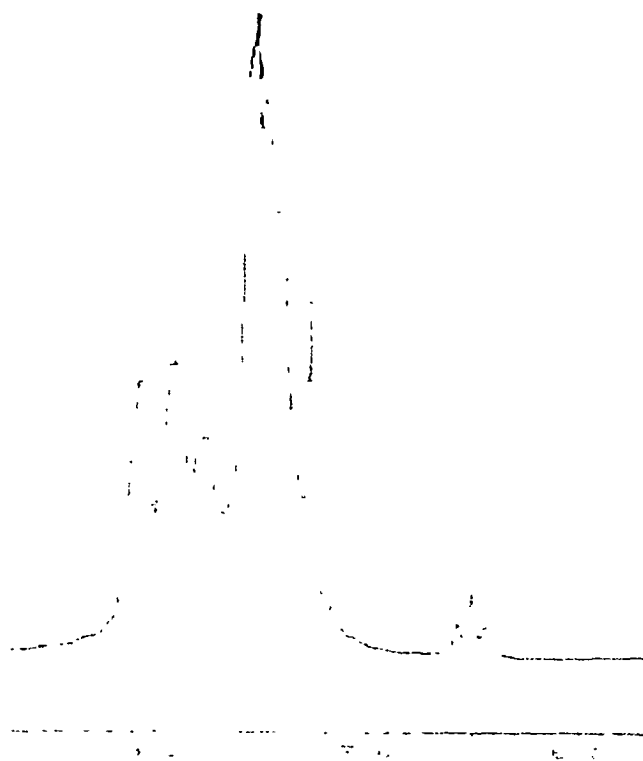


Figura 49. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[(\text{CO})_4\text{Mn}\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHOCH}(\text{PPh}_2)_2\}\text{Mn}(\text{CO})_4](\text{ClO}_4)_2$ en diclorometano deuterado.

El rasgo más sobresaliente en este compuesto, consiste en el RMN de protón un triplete a 6,5 ppm indicando la presencia de hidrógeno en el carbono metilénico central, y además, de 8,1 a 7,1 ppm aparecen las señales correspondientes a los hidrógenos fénlicos (figura 50).

Figura 50. Espectro de ^1H de $[(\text{CO})_4\text{Mn}\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHOCH}(\text{PPh}_2)_2\}\text{Mn}(\text{CO})_4](\text{ClO}_4)_2$



La desprotonación del oxo compuesto protonado mediante la técnica ya conocida, genera el compuesto dinuclear μ -oxo-bis{tetracarbonilbis(difenilfosfino)metanodiuromanganeso(1)}, que contiene un oxígeno puente (Figura 51.)

El espectro IR presenta bandas características a $2073,4 \text{ cm}^{-1}$ (m), $1990,7 \text{ cm}^{-1}$ (f) y $1964,1 \text{ cm}^{-1}$ (m) (figura 52).

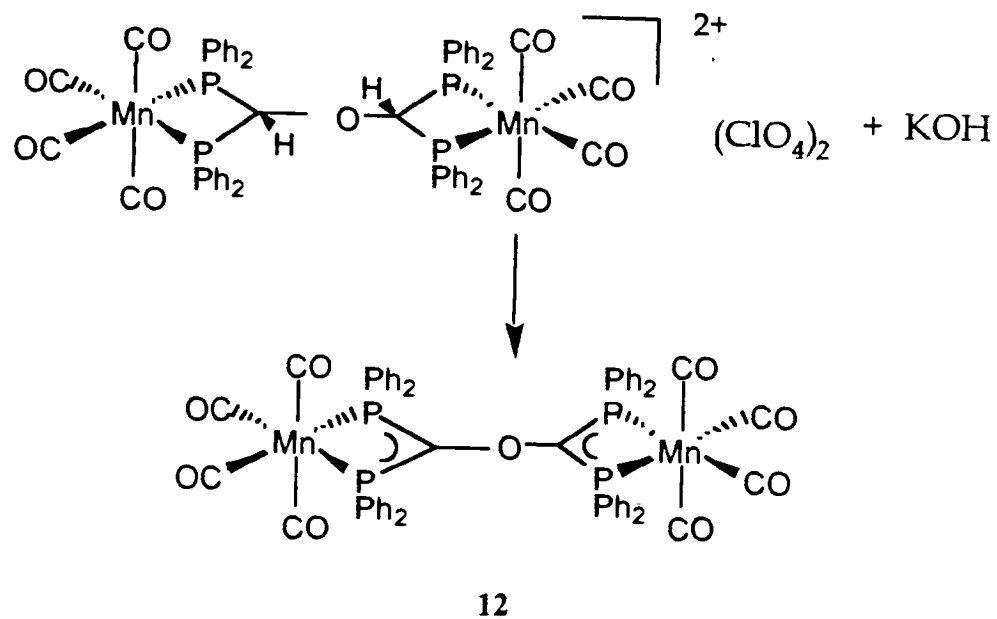


Figura 51. Esquema de reacción para la preparación de $[(CO)_4Mn\{(PPh_2)_2COC(PPh_2)_2\}Mn(CO)_4]$, 12.

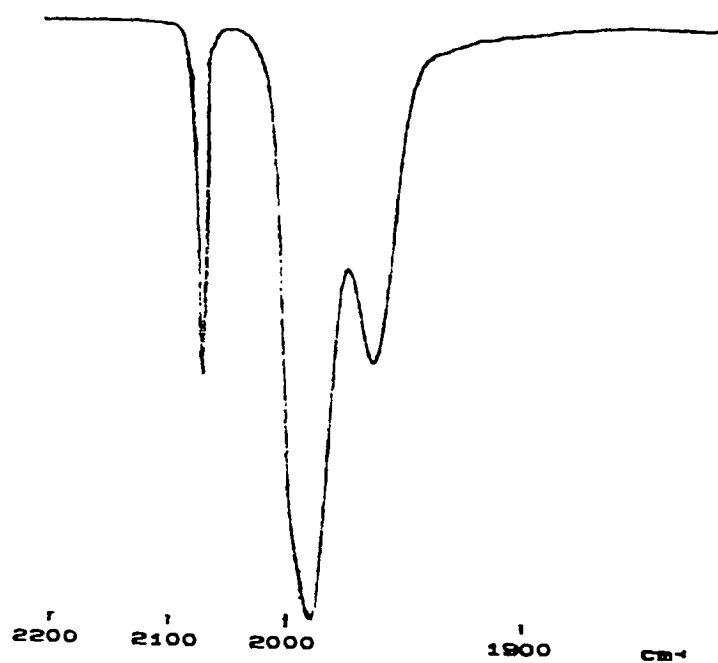


Figura 52. Espectro IR de $[(CO)_4Mn\{(PPh_2)_2COC(PPh_2)_2\}Mn(CO)_4]$ (12) en diclorometano

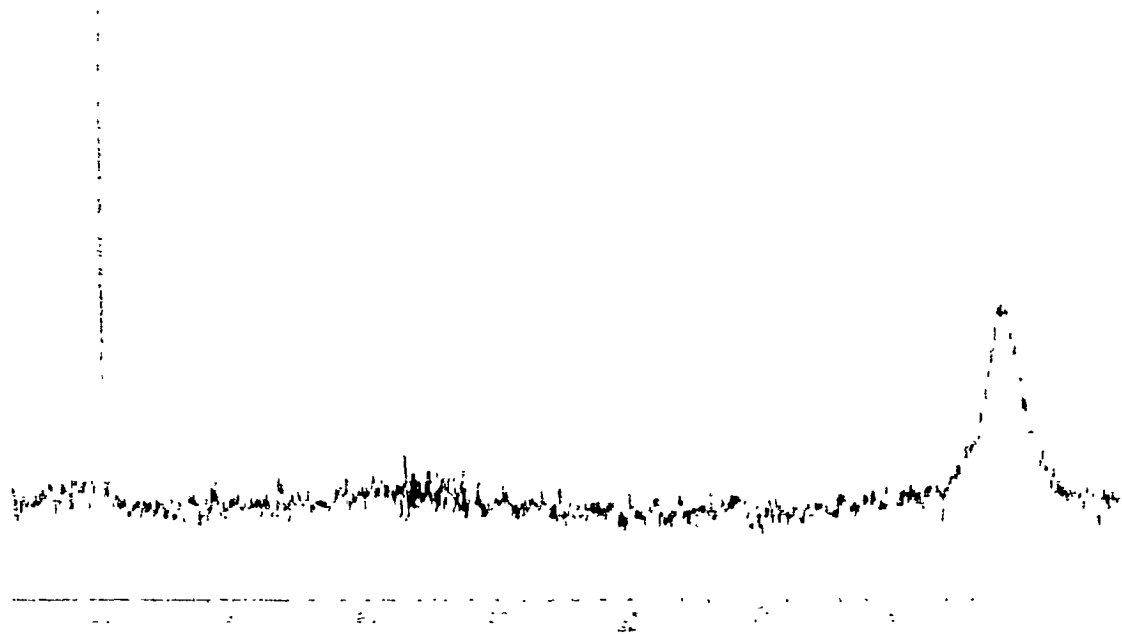


Figura 53. Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[(\text{CO})_4\text{Mn}\{(\text{PPh}_2)_2\text{COC}(\text{PPh}_2)_2\}\text{Mn}(\text{CO})_4]$ (12) en diclorometano deuterado.

El RMN de fósforo 31 para el compuesto 12 presenta una señal ancha a 1 ppm (figura 53)

En el RMN de protón se observa la desaparición de la señal triplete a 6,5 ppm..

La tabla III resume los datos IR para los compuestos 9 - 12.

La conductividad del compuesto 12 es prácticamente nula, lo que está de acuerdo para la formulación propuesta para este compuesto neutro.

En la tabla IV se presentan los datos de RMN para los compuestos obtenidos en las reacciones.

Tabla III. Medidas de conductividad y espectros de IR para los compuestos obtenidos en las reacciones

Compuesto	ν_{CO} (cm ⁻¹) ^a	Conductividad ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$) ^c
9 [(CO) ₄ Mn{(PPh ₂) ₂ }CS ₄ C{(PPh ₂) ₂ }Mn(CO) ₄]	2072,9 (f), 1965,6 (m)	
10 [Mn(dppm-2HS)(CO) ₄]ClO ₄	2091,7 (f), 2009,4 (d) ^b	
11 [(CO) ₄ Mn{(PPh ₂) ₂ CHOCH{(PPh ₂) ₂ }Mn(CO) ₄ }]ClO ₄) ₂	2090,1 (f), 2025,6(h), 2010(f)	
12 [(CO) ₄ Mn{(PPh ₂) ₂ COC{(PPh ₂) ₂ }Mn(CO) ₄ }]	2073,4 (f), 1990 (f), 1964.1(m)	6.48

a En diclorometano, b en tetrahidrofurano, c en acetona

Tabla IV: Datos espectroscópicos de RMN para los compuestos obtenidos en las reacciones.

Compuesto	³¹ P{ ¹ H}RMN (ppm)	¹ H RMN (ppm) ^b	J _{HP} (Hz)
9 [(CO) ₄ Mn{(PPh ₂) ₂ }CS ₄ C{(PPh ₂) ₂ }Mn(CO) ₄]	23(s,a) ^a		
10 [(CO) ₄ Mn{(PPh ₂) ₂ CHOCH{(PPh ₂) ₂ }Mn(CO) ₄ }]ClO ₄) ₂	27(s,a) ^b	8,1-7,1 (40H),6,5 (t 2H)	13
11: [(CO) ₄ Mn{(PPh ₂) ₂ COC{(PPh ₂) ₂ }Mn(CO) ₄ }]	1(s,a) ^b	8,1-7,1 (40H)	

a En diclorometano con capilar de agua deuterada

b en diclorometano deuterado

PARTE EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

Todas las reacciones se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno y en la línea de vacío usando matraces de tipo Schlenk

Las reacciones se realizan en línea de vacío-nitrógeno porque es la técnica estándar para la manipulación de sustancias volátiles, muy tóxicas o sensitivas al aire. Aunque muchas reacciones no presentan ninguna de estas características, la técnica es utilizada porque permite manipular cantidades muy pequeñas de los reactivos, por ejemplo 5μ moles de un gas pueden ser fácilmente medidos con una exactitud de $\pm 1\%$

La línea de vacío es construida utilizando vidrio tipo Pyrex, el cual presenta varias ventajas por su transparencia, solidez, inactividad química y manipulación. Un juego de llave de tres vías permite hacer vacío a los matraces (preferiblemente de tipo "Schlenk") y luego llenarlos de nitrógeno y así realizar las reacciones en esta atmósfera (figura 54).

La unidad principal de la línea de vacío es la bomba de vacío. Esta bomba opera continuamente alcanzando un vacío óptimo de aproximadamente 10^{-4} mmHg. Sin embargo, sustancias corrosivas, como agua, ácidos, cualquier gas que se libere en una reacción, disolventes al evaporar una solución a sequedad, pueden entrar a la bomba. Para evitar la entrada de estas sustancias que pueden corroer la bomba o disolverse en el aceite, se requiere de una trampa, la cual consiste en un recipiente colector enfriado permanentemente en nitrógeno líquido dentro de un recipiente térmico ("Dewar").

La otra unidad importante consiste en la fuente de nitrógeno conectada a la línea. El flujo de nitrógeno se verifica por medio de dos frascos borboteadores uno a la entrada y otro a la salida y otro a la salida

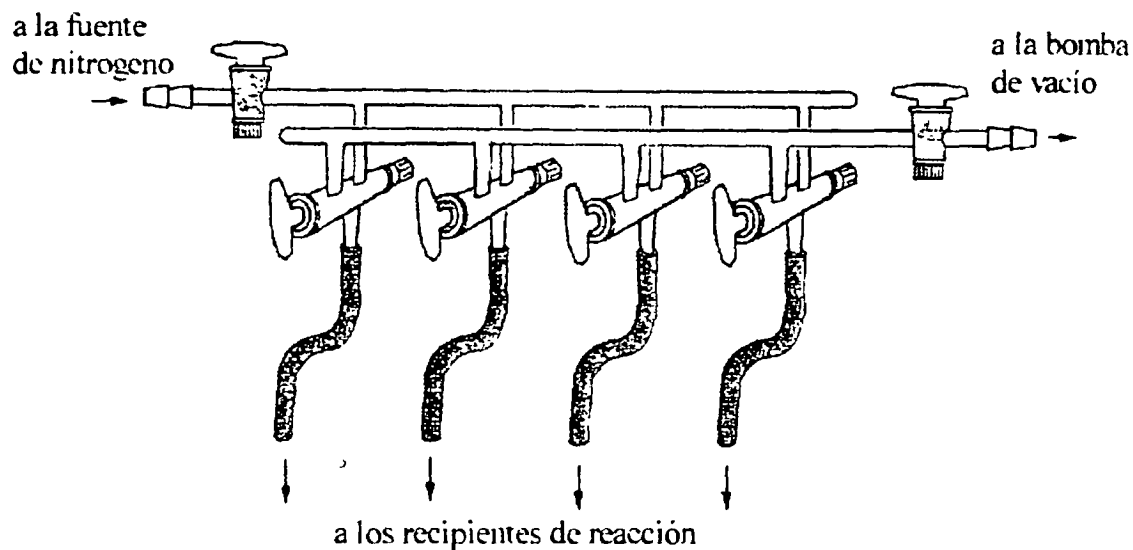


Figura 54. Esquema de la Línea de Vacío.

Es conveniente describir como se realiza una filtración en la línea de vacío. Para esto, se conecta el matraz con la sustancia a filtrar a una de las tomas ubicadas antes de la llave de paso de nitrógeno y el matraz colector a una toma después de dicha llave. Una vez en nitrógeno, ambos recipientes se conectan por un tubo metálico delgado y hueco con un filtro en uno de sus extremos ("transfer"). Se cierra la llave de paso de manera que se genera una sobrepresión de nitrógeno en el primer matraz, lo que promueve el paso de la disolución hacia el matraz colector. Este es un procedimiento de rutina utilizado para separar compuestos sensibles al aire.

Los disolventes a utilizar deben estar libre de impurezas. Usualmente, el agua es la impureza más significativa, por lo cual los disolventes son tratados con agentes secantes y se mantienen en atmósfera de nitrógeno.

Los disolventes utilizados se purifican con los siguientes agentes secantes.

Tabla V. Agentes secantes para purificar disolventes.

Disolvente	Agente secante
THF	Na en hilos
ETER	Na en hilos
ETANOL	CaSO ₄
HEXANO	Na
CH ₂ Cl ₂	CaH ₂
TOLUENO	Na
ACETONA	K ₂ SO ₄

El sodio (Na) es un agente secante comúnmente utilizado y es extremadamente efectivo, se puede emplear en trozos o hilos. El Na reacciona vigorosamente cuando el agua está presente, por lo que la solución debe presentar una coloración violeta indicando que el disolvente esta completamente seco.

El hidruro de calcio (CaH₂) es insoluble en todos los disolventes por lo cual no reacciona. Es muy efectivo para remover impurezas protónicas

El sulfato de calcio (CaSO_4) es un buen agente secante, más bien de baja capacidad, por lo que es aconsejable utilizarlo en gránulos. Presenta una coloración azul en su estado óptimo y se torna rosado cuando ya no es efectivo.

El sulfato de potasio (K_2SO_4) también es un agente secante eficaz.

El proceso de purificación de los disolventes consiste en colocar el disolvente impuro con el secante y calentarlo a reflujo continuamente por una o dos horas, al cabo de ese tiempo, se cierra el colector adaptado al reflujo para recoger el disolvente puro (Ver figura 55)

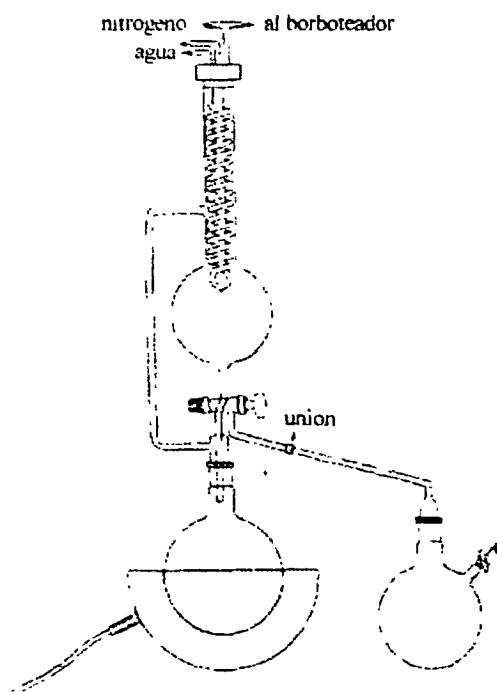


Figura 55. Diagrama para reflujo de los Disolventes.

La resonancia magnética nuclear puede ser aplicada para estudiar otros núcleos como ^{13}C , ^{11}B , ^{19}F , ^{29}S , ^{119}Sn y juegan un papel especial en el estudio e investigación de la esteoquímica dinámica (comportamiento fluxional) en moléculas organometálicas.³⁶

3.1.3. Difracción de rayos X.

Los estudios mediante difracción de rayos-X para el complejo con ligando puente (S_6), se llevaron a cabo en un difractómetro Enraf-Nonius CAD4 del Departamento de Química Física y Analítica de la Universidad de Oviedo. La estructura se resolvió utilizando los programas DIRDIF y SHELX76

3.1.4. Análisis elemental.

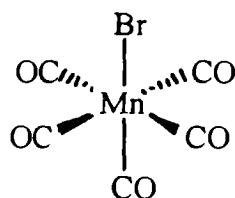
Los análisis elementales de carbono y hidrógeno se efectuaron en un microanalizador Perkin Elmer 240-B

3.1.5. Medidas de Conductividad.

Las medidas de conductividad se realizaron en acetona, a temperatura ambiente de 25 °C aproximadamente, a una concentración entre 1×10^{-4} y 5×10^{-4} M y en un conductímetro Jenway PCM3.

3.2 Preparación de Compuestos de partida.

3.2.1. Obtención de Bromopentacarbonilmanganeso (I), $\text{MnBr}(\text{CO})_5$, 1.

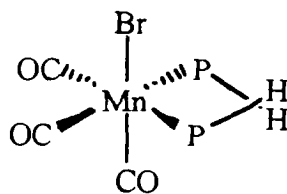


Se disuelven 3 g de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (7,69 mmol) en 4 cm^3 de diclorometano. Se añaden 3,6 cm^3 de Br_2 (7,82 mmol) y se agita la mezcla durante 15 minutos. Posteriormente, se añaden 40 cm^3 de diclorometano y se filtra a través de tierras diatomeas. La disolución se seca al vacío y se obtiene un sólido amarillo.

Rendimiento 4,021 g (95%)

IR en diclorometano, ν_{CO} (cm^{-1}): 2137,8 (d) 2051,7 (f) 2006,9 (d-m)

3.2.2. Obtención de fac-Bromotricarbonilbis(difenilfosfina)metanomanganeso (I), $\text{fac-}[\text{MnBr}(\text{dppm})(\text{CO})_3]$, 2

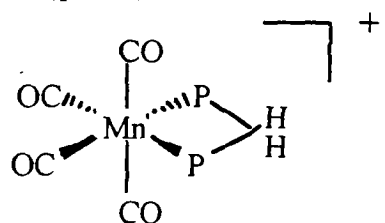


Se disuelven 0,2 g de $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ (0,73 mmol) y 0,28 g de dppm (0,73 mmol) en 5 cm^3 de tolueno. Se calienta a reflujo la disolución durante 10 minutos. Transcurrido este tiempo, se evapora el disolvente a vacío hasta sequedad, con lo que se obtiene un sólido amarillo.

Rendimiento. 0,35 g (79,5%)

IR en diclorometano, ν_{CO} (cm^{-1}) 2024 (f) 1954 (m) 1918 (m)

3.2.3. Obtención de Perclorato de tetracarbonilbis(difenilfosfino)metanomanganeso (I), $[\text{Mn}(\text{dppm})(\text{CO})_4]\text{ClO}_4$, **3**



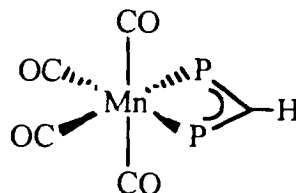
En un schlenk protegido de la luz, se disuelven 0,35 g de fac- $[\text{MnBr}(\text{dppm})(\text{CO})_3]$ (0,58 mmol) en 30 cm^3 de diclorometano, se añaden 0,14 g de AgClO_4 (0,68 mmol), se hace pasar una corriente de monóxido de carbono a través de la solución y se agita fuerte y constantemente durante dos horas.

Terminada la reacción, se filtra a través de un "transfer" en la línea de vacío. Se lava el residuo con 30 cm^3 de diclorometano y se filtra, se repite una vez más el proceso de lavado. El volumen total de filtrado se pasa a través de tierras diatomeas. Se evapora el filtrado a sequedad y se obtiene un sólido pardo-gris.

Rendimiento. 0,297 g (78,2%)

IR en diclorometano, ν_{CO} (cm^{-1}). 2093,2 (m) 2026 (h) 2013,6 (f) 1998 (h).

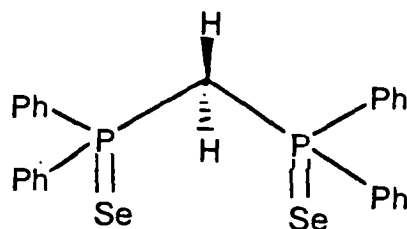
3.2.4. Obtención de Tetracarbonil-bis(difenilfosfino)metanuromanganeso (I),
 $[\text{Mn}(\text{dppm-H})(\text{CO})_4]$, **4**



Se disuelven 0,50 g de $[\text{Mn}(\text{dppm})(\text{CO})_4]\text{ClO}_4$ (0,77 mmol) en 40 cm³ de diclorometano. Se añden 12 granallas de hidróxido de potasio y se agita la mezcla durante dos horas. Transcurrido este tiempo el infrarrojo indica la presencia de un compuesto diferente al de partida. El producto no se separa de la mezcla de reacción. IR en diclorometano. ν_{CO} (cm⁻¹): 2069,8 (m) 1989,0 (f) 1954,5 (m)

3.3. Preparación de Compuestos de Partida con dppm Selenada.

3.3.1. Obtención de bis(difenilseleniofosfino)metano, dppmSe_2 , **5**



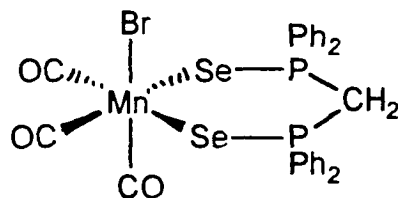
Se disuelven 0,50 g dppm (1,302 mmol) y 0,20 g de Se (2,53 mmol) en 15 cm³ de tolueno. Se agita y se calienta a reflujo durante 20 minutos. Se evapora a sequedad y se obtiene un sólido blanco.

Rendimiento. 0,6261 g (88,7%)

RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en tolueno (ppm). 25,88 (s)

RMN de ^1H en CD_2Cl_2 (ppm). 7,9 - 7,4 (C_6H_5 , 20H) 4,3 (t, CH_2 , 2H).

3.3.2. Obtención de fac-Bromotricarbonilbis(difenilseleniofosfino)metano manganeso(I), fac-[MnBr(dppmSe $_2$)(η^2 -Se)(CO) $_3$], **6**



Se disuelven 0,050 g de dppmSe $_2$ (0,092 mmol) y 0,025 g de MnBr(CO) $_5$ (0,091 mmol) en 5 cm 3 de tolueno, se agita y se calienta durante una hora a 60 °C. Terminada la reacción, se precipita el compuesto como un sólido amarillo. Se filtra y se seca el sólido al vacío, el filtrado se descarta.

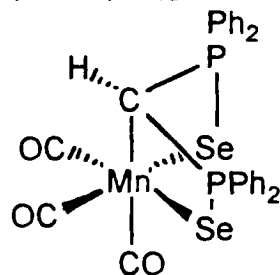
El sólido obtenido se recrystaliza en frío en una mezcla de diclorometano-hexano.

Rendimiento. 0,040 g (57,1%)

IR en diclorometano, νCO (cm $^{-1}$). 2090(d) 2019(f) 1935,1(m) 1912,6(d-m).

RMN ^{31}P CH_2Cl_2 D_2O (ppm) 22,99 (s)

3.3.3. Obtención de fac-tricarbonil-bis(difenilseleniofosfino)metanomanganeso(I), fac-[Mn(CO) $_3$ dppmSe $_2$ (η^2 -Se, η^1 -C)], **7**



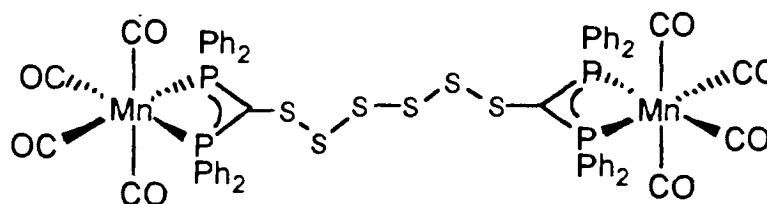
Se disuelven 17 mg de fac- $[\text{MnBr}(\text{dppmSe}_2)(\eta^2\text{-Se})(\text{CO})_3]$ (0,025 mmol) en 6 cm^3 de diclorometano, se agregan 6 granallas de KOH y se agita durante una hora. En este momento el IR indica que la reacción ha terminado. Se concentra la solución y se hace RMN de ^{31}P .

IR en diclorometano, ν_{CO} (cm^{-1}): 2007,1 (f) 1914,7 (m) 1903(h)

RMN ^{31}P $\text{CH}_2\text{-Cl}_2$ D_2O (ppm): 25,01 (s)

3.4 Síntesis de Compuestos dinucleares con ligando puente.

3.4.1. Obtención de μ hexazufrebis{tetracarbonilbis(difenilfosfino)metanuroman-ganeso (I)}, $[(\text{CO})_4\text{Mn}\{(\text{PPh}_2)_2\text{CS}_6\text{C}(\text{PPh}_2)_2\}\text{Mn}(\text{CO})_4]$, **8**.



Una disolución de 0,77 mmoles de $[\text{Mn}(\text{dppm-H})(\text{CO})_4]$ en 30 cm^3 de diclorometano se adiciona, gota a gota, y con agitación constante sobre 0,058 g de S_8 (0,23 mmol). Una vez terminada la adición, se continúa agitando por 15 minutos. Se filtra mediante transfer y se lleva a sequedad obteniéndose un sólido amarillo. El sólido amarillo obtenido se purifica por Cromatografía de Columna.

Preparación de la Columna:

- Se rellena la columna con alúmina de actividad (III) a una altura de 4 cm

- Se adicionan y eluyen unos 30 cm³ de hexano
- Casi terminada la elución de hexano, se adiciona el compuesto a purificar, previamente mezclado con alúmina
- Con una mezcla diclorometano-hexano (1:2 v/v) se procede a la separación del compuesto
- La elución de la mezcla se continua hasta recoger toda la solución amarilla que contiene el compuesto
- Se evapora el disolvente de la solución recogida y se obtiene un sólido amarillo

Rendimiento 0,26 g (89,6%)

IR en diclorometano, ν_{CO} (cm⁻¹). 2073,8 (f) 1991,8 (f) 1966,9(m)

RMN de ³¹P en diclorometano, (ppm) 25(s,a)

Análisis elemental (%) encontrado 54,19 C ; 3,34 H

calculado 53,96 C ; 3,12 H

Los cristales para rayos-X se obtienen por difusión lenta de hexano en diclorometano

Datos Cristalográficos C₅₈H₄₀Mn₂O₈P₄S₆ M= 1291,08

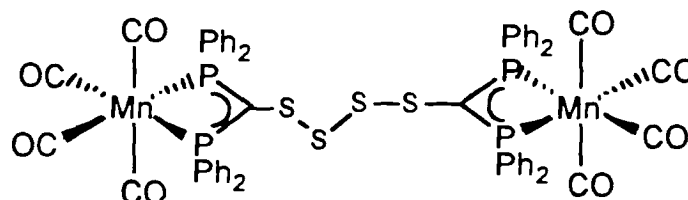
triclínico, grupo espacial P1, a = 13,445 (2) Å, b = 14,052 (3) Å, c = 16,369 (4) Å,

α = 85,34 (1)°, β = 73,50 (1)°, γ = 89,28 (1)°, V = 29,55(1) Å³, Z = 2

$\delta_{\text{cal}}=1,451 \text{ g/cm}^3$

3.5. Reactividad de μ -hexazufrebis-{tetracarbonilbis(difenilfosfino)metanuro manganeso (I)}

3 5 1 Obtención de μ -tetrazufrebis{tetracarbonilbis(difenilfosfino)metanuro-manganeso(I)}, $[(CO)_4Mn\{(PPh_2)_2CS_4C(PPh_2)_2\}Mn(CO)_4]$, **9**



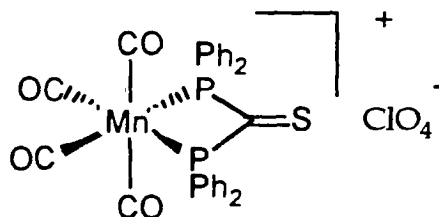
Se disuelven 21 mg de $[(CO)_4Mn\{(PPh_2)_2CS_6C(PPh_2)_2\}Mn(CO)_4]$ (0,016 mmol) en 5 cm³ de tetrahidrofurano y se colocan en un baño de hielo a 0 °C. Con agitación continua se adiciona, gota a gota, 20 μ L de Butil-litio (0,032 mmol) A los 10 minutos de agitación, se quita el baño de hielo. La agitación continúa durante 24 horas. Transcurrido este tiempo se adicionan otros 20 μ L de Butil-litio (0,032 mmol) y a los 15 minutos se termina la reacción.

IR en tetrahidrofurano, ν_{CO} (cm⁻¹) 2072,1 (f) 1993,0(f) 1962,4(m)

IR en diclorometano, ν_{CO} (cm⁻¹) 2072,9 (f) 1991,6 (f) 1965.6(m)

RMN ³¹P, δ (ppm CH₂Cl₂ D₂O) 23 (s,a)

3 5.2. Obtención de Perclorato de tetracarbonil-bis(difenilfosfino)tiometanuro-manganeso(I), $[Mn(PPh_2)_2CS(CO)_4] ClO_4$, **10**

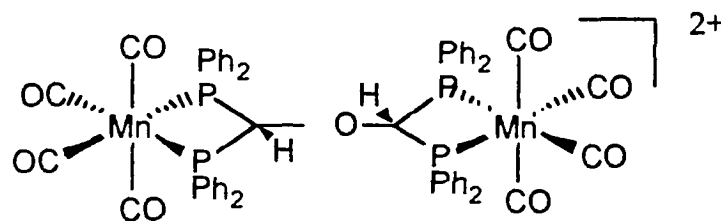


En un schlenk protegido de la luz, se disuelven 20 mg de $[(\text{CO})_4\text{Mn}\{(\text{PPh}_2)_2\text{CS}_6\text{C}(\text{PPh}_2)_2\}\text{Mn}(\text{CO})_4]$ (0,015 mmol) en 5 cm³ de diclorometano, se adiciona 0,013 g de AgClO_4 (0,063 mmol) Se agita durante 45 minutos Se filtra, se evapora a sequedad y se redisuelve en tetrahidrofurano para tomar IR.

Este producto no se aisla por ser muy inestable, por lo que es utilizado inmediatamente una vez preparado para otras reacciones

IR en tetrahidrofurano, ν_{CO} (cm⁻¹) 2091,7 (f) 2009,4 (d)

3.5.3 Obtención de Perclorato de μ -oxobis{tetracarbonilbis(difenilfosfino)meta-nomanganeso(I)}, $[(\text{CO})_4\text{Mn}\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHOCH}(\text{PPh}_2)_2\}\text{Mn}(\text{CO})_4](\text{ClO}_4)_2$, 11



Se prepara $[\text{Mn}(\text{PPh}_2)_2\text{C}=\text{S}(\text{CO})_4]\text{ClO}_4$ según el procedimiento 3.5.2, utilizando 200 mg de $[(\text{CO})_4\text{Mn}\{(\text{PPh}_2)_2\text{CS}_6\text{C}(\text{PPh}_2)_2\}\text{Mn}(\text{CO})_4]$ (0,155 mmol) y 0,13 g de AgClO_4 (0,627mmol). A la disolución del compuesto en diclorometano se adiciona 6 gotas de H_2O_2 , se agita durante una hora y se filtra por tierras diatomeas. A esta última disolución, se adiciona una mezcla de diclorometano /etanol /agua, dejando en reposo por un día. En este tiempo se forma un precipitado negro de impurezas de plata; se filtra para eliminar estas impurezas.

El filtrado se evapora a sequedad y se obtienen un sólido amarillo pálido.

El sólido se puede cristalizar mediante difusión lenta de diclorometano /etanol /éter. También se puede cristalizar el compuesto por evaporación lenta al aire de una mezcla de diclorometano /etanol /agua /acetona.

Rendimiento: 0,154 g (79,8%)

IR en diclorometano, ν CO (cm^{-1}). 2090,1 (f), 2025,6 (h); 2010 (f)

IR en sólido, (cm^{-1} , KBr). 2090 (f) 1997 (f) 1483 (m) 1436 (f) 1254 (f)
1238 (f) 720 (f)

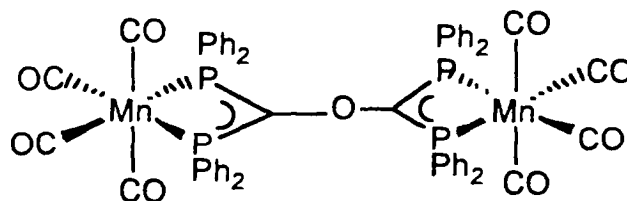
Análisis elemental encontrado (%). 54,09 C ; 3,88 H

calculado (%). 53,96 C ; 3,12 H

RMN de ^{31}P δ (ppm CD_2Cl_2) 27 (s, a)

RMN de ^1H δ (ppm CD_2Cl_2). 8,1 - 7,15 (C_6H_5) ; 6,5 (t, J=13Hz)

3.5.4 Obtención de μ -oxo-bis{tetracarbonil-bis(difenilfosfino)metanuroman-ganeso(I)}, $[(\text{CO})_4\text{Mn}\{(\text{PPh}_2)_2\text{COC}(\text{PPh}_2)_2\}\text{Mn}(\text{CO})_4]$, **12**



Se disuelven 70 mg de $[(\text{CO})_4\text{Mn}\{(\text{PPh}_2)_2\text{CHOCH}(\text{PPh}_2)_2\}\text{Mn}(\text{CO})_4](\text{ClO}_4)_2$ (0,053 mmol) en 8 cm^3 de diclorometano y se añaden 8 granallas de hidróxido de potasio. Se agita por una hora, transcurrido este tiempo el IR indica que se ha completado la reacción. Se filtra mediante transferencia y el sólido resultante se lava con hexano. Se obtiene un sólido pardo amarillo.

Rendimiento: 11 mg (15,7%)

IR en diclorometano, ν_{CO} (cm^{-1}). 2073,4 (f) ; 1990 (f) ; 1964,1 (m)

IR en tetrahidrofurano, ν_{CO} (cm^{-1}) 2071,2 (f) 1994,1 (f) 1955,3 (m)

RMN de ^{31}P δ (ppm CD_2Cl_2). 1 (s, a)

RMN de ^1H δ (ppm CD_2Cl_2). 8,1 - 7,1 (C_6H_5)

Conductividad en Acetona $1,96 \times 10^{-3}\text{M}$. 6,48

CONCLUSIONES

4. CONCLUSIONES

Al culminar el presente trabajo puedo destacar las siguientes conclusiones:

1. Con el presente, se inician en nuestro medio trabajos de investigación que incluyen el manejo de sustancias altamente sensibles al aire y a la humedad y controlar la preparación de productos que no se logra sin estos sistemas especiales. Además el trabajo me ha permitido el manejo de técnicas espectrocópicas no disponibles localmente, entre las que destaco, la utilización de espectrofotómetro de RMN e interpretación de los respectivos espectros, entre otras.
2. El ligando dppm es de gran utilidad en la síntesis de complejos metálicos. La reacción del ligando dppm con Se produce la difosfina modificada dppmSe₂ y se comprueba que el selenio unido al fósforo, modifica la reactividad de este ligando.
3. La deprotonación del ligando dppm coordinado produce el dppm-H, cuya reactividad conduce a la formación de complejos di y heterometálicos.
4. La obtención de una interesante especie dimetálica de Mn(I) con un hexasulfuro puente, abre nuevas perspectivas sintéticas de sustancias con interacción de centros metálicos.
5. La reactividad preliminar del complejo de Mn(I) con un hexasulfuro puente queda demostrada principalmente en procesos de protonación, desprotonación y reacciones redox.

SUGERENCIAS

5. SUGERENCIAS

- 1 Debido al potencial químico del ligando dppm-H al estabilizar complejos, puede ser utilizado como secuestrador de metales, en medios no acuosos, formando complejos estables con metales contaminantes. Habría que adaptarlo a medios acuosos y esto sería un problema a estudiar con implicaciones analíticas
- 2 Debido a las características estructurales y electrónicas presentada en los complejos difosfinometanuro se puede iniciar el estudio de estos compuestos en el plano electroanalítico, de electrodos modificados, campo que no ha sido explorado todavía
- 3 Continuar el estudio de la reactividad del complejo dinuclear de manera que se pueda enfatizar la potenciabilidad en habilidades catalíticas.
- 4 Continuar el trabajo de investigación de estos compuestos en coordinación con el departamento de analítica, de manera tal que se puedan encontrar aplicaciones analíticas posibles.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. B. Chaudret, B. Delavaux, R. Poiblanç, *Coord Chem. Rev.*, 1988, **86**, 191.
2. V. A. Trumpy, T. A. Oriskovich y T. N. Gallaher, *Journal of Chemical Education*, 1995, **72**, 357-359.
3. M. Cowie, E. Singleton, *Organometallics*, 1988, **7**, 1663.
4. R. J. Puddehatt, *Chem Soc. Rev.*, 1983, **12**, 99
5. Para una reciente revisión ver, por ejemplo A. Laguna, M. Laguna, *J Organomet. Chem.*, 1990, **394**, 743, y referencias allí citadas.
6. K. Issleib, H. P. Abicht, *J Prakt Chem.*, 1970, **312**, 456.
7. H. Schmidbaur, J. R. Mandl, *Angew Chem. Int. Ed.*, 1977, **16**, 640
8. Y. Yuang-Fu, A. Wojcicki, M. Calligaris, G. Nardin, *Organometallics*, 1986, **5**, 47.
9. J. Ruiz, M. Vivanco, V. Riera, S. Gracia-Granda, M. A. Salvadó, *Organometallics*, 1996, **15**, 1079.
10. J. Ruiz, R. Araúz, M. Vivanco, V. Riera, S. Garcia-Granda, A. Menéndez-Velázquez, *Organometallics*, 1994, **13**, 4162.
11. H. H. Karsch, B. Deubelly, G. Muller, *J Organomet. Chem.*, 1988, **352**, 47.
12. H. H. Karsch, *Chem Ber.*, 1984, **117**, 783.
13. C. E. Briant, K. P. Hall, P. Mingos, *J. Organomet. Chem.*, 1982, **229**, C5.
14. J. W. A. van der Velden, P. T. Beurskens, J. M. M. Smits, J. J. Bour, F. A. Vollenbroek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1979, 1162.
15. S. Al-Jibori, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1982, 286.

16. J. Ruíz, R. Araúz, V. Riera, M. Vivanco, S. García-Granda, E. Pérez-Carreño J. Chem. Soc., Chem Commun. 1993, 740.
17. H. H. Karsch, U. Keller, S. Gamper, G. Muller, Angew. Chem Int. Ed., 1990, **29**, 295.
18. H. H. Karsch, A. Appelt, G. Hanika, J. Organomet. Chem., 1986, **312**, C1.
19. J. M. Bassett, J. R. Mandl, H. Schmidbaur, Chem. Ber., 1980, **113**, 1145.
20. B. T. Sterendeg et al., J. Am. Chem. Soc., 1995, **117**, 245.
21. M. Lusser, P. Peringer, J. Organomet. Chem., 1986, **312**, C61.
22. J. Ruíz, V. Riera, X. Solans, E. Tauler, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1990, 1607.
23. G. M. Dawkins, M. Green, J. C. Jeffery, C. Sambale, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983, 499.
24. M. P. Brown, A. Yavari, K. W. Muir, L. Manojovic-Muir, J. Organomet. Chem., 1983, **256**, C19.
25. M. E. González M., Tesis Doctoral, 1997, 13.
26. H. H. Karsch, G. Grauvogl, B. deubelly, G. Muller, Organometallics, 1992, **11**, 4238.
27. H. H. Karsch, A. Appelt y G. Muller, Angew. Chem. Int. Engl., 1986, **25**, 823.
28. P. Braunstein, R. Hasselbring, A. Tiripicchio, F. Ugozzoli, J. Chem. Soc., Chem Commun., 1995, 37.
29. J. Ruíz, V. Riera, M. Vivanco, S. García-Granda, A. García-Fernández, Organometallics, 1992, **11**, 4077.
30. J. Ruíz, V. Riera, M. Vivanco, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, Organometallics, 1996, **15**, 1082.

31. W. L. Jolly, *The Synthesis and Characterization of inorganic compounds*, Prentice-Hall, Inc., U. S.A., 1970, 298.
32. M Valderrama, R Contreras, *Bol, Soc, Chi. Quim.*, 1995, **40**, 111 - 115.
33. R. Araúz *Tesis Doctoral*, 1995, 68.
34. M. Ceroni, *Comunicación oral*, Facultad de química, Universidad de Oviedo, España 1998.
35. O. Quinzani. *Comunicación oral*, Facultad de química, Universidad de Oviedo, España 1998.
36. H Zuckerman, *Basic Organometallic Chemistry*, 1985, Walter de Gruyter, Berlin, New York.