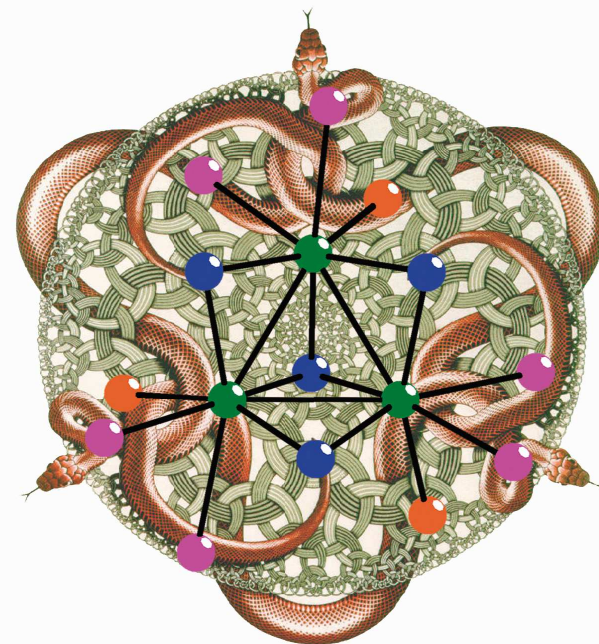


Funcionalización Química de Calcogenuros Clúster de Molibdeno con Simetría C_3 dirigida hacia sus Aplicaciones en Catálisis y el Diseño de Materiales

Tesis Doctoral - Iván Sorribes Terrés - 2012



Tesis Doctoral
Iván Sorribes Terrés

Directores
Dra. Rosa M^a. Llusar Barelles
Dr. Cristian Vicent Barrera

Castellón de la Plana, Septiembre 2012

La imagen de la portada ilustra como la simetría C_3 , característica de los calcogenuros clúster de molibdeno en los que se basa la presente tesis doctoral, es fascinante tanto en el ámbito de la química como en el arte contemporáneo.



UNIVERSITAT JAUME I

DEPARTAMENT DE QUÍMICA FÍSICA I ANALÍTICA

ÀREA DE QUÍMICA FÍSICA

**FUNCIONALIZACIÓN QUÍMICA DE CALCOGENUROS CLÚSTER DE
MOLIBDENO CON SIMETRÍA C_3 DIRIGIDA HACIA SUS APLICACIONES
EN CATÁLISIS Y EL DISEÑO DE MATERIALES**

TESIS DOCTORAL:

IVÁN SORRIBES TERRÉS

DIRECTORES:

DRA. ROSA M^a LLUSAR BARELLES

DR. CRISTIAN VICENT BARRERA

CASTELLÓN DE LA PLANA, 17 DE SEPTIEMBRE DE 2012



ROSA M^a LLUSAR BARELLES, CATEDRÁTICA DEL ÁREA DE QUÍMICA FÍSICA DE LA UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓN, Y CRISTIAN VICENT BARRERA PERSONAL DE ADMINISTRACIÓN Y SERVICIO DEL DEPARTAMENTO DE SERVICIOS CENTRALES DE INSTRUMENTACIÓN CIENTÍFICA DE LA UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓN.

CERTIFICAN: Que Iván Sorribes Terrés, Licenciado en Ciencias Químicas por la Universitat Jaume I, ha realizado bajo su dirección, en el área de Química Física de esta universidad, el trabajo titulado *“Funcionalización Química de Calcogenuros Clúster de Molibdeno con Simetría C₃ dirigida hacia sus Aplicaciones en Catálisis y el Diseño de Materiales”* y que constituye su memoria de Tesis de Doctoral para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Y para que conste a los efectos oportunos, firmamos el presente certificado en Castellón a 12 de Julio de 2012.

Dra. Rosa M^a. Llusar Barelles

Dr. Cristian Vicent Barrera

Departament de Química Física y Analítica
Telf. 964727280/ Fax 964728066
Campus Riu Sec s/n
12071 Castelló

Agradecimientos

Llegados a este punto, muchas son las personas que de algún modo u otro han contribuido al desarrollo de esta Tesis Doctoral. Espero que a lo largo de mi vida pueda llegar a recompensar todo lo que habéis hecho por mí, pero de momento, aquí tenéis mi GRACIAS!!!!!!

En primer lugar quiero agradecer a mis directores de tesis, Rosa y Cristian, la oportunidad y confianza que en su día me brindaron para realizar este trabajo bajo su supervisión. No tengo suficientes palabras para agradecer todo su esfuerzo y dedicación, ya que sin él, este trabajo no hubiese llegado a tal punto. A ellos les debo gran parte de los conocimientos que he adquirido a lo largo de todo este tiempo. Rosa, gracias por realizar tan bien tu labor, pienso que nadie lo hubiese hecho mejor que tú. Es realmente gratificante poder contar con el apoyo y la sabiduría de una persona como tú, que siempre tiene la puerta abierta de su despacho para ayudarme cuando lo necesito. Cristian, has sido la fuente de optimismo e inspiración de este trabajo, y mi punto de apoyo más fuerte. Desde el primer día hasta el último, tu implicación en el día a día ha sido máxima. Gracias!!! por tu paciencia, conocimiento y sabiduría empleados en mi formación.

Las siguientes personas que quiero agradecerles todo su apoyo y ayuda en el día a día, son mis compañer@s de laboratorio, Eva, Tomás, Carmina, David y Elena. Vosotros hacéis posible que todo sea mucho más fácil, es un placer trabajar con vosotros. Además, a las personas que actualmente ya no forman parte de este grupo de investigación, como son Marta, Sonia, Carolina y Tony, gracias por vuestra ayuda y paciencia en mis inicios en el laboratorio. Sonia, estoy convencido de que te hubiese encantado leer este trabajo, ya que en realidad tú también formas parte de él, NUNCA te olvidaré. También quiero hacer mención de las personas que han estado

realizando estancias de investigación en el laboratorio durante mi periodo de tesis doctoral: Kaplan, Arthem, Maxim, Sebastian, Karla y Ruben.

A todos los miembros del Área de Química Física, que tantos buenos momentos hemos pasado, bien tomando café a la hora del almuerzo o en cenas y comidas navideñas. Realmente agradezco el hecho de haberlos tenido cerca durante todo este tiempo, ya que siempre me han prestado su ayuda en el momento que la he necesitado. Por esto, y mucho más Gracias a: Juan, Sixte, Mónica, Moli, Armando, Xexo, Raquel, Maite, Víctor, Silvia, Pamela, Lourdes, Natal, Javi, Ederlein, Conchín, Isabel, Érica, Natalia, Pato, Nacho y Kemel. Especialmente, me gustaría agradecer a los tres últimos, las pequeñas “reuniones” que hacen el día a día un poco más llevadero.

Tampoco me olvido de la temporada en la que existía competitividad (sana) entre miembros de diferentes departamentos por ver quién era el mejor jugador de pádel. Gracias a Víctor, Cristina, Amparo, Sergio y Jose Mata, por esos grandes partidos. Además, tengo que agradecer a mi compañero de pista, Jose Mata, su amistad y sabios consejos tanto en el mundo de la química como en la vida cotidiana, eres un CRACK!!!.

Afortunadamente, en estos años predoctorales he tenido la suerte de realizar un total de cuatro estancias, unas más largas que otras, en distintas universidades (Valencia, Alicante y dos veces en Rostock). Todas ellas resultaron ser experiencias muy enriquecedoras desde el punto de vista laboral y humano. Con estas palabras me gustaría mostrar mi agradecimiento a aquellas personas que me hicieron sentir como si estuviese en mi propia casa. En la primera de estas estancias tuve la oportunidad de conocer al profesor Miguel Julve, cuya pasión por la química y trato humano me sorprendió enormemente. La segunda estancia surgió gracias a Ada, compañera de máster, y cuya colaboración dio lugar a una parte importante de este trabajo.

One of the most exciting experiences during my PhD was my time (five months) in Rostock. Firstly, I would like to thank to Matthias Beller and Kathrin Junge for the research project that they proposed to me, because it has become an

important part of my thesis. I also thank the whole group of the Redoxreactions for making the work in the laboratory easier, Thank you very much!!!

Fuera del ámbito universitario, me gustaría agradecer a toda esa peña de “EL GARITO” su amistad y apoyo desde que nos conocemos, que es prácticamente toda mi vida. Aunque ellos no lo crean, me han ayudado mucho en el proceso de elaboración de este trabajo. Gracias por estar siempre ahí, en los festivales y en los momentos no tan buenos, sois los mejores, no cambiéis nunca!!!

Realmente, no podría haber llegado hasta este punto en mi vida, sin la ayuda de mi familia. Mis hermanos, soy un poquito de cada uno, y os tengo como una referencia en la vida. Gracias por protegerme y cuidar de mí. Pili y África, os conozco desde que era un enano, así que sois para mí como dos hermanas. Los peques de la familia, María, Pablo, Lucas y Laura, que deciros.... sois la alegría de la casa. Mis padres, soy todo lo que soy gracias a vosotros. Siempre habéis estado ahí, gracias por ser como sois. Al igual que vosotros estáis orgullosos de mí, yo lo estoy completamente de vosotros.

Para terminar, me gustaría dedicar las últimas palabras de mis agradecimientos a la persona más importante en mi vida, Rebeca. Eres el pilar de mi vida, gracias por hacerme reír, soñar, llorar, amar...., gracias por hacerme feliz, no cambies nunca.

A mi familia, muy especialmente, a mis padres

A Rebeca

Summary

This thesis describes the synthesis, characterization and properties of a novel family of cuboidal homo- and heterobimetallic molybdenum chalcogenide clusters. The synthetic strategy employed to prepare these novel cluster species is based on the chemical functionalization of the trimetallic Mo_3Q_4 ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) core by varying the nature of the outer ligands or by incorporating a second transition metal fragment to obtain cubane-type heterobimetallic clusters. Both strategies are directed towards the isolation of functional molecular complexes with potential applications in catalysis, molecular electronic or as building blocks of higher nuclearity materials. In this regard, the immobilization of tailor functionalized molecular clusters into mesoporous silica is also presented.

The coordination environment around the molybdenum atoms for the compounds investigated in this thesis is octahedral, as represented in Figure 1. The outer positions around the molybdenum atoms are occupied by two phosphorous atoms of a diphosphane ligand and a terminal monodentated ligand (X) of different nature. In the starting material this last position is invariably occupied by a halide ligand.

Three different approaches have been undertaken towards the functionalization of these cluster complexes. The first one, highlighted in blue in Figure 1, is based on the substitutional reactivity of the Mo-halide functional groups. The second one, marked in green, consists on the incorporation of a second transition metal to access cubane-type heterobimetallic $\text{Mo}_3\text{M}'\text{Q}_4$ ($\text{M}' = \text{Fe}, \text{Cu}$) compounds. Finally, the third one, highlighted in red, is based on the coordination of diphosphane ligands of different nature.

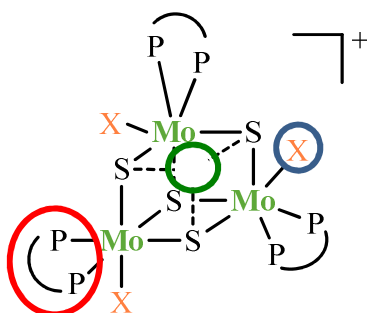


Figura 1

*Different chemical functionalization methodologies for the clusters of general formula $[Mo_3Q_4X_3(diphosphane)_3]^+$ ($Q = S, Se$): *i*) substitutional reactivity of Mo-X functional groups; *ii*) incorporation of a second transition metal to access cubane-type $Mo_3M'Q_4$; *iii*) coordination diphosphane ligands of different nature.*

The preparation of the series of compounds of formula $[Mo_3S_4X_3(dmpe)_3](PF_6)$ ($X = H_4C_5NS, NCS, N_3, CN$ y dca) and $[Mo_3(CuCN)S_4X_3(dmpe)_3](PF_6)$ using a combination of the first and second functionalized methodologies is described in chapter 3. The use of these compounds as molecular building blocks has been investigated in order to obtain higher nuclearity entities by coordination molybdenum carbonyl fragments through the bidentate ligands. The existence of an unusual isomerization processes $Mo-\mu CN \cdots Mo(CO)_5 \rightarrow Mo-\mu NC \cdots Mo(CO)_5$ has been identified using a combination of spectrometric and spectroscopic techniques.

The second functionalization methodology has been employed in chapter 4 to prepare the cubane-type $Mo_3(FeCl)S_4Cl_3(dmpe)_3$ heterobimetallic cluster with a 14 metal electron counting. A combined theoretical and experimental approach is used to elucidate the intrinsic reactivity of Mo-Cl and Fe-Cl functional groups towards thiofenolate. Moreover, a convenient protocol is designed to selectively substitute the chlorine ligand attached at the Fe site by ligands, such as SPh, CN, N_3 , at the parity of the Mo-Cl functional groups. The chemical oxidation of this compound series in conjunction with intermolecular redox processes has allowed us to access

for the first time to the full $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4]^{n+}$ ($n = 2-5$) redox series with a 16 to 13 metal electron counting, respectively. The molecular and electronic structure of this series has been thoroughly investigated using diffraction and spectroscopic techniques and DFT calculations.

Chapter 5 make us of the third functionalization methodology to coordinate a redox active TTF-decorated diphosphane ligands (o-P₂) to the trimetallic Mo_3Q_4 (Q = S, Se) cluster unit aimed to obtain molecular conductors. For that purpose the clusters of general formula $[\text{Mo}_3\text{Q}_4\text{Cl}_3(\text{o-P}_2)_3](\text{PF}_6)$ (Q = S, Se) have been oxidized and the resulting products characterized, both in the solid state and in solution employing spectrometric and spectroscopic techniques. The electronic structure of these redox active compounds has also been investigated using DFT methodologies in order to evaluate the TTF electronic communication through the cluster unit.

In chapter 6, functionalization of the trimetallic Mo_3S_4 cluster unit with S-donor ligands bearing trialkoxysilane groups have been carried out employing the first strategy. The resulting $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{MP TES})_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ cluster has been incorporated into mesoporous silica via covalent attachment using two different methodologies, grafting and in-situ approaches. In both cases, hybrid silica materials with intact Mo_3S_4 cluster unit have been obtained. A comparative study on the structural and physicochemical properties of these hybrid materials has been carried out. On the other hand, functionalization of the anchored Mo_3S_4 cluster unit with Cu(I) using the second strategy has been investigated. The catalytic activity of the resultant mesoporous hybrid silica materials containing Mo_3CuS_4 cluster units has been evaluated in the intermolecular cyclopropanation reaction of styrene with ethyl diazoacetate.

Finally in chapter 7, following the first methodology, the $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)$ cluster hydride has been prepared by reaction of the corresponding chloride compound with sodium borohydride. Catalytic activity of this compound has been evaluated in the reduction of nitrobenzene derivates to afford the corresponding functionalized anilines. Cluster catalysis is demonstrated

from reaction monitoring using a pressurized sample infusion (PSI) ESI mass spectrometric technique. A catalytic cycle for the molybdenum cluster species involved in the reduction of nitrobenzene has been proposed. Moreover, the scope and limitations of the catalytic protocol mediated by the molybdenum hydride cluster, as well as, the preferred pathway for the formation of aniline has been also investigated.

Abreviaturas

BEDT-TTF = Bis(etilenditio)tetratiafulvaleno

BET = Superficie específica de Brunauer, Emmet y Teller

BJH = Método de Barret, Joyner y Halenda para el cálculo del diámetro de poro

BPh₄⁻ = Anión tetrafenilborato

ca. = *Circa* (aproximadamente)

CG-MS = Cromatografía de Gases acoplada a Masas

CID = *Collision Induced Dissociation*

Cp = Ciclopentadienilo

Cp' = Metilciclopentadienilo

Cp* = Pentametilciclopentadienilo

CSA = *Chemical Shift Anisotropy*

CTAB = Bromuro de cetiltrimetilamonio

dca = dicianamida

depe = 1,2-(bis)dietilfosfinoetano

DFT = *Density Functional Theory*

DMBA = N,N-dimetilbenzamidinato

DMF = N,N-dimetilformamida

dmit = 4,5-dimercapto-1,3-ditiol-2-tiona

dmpe = 1,2-bis-(dimetilfosfino)etano

DMSO = Dimetilsulfoxido

dppe = 1,2-(bis)difenilfosfinoetano

DRUV-vis = Diffuse Reflectance Ultraviolet-Visible spectroscopy

dte = dietilditiocarbamato

EDA = *Ethyl Diazoacetate*

EM-ESI = Espectrometría de Masas con Ionización por Electrospray

EPR = *Electron Paramagnetic Resonance*
Et₂O = Éter dietílico
Et₃N = Trietilamina
FSM-16 = *Folded Sheet Silica-16*
FT-IR = *Fourier Transform-Infrared spectroscopy*
gHSQC = *gradient Heteronuclear Single Quantum Coherence*
HDN = Hidrodesnitrogenación
HDO = Hidrodesoxigenación
HDS = Hidrodesulfuración
HOMO = *High occupied molecular orbital*
IR = Infrarrojo
IS = *Isomeric Shift*
IUPAC = *Internacional Union of Pure and Applied Chemistry*
LUMO = *Low unoccupied molecular orbital*
MCM-41 = *Mobile Crystalline Material-41*
MMA = Metilmetacrilato
m/z = Relación masa-carga
[M]⁺ = Pico molecular
(n-Bu₄N)⁺ = Cation tetrabutilamonio
NOESY1D = *One Dimensional Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy*
nta⁻ = Anión nitrilotriacetato
o-P₂ = 3,4-dimetil-3,4-bis(difenilfosfino)tetratriafulvaleno
ORTEP = *Oak Ridge Thermal-Ellipsoid Plot*
PhCN = Benzonitrilo
PSI = *Pressurized Sample Infusion*
pts⁻ = Anión p-toluenosulfonato
Py = Piridina
Rdto. = Rendimiento

RMN de ^1H - ^{29}Si (CP/MAS) = Resonancia Magnética Nuclear de ^1H - ^{29}Si (*Cross Polarization/Magic Angle Spinning*)

RMN de ^{31}P (MAS) = Resonancia magnética nuclear de ^{31}P (*Magic Angle Spinning*)

(R,R)-Me-BPE = (+)-1,2-bis((2R,5R)-2,5-dimetilfosfolano)etano

RMN de TV- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ = Resonancia Magnética Nuclear de ^{31}P a Temperatura Variable

SAXS = *Small-angle X-ray scattering*

(S,S)-Me-BPE = (-)-1,2-bis((2S,5S)-2,5-dimetilfosfolano)etano

TCNQ = Tetracianoquinodimetano

TEM = *Transmission electron microscopy*

TEOS = Tetraortosilicato

THF = Tetrahidrofurano

tmdt = trimetileno-ditio-tetratiafulvaleno

TMTSF = Tetrametiltetraselenofulvaleno

TOCSY = *Total Correlation Spectroscopy*

Trp = Hidrotris(pirazolil)borato

TRISPHAT = (Tris(tetraclorobencenodiolato)fosfato(V))

TTF = Tetratiafulvaleno

UV-vis = Ultravioleta visible

UV-vis-IR = Ultravioleta visible de Infrarrojo Cercano

XPS = *X-ray Photoelectron Spectroscopy*



Índice

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1.	ASPECTOS GENERALES	3
1.1.1.	CALCOGENUROS CLÚSTER TRINUCLEARES DE MOLIBDENO	4
1.1.2.	CALCOGENUROS CLÚSTER TETRANUCLEARES $\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4$	10
1.2.	APLICACIONES	12
1.2.1.	AGENTES DE CONTROL ESTRUCTURAL	13
1.2.2.	CATÁLISIS	15
1.3.	BIBLIOGRAFÍA	18
2	OBJETIVOS	23
3	FUNCIONALIZACIÓN QUÍMICA DE CLÚSTERES Mo_3S_4 Y Mo_3CuS_4 CON LIGANDOS BIDENTADOS	27
3.1.	INTRODUCCIÓN	29
3.2.	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	33
3.3.	REACCIONES DE COORDINACIÓN DE FRAGMENTOS METÁLICOS	45
3.4.	ESTRUCTURA MOLECULAR	59
3.5.	PROPIEDADES RÉDOX	65
3.6.	BIBLIOGRAFÍA	70
4	CLÚSTERES CUBOIDALES DE UNIDAD CENTRAL Mo_3FeS_4 COORDINADOS A DIFOSFINAS	77
4.1.	INTRODUCCIÓN	79
4.2.	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	82
4.3.	REACTIVIDAD FRENTE A LA SUSTITUCIÓN DE LIGANDOS	84

4.4.	PROPIEDADES RÉDOX Y REACCIONES DE OXIDACIÓN	98
4.5.	ESTRUCTURA MOLECULAR	105
4.6.	DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA EN EL ESTADO FUNDAMENTAL	111
4.7.	BIBLIOGRAFÍA	124
5	CLÚSTERES CON UNIDAD CENTRAL Mo_3Q_4 ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) COORDINADOS A DIFOSFINAS ELECTROACTIVAS	127
5.1.	INTRODUCCIÓN	129
5.2.	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	134
5.3.	ESTRUCTURA MOLECULAR	137
5.4.	ESTUDIO TEÓRICO DE LA GEOMETRÍA Y LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA	142
5.5.	PROPIEDADES RÉDOX	144
5.6.	OXIDACIÓN QUÍMICA Y CARACTERIZACIÓN EN DISOLUCIÓN Y EN ESTADO SÓLIDO	147
5.7.	BIBLIOGRAFÍA	154
6	HETEROGENEIZACIÓN DE CLÚSTERES CON UNIDAD CENTRAL Mo_3S_4 Y Mo_3CuS_4 EN SÍLICE MESOPOROSA	159
6.1.	INTRODUCCIÓN	161
6.2.	FUNCIONALIZACIÓN DE LA UNIDAD CLÚSTER Mo_3S_4 CON GRUPOS TRIALCOXISILANO	165
6.3.	HETEROGENEIZACIÓN DE LA UNIDAD CLÚSTER Mo_3S_4 EN SÍLICE MESOPOROSA	170
6.4.	CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES HÍBRIDOS MESOESTRUCTURADOS	172
6.5.	FORMACIÓN DE CLÚSTERES Mo_3CuS_4 EN EL SENO DE LOS MATERIALES HÍBRIDOS MESOESTRUCTURADOS	182

6.6.	BIBLIOGRAFÍA	187
7	HIDRUROS CLÚSTER CON UNIDAD CENTRAL Mo_3S_4 Y SU UTILIZACIÓN EN LA REDUCCIÓN DE NITROARENOS	193
7.1	INTRODUCCIÓN	193
7.2	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	197
7.3	ESTRUCTURA MOLECULAR	204
7.4	PROPIEDADES RÉDOX	207
7.5	ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA REDUCCIÓN DE NITROARENOS	208
7.6	BIBLIOGRAFÍA	226
8	SECCIÓN EXPERIMENTAL	229
8.1.	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	232
8.1.1.	TÉCNICAS GENERALES	232
8.1.2.	SÍNTESIS DE PRECURSORES	236
8.1.3.	SÍNTESIS DE CLÚSTERES $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$ Y $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4]$ CON LIGANDOS BIDENTADOS Y COORDINACIÓN DE FRAGMENTOS METÁLICOS	241
8.1.4.	SÍNTESIS Y OXIDACIÓN DE CLÚSTERES HETEROBIMETÁLICOS $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4]$	248
8.1.5.	SÍNTESIS Y OXIDACIÓN DE CLÚSTERES TRINUCLEARES $[\text{Mo}_3\text{Q}_4]$ (Q = S, Se) COORDINADOS A FOSFINAS ELECTROACTIVAS.	253
8.1.6.	FUNCIONALIZACIÓN DE LA UNIDAD CLÚSTER Mo_3S_4 CON GRUPOS TRIETOXISILANO Y SÍNTESIS DE MATERIALES HÍBRIDOS MESOPOROSOS	255
8.1.7.	SÍNTESIS Y ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL CLÚSTER HIDRURO DE UNIDAD CENTRAL Mo_3S_4	260
8.2.	DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL	262
8.2.1.	GENERALIDADES DE LA TOMA DE DATOS Y RESOLUCIÓN	262

8.2.2.	ESTRUCTURA DE COMPLEJOS CLÚSTER Mo_3S_4 Y Mo_3CuS_4	
	COORDINADOS A LIGANDOS BIDENTADOS	263
8.2.2.1.	Estructura de $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{SC}_3\text{H}_4\text{N})_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (1 (PF_6))	263
8.2.2.2.	Estructura de $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{NCS})_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)$ (2 (BPh_4))	268
8.2.2.3.	Estructura de $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{N}_3)_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (3 (PF_6))	274
8.2.2.4.	Estructura de $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CN})_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (4 (PF_6))	280
8.2.2.5.	Estructura de $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Cl})_2(\text{dca})(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (5 (PF_6))	284
8.2.2.6.	Estructura de $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Cl})(\text{dca})_2(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (6 (PF_6))	290
8.2.2.7.	Estructura de $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dca})_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (7 (PF_6))	296
8.2.2.8.	Estructura de $[\text{Mo}_3(\text{CuCN})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (9 (PF_6))	302
8.2.3.	ESTRUCTURA DE COMPLEJOS CLÚSTER DE UNIDAD CENTRAL	
	Mo_3FeS_4	308
8.2.3.1.	Estructura de $\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (11)	308
8.2.3.2.	Estructura de $[\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{BF}_4)$ (11 (BF_4))	313
8.2.3.3.	Estructura de $\text{Mo}_3(\text{FeSPh})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (12)	320
8.2.3.4.	Estructura de $\text{Mo}_3(\text{FeSPh})\text{S}_4(\text{SPh})_3(\text{dmpe})_3$ (13)	327
8.2.3.5.	Estructura de $\text{Mo}_3(\text{FeCN})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (14)	334
8.2.3.6.	Estructura de $\text{Mo}_3(\text{FeN}_3)\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (15)	339
8.2.3.7.	Estructura de $\text{Mo}_3(\text{FeNO})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (16)	344
8.2.3.8.	Estructura de $[\text{Mo}_3(\text{FeNO})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)$ (16 (BPh_4))	349
8.2.4.	ESTRUCTURA DE COMPLEJOS CLÚSTER Mo_3S_4 COORDINADOS A	
	FOSFINAS ELECTROACTIVAS	356
8.2.4.1.	Estructura de $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{o-P}_2)_3](\text{PF}_6)$ (17 (PF_6))	356
8.2.4.2.	Estructura de $[\text{Mo}_3\text{Se}_4\text{Cl}_3(\text{o-P}_2)_3](\text{PF}_6)$ (18 (PF_6))	362
8.2.5.	ESTRUCTURA DE COMPLEJOS CLÚSTER Mo_3S_4 CON LIGANDOS	
	HIDRURO	368
8.2.5.1.	Estructura de $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)$ (19 (BPh_4))	368
8.3.	BIBLIOGRAFÍA	373

9	CONCLUSIONES	375
10	PUBLICACIONES	381
	<ul style="list-style-type: none"> • “Mixed-Metal Assemblies Based on Cyanide Bridged Cubane-Type $\text{Mo}_3\text{CuS}_4/\text{Mo}_3\text{S}_4$ Clusters and Molybdenum Carbonyls”. Rosa Llusar, Iván Sorribes, Cristian Vicent, <i>Inorganic Chemistry</i>, 2009, <i>48</i>, 4837-4846. 385 • “Hybrid Organic/Inorganic Complexes Based on Electroactive Tetrathiafulvalene-Functionalized Diphosphanes Tethered to C_3-Symmetrized Mo_3Q_4 (Q = S, Se) Clusters”. Narcis Avarvari, Kaplan Kiracki, Rosa Llusar, Victor Polo, Iván Sorribes, Cristian Vicent, <i>Inorganic Chemistry</i> 2010, <i>49</i>, 1894-1904. 395 • “Site Specific Ligand Substitution in Cubane-Type $\text{Mo}_3\text{FeS}_4^{4+}$ Clusters Bearing Diphosphane Ligands: Kinetics and Mechanism of Reaction and Isolation of Mixed Ligand Cl/SPh Complexes”. Andrés G. Algarra, Manuel G. Basallote, M. J. Fernandez-Trujillo, Rosa Llusar, Jose A. Pino-Chamorro, Ivan Sorribes, Cristian Vicent, <i>Dalton Transactions</i> 2010, <i>39</i>, 3725-3735. 407 • “Chiral $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{diphosphine})_3]^+$ Hydrido Clusters and Study of the Effect of the Metal Atom on the Kinetics of Proton Transfer to the Coordinated Hydride: Mo <i>vs</i> W”. Andrés G. Algarra, Manuel G. Basallote, M. J. Fernandez-Trujillo, Marta Feliz, Eva Guillamón, Rosa Llusar, Iván Sorribes, Cristian Vicent., <i>Inorganic Chemistry</i> 2010, <i>49</i>, 5935-5942. 419 • “Incorporation of Cubane-Type Mo_3S_4 Molybdenum Cluster Sulfides in the Framework of Mesoporous Silica”. Adela I. Carrillo, Javier Garcia-Martínez, Rosa Llusar, Elena Serrano, Iván Sorribes, Cristian Vicent, Cristian, J. Alejandro Vidal-Moya, <i>Microporous and Mesoporous Materials</i> 2012, <i>151</i>, 380-389. 427 	

- “Chemoselective Transfer Hydrogenation to Nitroarenes Mediated by Cubane-Type Mo_3S_4 Cluster Catalysts”. Iván Sorribes, Gerrit Wienhoefer, Cristian Vicent, Kathrin Junge, Rosa Llusar and Matthias Beller, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, DOI: 437 10.1002/anie.201202584.
- “Cubane-Type $\text{Mo}_3\text{FeS}_4^{4+,5+}$ Complexes Containing Outer Diphosphane Ligands: Ligand Substitution Reactions, Spectroscopic Studies and Electronic Structure”. Iván Sorribes, Francesc Lloret, Joao C. Waerenborgh, Víctor Polo, Rosa Llusar, Cristian Vicent, 443 *Inorganic Chemistry* **2012**, manuscript submitted.
- “Asymmetrically-Substituted $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ Clusters Bearing Diphosphane Ligands”. Iván Sorribes, Rosa Llusar, Cristian Vicent, *Dalton Transactions* **2012**, manuscript submitted. 473



Introducción

1.1. ASPECTOS GENERALES	3
1.1.1. CALCOGENUROS CLÚSTER TRINUCLEARES DE MOLIBDENO	4
1.1.2. CALCOGENUROS CLÚSTER TETRANUCLEARES $\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4$	10
1.2. APLICACIONES	12
1.2.1. AGENTES DE CONTROL ESTRUCTURAL	13
1.2.2. CATÁLISIS	15
1.3. BIBLIOGRAFÍA	18

1.1. ASPECTOS GENERALES

En la actualidad, existe una gran variedad de complejos calcogenuro de metales de transición, ya que el carácter blando del azufre y del selenio hace posible la formación de un gran número de estos complejos. En el caso concreto de los sulfuros de molibdeno, su elevada estabilidad se atribuye al solapamiento favorable de los orbitales d del molibdeno y los p del azufre. Además, estos calcógenos pueden actuar como ligandos puente entre diferentes centros metálicos dando lugar a complejos clúster polimetálicos, que presentan gran relevancia en el campo de la química sintética y de la catálisis, debido a su papel como modelos de los centros activos responsables de procesos catalíticos, tanto industriales como biológicos.^[1,2] En el contexto de esta tesis, el término clúster se utiliza para designar a los compuestos que contienen al menos un enlace directo metal-metal entre tres o más átomos metálicos. Esta definición fue introducida por F. A. Cotton en la década de los sesenta, aunque posteriormente algunos autores amplían esta clasificación e incluyen a los complejos dimetálicos^[3,4]

Una de las características más importantes de los calcogenuros clúster, que los diferencia de otro tipo de complejos polimetálicos, es su robustez, hecho que permite modificar su entorno de coordinación mediante funcionalización química, con el propósito de conferirles unas determinadas propiedades. En esencia, este es el propósito de la presente tesis doctoral que se centra en la funcionalización química de calcogenuros clúster de molibdeno coordinados a ligandos difosfina, para obtener nuevos complejos con propiedades catalíticas, conductoras o redox. A continuación se detallan brevemente, los aspectos generales más relevantes de los compuestos clúster Mo_3S_4 y $\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4$ objeto de estudio, haciendo especial énfasis en sus principales vías de síntesis, evolución cronológica, aspectos estructurales y electrónicos, así como en sus aplicaciones como agentes de control estructural y en catálisis.

1.1.1. CALCOGENUROS CLÚSTER TRINUCLEARES DE MOLIBDENO

En el caso particular de los calcogenuros de los metales más pesados del grupo 6 (Molibdeno y Wolframio), su química está gobernada por la presencia de entidades clúster trinucleares de fórmula general M_3Q_4 y M_3Q_7 ($M = Mo, W$; $Q = S, Se$). Ambas entidades clúster se presentan formando una unidad triangular con tres enlaces simples metal-metal y un calcógeno apuntado (μ_3) a los tres centros metálicos.^[5] La diferencia entre estas entidades clúster radica en la naturaleza de los tres ligandos puente unidos a dos centros metálicos, que son monoatómicos (μ_2-Q) en el caso de los clústeres de unidad central M_3Q_4 , o diatómicos (μ_2-Q_2) para la unidad Mo_3Q_7 , tal y como se representa en la Figura 1.1.

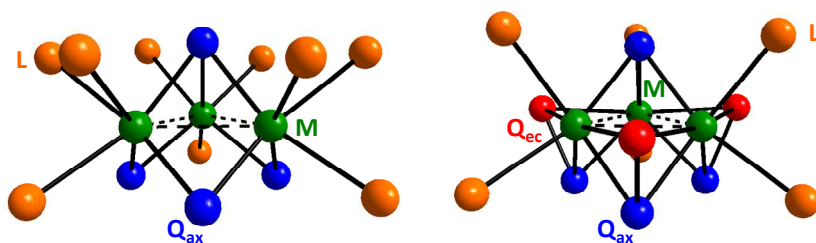


Figura 1.1

Representación estructural de los clúster trinucleares de unidad central M_3Q_4 y M_3Q_7 .

En ausencia de ligandos periféricos, ambas unidades presentan estrictamente una simetría C_{3v} , ya que poseen un eje de rotación C_3 que pasa a través del calcógeno apuntado (μ_3-Q) y tres planos en los que cada uno de ellos contiene un centro metálico, un ligando puente (μ_2-Q o μ_2-Q_2) y el ligando apuntado (μ_3-Q). Sin tener en cuenta los enlaces metal-metal, cada uno de los centros metálicos de la unidad clúster M_3Q_4 presenta un entorno de coordinación octaédrico, mientras que en la unidad clúster M_3Q_7 los centros metálicos se encuentran en un entorno heptacoordinado. Concretamente, en esta última unidad uno de los calcógenos del ligando puente dicalcogenuro (μ_2-Q_2), se sitúa en posición ecuatorial (coplanar al plano metálico) y el otro en posición axial o *trans* respecto al calcógeno apuntado

(μ_3 -Q). La principal característica de este tipo de complejos reside en la mayor labilidad de los calcógenos ecuatoriales, hecho que permite la interconversión de los clústeres de unidad central M_3Q_7 a M_3Q_4 mediante la reducción de los puentes dicalcogenuro utilizando agentes desulfurizantes adecuados, tales como cianuro, H_3PO_2 o fosfinas.^[6,7]

Cronológicamente, el primer compuesto molecular M_3Q_4 , fue descrito en 1971 por X. Dahl y colaboradores, donde a través de un mecanismo de autoorganización se obtiene el compuesto $[Mo_3S_4Cp_3]^+$ mediante reacción del complejo $MoCp(CO)_3Cl$ con $[Sn(CH_3)_3]_2S$.^[8] Utilizando este mecanismo de síntesis basado en el autoensamblaje de precursores de menor nuclearidad, a finales de esta misma década se publicó el primer clúster molecular con unidad Mo_3S_7 de fórmula $(NH_4)_2[Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-S_2)_3(S_2)_3]$,^[9] el cual en la actualidad es el producto de partida más adecuado para obtener complejos dianiónicos halogenados $[Mo_3S_7X_6]^{2-}$ tras su reacción con hidrácidos (HX).^[10]

A pesar del temprano descubrimiento de ejemplos de clústeres Mo_3Q_7 y Mo_3Q_4 , no fue hasta finales de la década de los ochenta cuando el campo de los calcogenuros clúster de los metales más pesados del grupo 6, comenzó a ser explorado sistemáticamente. Este avance tan ralentizado se debió en parte a la falta de rutas sintéticas eficientes que permitiesen obtener clústeres con unidad Mo_3Q_4 en rendimientos elevados. En este sentido, uno de los avances más importantes dentro de este campo fue el descubrimiento de que la serie de polímeros inorgánicos $\{Mo_3Q_7X_4\}_n$ (Q = S, Se; X = Cl, Br), cuya estructura se representa en la Figura 1.2, pudiesen actuar como precursores muy eficientes para acceder a las unidades clúster Mo_3Q_4 .^[11-15] La preparación de las primeras fases poliméricas $\{Mo_3S_7X_4\}_n$ (X = Cl, Br) fue descrita por primera vez en 1968 por reacción en estado sólido a elevadas temperaturas de molibdeno, azufre y S_2Cl_2 (X = Cl) o Br_2 (X = Br).^[16]

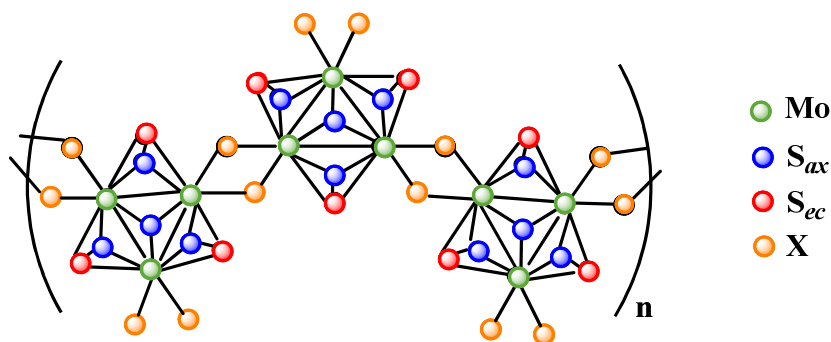


Figura 1.2

Representación estructural de la fase polimérica $\{Mo_3S_7X_4\}_n$ ($X = Cl, Br$).

Las fases $\{Mo_3Q_7X_4\}_n$ están constituidas por clústeres triangulares Mo_3Q_7 interconectados por cuatro puentes halogenuro formando una red unidimensional en forma de zigzag. La reducción dimensional de estas fases poliméricas para obtener clústeres de unidad Mo_3Q_4 requiere de la ruptura de los enlaces covalentes de los puentes halogenuro y de la reducción de los puentes dicalcogenuro (μ_2-Q_2) a calcogenuro (μ_2-Q). En esta dirección, las reacciones de escisión permiten la obtención de clústeres de unidad Mo_3Q_4 en un solo paso de reacción, en las que se cree que la reducción de los puentes dicalcogenuro es la fuerza motora desencadenante de la escisión de las fases poliméricas, y por lo tanto de su disolución. Debido a esto, para llevar a cabo esta reacción de escisión es necesaria la utilización de reactivos que sean capaces de reducir estos puentes dicalcogenuro, hecho que en cierto modo limita la naturaleza de los ligandos periféricos que se pueden coordinar a la unidad Mo_3Q_4 en un solo paso de reacción. A pesar de ello, desde que F. A. Cotton y colaboradores describiesen la primera reacción de escisión de fases poliméricas con difosfinas básicas,^[11] ésta sigue siendo hoy en día la ruta sintética más eficiente para obtener los clústeres de fórmula general $[Mo_3S_4X_3(difosfina)_3]^+$ en los que se basa la presente tesis doctoral.

Desde el punto de vista estructural, los clústeres con unidad central Mo_3S_4 descritos hasta la fecha, independientemente de los ligandos periféricos que posean,

presentan mayoritariamente una simetría C_{3v} o C_3 , o en menor medida C_s .^[17,18] Estos clústeres presentan una simetría C_{3v} cuando: i) todos los ligandos periféricos son iguales, como por ejemplo ocurre en los complejos $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CN})_9]^{5-}$,^[19] $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Cp})_3]^+$ (Cp = ciclopentadienilo),^[20] y $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OH}_2)_9]^{4+}$,^[21] o ii) la esfera de coordinación octaédrica de cada uno de los molibdenos se completa con un ligando bidentado y uno monodentado, éste último situándose en posición *trans* respecto al azufre apuntado (μ_3), como por ejemplo ocurre en los complejos $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acetilacetonato})_3(\text{py})_3]^+$,^[22] y $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{oxalato})_3(\text{OH}_2)_3]^{2-}$.^[23] Sin embargo, los clústeres Mo_3S_4 con simetría C_3 son aquellos que también poseen un ligando bidentado y uno monodentado, pero en este caso es uno de los átomos del ligando bidentado el que ocupa una posición *trans* respecto al azufre apuntado (μ_3), tal y como ocurre en los clústeres de fórmula general $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{difosfina})_3]^+$. En la Figura 1.3 se representa un ejemplo específico de las tres situaciones de coordinación más habituales de los ligandos periféricos coordinados a los clústeres de unidad central Mo_3S_4 que dan lugar a una simetría C_{3v} o C_3 .

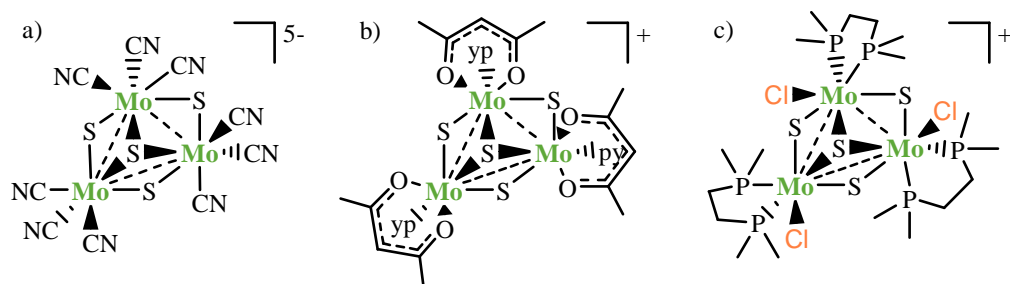


Figura 1.3

Ejemplos de clústeres Mo_3S_4 con simetría C_{3v} (a y b) y simetría C_3 (c).

Concretamente, en los clústeres de fórmula general $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{difosfina})_3]^+$, la coordinación específica del ligando difosfina a la unidad clúster Mo_3S_4 es la responsable de que en el proceso de síntesis se generen los dos enantiómeros representados en la Figura 1.4. Al coordinarse uno de los átomos de fósforo en posición *trans* respecto al ligando azufre apuntado ($\mu_3\text{-S}$), el átomo de fósforo

restante puede coordinarse con dos orientaciones diferentes, y por lo tanto rendir diferentes enantiómeros. Una forma sencilla de distinguir estos dos enantiómeros consiste en fijarse en el sentido de giro que mantienen los ligandos X alrededor del centro metálico. Cuando este giro se produce en el sentido de las agujas del reloj, se designa como el enantiómero P, mientras que en el enantiómero M este giro se da en sentido contrario.

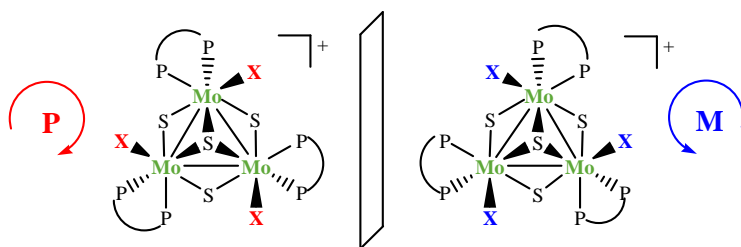


Figura 1.4

Representación de los enantiómeros que se forman en la síntesis de clústeres de fórmula general $[Mo_3S_4X_3(\text{difosfina})_3]^+$.

Cuando en el medio de reacción no existe ninguna fuente de quiralidad, el proceso de síntesis rinde una mezcla racémica de los productos de reacción.^[24,25] Sin embargo, cuando las unidades clústeres se combinan con ligandos difosfina o aniones quirales, se obtiene únicamente uno de los dos enantiómeros o una mezcla de dos sales diastereoisoméricas. En este sentido, el grupo de investigación donde se ha desarrollado la presente tesis doctoral, recientemente ha descrito la escisión de las fases poliméricas $\{Mo_3Q_7X_4\}_n$ (Q = S, Se; X = Cl, Br) con difosfinas quirales para dar lugar a los clústeres de fórmula $[Mo_3Q_4X_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ y $[Mo_3S_4Cl_3((S,S)\text{-Me-BPE})_3]^+$ ((R,R)-Me-BPE = (+)-1,2-bis((2R,5R)-2,5-dimetilfosfolano)etano), y la asociación del clúster $[Mo_3S_4Cl_3(\text{dppe})_3]^+$ (dppe = 1,2-bis-(difenilfosfina)etano) con el anión quiral $[\Delta\text{-TRISPHAT}]^-$ (tris(tetraclorobencenodiolato)fosfato(V)), cuya relación diastereoisomérica varía en función de la temperatura.^[26,27]

Desde un punto de vista electrónico, los clústeres en general pueden clasificarse en electrónicamente ricos y electrónicamente pobres. Los primeros están

constituidos por elementos de la parte derecha del bloque *d* del sistema periódico en bajos estados de oxidación y coordinados a ligandos aceptores- π , como es el caso de los clústeres $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$. Por el contrario, en los clústeres electrónicamente pobres los átomos metálicos presentan estados de oxidación altos y están coordinados a ligandos con un mayor carácter dador- σ , tal y como ocurre en los clústeres Mo_3S_4 . En este último grupo el número de electrones de valencia es aproximadamente el necesario para formar enlaces sencillos entre pares de átomos metálicos adyacentes.

En 1964 Cotton y Haas propusieron un diagrama de orbitales moleculares para los clústeres trinucleares Mo_3Q_4 con simetría C_{3v} , a partir de la combinación de orbitales atómicos considerando la simetría de la molécula y empleando cálculos semiempíricos de energías de orbitales. La figura 1.5 representa el orden energético de los orbitales moleculares que intervienen en el enlace metal-metal.^[5,28] En base a este diagrama, estos clústeres trinucleares pueden acomodar 6 electrones asociados al enlace metálico con la configuración $(1a_1)^2(1e)^4$. Además, uno o dos electrones pueden ocupar el orbital $2a_1$, que fundamentalmente tiene carácter no enlazante.

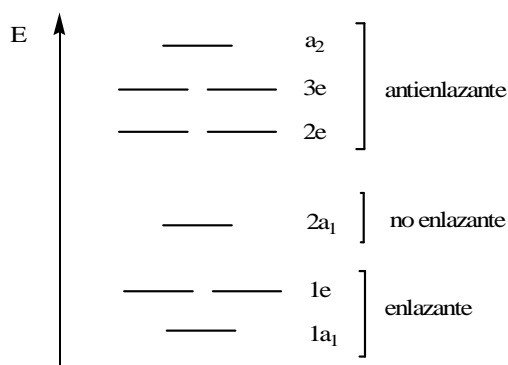


Figura 1.5. Diagrama energético simplificado de los orbitales de carácter metálico para la unidad clúster Mo_3Q_4 .

La mayoría de los clústeres Mo_3Q_4 descritos hasta la fecha son electrónicamente precisos con seis electrones asociados a la unidad trimetálica y un estado de oxidación formal para cada metal de (IV). Únicamente existen dos

excepciones conocidas, los compuestos $\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_2(\text{PEt}_3)$ y $\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cp}^*_3$, con siete electrones de valencia.^[29,30]

1.1.2. CALCOGENUROS CLÚSTER TETRANUCLEARES $\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4$

La reactividad de los clústeres Mo_3Q_4 frente a un segundo metal deriva de que topológicamente estos complejos se pueden considerar como unidades cuboidales incompletas, en las que los átomos de molibdeno y los calcógenos ocupan los vértices alternos de un cubo, con una posición metálica vacante. Se ha demostrado que estos clústeres son capaces de actuar como metaloligandos tridentados frente a un segundo metal de naturaleza variada (bloque p o de transición) para formar compuestos heterobimetálicos $\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4$ con todas las posiciones del cubo ocupadas tanto en medio acuoso como orgánico.^[31-33] Esta estrategia de síntesis se conoce con el nombre de construcción por bloques [3 + 1], y es la ruta de síntesis empleada en esta tesis doctoral para la preparación de este tipo de compuestos heterobimetálicos. En este sentido, el primer ejemplo de este tipo de reacción de inserción de un heterometal en la posición vacante de un clúster trimetálico, data de 1986 cuando T. Shibahara y colaboradores hacen reaccionar el derivado acuoso de molibdeno $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^+$ con hierro metal en medio ácido, para dar lugar al clúster heterobimetálico $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$, tal y como se representa en la Figura 1.6.^[34]

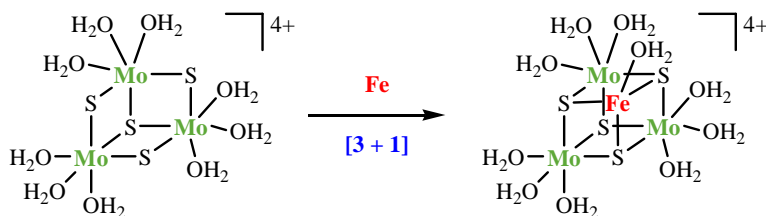


Figura 1.6.

Formación del clúster acuoso $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ mediante la metodología de construcción por bloques [3 + 1].

El número de heterometales incorporados ha ido aumentando desde entonces, y prácticamente todos los metales de transición y del bloque p se han conseguido incorporar, tanto en medio acuoso como orgánico. En el contexto de la presente tesis doctoral, la familia de compuestos cuboidales objeto de estudio es aquella que posee ligandos difosfina periféricos y que se obtienen siguiendo la ruta de síntesis [3+1] partiendo del precursor $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{difosfina})_3]^+$. Hasta la fecha, los compuestos cuboidales resultantes de fórmula general $[\text{Mo}_3(\text{M}'\text{Cl})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^{n+}$ ($\text{dmpe} = 1,2\text{-bis}(\text{dimetilfosfino})\text{etano}$) descritos, incluyen como heterometal de la primera serie de transición $\text{M}' = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ($n = 0, 1$).^[35-37] A excepción del compuesto que incorpora cobalto, esta familia de clústeres se obtiene con una configuración electrónica fija. En la Figura 1.7 se muestra la estructura molecular de estos complejos de tipo cuboidal, junto con los metales de transición incorporados, así como su configuración electrónica.

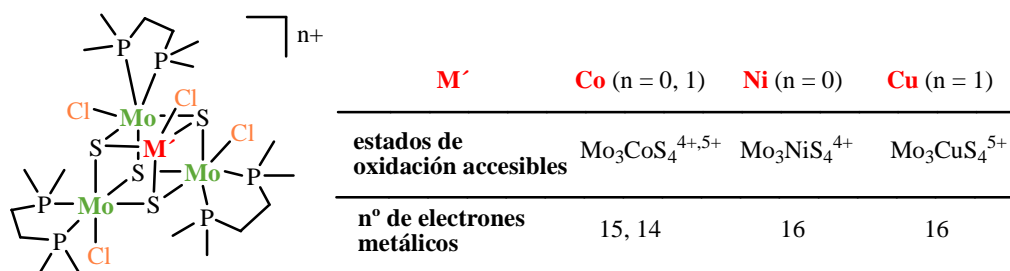


Figura 1.7.

Representación estructural de los clústeres de fórmula $[\text{Mo}_3(\text{M}'\text{Cl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]^{n+}$ ($\text{M}' = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$).

En base a estos precedentes, la incorporación de metales de transición desde la parte derecha a la izquierda de la tabla periódica, da lugar a clústeres isoestructurales donde la población electrónica va disminuyendo paulatinamente. La estructura electrónica de esta serie de complejos clúster se puede explicar en base al esquema energético cualitativo de orbitales moleculares propuesto por S. Harris y

colaboradores en la década de los 90. Según este esquema, mostrado en la Figura 1.8, los clústeres con 14, 15 y 16 electrones metálicos poseen un estado magnético de espín diferente con $S = 1$, $S = \frac{1}{2}$ y $S = 0$, respectivamente, hecho que pone de manifiesto que es posible modular las propiedades electrónicas de esta serie de complejos clúster en función del metal incorporado. De este modo, se creyó interesante explorar la viabilidad de incorporar hierro como heterometal con objeto de completar esta serie de compuestos isoestructurales, y de este modo poder evaluar la distribución electrónica dentro de la unidad clúster al desplazarse a lo largo de la primera serie de transición. Esta posibilidad se aborda en el capítulo 4 de la presente tesis doctoral.

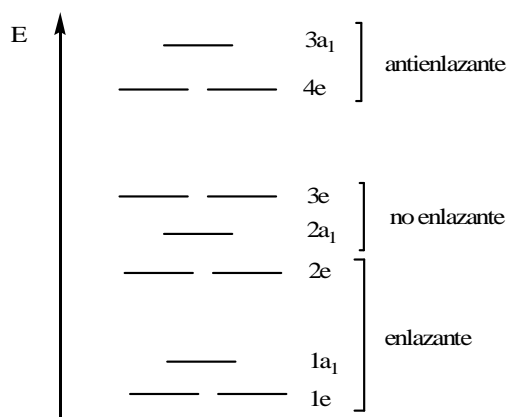


Figura 1.8. Diagrama energético simplificado de los orbitales moleculares de carácter metálico para clústeres $Mo_3M'S_4$.

1.2. APLICACIONES

En la actualidad, la disponibilidad de vías racionales de síntesis de clústeres calcogenuro de metales de transición, ha permitido estudiar sus potenciales aplicaciones en un gran número de campos científicos. En este apartado no se pretende hacer una revisión exhaustiva de todas las aplicaciones de los clústeres calcogenuro, sino dar una visión general sobre algunas de las aplicaciones más relevantes que la familia de sulfuros clústeres de molibdeno con estructura cuboidal

presentan en diferentes campos de la ciencia, donde los compuestos preparados en esta tesis doctoral también tienen cabida. Estas aplicaciones hacen referencia al uso de estas unidades clúster con simetría C_3 como agentes de control estructural y en catálisis, tanto homogénea como heterogénea.

1.2.1. AGENTES DE CONTROL ESTRUCTURAL

Debido a la simetría C_{3v} propia de la unidad central Mo_3S_4 , algunos clústeres son agentes capaces de dirigir de forma muy versátil el ordenamiento estructural de otras especies, ejerciendo de este modo una función de molde o plantilla. Por ejemplo el clúster dianiónico $[Mo_3S_4(Hnta)_3]^{2-}$ (nta = nitrilotriacetato) reacciona con cationes lantánidos para dar lugar a entramados tridimensionales mediante la coordinación de estos cationes a los grupos carbonilo del clúster.^[38,39] El ejemplo más ilustrativo de la utilización de clústeres Mo_3S_4 como agentes de control estructural con simetría C_3 lo representa este mismo clúster, $[Mo_3S_4(Hnta)_3]^{2-}$, que se usó como molde en el proceso de autoorganización y autocondensación del dication $[Mo_2O_2S_2(H_2O)_4]^{2+}$ para formar un metalamacrociclo de 9 miembros basado en dímeros Mo_2 interconectados (Mo_{18}).^[40] Este entramado supramolecular se preserva en disolución a través de numerosos puentes de hidrogeno entre las moléculas de agua del dímero $[Mo_2O_2S_2(H_2O)_4]^{2+}$ y el dianión, tal y como se ilustra en la Figura 1.9.

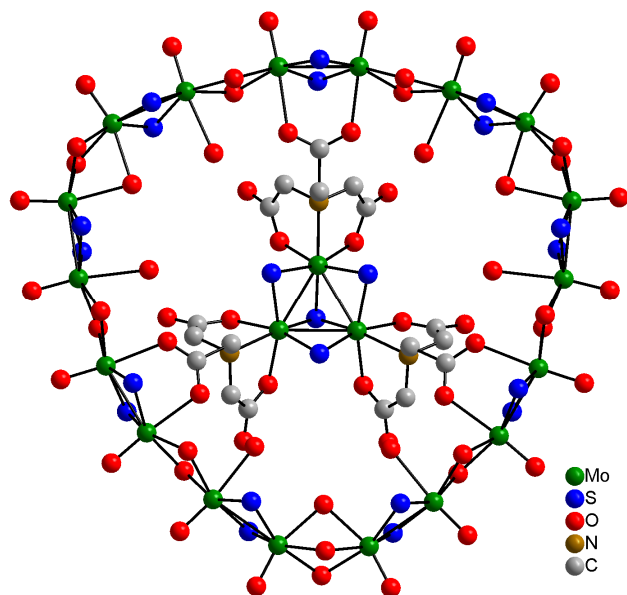


Figura 1.9.

Entramado supramolecular formado por el metalamacrociclo $\{Mo_{18}O_{18}S_{18}(OH)_{18}(OH_2)_9\}$ y el clúster $[Mo_3S_4(nta)_3]^{5-}$.

El catión $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ con ligandos acuo también es un agente que permite controlar el ordenamiento en estado sólido de otras especies mediante puentes de hidrogeno direccionales. Por ejemplo, la complementariedad entre la familia de macrociclos sintéticos cucurbit[n]urilo y estos cationes formando enlaces de puente de hidrogeno complementarios se ha utilizado como método de caracterización estructural de clústeres Mo_3S_4 en medio acuoso.^[41-43] Esta complementariedad entre el macrociclo cucurbit[6]urilo (ver Figura 1.10 (izquierda)) y el catión $[Mo_3S_4(H_2O)_6Cl_3]^+$, que se genera al disolver este clúster acuo en HCl 2 M, se ejemplifica en la Figura 1.10 (derecha).

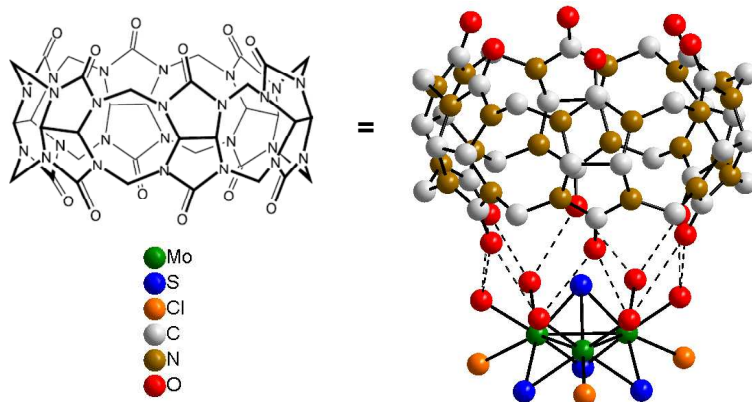


Figura 1.10

Estructura del macrociclo cucurbit[6]urilo (izquierda) y su agregado complementario con el catión $[Mo_3S_4(H_2O)_6Cl_3]^+$ (derecha).

La complementariedad de las unidades Mo_3S_4 también se reflejan en la preparación de compuestos donde coexisten las entidades clúster con ligandos acuo Mo_3S_4 y $Mo_3M'S_4$ ($M' = Pd$ y Ni) y polioxometalatos. En esta ocasión, estos clústeres se unen a través de la formación de enlaces covalentes con los polioxometalatos aniónicos con una vacante de coordinación $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$ y $[P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$,^[44] o el polioxometalato $[AsW_9O_{33}]^{9-}$ con tres vacantes de coordinación.^[45,46]

1.2.2. CATÁLISIS

Uno de los motivos de la importancia de la química de los sulfuros clúster de molibdeno con estructura de tipo cuboidal, radica en la presencia de estos sistemas en procesos catalíticos de naturaleza biológica e industrial.^[32,47] En el ámbito biológico, existen centros activos polinucleares con estructura de tipo cuboidal que están constituidos por sulfuros metálicos de molibdeno y hierro. Por ejemplo, el cofactor de Fe-Mo en la enzima nitrogenasa, el cual es el principal responsable de la fijación de nitrógeno en las plantas para posteriormente transformarlo a NH_3 , presenta una subunidad $MoFe_3S_4$, hecho que ha estimulado el estudio masivo de

estos sistemas clúster.^[48] La presencia de molibdeno en esta enzima tiene un papel biológico muy importante por dos razones diferentes: i) facilita la fijación de la molécula de nitrógeno a los centros activos de hierro, y ii) hace más lenta su protonación, dirigiendo a la enzima hacia su actividad como nitrogenasa (producción de nitrógeno), más que a su actividad como hidrogenasa (producción de hidrógeno).^[49,50]

Desde un punto de vista industrial, los clústeres metálicos han suscitado un gran interés, ya que estos se encuentran a mitad de camino entre los catalizadores homogéneos y los sólidos periódicos que pueden actuar como catalizadores heterogéneos, combinando los aspectos más positivos de cada uno de éstos. Por un lado, presentan la eficacia, fácil modificación y selectividad de los catalizadores homogéneos organometálicos o de coordinación y, por otro, la estabilidad y efecto cooperativo de los diferentes metales constituyentes de los sólidos periódicos heterogéneos. Los sulfuros de molibdeno en la industria petroquímica son de gran relevancia, ya que se utilizan como catalizadores en procesos de hidrotratamiento del petróleo para eliminar azufre (HDS), nitrógeno (HDN) u oxígeno (HDO). Estos catalizadores heterogéneos están constituidos por sulfuro de molibdeno o wolframio, un promotor de la actividad catalítica, que puede ser Co o Ni, y todo ello depositado sobre alúmina.^[51] En la actualidad no se conoce ni la composición exacta, ni la naturaleza de los centros activos, ni el mecanismo catalítico, hecho que dificulta el diseño racional de catalizadores con propiedades mejoradas. A mediados de los años 90, M. D. Curtis y colaboradores estudiaron las propiedades catalíticas de un clúster molecular con estructura cuboidal Mo_2Co_2 , que presenta una actividad catalítica similar a la del catalizador heterogéneo utilizado industrialmente, y cuyo mecanismo catalítico pudo ser elucidado.^[52,53]

En relación a los clústeres sulfuro de molibdeno con estructura cuboidal, existen algunos ejemplos de su utilización como catalizadores heterogéneos en este tipo de reacciones. Los clústeres de unidad central $\text{Mo}_3\text{S}_{13}^{2-}$ y $\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4$ ($\text{M}' = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Pd}$ y Pt) se han soportado mediante impregnación sobre sílice amorfa o alúmina, y

se ha evaluado su capacidad para generar sulfuro de molibdeno (MoS_2) microcristalino o amorfo tras su tratamiento térmico a alta temperatura, para posteriormente investigar su actividad en reacciones de hidrotratamiento.^[54,55]

Recientemente, se ha descrito el uso de clústeres Mo_3S_4 como co-catalizadores en reacciones de generación de hidrógeno.^[56] El clúster Mo_3S_4 con ligandos metilciclopentadienilo (Cp^*) de fórmula general $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^5\text{-Cp}^*)_3](\text{pts})$ impregnado sobre sílice dopada de tipo p, es un catalizador eficiente en la reducción de los protones, generados en un proceso previo de descomposición del agua (water splitting), para producir hidrógeno molecular. Las medidas de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) de la sílice dopada de tipo p tras impregnar el clúster, revelan que éste preserva la unidad central Mo_3S_4 , la cual interacciona fuertemente con el soporte. En consecuencia, los autores postulan que la coordinación del clúster al soporte conlleva la descoordinación de dos de los tres ligandos metilciclopentadienilo. A pesar de los estudios teóricos realizados sobre este sistema, todavía no se conoce con exactitud el mecanismo de generación de hidrógeno catalizado por el clúster de unidad central Mo_3S_4 , pero se concluye que la actividad catalítica de este clúster prácticamente no se ve afectada por la naturaleza de los ligandos que completan el entorno de coordinación del átomo de molibdeno que no está coordinado al soporte. Independientemente de la naturaleza de estos ligandos, el proceso de generación de hidrógeno continua siendo demasiado endotérmico.^[57]

Además de los procesos que ocurren en fase heterogénea, los sulfuros clúster de molibdeno también son relevantes en el campo de la catálisis homogénea. En este ámbito, un artículo de revisión publicado recientemente por M. Hiday y H. Seino,^[47] recopila la versatilidad de los compuestos cuboidales M_4S_4 , tanto homo- como heterobimetálicos en un amplio abanico de reacciones catalíticas. Por ejemplo, los clústeres cuboidales heterobimetálicos de unidad central Mo_3Cu , coordinados a las fosfinas quirales (*R,R*)-Me-BPE) y (*S,S*)-Me-BPE) actúan como catalizadores enantioselectivos en la reacción intra- e intermolecular de ciclopropanación de α -

olefinas, rindiendo un 25% de exceso enantiomérico. Este modesto exceso enantiomérico se justifica en base a la lejanía entre el centro activo (Cu) y el precursor de la quiralidad (las difosfinas).^[26,58] Asimismo, los clústeres Mo_3PdS_4 son catalizadores activos en reacciones de adición de alcoholes, aminas primarias y ácidos carboxílicos a alquinos.^[59] Sus homólogos con unidad central Mo_3NiS_4 resultaron ser menos activos en esta última adición intramolecular para dar lugar a enol lactonas,^[60] pero en todos los casos, la actividad fue superior que en complejos mononucleares de Pd. En el caso de clústeres de unidad Mo_3RuS_4 , éstos catalizan la polimerización de metilmetacrilato (MMA),^[47] y la descomposición de hidracina para dar lugar a amoniaco y nitrógeno.^[61]

1.3. BIBLIOGRAFIA

- [1] T. Weber, R. Prins, R. A. van Santen, in *Transition Metal Sulfides - Chemistry and catalysis*, Kluwer, Dordrecht, **1998**.
- [2] R. Adams, F. A. Cotton, in *Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes*, Wiley-VCH, New York, **1998**.
- [3] F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1217-1220.
- [4] P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby, in *Metal Clusters in Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [5] A. Müller, R. Jostes, F. A. Cotton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 875-882.
- [6] V. P. Fedin, B. A. Kolesov, Y. V. Mironov, V. Y. Fedorov, *Polyhedron* **1989**, *8*, 2419-2423.
- [7] T. Saito, Y. Kajitani, T. Yamagata, H. Imoto, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2951-2955.
- [8] P. J. Vergamini, H. Vahrenkamp, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6327-6329.
- [9] A. Muller, S. Sarkar, R. G. Bhattacharyya, S. Pohl, M. Dartmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 535-535.

- [10] V. P. Fedin, M. N. Sokolov, Y. V. Mironov, B. A. Kolesov, S. V. Tkachev, V. Y. Fedorov, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *167*, 39-45.
- [11] F. A. Cotton, P. A. Kibala, M. Matusz, C. S. McCaleb, R. B. W. Sandor, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2623-2630.
- [12] T. Saito, A. Yoshikawa, T. Yamagata, H. Imoto, K. Unoura, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3588-3592.
- [13] V. P. Fedin, M. N. Sokolov, O. A. Gerasko, B. A. Kolesov, V. Y. Fedorov, A. V. Mironov, D. S. Yufit, Y. L. Slovohtov, Y. T. Struchkov, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *175*, 217-229.
- [14] V. P. Fedin, M. N. Sokolov, K. G. Myakishev, O. A. Gerasko, V. Y. Fedorov, J. Macicek, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1311-1317.
- [15] V. P. Fedin, M. N. Sokolov, V. Y. Fedorov, D. S. Yufit, Y. T. Struchkov, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *179*, 35-40.
- [16] Opalovsk.AA, V. E. Fedorov, Khaldoya.KA, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1968**, *182*, 1095.
- [17] Y. Yao, H. Akashi, G. Sakane, T. Shibahara, H. Ohtaki, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 42-48.
- [18] Y. Tang, Y. Qin, L. Wu, Z. Li, Y. Kang, Y. Yao, *Polyhedron* **2001**, *20*, 2911.
- [19] R. Hernandez-Molina, A. G. Sykes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3137-3148.
- [20] B. Rink, M. Brorson, I. J. Scowen, *Organometallics* **1999**, *18*, 2309-2313.
- [21] F. A. Cotton, Z. Dori, R. Llusar, W. Schwotzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6734-6735.
- [22] R. Hernández-Molina, M. Sokolov, W. Clegg, P. Esparza, A. Mederos, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *331*, 52-58.
- [23] M. N. Sokolov, A. L. Gushchin, D. Y. Naumov, O. A. Gerasko, V. P. Fedin, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2431-2436.
- [24] F. Estevan, M. Feliz, R. Llusar, J. A. Mata, S. Uriel, *Polyhedron* **2001**, *20*, 527-535.

- [25] M. Feliz, R. Llusar, S. Uriel, C. Vicent, M. G. Humphrey, N. T. Lucas, M. Samoc, B. Luther-Davies, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *349*, 69-77.
- [26] M. Feliz, E. Guillamon, R. Llusar, C. Vicent, S. E. Stiriba, J. Perez-Prieto, M. Barberis, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1486-1492.
- [27] R. Frantz, E. Guillamon, J. Lacour, R. Llusar, V. Polo, C. Vicent, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10717-10723.
- [28] F. A. Cotton, T. E. Haas, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 10-17.
- [29] J. Mizutani, H. Imoto, T. Saito, *J. Cluster Sci.* **1995**, *6*, 523-532.
- [30] R. E. Cramer, K. Yamada, H. Kawaguchi, K. Tatsumi, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1743-1746.
- [31] R. Hernandez-Molina, M. N. Sokolov, A. G. Sykes, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 223-230.
- [32] M. Hidai, S. Kuwata, Y. Mizobe, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 46-52.
- [33] R. Llusar, S. Uriel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1271-1290.
- [34] T. Shibahara, H. Akashi, H. Kuroya, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1342-1343.
- [35] M. Feliz, R. Llusar, S. Uriel, C. Vicent, E. Coronado, C. J. Gómez-García, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4308-4314.
- [36] M. Feliz, R. Llusar, S. Uriel, C. Vicent, M. Brorson, K. Herbst, *Polyhedron* **2005**, *24*, 1212-1220.
- [37] M. Feliz, J. M. Garriga, R. Llusar, S. Uriel, M. G. Humphrey, N. T. Lucas, M. Samoc, B. Luther-Davies, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6132-6138.
- [38] S. Duval, J. Marrot, C. Simonnet-Jegat, E. Cadot, *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 56-60.
- [39] S. Duval, F. Dumur, J. Marrot, C. Simonnet-Jegat, E. Cadot, *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, *18*, 11-14.
- [40] S. Duval, S. Floquet, C. Simonnet-Jegat, J. Marrot, R. N. Biboum, B. Keita, L. Nadjjo, M. Haouas, F. Taulelle, E. Cadot, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2069-2077.

- [41] V. P. Fedin, A. V. Virovets, M. N. Sokolov, D. N. Dybtsev, O. A. Gerasko, W. Clegg, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2227-2230.
- [42] M. N. Sokolov, D. N. Dybtsev, V. P. Fedin, *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52*, 1041-1060.
- [43] V. P. Fedin, *Russian Journal of Coordination Chemistry* **2004**, *30*, 151-158.
- [44] A. Muller, V. P. Fedin, C. Kuhlmann, H. D. Fenske, G. Baum, H. Bogge, B. Hauptfleisch, *Chem. Commun.* **1999**, 1189-1190.
- [45] S. Duval, M. A. Pilette, J. Marrot, C. Simonnet-Jegat, M. Sokolov, E. Cadot, *Chem. Eur. J.* **2008**, 3457-3466.
- [46] S. Duval, J. Marrot, C. Simonnet-Jegat, I. M. Mbomekalle, M. Sokolov, E. Cadot, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3174-3184.
- [47] H. Seino, M. Hidai, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 847-857.
- [48] S. C. Lee, R. H. Holm, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1135-1157.
- [49] J. Bell, A. J. Dunford, E. Hollis, R. A. Henderson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1149-1152.
- [50] R. A. Henderson, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1841-1856.
- [51] R. R. Chianelli, M. Daage, M. J. Ledoux, *Advances in Catalysis, Vol 40* **1994**, *40*, 177-232.
- [52] U. Riaz, O. J. Curnow, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4357-4363.
- [53] M. D. Curtis, E. I. Stiefel, K. Matsumolto, in *Transition Metal Sulfur Chemistry*, A. C. S., Honolulu (Hawaii), **1995**.
- [54] V. P. Fedin, J. Czyzniewska, R. Prins, T. Weber, *Appl. Catal. A: Gen* **2001**, *213*, 123-132.
- [55] K. Herbst, M. Brorson, A. Carlsson, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *325*, 1-7.
- [56] T. F. Jaramillo, J. Bonde, J. Zhang, B.-L. Ooi, K. Andersson, J. Ulstrup, I. Chorkendorff, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17492-17498.

- [57] Y. Hou, B. L. Abrams, P. C. K. Vesborg, M. E. Björketun, K. Herbst, L. Bech, A. M. Setti, C. D. Damsgaard, T. Pedersen, O. Hansen, J. Rossmesl, S. Dahl, J. K. Nørskov, I. Chorkendorff, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 434-438.
- [58] E. Guillaumon, R. Llusar, J. Perez-Prieto, S.-E. Stiriba, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1723-1727.
- [59] T. Murata, Y. Mizobe, H. Gao, Y. Ishii, T. Wakabayashi, F. Nakano, T. Tanase, S. Yano, M. Hidai, I. Echizen, H. Nanikawa, S. Motomura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3389-3398.
- [60] I. Takei, Y. Wakebe, K. Suzuki, Y. Enta, T. Suzuki, Y. Mizobe, M. Hidai, *Organometallics* **2003**, *22*, 4639-4641.
- [61] L. Takei, K. Dohki, K. Kobayashi, T. Suzuki, M. Hidai, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3768-3770.



Objetivos

En las últimas tres décadas, el ámbito de los complejos clúster de metales de transición ha recibido mucha atención por parte de la comunidad científica, debido a su versátil química de coordinación y a su diversidad electrónica y estructural. Una metodología racional de trabajo para conocer la relación existente entre la estructura molecular y electrónica de los clústeres y sus propiedades, consiste en diseñar, funcionalizar y estudiar las propiedades de los nuevos complejos clúster. En este sentido, la presente tesis doctoral se ha centrado en el desarrollo de metodologías sintéticas y en la funcionalización química de tres tipos de clústeres moleculares cuboidales de unidad central Mo_3Q_4 ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$), Mo_3CuS_4 y Mo_3FeS_4 , para posteriormente evaluar sus aplicaciones como bloques de construcción de entidades de mayor nuclearidad, como conductores moleculares o como catalizadores homo- y heterogéneos en procesos de interés industrial.

En base a lo expuesto, los objetivos concretos de esta tesis doctoral son los siguientes:

- (i) Desarrollo y optimización de metodologías sintéticas basadas en la funcionalización química que permitan obtener clústeres de fórmula general $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{dmpe})_3]^+$ ($\text{X} =$ ligando bidentado) para posteriormente evaluar su capacidad como bloques de construcción de entidades de mayor nuclearidad.
- (ii) Obtención de clústeres moleculares heterobimetálicos de unidad central Mo_3FeS_4 coordinados a ligandos difosfina, y estudio mecanístico de la sustitución de los ligandos cloruro coordinados a ambos centros metálicos por ligandos tiofenolato.
- (iii) Funcionalización química de la unidad clúster Mo_3Q_4 ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) con ligandos difosfina electroactivos que incorporen unidades con carácter dador- π como el tetratiafulvaleno (TTF), oxidación química y caracterización de los materiales en disolución y estado sólido.

- (iv) Heterogenización de clústeres de unidad Mo_3S_4 y Mo_3CuS_4 en sílice mesoporosa y evaluación de su actividad catalítica como catalizadores heterogéneos en la reacción de ciclopropanación de alquenos.
- (v) Desarrollo de nuevas vías de síntesis de clústeres hidruro de unidad Mo_3S_4 y estudio detallado de su actividad catalítica en la reducción quimioselectiva de nitroarenos para dar lugar a las correspondientes anilinas funcionalizadas.

3

Funcionalización Química de
Clústeres Mo_3S_4 y Mo_3CuS_4 con
Ligandos Bidentados

3.1. INTRODUCCIÓN	29
3.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	33
3.3. REACCIONES DE COORDINACIÓN DE FRAGMENTOS METÁLICOS	45
3.4. ESTRUCTURA MOLECULAR	59
3.5. PROPIEDADES RÉDOX	65
3.6. BIBLIOGRAFÍA	70

3.1. INTRODUCCIÓN

Durante las dos últimas décadas, la obtención de materiales de dimensión nanométrica (nanomateriales) se ha convertido en uno de los objetivos prioritarios dentro de la ciencia de los materiales, dado que las propiedades físicas y químicas de estos materiales están íntimamente relacionadas con su tamaño.^[1-3] Existen dos metodologías experimentales diferentes para llevar a cabo la preparación de los materiales de dimensión nanométrica. Una de ellas, conocida como aproximación “top-down”, se basa en métodos físicos y consiste en la reducción de tamaño de los materiales precursores, tal y como se representa en la Figura 3.1.

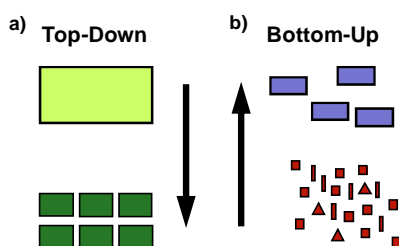


Figura 3.1

Diferentes metodologías para el diseño y preparación de materiales de dimensión nanométrica, a) top-down y b) bottom-up.

La otra aproximación, conocida con el nombre de “bottom-up”, se basa en la utilización de bloques de construcción, previamente sintetizados y caracterizados, para llevar a cabo su ensamblaje junto a otras especies metálicas, y de este modo dar lugar a especies de mayor nuclearidad hasta obtener materiales de dimensión nanométrica (ver Figura 3.1). En este sentido, los químicos han aprendido a preparar y caracterizar estos bloques de construcción con diferente forma, tamaño, composición, estructura, carga y/o funcionalidad, a través del uso de la química de coordinación, síntesis orgánica o procesos de auto-ensamblaje, que permiten que las entidades de mayor nuclearidad sean fácilmente accesibles. Por esta razón la

aproximación “bottom-up” se considera como una aproximación mucho más versátil que la “top-down”.

Dentro de la aproximación “bottom-up”, una de las técnicas más utilizadas habitualmente se basa en el uso de complejos de coordinación. En particular, la incorporación de ligandos bidentados a los complejos metálicos, permite coordinar otros fragmentos metálicos junto a éstos, dando lugar al aumento de la dimensionalidad de un modo secuencial y controlado. En la Figura 3.2 a) se muestra esquemáticamente la orientación molecular de un complejo octaédrico ML_6 que actúa como bloque de construcción a través de sus ligandos L.

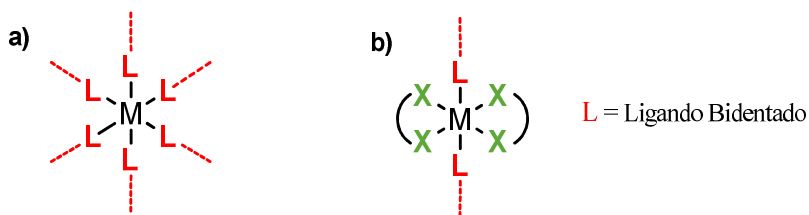


Figura 3.2

Complejos mononucleares de fórmula general ML_6 (a) y ML_2X_2 (b) utilizados habitualmente como bloques de construcción para la preparación de entidades de mayor nuclearidad

Otra estrategia más elaborada dirigida a controlar la dimensionalidad y evitar posibles procesos de polimerización, consiste en el boqueo de algunas de las posiciones de coordinación mediante la incorporación de ligandos polidentados, tal y como se muestra en la Figura 3.2 b). Los bloques de construcción que se han utilizado más habitualmente en la preparación de entidades de mayor nuclearidad son complejos metálicos con ligandos bidentados capaces de actuar como mediadores de transferencia de carga,^[4-6] o permitir interacciones magnéticas,^[7-10] como por ejemplo ligandos cianuro,^[11-13] azida,^[14] dicianamida,^[15,16] tiocianato.^[17] La estrategia más sencilla para construir estos agregados moleculares se basa en la coordinación de complejos mononucleares con ligandos bidentados terminales a entidades metálicas mono- o polinucleares. En el

caso concreto que implica unidades clúster, en el año 1993, D. F. Schriver y colaboradores fueron los pioneros en llevar a cabo la coordinación de diferentes complejos cianuro de manganeso a clústeres de unidad central Mo_6Cl_8 y $\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}$.^[18,19] A partir de este momento, esta actividad se extiende a la coordinación de otros complejos cianuro a clústeres metálicos carbonilo,^[20,21] Mo_2 ,^[22] Re_2 ,^[23] Ru_2 , Co_3 , Ni_5 ,^[24] o a entidades Fe_4S_4 .^[25,26]

Paralelamente al uso de complejos mononucleares con ligandos bidentados terminales, otra estrategia más interesante para construir entidades de mayor nuclearidad se basa en el uso de clústeres con ligandos bidentados terminales. En este ámbito, los compuestos clúster están adquiriendo una gran relevancia debido a que su gran tamaño combinado con su diversidad electrónica y estructural, deben dar lugar a nuevas propiedades fisicoquímicas y estructurales. Algunos de los clústeres utilizados con este fin, son los compuestos octaédricos con ligandos cianuro terminales $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$),^[27-41] $[\text{W}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$,^[42,43] y $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]^{4-}$,^[44-46] o los compuestos de tipo cubano $[\text{M}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{n-}$ ($\text{M} = \text{W}$,^[47-50] Re ^[38,51-53]), representados en la Figura 3.3.

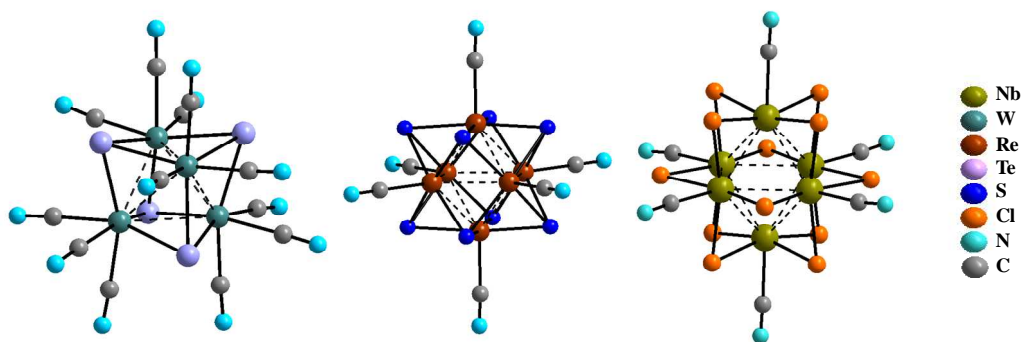


Figura 3.3

Representación esquemática de los clústeres con ligandos cianuro de unidad central (de izquierda a derecha) W_4Te_4 , Re_6Se_8 y Nb_6Cl_{12} .

Sin embargo, varios inconvenientes deben ser subsanados previamente al uso de compuestos clúster como bloques de construcción. Por una parte, es necesario investigar la funcionalización química de las entidades cluster dirigida a obtener clústeres con ligandos bidentados terminales, y por otra parte, hay que considerar que el elevado número de metales y por tanto ligandos bidentados que presentan, puede provocar que al combinarlos con otros complejos metálicos se formen agregados insolubles, cuya estructura final es difícil de predecir. Otra posible alternativa para reducir el número de ligandos bidentados, y de este modo poder controlar y dirigir la formación de estructuras de mayor nuclearidad, se basa en la preparación de clústeres con ligandos mezclados que presenten diferente labilidad o energías de enlace, para posteriormente llevar a cabo la coordinación selectiva de ligandos bidentados mediante la sustitución de los ligandos termodinámicamente menos favorables o más lábiles. Esta aproximación queda ilustrada con la utilización de la serie de clústeres asimétricamente sustituidos de fórmula $[\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PEt}_3)_n\text{I}_{6-n}]^{n-4}$ ($n = 5, 6$) para obtener especies clúster con un número reducido de ligandos cianuro mediante la sustitución de los ligandos ioduro.^[54,55] Paralelamente, los sulfuros clúster en los que se basa esta tesis doctoral, de unidad central Mo_3S_4 conteniendo ligandos difosfina y ligandos halogenuro, por analogía con los compuestos anteriores, se presentan como entidades aptas para obtener clústeres con un número limitado de ligandos bidentados, y por lo tanto para actuar como bloques de construcción en la obtención de entidades moleculares discretas.

En este capítulo se describen metodologías sintéticas para la funcionalización química del clúster trinuclear de fórmula $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ para dar lugar a $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{L}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$, donde L representa un ligando bidentado. Los ligandos seleccionados en esta tesis son $\text{L} =$ mercaptopiridina, tiocianato, azida, cianuro y dicianamida. De modo inesperado, la funcionalización química con ligandos dicianamida originó una serie particular de clústeres Mo_3S_4 asimétricamente sustituidos con ligandos mezclados dicianamida/Cl, tal como se describe en la siguiente sección. Además, también se describe la síntesis del clúster heterobimetálico

$[\text{Mo}_3(\text{CuCN})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$. A continuación, se evalúa el potencial de todos los compuestos sintetizados como bloques de construcción para la obtención de entidades de mayor nuclearidad. Finalmente, se presentan las características estructurales, propiedades espectroscópicas y electroquímicas de todos los compuestos preparados.

3.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

La preparación de clústeres de unidad central Mo_3S_4 con ligandos terminales bidentados se ha llevado a cabo mediante reacciones de sustitución de ligandos a partir del clúster precursor clorado $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$. Este clúster se presenta como un candidato idóneo para ser utilizado como precursor en este tipo de reacciones de sustitución de ligandos por dos razones diferentes: i) la unidad central Mo_3S_4 es muy robusta, hecho que impide su fragmentación o reordenamiento para dar lugar a especies de menor o mayor nuclearidad durante las condiciones de reacción; ii) las posiciones externas del entorno de coordinación octaédrico de los átomos de molibdeno están ocupadas por ligandos difosfina ($\text{dmpe} = 1,2$ -(bis)dimetilfosfinoetano) que, además de aportar cristalinidad a la especie clúster, son inertes frente a la sustitución de ligandos, hecho que permite bloquear estas posiciones de coordinación y dar lugar a la sustitución selectiva del grupo funcional Mo-Cl, preservando de este modo la simetría C_3 característica de estas especies.

La metodología sintética general seguida para obtener las nuevas especies clúster, se basa en la reacción del clúster precursor $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ con un exceso de la sal de sodio o potasio del ligando a incorporar. En la Figura 3.4 se muestra un esquema de esta metodología de síntesis general, mediante la cual se han incorporado ligandos bidentados, tales como el ligando mercaptopiridina ($\text{H}_4\text{C}_5\text{NS}^-$, compuesto **1**(PF_6)), isotiocianato (NCS^- , compuesto **2**(PF_6)), azida (N_3^- , compuesto **3**(PF_6)), cianuro (CN^- , compuesto **4**(PF_6)) y dicianamida (dca , compuestos **5**(PF_6), **6**(PF_6) y **7**(PF_6)). La Tabla 3.1 recoge las condiciones particulares para cada reacción, así como los rendimientos obtenidos.

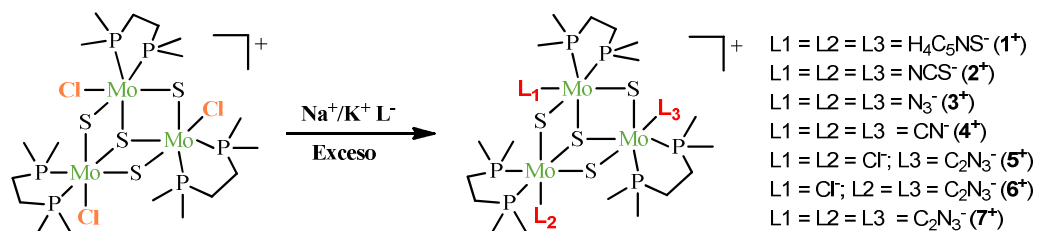


Figura 3.4

Representación esquemática de la metodología de síntesis de los clústeres 1⁺-7⁺ con ligandos bifuncionales terminales.

Para la obtención del clúster **1**(PF₆), la reacción de sustitución se abordó inicialmente haciendo reaccionar el clúster precursor disuelto en acetonitrilo con un exceso del ligando mercaptopiridina (H₄C₅NSH) sin desprotonar, observándose que no se produce reacción alguna entre ambas especies, incluso a temperatura de reflujo. Debido a ello, se opta por desprotonar el ligando mercaptopiridina con NaH, para posteriormente hacerlo reaccionar a temperatura ambiente con el clúster halogenuro precursor. De este modo, a medida que transcurre la reacción se observa un cambio de coloración progresivo desde verde a una tonalidad morada-rojiza.

En la sustitución del ligando cloruro por isotiocianato o azida para obtener los clústeres **2**(PF₆) y **3**(PF₆), se usaron las sales KSCN y NaN₃ en metanol y acetonitrilo, respectivamente. En ambos casos la mezcla de reacción, aunque adquiere una coloración ligeramente más amarillenta, mantiene el color verde inicial. El avance de la reacción se determinó mediante espectrometría de masas (ESI) y RMN de ³¹P{¹H}. Al igual que el compuesto **1**(PF₆), los compuestos **2**(PF₆) y **3**(PF₆) se obtuvieron en forma analíticamente pura tras la evaporación del disolvente, disolución del sólido resultante con diclorometano, posterior filtrado para eliminar el exceso de las sales reactantes y las formadas (NaCl), y evaporación del disolvente a vacío.

Tabla 3.1

 Condiciones de reacción y rendimientos obtenidos en la síntesis de los clústeres [1-7](PF₆).

Compuesto	Condiciones de reacción	Rto (%)
[Mo ₃ S ₄ (SC ₅ H ₄ N) ₃ (dmpe) ₃](PF ₆) (1 (PF ₆))	MeCN; 20equiv. Na(Spy); 1h	59
[Mo ₃ S ₄ (NCS) ₃ (dmpe) ₃](PF ₆) (2 (PF ₆))	MeOH; 5equiv. K(SCN); 5h Reflujo	50
[Mo ₃ S ₄ (N ₃) ₃ (dmpe) ₃](PF ₆) (3 (PF ₆))	MeCN; 20equiv. Na(N ₃); 3.5h Reflujo	93
[Mo ₃ S ₄ (CN) ₃ (dmpe) ₃](PF ₆) (4 (PF ₆))	MeOH; 5equiv. K(CN); 2h Reflujo	50
[Mo ₃ S ₄ Cl ₂ (dca)(dmpe) ₃](PF ₆) (5 (PF ₆))	EtOH; 40equiv. Na(dca); 2h Reflujo	50
[Mo ₃ S ₄ Cl(dca) ₂ (dmpe) ₃](PF ₆) (6 (PF ₆))	EtOH; 40equiv. Na(dca); 2h Reflujo	20
[Mo ₃ S ₄ (dca) ₃ (dmpe) ₃](PF ₆) (7 (PF ₆))	MeOH; 120equiv. Na(dca); 2h Reflujo	7

La reacción del clúster precursor [Mo₃S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆) con un exceso de KCN en metanol a reflujo da lugar a la formación de una mezcla de especies clúster de fórmula [Mo₃S₄(CN)_{3-x}(OH)_x(dmpe)₃]⁺ (x = 1-3) debido a la presencia de trazas de agua en el medio de reacción. Todos los intentos por obtener las especies clúster con ligandos mezclados (CN⁻/OH⁻) resultaron infructuosos, ya que estas especies presentan la misma solubilidad y eluyen de un modo similar a través de la columna de sílica gel. La única especie que se ha conseguido aislar con un rendimiento del 50% tras realizar una columna cromatográfica de pequeña longitud (unos 7 cm), es el clúster totalmente sustituido con tres ligandos cianuro, **4**(PF₆). En la purificación de este compuesto, la longitud de la columna cromatográfica es de vital importancia, ya que experimentalmente se ha comprobado que utilizando una columna más larga el producto **4**(PF₆) no se obtiene en forma analíticamente pura. Este hecho se debe a que las especies clúster con ligandos OH⁻ se quedan retenidas en la sílice, y eluyen posteriormente con el clúster **4**(PF₆) cuando a la columna se le añade una mezcla acetona/KPF₆.

Todos los compuestos descritos hasta el momento **1**(PF₆)-**4**(PF₆) se han caracterizado mediante espectrometría de masas utilizando la técnica de electrospray como fuente de ionización (EM-ESI). En el espectro de masas de cada uno de estos

clústeres, el pico base corresponde al ión pseudomolecular de fórmula general $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{L}_3(\text{dmpe})_3]^+$ ($\text{L} = \text{H}_4\text{C}_5\text{NS}^-, \text{NCS}^-, \text{N}_3^-, \text{CN}^-$). Los diferentes picos se asignan por comparación con su distribución isotópica simulada, la cual se obtiene teniendo en cuenta la abundancia natural de los elementos que los constituyen. En la Figura 3.5 se muestra el espectro de masas del compuesto **3**(PF₆), junto con su distribución isotópica simulada.

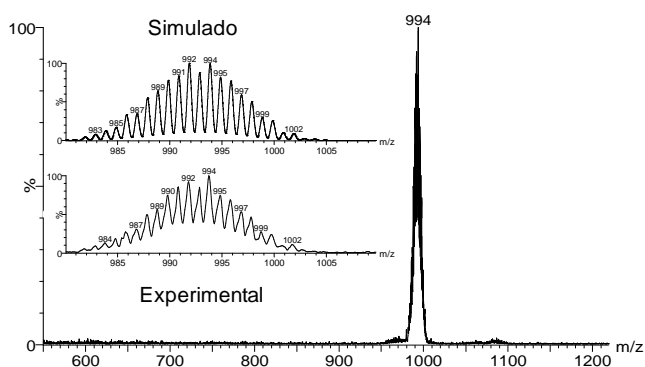


Figura 3.5

*Espectro de masas experimental y simulado del clúster catiónico $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{N}_3)_3(\text{dmpe})_3]^+$ (**3**⁺).*

Con respecto a la reacción del clúster precursor $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ con un exceso de Na(dca), la reacción transcurre sin cambio de coloración y da lugar a la formación de una mezcla de especies clúster de fórmula general $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Cl})_{3-x}(\text{dca})_x(\text{dmpe})_3]^+$ ($x = 1-3$). La relación x de ligandos dicianamida incorporados es dependiente de las condiciones de reacción utilizadas. Este comportamiento es inusual al compararlo con la reactividad observada en la preparación de los compuestos **1**(PF₆)-**4**(PF₆), hecho que nos motivó a explorar con más detalle esta reacción. En primer lugar, se diseñó una técnica analítica que nos permitiese determinar cuantitativamente la relación de ligandos dicianamida incorporados en la serie de clústeres $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Cl})_{3-x}(\text{dca})_x(\text{dmpe})_3]^+$ ($x = 1-3$) al variar sistemáticamente las condiciones de reacción. En este sentido, la espectrometría de masas ESI se ha utilizado en numerosas ocasiones como técnica de caracterización

cualitativa en el ámbito de la química de clústeres.^[56-61] Sin embargo, su uso como herramienta cuantitativa en los estudios de monitorización de reacciones es mucho más restringido. Los únicos estudios conocidos se centran en procesos de intercambio de metales^[62-64] u oxígeno^[65] en polioxometalatos. La escasez en el uso de esta técnica con fines cuantitativos se debe principalmente a que en muchos casos no se cumplen los requisitos que permiten llevar a cabo esta tarea, como son la conservación del estado de carga y del tamaño molecular del producto inicial y final, ya que éstos son aspectos que afectan a la ionización de las especies a analizar.

En este caso, el clúster precursor y todos los productos de reacción con diferente contenido en ligandos dicianamida $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Cl})_{3-x}(\text{dca})_x(\text{dmpe})_3]^+$ ($x = 1-3$) presentan el mismo estado de carga y tamaño molecular. Debido a esto, se puede considerar que los factores de ionización para todos ellos deben ser similares, y por lo tanto, las intensidades relativas observadas en los espectros de masas deben corresponder a las cantidades relativas presentes en disolución. De este modo, con objeto de optimizar las condiciones de reacción dirigidas a maximizar el rendimiento para cada una de las especies formadas en el transcurso de la reacción, se lleva a cabo la monitorización de las reacciones mediante espectrometría de masas ESI, variando la relación de $\text{Na}(\text{dca})$ respecto al clúster precursor $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]\text{PF}_6$, tiempo y el disolvente de reacción.

En relación al efecto de la relación molar de $\text{Na}(\text{dca})$ respecto al cluster precursor $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$, la serie de reacciones se llevaron a cabo en metanol a reflujo. Los espectros EM-ESI registrados al usar 40 y 120 equiv. de $\text{Na}(\text{dca})$ en metanol tras 2 h a reflujo se muestran en la Figura 3.6 a). En la representación tridimensional de la Figura 3.6 b) se muestran las intensidades relativas (normalizadas al 100%) de las especies con diferente número de ligandos dicianamida (0, 1, 2, y 3) formadas tras 2 h de reacción dependiendo del número de equivalentes de $\text{Na}(\text{dca})$ utilizados.

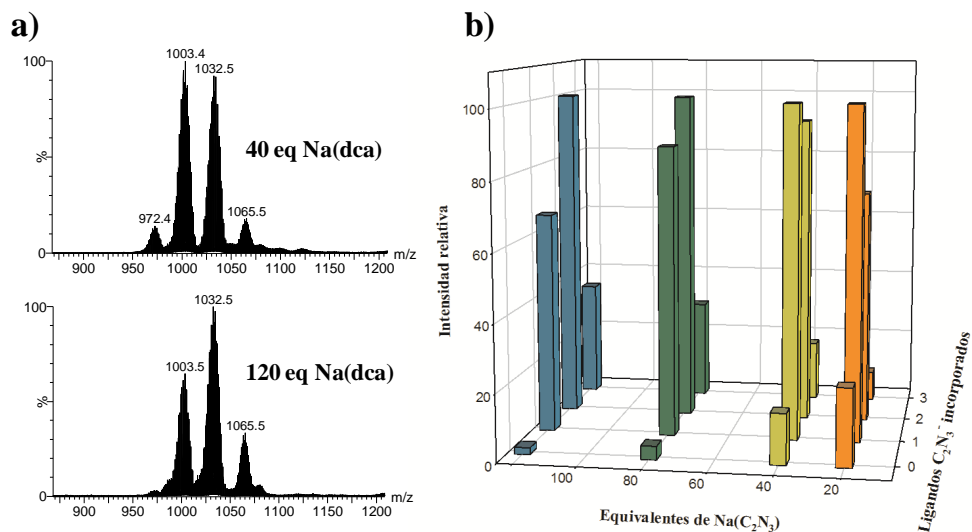


Figura 3.6

a) Espectros de masas de las reacciones del clúster precursor $[Mo_3S_4Cl_3(dmpe)_3](PF_6)$ con 40 y 120 equiv. de Na(dca) en metanol tras 2 h a reflujo. b) Representación tridimensional de las intensidades normalizadas al 100% para los clústeres $[Mo_3S_4Cl_3(dmpe)_3](PF_6)$, 5^+ , 6^+ y 7^+ .

A partir de la Figura 3.6 se concluye que cuando se usan 20 equiv. de Na(dca) el pico base, y por lo tanto el producto de reacción mayoritario, se corresponde con el clúster 5^+ (m/z 1003.4), el cual contiene un único ligando dicianamida. Además, también se observan los picos correspondientes al clúster precursor (m/z 972.4) y a los clústeres 6^+ (m/z 1034.4) y 7^+ (m/z 1063.4) con dos y tres ligandos dicianamida, respectivamente. Cuando se aumenta progresivamente la cantidad de Na(dca) hasta 120 equiv., se produce un doble efecto. Por un lado, se produce un aumento en las intensidades relativas de los picos pertenecientes a los clústeres con mayor número de ligandos dicianamida. Por ejemplo, cuando se utilizan 120 equiv. el pico base ahora corresponde a la especie con dos ligandos dicianamida (m/z 1034.4). Por otro lado, a medida que se aumenta la cantidad de Na(dca), también se produce la formación de productos secundarios de fórmula general $[Mo_3S_4(dca)_{2-x}(Cl)_x(OCH_3)(dmpe)_3]^+$ ($x = 0, 1$), como consecuencia de la sustitución de uno de los

ligandos cloruro por un ligando metoxo, los cuales se generan en el medio de reacción y compiten con la coordinación de los ligandos dicianamida al clúster. La formación de estas especies secundarias impide la obtención de los clústeres 5^+ y 6^+ de forma analíticamente pura usando metanol como disolvente y cantidades de $\text{Na}(\text{dca})$ superiores a 20 equiv., aunque como se comentará posteriormente ésta es la vía de síntesis más eficiente para obtener el clúster 7^+ .

El efecto del tiempo también se ha investigado para 2 y 5 h de reacción. En general, al aumentar el tiempo de reacción se observa que cuando la cantidad de $\text{Na}(\text{dca})$ es inferior a 40 equiv. se produce un desplazamiento creciente de las intensidades relativas hacia aquellos productos con mayor número de ligandos dicianamida, es decir que se produce una mayor coordinación de éstos a la especie clúster Mo_3S_4 . Sin embargo, para cantidades más elevadas de $\text{Na}(\text{dca})$ este aumento no se observa, manteniéndose las intensidades de los picos prácticamente inalteradas.

Con el objetivo de evitar la formación de productos secundarios, se usa etanol bajo las mismas condiciones de reacción utilizadas para el metanol. En la Figura 3.7 se muestran los espectros de masas obtenidos utilizando 40, 80 y 120 equiv. de $\text{Na}(\text{dca})$ a dos tiempos de reacción diferentes (2 y 5 h). Al contrario de lo que ocurre cuando se utiliza metanol como disolvente, al aumentar la cantidad de la sal $\text{Na}(\text{dca})$ solo se produce un ligero cambio en la intensidad relativa de los picos, previsiblemente debido a la limitada solubilidad que esta sal presenta en etanol. De hecho, el pico base siempre corresponde al compuesto 5^+ que contiene solo un ligando dicianamida (m/z 1003.4), y además en ningún caso se observa la formación del compuesto conteniendo tres de estos ligandos (7^+).

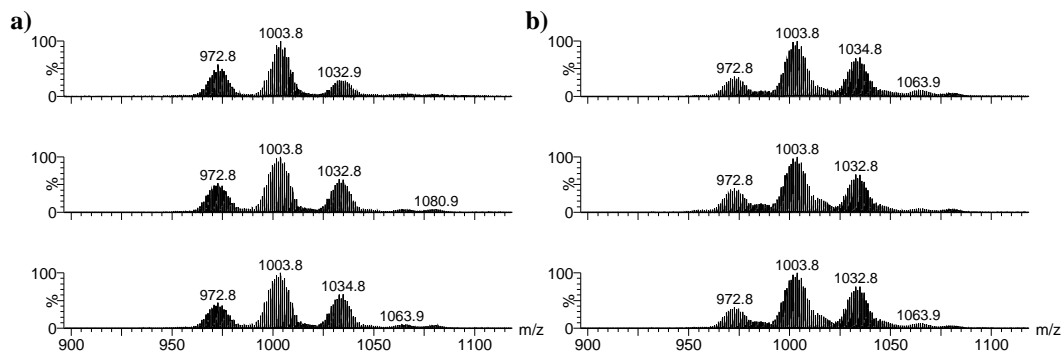


Figura 3.7

a) Espectros de masas de las reacciones del clúster precursor $[Mo_3S_4Cl_3(dmpc)_3](PF_6)$ con 40, 80 y 120 equiv. de $Na(dca)$ en etanol a reflujo tras un tiempo de reacción de a) 2 h y b) 5 h.

Utilizando 2 h de reacción no se observa la formación de productos generados por la coordinación de un ligando etoxo, lo que permite aislar los compuestos 5^+ y 6^+ en forma analíticamente pura tras su purificación mediante columna cromatográfica de sílica gel. Sin embargo, un aumento del tiempo de reacción de 2 a 5 h, tal y como se aprecia en los espectros de masas de la Figura 3.7 b), sí que produce la formación de estas especies clúster indeseadas. Al utilizar otro tipo de disolventes, como dimetilformamida (DMF) y dimetilsulfoxido (DMSO) para los que la sal $Na(dca)$ es totalmente soluble como en el caso del metanol, se observa mediante espectrometría de masas que bajo condiciones de reflujo se produce la descomposición total de la especie trinuclear Mo_3S_4 para dar lugar a dímeros de unidad central Mo_2S_4 .

Tras realizar la monitorización de la reacción entre el clúster precursor $[Mo_3S_4Cl_3(dmpc)_3](PF_6)$ y la sal de $Na(dca)$ variando las condiciones de reacción, se concluye que la vía de síntesis más eficiente para obtener los compuestos 5^+ y 6^+ , consiste en la utilización de 40 equiv. de la sal de $Na(dca)$ en etanol a reflujo durante 2 h, mientras que para obtener el compuesto 7^+ se debe utilizar un exceso de 120 equiv. de esta sal en metanol a reflujo durante el mismo tiempo de reacción.

Los productos de reacción 5^+ , 6^+ y 7^+ , se pueden aislar en forma analíticamente pura tras su separación mediante columna cromatográfica de sílica gel. Esta separación es posible debido a que las nuevas especies clúster de fórmula general $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Cl})_{3-x}(\text{dca})_x(\text{dmpe})_3]^+$ ($x = 1-3$) presentan diferente polaridad dependiendo del número de ligandos dicianamida que contengan, siendo mayor cuando aumenta la cantidad de estos ligandos. Un cambio similar de polaridad se ha observado bajo la sustitución de grupos trimetilsililo y halogenuro por sustituyentes piridina en el compuesto 1,4-bis(etinil)biciclo[2.2.2]octano y en el clúster hexanuclear de Re_6S_8 , respectivamente, permitiendo su separación cromatográfica en función del número de sustituyentes piridina que contengan.^[66,67]

Tras la reacción del clúster precursor $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]^+$ con 40 equiv. de la sal $\text{Na}(\text{dca})$ en etanol a reflujo durante 2 h, el compuesto precursor no reaccionado y los productos 5^+ y 6^+ se separan mediante columna cromatográfica con una mezcla de diclorometano/acetona (4:1) que produce la elución sucesiva del compuesto precursor y los complejos $5(\text{PF}_6)$ y $6(\text{PF}_6)$, con un orden de elución consistente con el aumento de polaridad al aumentar el número de ligandos dicianamida. El crudo de reacción obtenido tras hacer reaccionar el clúster precursor $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ con 120 equiv. de la sal $\text{Na}(\text{dca})$ en metanol a reflujo durante 2 h, también se purifica mediante columna cromatográfica. En este caso, el lavado con una mezcla diclorometano/acetona (4:1) también da lugar a tres fracciones, la primera correspondiente al precursor no reaccionado, y la segunda y tercera corresponden a una mezcla de los compuestos de fórmula $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{X}_2(\text{dca})(\text{dmpe})_3]^+$ y $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{X}(\text{dca})_2(\text{dmpe})_3]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OCH}_3$), respectivamente. El posterior lavado con una mezcla diclorometano/ $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{PF}_6$ da lugar a una fracción de color verde minoritaria. Finalmente, el producto 7^+ se eluye con una mezcla de acetona/ KPF_6 .

Todos los compuestos clúster con ligandos bidentados $1(\text{PF}_6)$ - $7(\text{PF}_6)$ se han caracterizado mediante espectroscopia IR y de resonancia magnética nuclear (RMN). En general, en los espectros de IR de $1(\text{PF}_6)$ - $7(\text{PF}_6)$, se observan bandas por encima de 1000 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones P-C, C-H, y C-C del ligando

difosfina, las señales correspondientes al anión PF_6^- y las señales propias de los ligandos bidentados (L) incorporados. Por ejemplo, el espectro de infrarrojo (IR) del compuesto $\mathbf{4}(\text{PF}_6)$ que contiene ligandos cianuro muestra dos bandas a 2111 y 2094 cm^{-1} asociadas a la vibración *stretching* de los ligandos cianuro, las cuales se pueden comparar con las de otros complejos sulfuro de molibdeno, como son el clúster trinuclear $\text{K}_5[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CN})_9]$ ($\nu_{\text{CN}} = 2122$ y 2118 cm^{-1})^[68] y el hexanuclear $\text{K}_7[\text{Mo}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]$ ($\nu_{\text{CN}} = 2095$ cm^{-1}).^[69] En el caso de los compuestos con ligandos dicianamida $\mathbf{5}(\text{PF}_6)$ - $\mathbf{7}(\text{PF}_6)$, los espectros de IR de los compuestos son muy parecidos y muestran las bandas de vibración características de los ligandos dicianamida en el rango comprendido entre 2100 y 2400 cm^{-1} . Concretamente, las bandas de vibración observadas en los tres compuestos aparecen a 2282, 2220 y 2162 cm^{-1} , y corresponden a los modos de vibración $\nu_{\text{sim}} + \nu_{\text{asim}}$, ν_{asim} y ν_{sim} de los cianuros pertenecientes a los ligandos dicianamida, respectivamente.^[70] Estos valores son muy parecidos a los observados en el compuesto $\text{Ru}_2(\text{DMBA})_4(\text{dca})_2$ (DMBA = N,N-dimetilbenzamidinato) en el que las bandas de vibración aparecen a 2263, 2210, 2150 cm^{-1} .^[71]

En la Tabla 3.2 se recogen los desplazamientos de las señales de RMN de $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ para todos los compuestos clúster $\mathbf{1}(\text{PF}_6)$ - $\mathbf{7}(\text{PF}_6)$. El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ de los compuestos $\mathbf{1}(\text{PF}_6)$, $\mathbf{4}(\text{PF}_6)$ y $\mathbf{7}(\text{PF}_6)$ presenta dos señales de igual intensidad, cuya multiplicidad doblete es debida al acoplamiento entre los distintos átomos de fósforo de la misma difosfina (P-Mo-P), situados en posición geminal ($^2J_{\text{PP}}$) por encima y por debajo del plano formado por los tres átomos de molibdeno. El hecho de que solo aparezcan dos señales está de acuerdo con la simetría C_3 característica de este tipo de clústeres, que hace que las tres difosfinas sean equivalentes.

Tabla 3.2

*Desplazamientos químicos (ppm) y valores ²J_{P-P} (Hz) de las señales de RMN de ³¹P{¹H} para los clústeres **1**(PF₆)-**7**(PF₆).*

Compuesto	δ (ppm)	² J _{P-P} (Hz)
[Mo ₃ S ₄ (SC ₅ H ₄ N) ₃ (dmpe) ₃](PF ₆) (1 (PF ₆))	7.47 (3P, d); 30.09 (3P, d)	10.9
[Mo ₃ S ₄ (NCS) ₃ (dmpe) ₃](PF ₆) (2 (PF ₆))	20.19 (3P, c); 32.15 (3P, c)	-
[Mo ₃ S ₄ (N ₃) ₃ (dmpe) ₃](PF ₆) (3 (PF ₆))	18.55 (3P, c); 33.90 (3P, c)	-
[Mo ₃ S ₄ (CN) ₃ (dmpe) ₃](PF ₆) (4 (PF ₆))	16.50 (3P, d); 31.15 (3P, d)	11.0
[Mo ₃ S ₄ Cl ₂ (dca)(dmpe) ₃](PF ₆) (5 (PF ₆))	18.05 (1P, c); 20.94 (1P, c)	-
	21.44 (1P, d)	15.9
	30.55 (2P, d)	11.9
	31.73 (1P, d)	14.9
[Mo ₃ S ₄ Cl(dca) ₂ (dmpe) ₃](PF ₆) (6 (PF ₆))	18.96 (1P, c); 19.25 (1P, c)	-
	22.07 (1P, c); 30.88 (1P, c)	-
	31.87 (1P, c); 32.13 (1P, c)	-
[Mo ₃ S ₄ (dca) ₃ (dmpe) ₃](PF ₆) (7 (PF ₆))	20.34 (3P, d); 32.67 (3P, d)	12.2

En la Figura 3.8 se representa el espectro de RMN de ³¹P{¹H} del compuesto **3**(PF₆), donde las dos señales de fósforo de igual intensidad aparecen como cuadrupletes. La interpretación de la multiplicidad cuadruplete en este tipo de compuestos no es trivial, ya que cabe esperar que además del acoplamiento entre átomos de fósforo situados en posición geminal (P-Mo-P), existan también acoplamientos escalares entre átomos de fósforo de diferentes difosfinas (P-Mo-Mo-P) (³J_{PP}). Esta multiplicidad no se ha considerado como un doble doblete debido a que no se cumple la relación simétrica de intensidades esperada. Por lo tanto, en el caso de **3**(PF₆), con un sistema de espín de tipo AA'A''BB'B'', con dos grupos de tres núcleos de fósforo química pero no magnéticamente equivalentes, la multiplicidad no puede interpretarse en base a un tratamiento de primer orden.

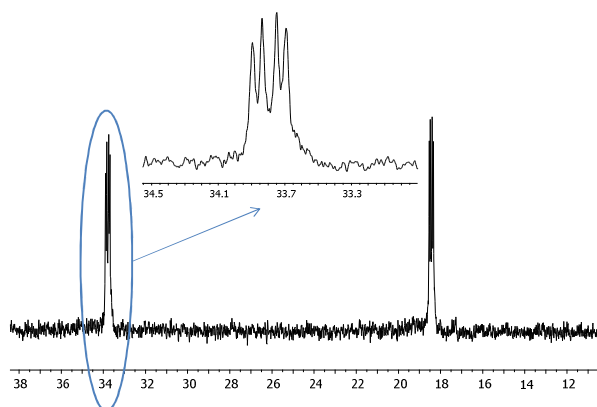


Figura 3.8

*Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{N}_3)_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**3**(PF_6)).*

Cuando la unidad clúster Mo_3S_4 está asimétricamente sustituida, como ocurre con los clústeres **5**(PF_6) y **6**(PF_6) con ligandos cloruro y dicianamida mezclados, se pierde la simetría C_3 del clúster y el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ está constituido por seis señales (dos de ellas solapadas para el compuesto **5**(PF_6)) asociadas a cada uno de los átomos de fósforo de las tres difosfinas no equivalentes, de acuerdo con una simetría C_1 (ver Figura 3.9). Estos clústeres se pueden considerar como sistemas de tipo ABCDEF con seis átomos de fósforo química y magnéticamente no equivalentes, y por lo tanto al igual que anteriormente, también existen acoplamientos entre átomos de fósforo de diferentes difosfinas, que hacen que los espectros no puedan interpretarse en base a un tratamiento de primer orden.^[72] En el compuesto **5**(PF_6) tres de las cinco señales aparecen como dobletes, mientras que las dos restantes son cuadrupletes. Sin embargo en el compuesto **6**(PF_6), las seis señales aparecen como cuadrupletes.

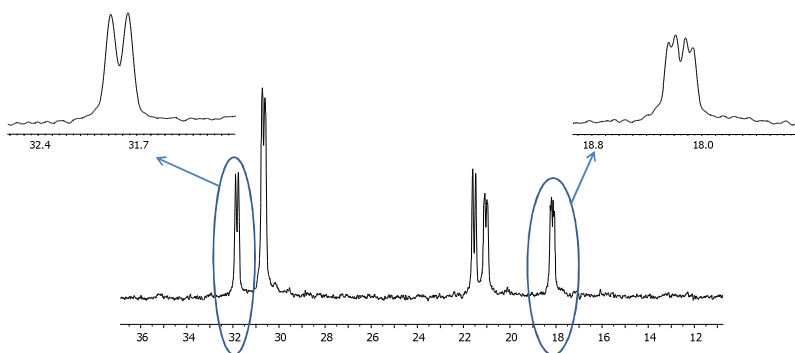


Figura 3.9

*Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_2(\text{dca})(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**5**(PF_6)).*

3.3. REACCIONES DE COORDINACIÓN DE FRAGMENTOS METÁLICOS

Una de las motivaciones que nos guió a investigar la preparación de los clústeres **1**(PF_6)-**7**(PF_6) con ligandos bidentados terminales es su utilización como bloques de construcción moleculares para coordinar otras especies metálicas, y de este modo obtener compuestos de mayor nuclearidad que presenten propiedades físico-químicas diferentes a las de las especies de partida. Para ello, el sustrato modelo elegido es el complejo mononuclear $\text{Mo}(\text{CO})_6$ debido a su gran utilidad espectroscópica, ya que las frecuencias de vibración *stretching* de los ligandos carbonilo (ν_{CO}) permiten obtener información valiosa sobre la naturaleza electrónica de las especies metálicas coordinadas a este complejo.^[73]

Debido a la solubilidad limitada que los clústeres como sal de PF_6^- presentan en THF, se preparan los correspondientes clústeres como sal de BPh_4^- (**1**(BPh_4)-**7**(BPh_4)). La reacción de metátesis se llevó a cabo disolviendo el clúster correspondiente **1**(PF_6)-**7**(PF_6) en metanol y precipitándolo con NaBPh_4 .^[74] Tras filtrar y lavar con abundante metanol, se obtuvieron los compuestos deseados (**1**(BPh_4)-**7**(BPh_4)). Éstos últimos se hicieron reaccionar con un exceso de hasta 10 equiv. del complejo $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{THF})$ preparado por irradiación fotoquímica con luz ultravioleta (UV). Se observaron tres tipos de comportamiento químico: i) cuando el

fragmento $\text{Mo}(\text{CO})_5$ provoca la descoordinación de los ligandos bidentados del clúster, observándose la formación dominante del compuesto $[(\text{L})\text{Mo}(\text{CO})_5]^+$ acompañado de la descomposición del clúster. Este comportamiento se observó para los compuestos **1**(PF_6), **5**(PF_6)-**7**(PF_6) que poseen ligandos mercaptopiridina y dicianamida; ii) no se produce la coordinación del fragmento $\text{Mo}(\text{CO})_5$ a la unidad clúster trinuclear, y éste último sigue intacto como es el caso de los compuestos **2**(PF_6) y **3**(PF_6) con ligandos azida y isotiocianato y iii) el fragmento $\text{Mo}(\text{CO})_5$ es incorporado a la unidad clúster a través de los ligandos bifuncionales, tal y como ocurre con el compuesto **4**(PF_6) con ligandos cianuro.

La adición de un exceso de seis equivalentes del complejo $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{THF})$ sobre una disolución del clúster **4**(BPh_4) en THF a 0°C produce un cambio de coloración progresivo desde verde a violeta. La evolución temporal de esta mezcla de reacción se sigue mediante espectrometría de masas ESI tomando alícuotas a diferentes tiempos de reacción. La Figura 3.10 muestra los espectros de masas obtenidos mediante la monitorización de esta reacción.

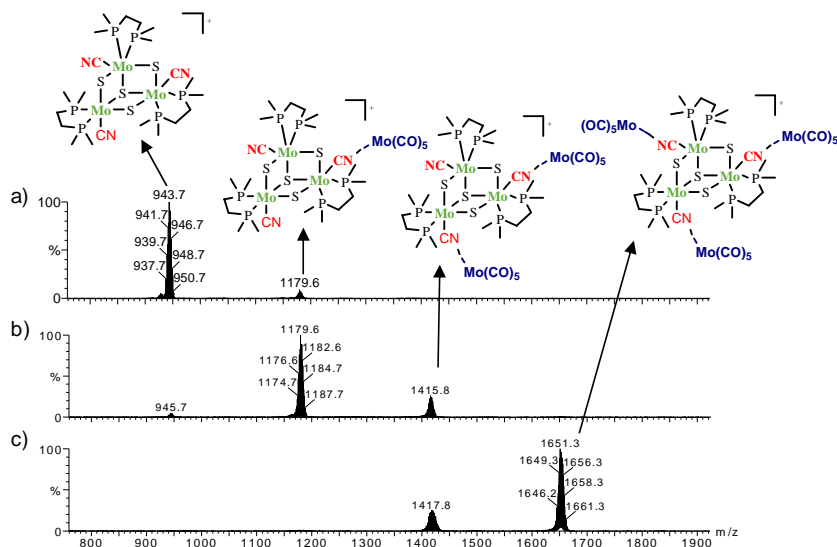


Figura 3.10

*Espectros de masas de la reacción del compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CN})_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)$ (**4**(BPh_4)) con un exceso de seis equivalentes del complejo $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{THF})$ en THF a $t \approx 0$ min (a), $t = 15$ min (b) y $t \approx 30$ min (c).*

Inmediatamente después de la adición de la disolución del complejo $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{THF})$ sobre el clúster disuelto en THF ($t \approx 0$ min), el pico base (m/z 943.7) en el espectro de masas corresponde al clúster catiónico de partida 4^+ . Además, se observa otro pequeño pico centrado a m/z 1180.7 que se asocia a la especie $[4 + \text{Mo}(\text{CO})_5]^+$ obtenida tras la coordinación de un único fragmento mononuclear. Tras 15 minutos de reacción, se observa la disminución de la señal correspondiente al clúster de partida 4^+ , acompañada por el aumento de la intensidad del pico asociado a la especie con un fragmento $\text{Mo}(\text{CO})_5$, y por la aparición de un nuevo pico centrado a m/z 1417.6, asociado a la especie $[4 + 2\text{Mo}(\text{CO})_5]^+$ con dos fragmentos mononucleares. A mayores tiempos de reacción se produce la coordinación completa a los tres ligandos cianuro, de modo que a un tiempo algo inferior a los 30 min. el pico base, centrado en el espectro de masas a m/z 1653.5, corresponde a la especie con tres fragmentos $\text{Mo}(\text{CO})_5$ coordinados, formalmente correspondiente al clúster catiónico $[(\text{Mo}_3\text{S}_4(\mu\text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5)_3(\text{dmpe})_3)]^+$ (8^+). La reacción se completa tras 30 minutos obteniéndose el compuesto $8(\text{BPh}_4)$ analíticamente puro con un rendimiento del 99%, sin la necesidad de llevar a cabo la purificación mediante columna cromatográfica.

Tras el éxito que conlleva la generación de especies de mayor nuclearidad a través de los ligandos cianuro coordinados a clústeres trinucleares, persiguiendo el mismo objetivo se decide preparar el clúster heterobimetálico de unidad central Mo_3CuS_4 con un ligando cianuro coordinado al átomo de cobre. Inicialmente, la preparación del clúster heterobimetálico $[\text{Mo}_3(\text{CuCN})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ ($9(\text{PF}_6)$) se intentó mediante la sustitución selectiva del ligando cloruro coordinado al átomo de cobre haciendo reaccionar el clúster precursor $[\text{Mo}_3(\text{CuCl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ con KCN en metanol (ver Figura 3.11). Esta reacción invariablemente conduce a la descomposición del clúster precursor para dar lugar al clúster trinuclear $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]^+$, la cual fue la única especie detectada mediante espectrometría de masas ESI. Este resultado sugiere que la presencia del ligando cianuro libre en el medio de reacción no es compatible con el compuesto clúster precursor

$[\text{Mo}_3(\text{CuCl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$. Debido a ello, se decide buscar una estrategia alternativa basada en la metodología de construcción por bloques $[3 + 1]$, la cual ha demostrado ser un de las rutas más eficiente para obtener clústeres de unidad central $\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4$ ($\text{M}' = \text{metal de transición}$) tanto en medio acuoso como orgánico.^[75-77] Con este propósito se parte del clúster trinuclear $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$, el cual actúa como metaloligando tridentado frente a un segundo metal de transición (ver Figura 3.11) y se hace reaccionar con un exceso de CuCN en acetonitrilo para dar lugar a la formación del clúster heterobimetálico $[\text{Mo}_3(\text{CuCN})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**9**(PF_6)), que tras su purificación se obtiene con un rendimiento del 64%. El compuesto clúster **9**(PF_6) se ha caracterizado mediante espectroscopia de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y de infrarrojo. El espectro de IR de este compuesto en diclorometano muestra una banda a 2140 cm^{-1} asociada a la vibración *stretching* de los ligando cianuro. El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de acuerdo con la simetría C_3 característica de este tipo de clústeres, muestra dos señales doblete simétricas centradas a 26.35 y 31.40 ppm ($^2J_{\text{P-P}} = 11\text{ Hz}$).

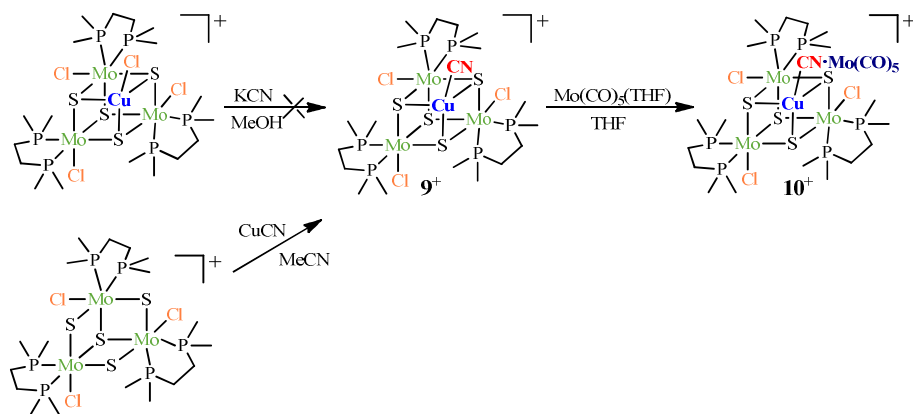


Figura 3.11

Vías de síntesis seguidas en la preparación de los clústeres $[\text{Mo}_3(\text{CuCN})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**9**(PF_6)) y $[\text{Mo}_3(\text{CuCN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5)\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**10**(PF_6)).

La reacción del clúster $\mathbf{9}(\text{BPh}_4)$ con un exceso de 10 equivalentes del complejo $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{THF})$ en THF a $0\text{ }^\circ\text{C}$ transcurre con un cambio de coloración inmediato de marrón a rojo. La monitorización de la reacción mediante espectrometría de masas ESI revela una disminución progresiva de la señal perteneciente al clúster $\mathbf{9}^+$ (m/z 1061.7), acompañada por la aparición de una nueva señal asociada a la coordinación de un fragmento $\text{Mo}(\text{CO})_5$ (m/z 1299.5). La reacción se completa tras una hora de agitación a $0\text{ }^\circ\text{C}$ (ver Figura 3.12), y aunque el espectro de masas sugiere la coordinación limpia de este fragmento mononuclear, la purificación mediante columna cromatográfica es necesaria para obtener el compuesto $[\text{Mo}_3(\text{Cu}-\mu\text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5)_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)$ ($\mathbf{10}(\text{BPh}_4)$) con un rendimiento del 36%.

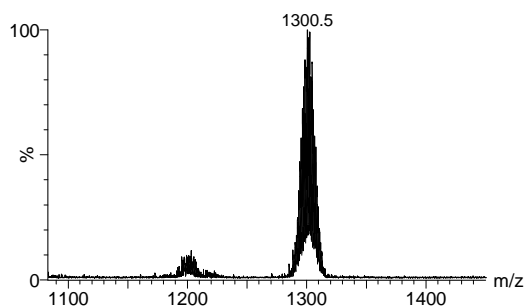


Figura 3.12

Espectro de masas del compuesto $[\text{Mo}_3(\text{Cu}-\mu\text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5)_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]^+$ ($\mathbf{10}^+$) obtenido tras 1 h de reacción entre el clúster $[\text{Mo}_3(\text{CuCN})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)$ ($\mathbf{9}(\text{BPh}_4)$) y el complejo $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{THF})$ en THF a $0\text{ }^\circ\text{C}$.

Los compuestos de mayor nuclearidad $\mathbf{8}(\text{BPh}_4)$ y $\mathbf{10}(\text{BPh}_4)$ preparados por coordinación del fragmento $\text{Mo}(\text{CO})_5$ a través de los ligandos cianuro, se han caracterizado espectroscópicamente mediante las técnicas de IR y UV-vis. Al comparar los espectros de IR de estos compuestos con los de los correspondientes clústeres de partida $\mathbf{4}(\text{BPh}_4)$ y $\mathbf{9}(\text{BPh}_4)$, respectivamente, se observa que la coordinación de los fragmentos mononucleares produce un desplazamiento en las

frecuencias de vibración del ligando cianuro (ν_{CN}) hacia valores mayores, desde 2111/2094 cm^{-1} (**4**(BPh₄)) a 2124/2104 cm^{-1} (**8**(BPh₄)) y desde 2140 cm^{-1} (**9**(BPh₄)) a 2151 cm^{-1} (**10**(BPh₄)), tal y como es de esperar al pasar de un ligando cianuro terminal, a uno que actúa como puente.^[13]

Respecto a las bandas de vibración asociadas a los ligandos carbonilo, ambos compuestos (**8**(BPh₄) y **10**(BPh₄)) presentan el patrón de tres bandas (dos modos de vibración A₁ y uno E) característico de los fragmentos molibdeno hexacarbonilo monosustituídos.^[73] Tal y como se ha comentado al principio de esta sección, las bandas de vibración *stretching* de los ligandos carbonilo (ν_{CO}) permiten obtener información valiosa sobre la naturaleza electrónica de las especies clúster Mo₃S₄ y Mo₃CuS₄ coordinadas a este complejo. Concretamente, la banda A₁ de menor frecuencia de vibración, la cual deriva del carbonilo situado en posición *trans* al metaloligando incorporado, permite conocer el mayor o menor carácter de dador de densidad de carga que posee este metaloligando. De este modo, cuanto mayor sea el carácter de dador electrónico del metaloligando coordinado al fragmento Mo(CO)₅, mayor cantidad de carga será transferida al orbital π -antienlazante del carbonilo situado en posición *trans*, y por lo tanto la disminución de la frecuencia de vibración *stretching* de este carbonilo será más acusada. En el caso de los compuestos **8**(BPh₄) y **10**(BPh₄) la banda A₁ de menor frecuencia de vibración presenta valores muy parecidos (1908 y 1901 cm^{-1} , respectivamente), hecho que sugiere que los clústeres Mo₃S₄ y Mo₃CuS₄ poseen un carácter similar como dadores electrónicos. Asimismo, esta evidencia experimental indica que en base a consideraciones electrónicas las uniones Mo- $\mu\text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5$ y Cu- $\mu\text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5$ deben presentar una estabilidad intrínseca similar, aunque tal y como se explicará con posterioridad, la estabilidad de estas uniones también depende de factores estéricos.

Los espectros de UV-vis de los compuestos [Mo₃S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆), [Mo₃(CuCl)S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆), **4**(PF₆), **8**(BPh₄), **9**(PF₆) y **10**(BPh₄) presentan bandas de elevada energía (por debajo de 360 nm), bandas de menor energía comprendidas en el intervalo 380-490 nm y bandas de energía más débil en el intervalo 530-640 nm.

Las bandas de absorción situadas en el rango del visible se asocian a transiciones entre orbitales moleculares metálicos ($1e \rightarrow 2a_1$ para clústeres Mo₃S₄ y $3e \rightarrow 4e$ para clústeres Mo₃CuS₄), mientras que las bandas de mayor energía se asocian a transiciones metal-ligando o ligando-ligando.^[78] En la Tabla 3.3 se recogen los valores de longitudes de onda (λ_{\max}) de las bandas de absorción en los espectros de UV-vis de todos estos compuesto clúster.

Tabla 3.3

*Datos espectroscópicos en acetonitrilo (ca. 1×10^{-5} M) para los compuestos clúster [Mo₃S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆), [Mo₃(CuCl)S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆), **4**(PF₆), **8**(BPb₄), **9**(PF₆) y **10**(BPb₄).*

Compuesto	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$ ($\epsilon/10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
[Mo ₃ S ₄ Cl ₃ (dmpe) ₃] ⁺	341(6.0), 398 (4.6), 634 (0.42)
[Mo ₃ S ₄ (CN) ₃ (dmpe) ₃] ⁺ (4 ⁺)	328(5.8), 400 (4.1), 590 (0.62)
[(Mo ₃ S ₄ (μ CN \cdots Mo(CO) ₅) ₃ (dmpe) ₃] ⁺ (8 ⁺)	290(6.2), 380 (2.85), 529 (0.55)
[Mo ₃ (CuCl)S ₄ Cl ₃ (dmpe) ₃] ⁺	364(5.4), 493 (2.4), 649 (0.42)
[Mo ₃ (CuCN)S ₄ Cl ₃ (dmpe) ₃] ⁺ (9 ⁺)	360(5.9), 470 (3.1), 621 (0.49)
[Mo ₃ (Cu- μ CN \cdots Mo(CO) ₅)S ₄ Cl ₃ (dmpe) ₃] ⁺ (10 ⁺)	355(5.8), 485 (2.0), 612 (0.49)

La coordinación selectiva de ligandos cianuro al átomo de cobre o a los átomos de molibdeno, ha permitido realizar un estudio sobre el efecto que provoca esta coordinación selectiva sobre las propiedades espectroscópicas de estos compuestos. La sustitución de los ligandos cloruro coordinados a los átomos de molibdeno por ligandos cianuro para obtener el compuesto **4**(PF₆) provoca un desplazamiento de la banda de menor energía hacia el azul (44 cm⁻¹). Un desplazamiento similar, aunque en menor medida (28 cm⁻¹), se observa al comparar el clúster **9**(PF₆) con su homólogo que contiene un ligando cloruro coordinado al átomo de cobre. Bajo la coordinación de los fragmentos Mo(CO)₅, que dan lugar a la obtención de los

clústeres **8**(BPh₄) y **10**(BPh₄), también se observa en ambos casos un desplazamiento de 61 y 9 cm⁻¹ de la banda de menor energía hacia el azul, respectivamente.

Curiosamente, la banda de absorción de menor energía del compuesto **8**(BPh₄) muestra una dependencia con el disolvente usado, tal y como se representa en la Figura 3.13. Al disolver el compuesto en cinco disolventes diferentes, esta banda abarca el intervalo desde 510 a 585 nm cuando se utiliza dimetilformamida o diclorometano, respectivamente. La disminución de la longitud de onda de las bandas de absorción con el aumento de polaridad del disolvente se conoce como solvatochromismo negativo, y esto significa que los cambios en la polaridad del disolvente provocan una estabilización diferente del estado fundamental y excitado implicados en esta transición electrónica.

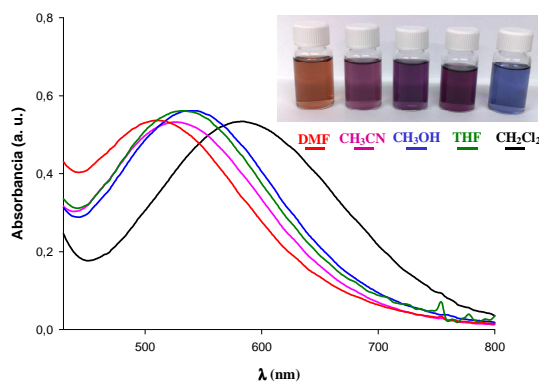


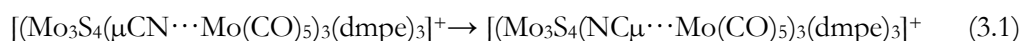
Figura 3.13

*Espectros de UV-vis centrados en la banda de menor energía del compuesto **8**(BPh₄) disuelto en CH₂Cl₂, THF, CH₃OH, CH₃CN y DMF.*

Los compuestos **8**(BPh₄) y **10**(BPh₄), a diferencia de los sólidos extendidos basados en ligandos cianuro puente, son especies discretas que ofrecen la posibilidad de estudiar con detalle las propiedades fundamentales de la interacción existente entre las especies clúster Mo₃S₄ y Mo₃CuS₄ y el fragmento mononuclear Mo(CO)₅. La realización de este estudio es de gran importancia para el desarrollo de nuevos materiales, discretos o extendidos, basados en estas especies clúster. Concretamente,

la fuerza de la interacción entre ambas unidades, así como la tendencia a isomerizar (cianuro/isocianuro) se puede estudiar fácilmente mediante técnicas en disolución y en fase gas, como son la espectroscopia de RMN y espectrometría de masas ESI con disociación inducida por colisión (CID, collision induced dissociation). En este sentido, los procesos de isomerización no son muy habituales en los complejos pentacarbonilo del grupo 6.^[79-81] De hecho el único ejemplo existente es el compuesto [(PPh₃)₃Cu-μCN···W(CO)₅] que isomeriza al compuesto [(PPh₃)₃Cu···NCμ-W(CO)₅].^[82]

El estudio de estabilidad en disolución del compuesto **10**(BPh₄) a temperatura ambiente muestra que este compuesto es estable durante días. Sin embargo, el compuesto **8**(BPh₄) únicamente es estable a baja temperatura (T^a = 0 °C), ya que después de varias horas a temperatura ambiente se produce una reorganización del puente cianuro, evidenciado por la aparición en el espectro de masas ESI (-) de un pico centrado a m/z 262, que se asigna a la especie [(NC)Mo(CO)₅]⁻. Además, se observa la formación de un precipitado negro característico de la descomposición del clúster. Para el compuesto **8**(BPh₄) en ningún caso se observa una evidencia directa (IR o cambio de coloración) de la formación del producto isomerizado [(Mo₃S₄(NCμ···Mo(CO)₅)₃(dmpe)₃](BPh₄), probablemente debido a una rápida e irreversible liberación del complejo aniónico [(NC)Mo(CO)₅]⁻ tras su formación (ver ecuaciones 3.1 y 3.2). Esto está de acuerdo con el hecho de que todas las tentativas por coordinar la especie [(NC)Mo(CO)₅]⁻ mediante reacción del clúster [(Mo₃S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆) con la sal Na[(NC)Mo(CO)₅] resultasen infructuosas.



Una posible explicación de que tenga lugar la isomerización del ligando cianuro, se basa en el hecho de que el átomo de carbono presenta mayor capacidad por aceptar densidad de carga desde el fragmento mononuclear $\text{Mo}(\text{CO})_5$, electrónicamente más rico que el clúster de unidad central Mo_3S_4 . Es a su vez razonable considerar que junto con las consideraciones electrónicas antes mencionadas, los efectos estéricos también juegan un papel muy importante en el proceso de conversión cianuro/isocianuro. En particular, debido a la presencia de las difosfinas, el entorno de coordinación alrededor de los átomos de molibdeno (compuesto **8**(BPh₄)) está severamente congestionado y por lo tanto, esto impide una aproximación efectiva del fragmento $\text{Mo}(\text{CO})_5$. Este hecho provoca que la unión $\text{Mo}-\mu\text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5$ presente cierto carácter lábil y, de este modo, permite una mayor facilidad de reorganización del ligando cianuro puente que en el caso de la unión $\text{Cu}-\mu\text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5$.

Este proceso de isomerización en el compuesto **8**(BPh₄) también se evidencia mediante estudios de espectroscopia de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en función de la temperatura. El espectro del compuesto **8**(BPh₄) adquirido a temperatura ambiente consiste en dos señales muy anchas con constantes de acoplamiento $^2J_{\text{P-P}}$ no resueltas. Al descender la temperatura desde 30 a -40 °C, se produce el estrechamiento progresivo de estas dos señales, de modo que cerca de los 0 °C la multiplicidad de las señales ya es evidenciada ($^2J_{\text{P-P}} = 10$ Hz). Este comportamiento dinámico confirma que el compuesto **8**(BPh₄) preserva la simetría C_3 característica del clúster de partida **4**(PF₆), y que ésta se congela en el tiempo de escala del RMN. La Figura 3.14 muestra los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **8**(BPh₄) a temperatura variable en el rango comprendido entre 20 y -10 °C.

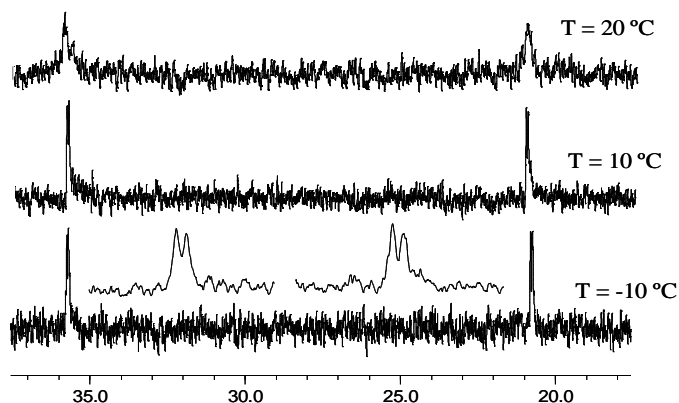


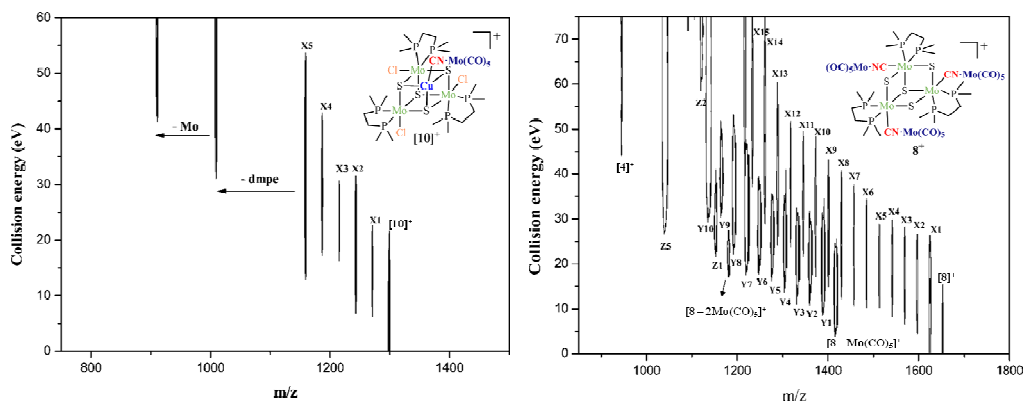
Figura 3.14

*Espectros de RMN de $TV^{-31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en el rango de temperatura entre 20 y -10 °C del compuesto **8**(BPh₄) en CD_2Cl_2 .*

En los complejos pentacarbonilos del grupo 6 se ha propuesto la posibilidad de que el ensanchamiento en las bandas de RMN sea producido por un comportamiento fluxional mediado por el disolvente. Por ejemplo en el compuesto $[(\text{PPh}_3)_3\text{Cu}\cdots\text{NC}\mu\text{-W}(\text{CO})_5]$ se ha propuesto que el ensanchamiento de las señales en el espectro de RMN de ^{13}C se produce por la inserción de una molécula de disolvente entre el cianuro puente y uno de los fragmentos metálicos, para dar lugar a la especie $[(\text{PPh}_3)_3\text{Cu}\cdots\text{CH}_2\text{Cl}_2\cdots\text{NC}\mu\text{-W}(\text{CO})_5]$. Sin embargo, el compuesto $[(\text{PPh}_3)_3\text{Cu}-\mu\text{CN}\cdots\text{W}(\text{CO})_5]$ posee un espectro de ^{13}C perfectamente definido, y por lo tanto se predice que en este caso no se produce tal inserción.^[82] En el caso del compuesto **8**(BPh₄) en los experimentos de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a temperatura variable se obtiene siempre el mismo resultado independientemente del disolvente utilizado, sugiriendo que más que un proceso provocado por la inserción del disolvente, consiste en un comportamiento fluxional dependiente de la temperatura. Además, este comportamiento se reproduce sobre diferentes ciclos de temperatura comprendidos entre -40 y 20 °C, mientras que al calentar la muestra a 40 °C se acelera el proceso de descomposición, siendo éste de carácter irreversible. Todas estas evidencias experimentales indican que el ensanchamiento de las señales del

espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ están causadas por la labilidad inducida térmicamente de los fragmentos $\text{Mo}(\text{CO})_5$ coordinados a los grupos Mo-CN.

Tal y como se ha comentado anteriormente, a partir de la espectroscopia de IR se concluye que los metaloligandos de unidad Mo_3S_4 y Mo_3CuS_4 poseen un carácter dador de densidad electrónica muy similar. Sin embargo, parece ser que el impedimento estérico también tiene un papel muy importante en la estabilidad de estas uniones, ya que éste impide una aproximación efectiva del fragmento $\text{Mo}(\text{CO})_5$, provocando que la unión $\text{Mo}-\mu\text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5$ presente cierto carácter lábil y, de este modo, mayor facilidad de isomerización del ligando cianuro puente. Con la finalidad de obtener más detalles sobre las características fundamentales de las uniones $\text{M}'-\mu\text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5$ ($\text{M}' = \text{Cu}, \text{Mo}$) de los clústeres **8**(BPh₄) y **10**(BPh₄), se lleva a cabo un estudio en fase gas. En este sentido, los estudios en fase gas realizados en ausencia de disolvente y de efectos de contraiones, ofrecen información complementaria, la cual se obtiene fácilmente mediante técnicas de espectrometría de masas en tándem (masas-masas), tales como experimentos de disociación inducida por colisión (*collision-induced dissociation*, CID). En el caso particular de compuestos clúster carbonilo, estos experimentos provocan la extracción progresiva de todos los ligandos carbonilo coordinados al centro metálico.^[83,84] Debido a sus ricos patrones de disociación, estos compuestos se presentan como candidatos ideales para llevar a cabo su fragmentación completa en función de la energía aplicada. Para ello, se utilizan metodologías de espectrometría de masas ESI en tándem dependientes de la energía (EDESI-MS/MS), que permiten obtener un mapa bidimensional (energía de colisión *vs* m/z) de los patrones de fragmentación de los compuestos estudiados. En la Figura x.x. se representan los mapas bidimensionales EDESI-MS/MS de los clústeres catiónicos **8**⁺ y **10**⁺.


Figura 3.15

Representaciones EDESI-MS/MS de los clústeres catiónicos 8^+ (derecha) y 10^+ (izquierda) en el intervalo de energía 0-70 eV. Los productos iónicos designados como: X_i indican pérdida de $i\text{CO}$; Y_i son especies de fórmula general $[8 - \text{Mo}(\text{CO})_5 - i\text{CO}]^+$; Z_i son especies de fórmula general $[8 - 2\text{Mo}(\text{CO})_5 - i\text{CO}]^+$.

Cada serie de picos (nombrados como X, Y o Z) corresponden a especies monocargadas, y cada uno de los picos dentro de su serie corresponde a la pérdida de 28 unidades de masa, es decir a la pérdida secuencial de ligandos carbonilo. Para el clúster catiónico 10^+ , bajo el aumento de la energía de colisión, se observan los picos correspondientes a la pérdida de hasta cinco ligandos carbonilo, nombrados como X_i ($i = 1-5$). A mayores energías de colisión (superiores a 30 eV) se produce la liberación de un ligando difosfina neutro y al aumentar la energía de colisión hasta 40 eV, también se produce la pérdida de un fragmento de Mo. Estos resultados indican una estabilidad notable de la unión $\text{Cu}-\mu\text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5$ en fase gas, la cual es comparable a la energía de disociación de un ligando difosfina.

La representación bidimensional EDESI-MS/MS del clúster catiónico 8^+ , revela la presencia de este ión (m/z 1653) a bajas energías de colisión. Al aumentar la energía de colisión hasta los 5 eV, se produce la primera pérdida de un ligando carbonilo, y a medida que se aumenta la energía de colisión se genera la serie de iones nombrados como X_i ($X_i = [8 - i\text{CO}]^+$; $i = 1-15$) como consecuencia de la pérdida de diferente número de ligandos carbonilo. Sin embargo, a diferencia de lo que ocurre

en el clúster 10^+ , la pérdida de ligandos carbonilo no ocurre de un modo regular, ya que aquí se produce un segundo tipo de disociación que consiste en la liberación formal de fragmentos $\text{Mo}(\text{CO})_5$ neutros. Una vez los fragmentos $\text{Mo}(\text{CO})_5$ se han liberado, se produce un patrón estable de pérdida de ligandos carbonilo para dar lugar a las series nombradas como Y_i ($Y_i = [\mathbf{8} - \text{Mo}(\text{CO})_5 - i\text{CO}]^+$; $i = 0-10$) y Z_i ($Z_i = [\mathbf{8} - 2\text{Mo}(\text{CO})_5 - i\text{CO}]^+$; $i = 0-5$). Como puede observarse en la Figura 3.15 las series de picos Y y Z son significativamente más anchas que los correspondientes a la serie X, debido a la naturaleza poliisotópica de los átomos de Mo.

El patrón de disociación del clúster catiónico 8^+ está de acuerdo con la presencia de hasta 15 grupos carbonilo, tal y como se espera tras la coordinación de tres fragmentos $\text{Mo}(\text{CO})_5$. A partir de los distintos patrones de disociación que se obtienen para los clústeres 8^+ y 10^+ , es posible realizar una comparación de la robustez de las uniones $M^{\mu}\text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5$ ($M = \text{Cu}, \text{Mo}$). La ausencia de la rotura de la unión $\text{Cu}-\mu\text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5$ a bajas energías de colisión, contrasta con la facilidad de liberación de los fragmentos $\text{Mo}(\text{CO})_5$ en el clúster 8^+ , hecho que indica que en fase gas la unión $\text{Mo}-\mu\text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5$ es menos estable que la unión $\text{Cu}-\mu\text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5$. Estos resultados experimentales están de acuerdo con los encontrados en disolución a partir de experimentos de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a temperatura variable, y por lo tanto se puede concluir que la unión $\text{Cu}-\mu\text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5$ en el compuesto $10(\text{BPh}_4)$ es más robusta que la unión $\text{Mo}-\mu\text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5$ en el compuesto $8(\text{BPh}_4)$, principalmente debido al menor impedimento estérico que presenta el átomo de cobre.

3.4. ESTRUCTURA MOLECULAR

La caracterización estructural de los compuestos $1(PF_6)$ - $7(PF_6)$ se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X en monocristal. Los compuestos $1(PF_6)$ y $4(PF_6)$ cristalizan en los grupos espaciales $Pa-3$ y $I23$, respectivamente, los cuales imponen por cristalografía una simetría C_3 . En cambio, los compuestos $2(BPh_4)$, $3(PF_6)$ y $7(PF_6)$ no presentan ningún elemento de simetría impuesto por cristalografía, ya que el primero cristaliza en el grupo espacial $P2_1/n$ y los dos restantes lo hacen en el grupo espacial $P2_1/c$. A pesar de ello, debido a las pequeñas desviaciones existentes en las distancias Mo-Mo se puede considerar que estos clústeres presentan una simetría efectiva C_3 . Los compuestos $5(PF_6)$ y $6(PF_6)$ cristalizan en los grupos espaciales $P-1$ y $P2_1/c$, y aunque como en los casos anteriores las distancias de enlace entre metales también son muy semejantes, el hecho de que el entorno de coordinación no sea exactamente el mismo para todos los átomos de molibdeno (ligandos Cl/dca mezclados), hace que estos compuestos posean una simetría C_1 . En la Figura 3.16 se representa el diagrama ORTEP de los cationes 4^+ y 5^+ .

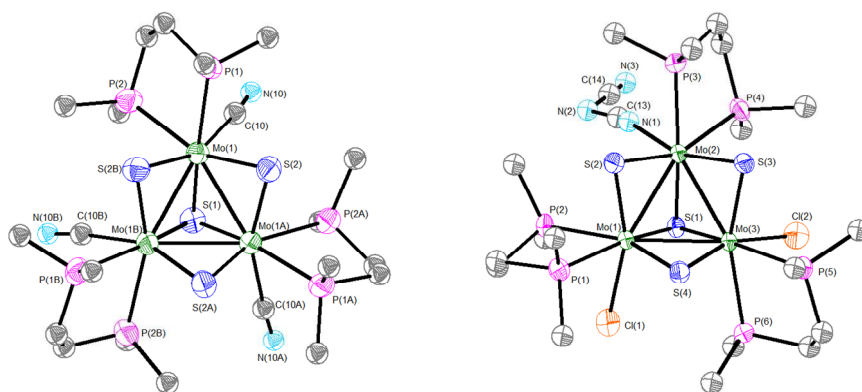


Figura 3.16

Representación ORTEP (elipsoides al 50% de probabilidad) de los cationes (de izquierda a derecha) $[Mo_3S_4(CN)_3(dmpe)_3]^+$ (4^+) y $[Mo_3S_4Cl_2(dca)(dmpe)_3]^+$ (5^+).

Todos los compuestos trinucleares (**1**(PF₆)-**7**(PF₆)) retienen la misma organización molecular que el clúster precursor de partida [Mo₃S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆). Tal y como se intuye en la Figura 3.16, la estructura consiste en un triángulo prácticamente equilátero con un átomo de azufre apuntado (μ_3 -S) y tres azufres puente (μ_2 -S), situados en lados opuestos del plano formado por los tres átomos de molibdeno. Además, cada átomo de molibdeno está coordinado a un ligando difosfina y a un ligando X (X = SC₅H₄N, SCN, N₃, CN, dca, Cl), lo que implica, que sin tener en cuenta los enlaces metal-metal, presenten un entorno de coordinación octaédrico ligeramente distorsionado.

En la Tabla 3.4 se listan las distancias de enlace más relevantes para los compuestos **1**(PF₆)-**7**(PF₆) y para el clúster precursor [Mo₃S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆). De modo general, las distancias Mo-Mo en todos los compuestos son consistentes con la existencia de un enlace sencillo entre los átomos de molibdeno adyacentes y con un estado de oxidación (IV) para cada metal. La distancia Mo-(μ_3 -S) es considerablemente más larga que las distancias Mo-(μ_2 -S), tal y como cabe esperar al comparar ligandos apuntados a tres metales frente a ligandos puente coordinados únicamente a dos de éstos.

Además, exceptuando los compuestos **1**(PF₆) y **4**(PF₆) con ligandos mercaptopiridina y cianuro, respectivamente, también existe una diferencia significativa entre la distancia de los enlaces Mo-(μ_2 -S), debido a la mayor influencia *trans* del fósforo frente a los ligandos X (X = SCN, N₃, dca, Cl), que hace que la distancia *trans* a este primer átomo sea entre 0.02 y 0.04 Å mayor que la *trans* al ligando X. Sin embargo, en el caso de los compuestos **1**(PF₆) y **4**(PF₆) las distancias de los enlaces Mo-(μ_2 -S) son muy similares debido a que en estos casos todos los ligandos ejercen una influencia *trans* semejante. Esta tendencia también se observa al evaluar las distancias de enlace entre el derivado con ligandos hidruro [Mo₃S₄H₃(dmpe)₃](BPh₄), que se describe en el capítulo 7 de esta tesis doctoral, y el precursor [Mo₃S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆), donde la distancia Mo-(μ_2 -S) *trans* al enlace Mo-P (2.329[4] Å) y la distancia *trans* al enlace Mo-H (2.324[2] Å) es muy similar. En

referencia a los enlaces Mo-P, también existen dos tipos de distancias, siendo más corta la distancia Mo-P *trans* al enlace Mo-(μ_3 -S) que la *trans* al enlace Mo-(μ_2 -S).

Tras realizar un análisis sobre la variación que sufren las distancias de enlace metal-metal bajo la sustitución de los ligandos cloruro del clúster precursor $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$, se concluye que, a excepción del compuesto **1**(PF_6), las diferencias son mínimas, independientemente de la naturaleza del ligando X incorporado. Esta observación sugiere que las características electrónicas de los ligandos X no ejercen ninguna influencia sobre las distancias metal-metal. Las variaciones más acusadas se producen bajo la incorporación del ligando más voluminoso mercaptopiridina ($\text{SC}_5\text{H}_4\text{N}$) para obtener el compuesto **1**(PF_6). Aquí se produce un alargamiento de aproximadamente 0.05 Å de los enlaces Mo-Mo. Además, la distancia Mo-P que se encuentra *trans* al enlace Mo-(μ_2 -S), y a su vez *cis* al ligando mercaptopiridina, también sufre un aumento significativo de 0.04 Å, que se puede atribuir a la congestión estérica producida por el ligando mercaptopiridina una vez coordinado. Este resultado contrasta con lo observado para el clúster con ligandos hidruro $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)$ (ver capítulo 7), donde las distancias Mo-P experimentan una disminución de hasta 0.08 Å, la cual se asocia al pequeño tamaño de este ligando comparado al cloruro.

En términos de distancias metal-metal, resulta destacable que al sustituir de modo asimétrico los ligandos cloruro del clúster precursor por un número creciente de ligandos dicianamida para obtener los compuestos **5**(PF_6), **6**(PF_6) y **7**(PF_6), no produce una distorsión significativa de la unidad clúster Mo_3S_4 , que sigue manteniendo una simetría efectiva C_{3v} . Una evidencia de esto es que el ángulo definido por los tres átomos de molibdeno en todos los casos está en torno a 60 °, presentándose esta unidad como un triángulo prácticamente equilátero.

Tabla 3.4

Distancias de enlace (Å) más relevantes para los clústeres trinucleares [Mo₃S₄Cl₃(dmp_e)₃](PF₆) y 1(PF₆)-7(PF₆)

Dist. (Å)	[Mo ₃ S ₄ Cl ₃ (dmp _e) ₃](PF ₆) ^[85]	1(PF ₆)	2(BPh ₄)	3(PF ₆)	4(PF ₆)	5(PF ₆)	6(PF ₆)	7(PF ₆)
Mo-Mo	2.766(4)	2.8141(6)	2.765[2]	2.772[3]	2.758(3)	2.768[3]	2.765[10]	2.765[10]
Mo-(μ ₃ -S)	2.360(9)	2.3674(13)	2.367[5]	2.375[8]	2.376(8)	2.356[4]	2.3632[19]	2.366[6]
Mo-(μ ₂ -S) ^a	2.290(7)	2.3094(11)	2.2920[17]	2.3013[14]	2.302(5)	2.2853(17)	2.282(2)	2.288[6]
						2.2828(16)	2.287(2)	
						2.2866(16)	2.2819(19)	
Mo-(μ ₂ -S) ^b	2.336(7)	2.3118(10)	2.320[8]	2.324[5]	2.309(5)	2.325[3]	2.321[4]	2.320[5]
Mo-P ^c	2.534(8)	2.5434(11)	2.535[15]	2.527[4]	2.513(5)	2.5377[16]	2.528[10]	2.532[6]
Mo-P ^d	2.605(8)	2.6467(11)	2.598[14]	2.601[9]	2.619(6)	2.582[7]	2.589[8]	2.5955[16]

^a Distancia *trans* al enlace Mo-(X)

^b Distancia *trans* al enlace Mo-P

^c Distancia *trans* al enlace Mo-(μ₃-S)

^d Distancia *trans* al enlace Mo-(μ₂-S) () Desviación estándar de la medida [] Desviación estándar de la media

La caracterización estructural del compuesto heterobimetálico $[\text{Mo}_3(\text{CuCN})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**9**(PF_6)) también se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X en monocristal. Éste, al igual que su homólogo halogenado, cristaliza en el grupo espacial monoclinico $\text{P}2_1/\text{n}$, el cual no impone ningún tipo de restricción por simetría. A pesar de ello, debido a las pequeñas desviaciones existentes en las distancias metal-metal se puede considerar que la unidad central Mo_3CuS_4 posee una simetría efectiva C_{3v} . Tal y como se muestra en la Figura 3.17 la unidad central Mo_3CuS_4 se dispone en forma de cubo ligeramente distorsionado. Esta unidad puede describirse como dos tetraedros distorsionados de diferente tamaño interpenetrados, uno de ellos constituido por los átomos metálicos Mo_3Cu y el otro de mayor tamaño formado por los cuatro átomos de azufre.

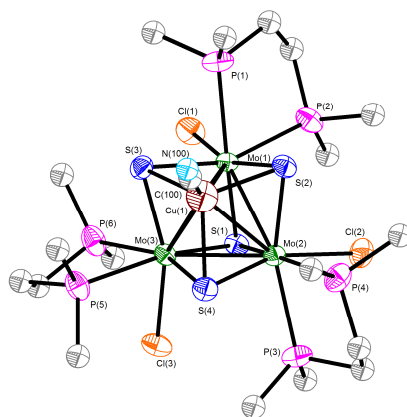


Figura 3.17

Representación ORTEP (elipsoides al 50% de probabilidad) de los compuesto $[\text{Mo}_3(\text{CuCN})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**9**(PF_6)).

Los átomos de molibdeno presentan un entorno de coordinación pseudooctaédrico, al igual que los clústeres trinucleares descritos con anterioridad. Las posiciones internas están ocupadas por tres de los cuatro átomos de azufre que definen la unidad cuboidal. Dos de las tres posiciones externas de coordinación están ocupadas por los dos átomos de fósforo de la difosfina (*dmpe*), situados uno *trans* al

azufre apuntado a los tres átomos de molibdeno ($\mu_{3(3\text{Mo})}\text{-S}$) y otro *trans* al azufre apuntado a dos átomos de molibdeno y al átomo de cobre ($\mu_{3(2\text{Mo-Cu})}\text{-S}$). La tercera posición externa de coordinación está ocupada por un ligando cloruro que se sitúa en posición *trans* al restante azufre apuntado ($\mu_{3(2\text{Mo-Cu})}\text{-S}$). El entorno de coordinación del cobre es pseudotetraédrico, y está definido por tres átomos de azufre ($\mu_{3(2\text{Mo-Cu})}\text{-S}$) y el ligando cianuro coordinado a este metal.

En la Tabla 3.5 se listan las distancias de enlace más relevantes para el clúster **9**(PF₆) comparadas con las de su homólogo [Mo₃(CuCl)S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆). Ambos clústeres presentan las mismas tendencias estructurales. En éstos, existen tres tipos de distancias Mo-S, la distancia correspondiente al enlace Mo-($\mu_{3(3\text{Mo})}\text{-S}$) que contiene el azufre apuntado a los tres átomos de molibdeno, y otras dos distancias correspondientes a los enlaces Mo-($\mu_{3(2\text{Mo-Cu})}\text{-S}$) donde el azufre apuntado está unido a dos átomos de molibdeno y uno de cobre. La diferencia entre estos dos últimos enlaces radica en la naturaleza del átomo (cloro o fósforo) que se encuentra en posición *trans* a este enlace. De este modo, la menor influencia *trans* del cloro frente al fósforo hace que esta distancia Mo-($\mu_{3(2\text{Mo-Cu})}\text{-S}$) sea aproximadamente 0.04 Å más corta que la del enlace homólogo que posee el átomo de fósforo en la posición *trans*.

Como era de esperar, la distancia de enlace Cu-($\mu_{3(2\text{Mo-Cu})}\text{-S}$) es más pequeña que la de todos los enlaces Mo-S, debido al menor radio covalente del cobre en comparación con el del molibdeno. Respecto a los enlaces Mo-P, al igual que ocurre en los complejos clúster trinucleares presentados anteriormente, también existen dos tipos de distancias, siendo la distancia Mo-P *trans* al enlace Mo-($\mu_{3(3\text{Mo})}\text{-S}$) entre 0.05 y 0.04 Å menor que la *trans* al enlace Mo-($\mu_{3(2\text{Mo-Cu})}\text{-S}$). La única diferencia significativa existente entre ambos compuestos, consiste en que la distancia Mo-($\mu_{3(3\text{Mo})}\text{-S}$) es aproximadamente 0.02 Å más pequeña en el clúster **9**(PF₆), presuntamente debido a que la retrodonación de densidad electrónica desde la unidad clúster Mo₃Cu al ligando, se produce desde un orbital antienlazante respecto a este enlace.

Tabla 3.5

Distancias de enlace (Å) más relevantes para los clústeres $[\text{Mo}_3(\text{CuCN})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ ($\mathbf{9}(\text{PF}_6)$) y $[\text{Mo}_3(\text{CuCl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$.

Distancias (Å)	$[\text{Mo}_3(\text{CuCl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$	$[\text{Mo}_3(\text{CuCN})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$
Mo-Mo	2.782[1]	2.773[4]
Mo-Cu	2.823[8]	2.8423[15]
Mo-($\mu_3(3\text{Mo})\text{-S}$)	2.370[1]	2.347[7]
Mo-($\mu_3(2\text{Mo-Cu})\text{-S}$) ^a	2.320[2]	2.325[5]
Mo-($\mu_3(2\text{Mo-Cu})\text{-S}$) ^b	2.361[2]	2.361[11]
Cu-($\mu_3(2\text{Mo-Cu})\text{-S}$)	2.305[2]	2.303[8]
Mo-Cl	2.473[13]	2.470[5]
Mo-P ^c	2.536[4]	2.542[11]
Mo-P ^d	2.590[5]	2.580[2]

^a Distancia *trans* al enlace Mo-Cl

^c Distancia *trans* al enlace Mo-($\mu_3(3\text{Mo})\text{-S}$)

^b Distancia *trans* al enlace Mo-P

^d Distancia *trans* al enlace Mo-($\mu_3(2\text{Mo-Cu})\text{-S}$)

[] Desviación estándar de la media

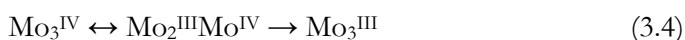
3.5. PROPIEDADES RÉDOX

El estudio del comportamiento rédox de los clústeres trinucleares de unidad central Mo_3S_4 es de especial interés para comprender su reactividad frente a la incorporación de un segundo metal (M') con objeto de formar especies clúster heterobimetálicas $\text{Mo}_3M'\text{S}_4$, ya que se considera que la principal fuerza motora para formar la mayoría de este tipo de especies clúster reside en la capacidad del metal incorporado (M') para reducir al clúster trinuclear.^[74,86] Además, conociendo el comportamiento rédox de los clústeres trinucleares Mo_3S_4 y heterobimetálicos $\text{Mo}_3M'\text{S}_4$, es posible vislumbrar sus potenciales aplicaciones en el campo de la catálisis, ya que la eficiencia de muchos procesos catalíticos se centra en el comportamiento rédox de los centros metálicos.^[87]

Los clústeres trinucleares Mo_3S_4 son considerados como clústeres electrónicamente precisos con 6 electrones metálicos, donde cada Mo(IV) aporta dos electrones “d” para formar dos enlaces simples Mo-Mo entre átomos adyacentes. Los estudios de voltametría cíclica utilizando acetona como disolvente publicados para el compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ utilizado como precursor en las reacciones de sustitución de ligandos, revelaron dos procesos de transferencia monoelectrónica cuasireversible y uno irreversible, cuya asignación se representa en la ecuación 3.3.^[88]



Sin embargo, cuando estos estudios se llevaron a cabo posteriormente utilizando acetonitrilo como disolvente, se observó una coalescencia de los dos primeros procesos de reducción para dar lugar a una única onda. De este modo, los dos procesos de reducción (uno reversible y otro irreversible) observados en este caso, se atribuyeron a una reducción bielectrónica seguida de una monoelectrónica, tal y como muestra la ecuación 3.4.^[72]



El estudio electroquímico de los clústeres trinucleares **1**(PF_6)-**7**(PF_6) y **8**(BPh_4), se ha llevado a cabo mediante voltametría cíclica utilizando diclorometano como disolvente, $(n\text{-Bu}_4\text{N})(\text{PF}_6)$ como electrolito soporte y un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia. Todos los compuestos trinucleares muestran un proceso de reducción reversible en el intervalo comprendido entre -0.756 y -0.239 V (ver Tabla 3.6), que por analogía con el compuesto precursor $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ se atribuye a un proceso de transferencia bielectrónica. En todos ellos la relación i_c/i_a se aproxima a la unidad cuando la velocidad de barrido aumenta, indicando que se trata de procesos cuasireversibles.

Al comparar los potenciales del primer proceso reversible de reducción para los clústeres trinucleares, se concluye que éstos dependen en gran medida de la naturaleza del ligando coordinado a los átomos de molibdeno. Exceptuando el compuesto $1(\text{PF}_6)$, al remplazar los ligandos cloruro, se observa un desplazamiento anódico de este proceso de reducción, indicando que los nuevos ligandos incorporados ejercen un mayor efecto sustractor de electrones en comparación a los ligandos cloruro, lo que provoca que los nuevos compuestos sean más fáciles de reducir. Los cambios más acusados se observan cuando se produce la sustitución de los ligandos cloruro por ligandos dicianamida, tal y como se observa en la Figura 3.18. La coordinación de un único ligando dicianamida (compuesto $5(\text{PF}_6)$) produce un desplazamiento anódico de 182 mV, mientras que la sustitución sucesiva de los ligandos cloruro restantes para obtener los compuestos $6(\text{PF}_6)$ y $7(\text{PF}_6)$, produce un desplazamiento anódico adicional de aproximadamente 160-170 mV tras cada sustitución.

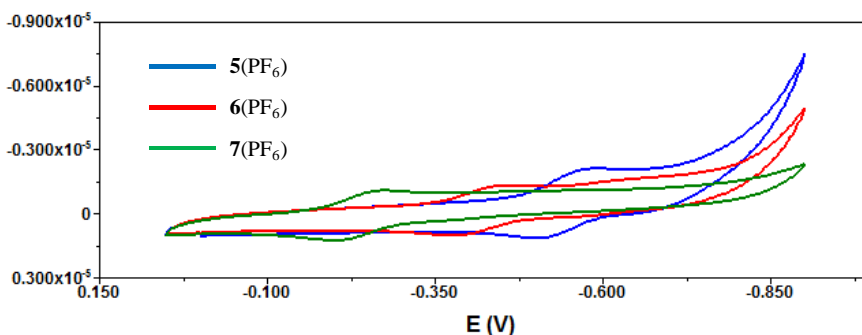


Figura 3.18

Voltamograma de los compuestos $5(\text{PF}_6)$, $6(\text{PF}_6)$ y $7(\text{PF}_6)$ en diclorometano a 100 mV/s .

Tabla 3.6

Potenciales electroquímicos del primer proceso de oxidación y de reducción para los clústeres **1**(PF₆)-**7**(PF₆), **8**(BPPh₄), **9**(PF₆), **10**(BPPh₄), **[Mo₃S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆)** y **[Mo₃(CuCl)S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆)** en diclorometano.^a

	Oxidación		Reducción	
	E _c ^b (V)	E _{1/2} (ΔE _c) (V)	E _{1/2} (ΔE _c) (V)	
[Mo₃S₄(SC₅H₄N)₃(dmpe)₃](PF₆) (1 (PF ₆))			-0.756(65)	
[Mo₃S₄(NCS)₃(dmpe)₃](PF₆) (2 (PF ₆))			-0.458(69)	
[Mo₃S₄(N₃)₃(dmpe)₃](PF₆) (3 (PF ₆))			-0.722(67)	
[Mo₃S₄(CN)₃(dmpe)₃](PF₆) (4 (PF ₆))			-0.520(68)	
[Mo₃S₄Cl₂(dca)(dmpe)₃](PF₆) (5 (PF ₆))			-0.568(77)	
[Mo₃S₄Cl(dca)₂(dmpe)₃](PF₆) (6 (PF ₆))			-0.398(66)	
[Mo₃S₄(dca)₃(dmpe)₃](PF₆) (7 (PF ₆))			-0.239(70)	
[Mo₃S₄(μCN···Mo(CO)₅)(dmpe)₃](BPPh₄) (8 (BPPh ₄)) ^d	0.913		-0.240(131)	
[Mo₃(CuCN)S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆) (9 (PF ₆))			-0.344(70)	
[Mo₃(Cu-μCN···Mo(CO)₅)S₄Cl₃(dmpe)₃](BPPh₄) (10 (BPPh ₄)) ^d	0.950		-0.319(137)	
[Mo₃S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆)			-0.750(89)	
[Mo₃(CuCl)S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆)			-0.364(57)	

^a E_{1/2} (Fc/Fc⁺) = 0.44 V (ΔE = 66 mV) vs Ag/AgCl ^b Potenciales medidos a 100 mV/s ^c ΔE = E_a - E_b ^d E_c = 1.05 V asociado a BPPh₄

La sustitución de todos los ligandos cloruro del clúster precursor $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ por ligandos cianuro para dar lugar al compuesto **4**(PF_6), también produce un desplazamiento anódico de aproximadamente 230 mV. Este desplazamiento anódico se incrementa en 280 mV al coordinar el fragmento $\text{Mo}(\text{CO})_5$ a través de los ligandos cianuro puente para dar lugar al compuesto **8**(BPh_4). Además, la coordinación de fragmentos $\text{Mo}(\text{CO})_5$ también produce la aparición de un nuevo proceso de oxidación de carácter irreversible asociado a este grupo funcional, donde la existencia de un único proceso de oxidación confirma que no existe comunicación electrónica entre los fragmentos $\text{Mo}(\text{CO})_5$. En la Figura 3.19, se representa el voltamograma del clúster precursor y de los compuestos **4**(PF_6) y **8**(BPh_4).

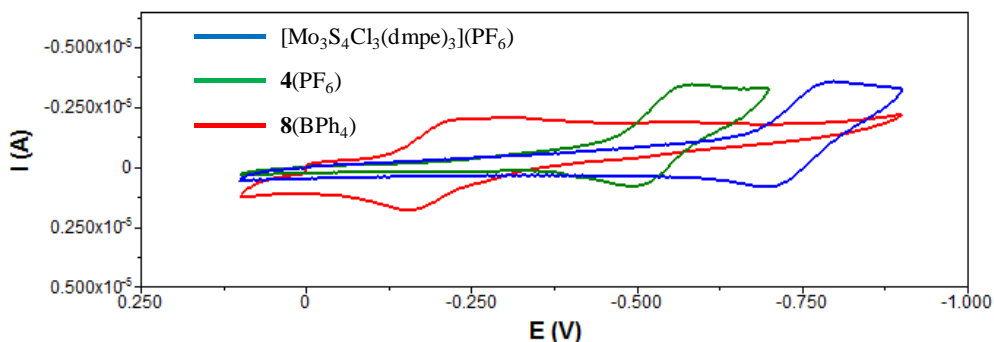


Figura 3.19

*Voltamograma de los compuestos $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$, **4**(PF_6) y **8**(BPh_4) en diclorometano a 100 mV/s .*

Los estudios teóricos publicados para los compuestos de unidad central Mo_3CuS_4 , obtenidos mediante incorporación de Cu(I) en la especie trinuclear Mo_3S_4 , revelaron que los átomos de molibdeno mantienen su estado de oxidación ($\text{Mo}(\text{IV})$) tras la incorporación de este heterometal.^[89] En la literatura se ha descrito que la incorporación de CuCl en el clúster trinuclear $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ para dar lugar al clúster con 16 electrones metálicos de fórmula $[\text{Mo}_3(\text{CuCl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$,

produce un desplazamiento anódico de los procesos de reducción, los cuales se atribuyen a dos reducciones monoelectrónicas, la primera cuasireversible y la segunda de carácter irreversible, tal y como muestra la ecuación 3.5.^[90]



La incorporación de CuCN en esta misma especie trinuclear para dar lugar al compuesto **9**(PF₆) produce un desplazamiento similar de los procesos de reducción que el observado tras incorporar CuCl. De hecho, para el primer proceso de reducción cuasireversible solo existe una diferencia de 20 mV entre el compuesto **9**(PF₆) y su homólogo halogenado [Mo₃(CuCl)S₄Cl₃(dmpc)₃](PF₆) (ver Tabla 3.6). La coordinación del fragmento Mo(CO)₅ a través del ligando puente cianuro para dar lugar al clúster **10**(BPh₄), produce la aparición del proceso de oxidación irreversible asociado a este nuevo fragmento incorporado, además de un pequeño desplazamiento anódico de 20 mV. Estos resultados experimentales evidencian que los potenciales electroquímicos de los clústeres de unidad central Mo₃CuS₄ muestran poca dependencia con la naturaleza del ligando coordinado al átomo de cobre, hecho que contrasta con lo observado en los clústeres de unidad Mo₃S₄, donde la variación del ligando unido a los átomos de molibdeno afecta significativamente a los potenciales rédox.

3.6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. P. Alivisatos, *Acs Nano* **2008**, 2, 1514-1516.
- [2] C. P. Poole Jr., F. J. Owens, in *Introduction to Nanotechnology*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey (U.S.A), **2003**.
- [3] G. A. Ozin, A. C. Arsenault, in *Nanochemistry. A Chemical Approach to Nanomaterials*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge (UK), **2005**.
- [4] P. V. Bernhardt, F. Bozoglian, B. P. Macpherson, M. Martinez, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 1902-1916.

- [5] C. C. Chang, B. Pfennig, A. B. Bocarsly, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *208*, 33-45.
- [6] D. M. D'Alessandro, F. R. Keene, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2270-2298.
- [7] M. Ohba, H. Okawa, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *198*, 313-328.
- [8] L. M. C. Beltran, J. R. Long, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 325-334.
- [9] R. Lescouezec, L. M. Toma, J. Vaissermann, M. Verdaguer, F. S. Delgado, C. Ruiz-Perez, F. Lloret, M. Julve, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2691-2729.
- [10] S. Tanase, J. Reedijk, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2501-2510.
- [11] W. P. Fehlhammer, M. Fritz, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1243-1280.
- [12] K. R. Dunbar, R. A. Heintz, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *45*, 283-391.
- [13] H. Vahrenkamp, A. Geiss, G. N. Richardson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3643-3651.
- [14] G. Leibelng, S. Demeshko, B. Bauer-Siebenlist, F. Meyer, H. Pritzkow, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 2413-2420.
- [15] H. Miyasaka, K. Nakata, K. Sugiura, M. Yamashita, R. Clerac, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 707-711.
- [16] J. P. Costes, G. Novitchi, S. Shova, F. Dahan, B. Donnadieu, J. P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7792-7799.
- [17] K.-L. Zhang, W. Chen, Y. Xu, Z. Wang, Z. J. Zhong, X.-Z. You, *Polyhedron* **2001**, *20*, 2033-2036.
- [18] D. H. Johnston, C. L. Stern, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5170-5175.
- [19] V. O. Kennedy, C. L. Stern, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5967-5969.
- [20] G. Lavigne, N. Lugan, J. J. Bonnet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 957-958.
- [21] N. Zhu, P. Hauser, J. Heinze, H. Vahrenkamp, *J. Clust. Sci.* **1995**, *6*, 147-162.
- [22] W. M. Xue, F. E. Kuhn, G. F. Zhang, E. Herdtweck, G. Raudaschl-Sieber, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 4103-4110.
- [23] F. E. Kuhn, I. S. Goncalves, A. D. Lopes, J. P. Lopes, C. C. Romao, W. Wachter, J. Mink, L. Hajba, A. J. Parola, F. Pina, J. Sotomayor, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 295-301.

- [24] T. L. Sheng, R. Appelt, V. Comte, H. Vahrenkamp, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3731-3737.
- [25] N. Y. Zhu, J. Pebler, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 894-895.
- [26] N. Y. Zhu, R. Appelt, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *565*, 187-192.
- [27] Y. V. Mironov, J. A. Cody, T. E. Albrecht-Schmitt, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 493-498.
- [28] L. G. Beauvais, M. P. Shores, J. R. Long, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3783-3786.
- [29] N. G. Naumov, A. V. Virovets, M. N. Sokolov, S. B. Artemkina, V. E. Fedorov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1943-1945.
- [30] N. G. Naumov, S. B. Artemkina, A. V. Virovets, V. E. Fedorov, *Solid State Sci.* **1999**, *1*, 473-482.
- [31] M. P. Shores, L. G. Beauvais, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 775-779.
- [32] L. G. Beauvais, M. P. Shores, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2763-2772.
- [33] M. V. Bennett, M. P. Shores, L. G. Beauvais, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6664-6668.
- [34] N. G. Naumov, S. B. Artemkina, A. V. Virovets, V. E. Fedorov, *J. Solid State Chem.* **2000**, *153*, 195-204.
- [35] N. G. Naumov, A. V. Virovets, V. E. Fedorov, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 71-72.
- [36] N. G. Naumov, D. V. Soldatov, J. A. Ripmeester, S. B. Artemkina, V. E. Fedorov, *Chem. Commun.* **2001**, 571-572.
- [37] M. V. Bennett, L. G. Beauvais, M. P. Shores, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8022-8032.
- [38] Y. V. Mironov, V. E. Fedorov, I. Ijjaali, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6320-6323.

- [39] Y. Kim, S. M. Park, W. Nam, S. J. Kim, *Chem. Commun.* **2001**, 1470-1471.
- [40] Y. Kim, S. M. Park, S. J. Kim, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, 5, 592-595.
- [41] S. B. Artemkina, N. G. Naumov, A. V. Virovets, O. Oeckler, A. Simon, S. B. Erenburg, N. V. Bausk, V. E. Fedorov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1198-1202.
- [42] S. Jin, F. J. DiSalvo, *Chem. Commun.* **2001**, 1586-1587.
- [43] S. Jin, F. J. DiSalvo, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 3448-3457.
- [44] B. B. Yan, H. J. Zhou, A. Lachgar, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 8818-8822.
- [45] H. Zhou, A. Lachgar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1053-1066.
- [46] J. Zhang, A. Lachgar, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 250-251.
- [47] V. P. Fedin, A. V. Virovets, I. V. Kalinina, V. N. Ikorskii, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2341-2343.
- [48] V. P. Fedin, I. V. Kalinina, A. Gerasimenko, A. V. Virovets, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 331, 48-51.
- [49] V. P. Fedin, I. V. Kalinina, A. V. Virovets, D. Fenske, *Russ. Chem. Bull.* **2003**, 52, 126-131.
- [50] I. V. Kalinina, A. V. Virovets, F. M. Dolgushin, M. Y. Antipin, R. Llusar, V. P. Fedin, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 3390-3396.
- [51] Y. V. Mironov, O. A. Efremova, D. Y. Naumov, W. S. Sheldrick, V. E. Fedorov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2591-2595.
- [52] K. A. Brylev, Y. V. Mironov, N. G. Naumov, V. E. Fedorov, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 4833-4838.
- [53] O. A. Efremova, Y. V. Mironov, V. E. Fedorov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2533-2549.
- [54] Z. P. Zheng, J. R. Long, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2163-2171.
- [55] T. G. Gray, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 4211-4216.
- [56] M. Feliz, R. Llusar, S. Uriel, C. Vicent, M. G. Humphrey, N. T. Lucas, M. Samoc, B. Luther-Davies, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 349, 69-77.
- [57] W. Henderson, J. S. McIndoe, B. K. Nicholson, P. J. Dyson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 519-525.

- [58] B. F. G. Johnson, J. S. McIndoe, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200*, 901-932.
- [59] P. J. Dyson, J. S. McIndoe, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *354*, 68-74.
- [60] H. N. Miras, E. F. Wilson, L. Cronin, *Chem. Commun.* **2009**, 1297-1311.
- [61] E. Guillaumon, R. Llusar, O. Pozo, C. Vicent, *Int. J. Mass spectrom.* **2006**, *254*, 28.
- [62] E. Leize, A. Jaffrezic, A. Van Dorsselaer, *J. Mass Spectrom.* **1996**, *31*, 537-544.
- [63] D. L. Long, C. Streb, Y. F. Song, S. Mitchell, L. Cronin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1830-1832.
- [64] A. Spyratou, S. Clifford, X. Melich, C. Deville, M. Tissot, G. Bonvin, P. Perrottet, A. Williams, *Aust. J. Chem.* **2009**, *62*, 1291-1299.
- [65] C. A. Ohlin, R. Brimblecombe, L. Spiccia, W. H. Casey, *Dalton Trans.* **2009**, 5278-5280.
- [66] T. Yoshimura, K. Umakoshi, Y. Sasaki, A. G. Sykes, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5557-5564.
- [67] C. Lemouchi, A. L. Barres, C. Meziere, D. Rondeau, L. Zorina, P. Wzietek, P. Batail, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8075-8078.
- [68] A. Müller, R. Jostes, W. Eltzner, C. S. Nie, E. Diemann, H. Bogge, M. Zimmermann, M. Dartmann, U. Reinsch-Vogell, S. Che, S. J. Cyvin, B. N. Cyvin, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2872.
- [69] K. A. Brylev, A. V. Virovets, N. G. Naumov, Y. V. Mironov, D. Fenske, V. E. Fedorov, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2001**, *50*, 1140-1143.
- [70] H. Kohler, A. Kolbe, G. Lux, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *428*, 103-112.
- [71] W. Z. Chen, T. Ren, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8847-8852.
- [72] F. Estevan, M. Feliz, R. Llusar, J. A. Mata, S. Uriel, *Polyhedron* **2001**, *20*, 527-535.
- [73] I. W. Stolz, G. R. Dobson, R. K. Sheline, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 323-326.
- [74] M. Feliz, R. Llusar, S. Uriel, C. Vicent, E. Coronado, C. J. Gómez-García, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4308-4314.
- [75] M. Hidai, S. Kuwata, Y. Mizobe, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 46-52.

- [76] R. Hernandez-Molina, M. N. Sokolov, A. G. Sykes, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 223-230.
- [77] R. Llusar, S. Uriel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1271-1290.
- [78] A. Mueller, V. P. Fedin, E. Diemann, H. Boegge, E. Krickemeyer, D. Soelster, A. M. Giuliani, R. Barbieri, P. Adler, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2243-2247.
- [79] N. Zhu, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2090.
- [80] M. J. Calhorda, P. J. Costa, M. G. D. Drew, V. Felix, C. A. Gamelas, I. S. Goncalves, C. C. L. Pereira, C. C. Romao, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *356*, 297.
- [81] A. Palazzi, P. Sabatino, S. Stagni, S. Bordoni, V. G. Albano, C. Castellari, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2324-2337.
- [82] D. J. Darensbourg, J. C. Yoder, M. W. Holtcamp, K. K. Klausmeyer, J. H. Reibenspies, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4764-4769.
- [83] C. P. G. Butcher, P. J. Dyson, B. F. G. Johnson, T. Khimyak, J. S. McIndoe, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 944-950.
- [84] C. P. G. Butcher, A. Dinca, P. J. Dyson, B. F. G. Johnson, P. R. R. Langridge-Smith, J. S. McIndoe, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 5752-5755.
- [85] F. A. Cotton, R. Llusar, *Polyhedron* **1987**, *6*, 1741-1745.
- [86] A. G. Sykes, D. M. Saysell, *J. Cluster. Sci.* **1995**, *6*, 449-461.
- [87] J. Hagen, in *Industrial Catalysis: A Practical Approach, Second Edition*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (Germany), **2006**.
- [88] F. A. Cotton, R. Llusar, C. T. Eagle, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4332-4338.
- [89] J. Andrés, M. Feliz, J. Fraxedas, V. Hernández, J. T. López-Navarrete, R. Llusar, G. Sauthier, F. R. Sensato, B. Silvi, C. Bo, J. M. Campanera, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2159-2166.
- [90] M. Feliz, J. M. Garriga, R. Llusar, S. Uriel, M. G. Humphrey, N. T. Lucas, M. Samoc, B. Luther-Davies, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6132-6138.

4

Clústeres Cuboidales de Unidad
Central Mo_3FeS_4 Coordinados a
Difosfinas

4.1. INTRODUCCIÓN	79
4.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	82
4.3. REACTIVIDAD FRENTE A LA SUSTITUCIÓN DE LIGANDOS	84
4.4. PROPIEDADES RÉDOX Y REACCIONES DE OXIDACIÓN	98
4.5. ESTRUCTURA MOLECULAR	105
4.6. DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA EN EL ESTADO FUNDAMENTAL	111
4.7. BIBLIOGRAFÍA	124

4.1. INTRODUCCIÓN

Los clústeres heterobimetálicos de tipo cubano $\text{Mo}_x\text{Fe}_{4-x}\text{S}_4$ ($x = 1-3$) representan un tipo de compuestos muy relevantes desde el punto de vista de la catálisis y la biología molecular.^[1,2] Una característica estructural común para la mayoría de estos compuestos consiste en que sin considerar los enlaces metal-metal, en la misma estructura coexisten dos entornos de coordinación diferentes, octaédrico y tetraédrico, pertenecientes a los centros de molibdeno y hierro, respectivamente. Ambos centros metálicos son susceptibles de sufrir reacciones de sustitución de ligandos, cuyo estudio y control constituye una importante fuente de información para llegar a entender la unión y activación de los sustratos en muchos procesos enzimáticos.^[3-6]

Esta familia de clústeres heterobimetálicos está constituida mayoritariamente por los complejos de unidad central MoFe_3S_4 , donde el átomo de molibdeno está coordinado a ligandos ciclopentadienilo,^[7] 1,2-dioxoleno,^[8-12] citrato,^[13] difosfina,^[14] metilimidodiacetato^[13,15] o hidrotis(pirazolil)borato,^[16,17] y el átomo de hierro a ligandos haluro o tioles. El mayor desarrollo de esta química frente a la de sus homólogos estructurales, $\text{Mo}_2\text{Fe}_2\text{S}_4$ y Mo_3FeS_4 , se explica en base a la similitud estructural que los clústeres MoFe_3S_4 poseen con el cofactor de Fe-Mo de la enzima nitrogenasa, el cual es el centro activo donde se produce la fijación de N_2 para posteriormente ser transformado a NH_3 . Este cofactor de Fe-Mo está constituido, tal y como se representa en la Figura 4.1, por dos estructuras de tipo cubano incompleto, MoFe_3S_3 y Fe_4S_3 , unidas entre sí a través de tres átomos de azufre puente (μ_2) y un átomo X intersticial ($X = \text{N}, \text{O}, \text{C}$).^[18,19]

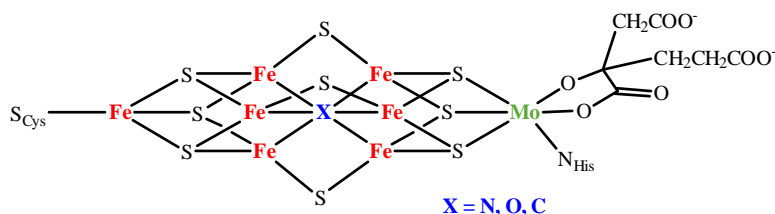


Figura 4.1

Cofactor de Fe-Mo de la enzima nitrogenasa.

En contraste, los únicos ejemplos publicados hasta la fecha de clústeres con unidad central $\text{Mo}_2\text{Fe}_2\text{S}_4$ son los compuestos $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2(\text{FeX})_2\text{S}_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}$) y $(\text{dtc})_2\text{Mo}_2(\text{Fedtc})_2\text{S}_4(\mu\text{-dtc})$ ($\text{dtc} = \text{diethylthiocarbamate}$), y el tricubano $(\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{Fe})_3(\mu\text{-S}_4)_3$.^[20-22] Asimismo, la química de los clústeres de unidad central Mo_3FeS_4 , también se encuentra prácticamente inexplorada. El primer ejemplo fue descrito en 1986 por T. Shibahara y colaboradores mediante la inserción de Fe metálico en el clúster trinuclear $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ para dar lugar al clúster cuboidal $[\text{Mo}_3(\text{FeH}_2\text{O})\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$.^[23] La cristalización de este compuesto en amoníaco concentrado permitió llevar a cabo la caracterización estructural mediante difracción de rayos X del clúster $[\text{Mo}_3(\text{FeH}_2\text{O})\text{S}_4(\text{NH}_3)_9]\text{Cl}_4$.^[24] Posteriormente, se consiguió aislar el clúster dicatiónico $[\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_8\text{Cl}]^{2+}$ mediante la formación de estructuras supramoleculares con cucurbit[6]urilo, cuya estructura facilita la cristalización de este clúster en el seno de disoluciones acuosas de HCl, como consecuencia de la interacción por puentes de hidrógeno entre los ligandos acuo del clúster y los oxígenos de los grupos carbonilo pertenecientes a la molécula cucurbit[6]urilo (ver Figura 4.2).^[25] Paralelamente al desarrollo de la química acuosa de estos derivados heterobimetálicos, sus congéneres en medio no acuoso se han investigado en menor medida, conociéndose únicamente los complejos clúster $\text{Mo}_3(\text{FeSH})\text{S}_4(\text{MeCp})_3$ y $\text{Mo}_3(\text{FeX})\text{S}_4\text{Tp}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) ($\text{Tp} = \text{hidrotris(pirazolil)borato}$).^[26,27]

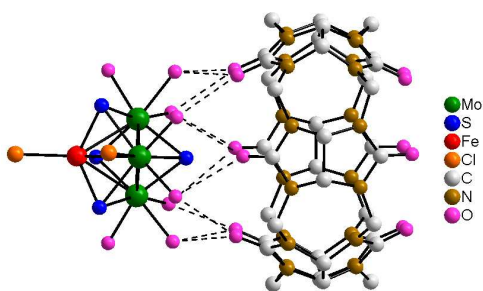


Figura 4.2

Representación de los contactos intermoleculares existentes en el aducto constituido por el clúster $[\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_8\text{Cl}]^{2+}$ y una molécula de cucurbit[6]urilo.

Desde el punto de vista electrónico, todos los clústeres de unidad Mo_3FeS_4 aislados hasta la fecha contienen 14 electrones metálicos.^[23,24] Esta constancia en la población electrónica contrasta con la diversidad rédox y estructural de sus homólogos con unidad central MoFe_3S_4 , así como el número de estudios realizados con vistas a obtener un mayor entendimiento sobre las reacciones multielectrónicas que ocurren en la naturaleza e implican a los clústeres pertenecientes a la familia Mo/Fe/S .^[19,28,29] Concretamente, en el caso de los clústeres de unidad central MoFe_3S_4 , la accesibilidad a los diferentes estados rédox depende en gran medida de los ligandos coordinados a los centros metálicos, especialmente de los coordinados a los átomos de hierro. Por este motivo, la búsqueda de nuevas vías de síntesis basadas en la labilidad sustitucional de los ligandos coordinados, tanto al hierro como al molibdeno, constituye un foco de atención prioritario dentro de la química de clústeres heterobimetálicos pertenecientes a la familia Mo/Fe/S . La falta de estudios que aborden la labilidad sustitucional de ligandos en clústeres de unidad central Mo_3FeS_4 , así como la ausencia de estos complejos con diferentes poblaciones electrónicas, nos ha motivado a abordar este estudio en la presente tesis doctoral.

En este capítulo se describe la síntesis del clúster heterobimetálico $\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (**11**), para posteriormente utilizarlo como producto de partida en la obtención de una gran variedad de clústeres de unidad central Mo_3FeS_4 mediante la sustitución de los ligandos M-Cl ($\text{M} = \text{Mo}, \text{Fe}$). Asimismo, se lleva a cabo un estudio cinético detallado de la sustitución de los ligandos cloruro por tiofenolato en presencia y ausencia de ácido. A continuación, se realiza un estudio de las propiedades rédox de estos compuestos mediante voltametría cíclica y se lleva a cabo su oxidación química, lo que permite acceder por primera vez a clústeres pertenecientes a la serie rédox $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4]^{n+}$ ($n = 2-5$). Por último, se ha investigado la estructura electrónica en el estado fundamental de estos clústeres combinando cálculos teóricos con una gran variedad de técnicas experimentales como susceptibilidad magnética, resonancia paramagnética electrónica (EPR) y espectroscopia ^{57}Fe Mössbauer.

4.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

La incorporación de hierro al clúster trinuclear $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmppe})_3]^+$ se ha llevado a cabo siguiendo la metodología de construcción por bloques [3+1], representada en la Figura 4.3. Como se ha comentado en el primer capítulo de esta tesis doctoral, esta ruta sintética implica la adición de un fragmento mononuclear (heterometal) sobre la especie trinuclear, que actúa como metaloligando tridentado. En el proceso de formación de la especie cuboidal heterobimetálica se ponen en juego dos tipos de fuerzas motoras, i) afinidad del heterometal a incorporar por el calcógeno, y ii) capacidad del heterometal de reducir a la unidad trinuclear. Como consecuencia de esta última puntualización, generalmente se utilizan especies mononucleares en bajo estado de oxidación, o un agente reductor externo cuando el estado de oxidación de la especie mononuclear es elevado. En este caso, la reacción del clúster trinuclear $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmppe})_3]^+$ con cloruro de hierro (II) en presencia de un exceso de borohidruro sódico utilizando THF como disolvente, da lugar al clúster heterobimetálico cuboidal $\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmppe})_3$ (**11**), tal y como se representa en la Figura 4.3. Este compuesto precipita en el seno de la reacción en forma de un sólido marrón grisáceo, que tras su purificación mediante lavado con tetrahidrofurano, redisolución con diclorometano y evaporación del disolvente a vacío, se aísla con un rendimiento del 64%.

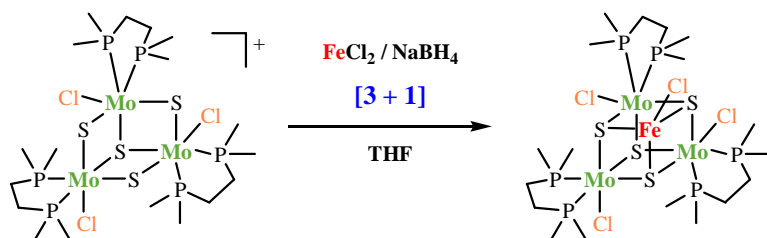
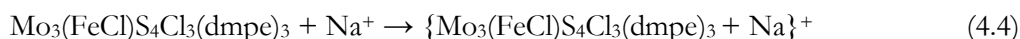
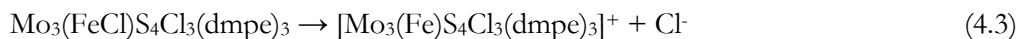
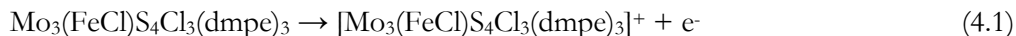


Figura 4.3

*Formación del clúster **11** mediante la metodología de síntesis [3 + 1].*

La caracterización en disolución del clúster **11** se ha llevado a cabo mediante espectrometría de masas con ionización por electrospray (EM-ESI) y espectroscopia

de RMN. A pesar de que se trata de un compuesto neutro, éste se ioniza fácilmente bajo las condiciones experimentales del espectrómetro de masas siguiendo los cuatro mecanismos de ionización mostrados en las ecuaciones 1-4.



De este modo, el espectro de masas del compuesto **11**, representado en la Figura 4.4, muestra cuatro picos monocargados que se asignan a los clústeres catiónicos obtenidos siguiendo los diferentes mecanismos de ionización. El pico base centrado a m/z 1063.6 corresponde al ion molecular **11**⁺ (ecuación 4.1). Las señales de menor intensidad centradas a m/z 972.7 y 1028.6 se asignan a los clústeres catiónicos que se generan a partir del clúster **11** por la eliminación de los fragmentos aniónicos FeCl^- y Cl^- , respectivamente (ecuaciones 4.2 y 4.3). La señal restante de mayor relación m/z centrada a 1085.6, se asigna a la especie sodiada [**11** + Na]⁺, la cual se genera debido a la presencia de trazas de estos cationes en los disolventes utilizados en la preparación de muestras (ecuación 4.4).

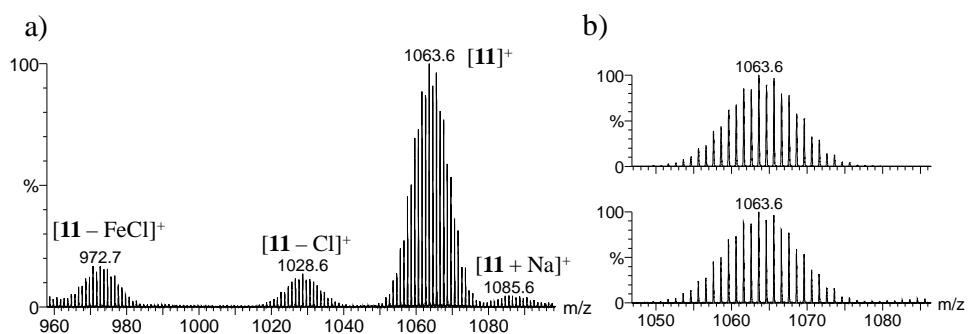


Figura 4.4

a) Espectro de masas del compuesto **11** a un voltaje de cono $U_c = 15$ V en mezclas CH_2Cl_2 -MeOH, y b) comparación del espectro simulado (arriba) y experimental (abajo).

El compuesto **11** no presenta señales en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ debido a que con 14 e⁻ metálicos, posee una configuración electrónica de capa abierta, tal y como se explica con mayor detenimiento en la sección 4.6 de este capítulo. Por esta misma razón, las señales presentes en el espectro de RMN de protón aparecen como señales anchas y desplazadas isotrópicamente cubriendo un intervalo atípico para estos sistemas clúster que abarca de 19 a -1 ppm. Todos los intentos de asignar las señales mediante experimentos de RMN mutidimensionales fueron infructuosos debido a los rápidos tiempos de relajación de los hidrógenos.

4.3. REACTIVIDAD FRENTE A LA SUSTITUCIÓN DE LIGANDOS

Tal y como se ha destacado en la introducción de este capítulo, el estudio de la sustitución de ligandos en los clústeres de la familia Mo/Fe/S constituye un área de investigación de gran relevancia en biología, dado a la similitud estructural que estos clústeres presentan con el cofactor de Fe-Mo de la enzima nitrogenasa. Estos clústeres pueden servir como modelos que ayuden a comprender el mecanismo de unión y activación de la molécula de N₂ por esta enzima para posteriormente transformarla en NH₃.^[3-6] Nuestros primeros estudios en este campo se han centrado en la sustitución de los halógenos terminales del clúster **11** por ligandos tiofenolato. El estudio cinético relacionado con esta sustitución se ha realizado en estrecha colaboración con el grupo de la Universidad de Cádiz dirigido por el profesor M. G. Basallote. Para ello, se miden las cinéticas de reacción del clúster **11** disuelto en acetonitrilo a 25 °C bajo condiciones de pseudo-primer orden en presencia de exceso de tiofenolato, utilizando la técnica de stopped-flow. Esta técnica permite realizar determinaciones de constantes cinéticas para tiempos cortos de reacción a partir de los cambios observados en los espectros de UV-vis. La Figura 4.5 muestra la banda de UV-vis típica del clúster **11** y las bandas correspondientes a los cambios espectrales observados durante el proceso de la reacción. Los cambios espectrales observados en función del tiempo se ajustan a tres etapas cinéticas consecutivas con

constantes cinéticas, mostradas en la Figura 4.5, que son independientes de la concentración de la sal de tiofenolato.

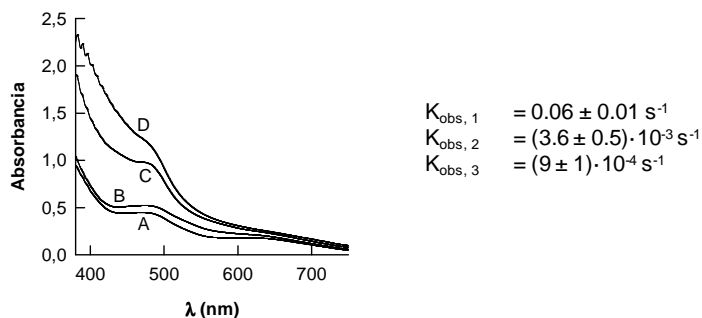
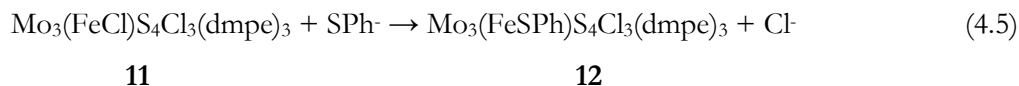


Figura 4.5

*Espectro de UV-vis del compuesto **11** (A) y de los tres cambios espectrales (B, C y D) observados en la reacción con $[\text{Et}_4\text{N}][\text{SPh}]$ en acetonitrilo. Constantes de velocidad aparente asociadas a cada uno de los cambios espectrales. Condiciones de reacción: $[\mathbf{11}] = 4.3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Et}_4\text{N}][\text{SPh}] = 0.03 \text{ M}$, $T^{\circ} = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.*

La naturaleza de las especies asociadas a cada uno de los cambios espectrales observados en el espectro de UV-vis, se determina mediante espectrometría de masas con ionización con electrospray (EM-ESI), comparando los picos asignados a cada uno de los clústeres catiónicos con los obtenidos a partir de su distribución isotópica simulada teniendo en cuenta la abundancia natural de sus elementos. La adición de un equivalente de tiofenolato de sodio a una disolución del clúster **11** en acetonitrilo transcurre sin cambio de coloración aparente. El espectro de masas evidencia la desaparición de los picos correspondientes al clúster **11**, acompañada por la aparición de nuevos picos, los cuales se asignan al producto formado por sustitución del ligando cloruro coordinado al átomo de hierro por un tiofenolato (**12**), según la reacción mostrada en la ecuación 4.5. El compuesto **12** presenta un comportamiento tras la ionización ESI similar a la observado para el clúster **11** en términos de la identidad de especies, donde el pico base corresponde a la especie $\mathbf{12}^+$ (m/z 1137.7). El clúster $\text{Mo}_3(\text{FeSPh})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (**12**) se ha aislado analíticamente puro, y se ha

caracterizado mediante difracción de rayos X, tal y como se describe en la sección 4.5 de este capítulo.



Por otro lado, la adición de seis equivalentes de tiofenolato de sodio a una disolución del clúster **11** en acetonitrilo produce un cambio de coloración progresivo desde una tonalidad marrón a roja. En los primeros instantes de la reacción el espectro de masas revela la presencia del catión **12**⁺ (*m/z* 1137.7) junto con pequeñas cantidades del catión [**12** - Cl + SPh]⁺ centrado a *m/z* 1211.7, hecho que está de acuerdo con la rápida sustitución del ligando cloruro coordinado al átomo de hierro. Para mayores tiempos de reacción, en el espectro de masas se observa una disminución del pico correspondiente al catión **12**⁺ junto con la aparición de dos nuevas señales centradas a *m/z* 1285.8 y 1359.8, que se asignan a los cationes [**12** - 2Cl + 2SPh]⁺ y [**12** - 3Cl + 3SPh]⁺ (que formalmente corresponde al catión [$\text{Mo}_3(\text{FeSPh})\text{S}_4(\text{SPh})_3(\text{dmpe})_3$]⁺ (**13**⁺)), respectivamente. La sustitución completa de todos los ligandos cloruro por tiofenolatos se da a tiempos de reacción más largos, observándose en el espectro de masas únicamente las señales derivadas de los distintos procesos de ionización del clúster $\text{Mo}_3(\text{FeSPh})\text{S}_4(\text{SPh})_3(\text{dmpe})_3$ (**13**). Este clúster se ha aislado analíticamente puro, y al igual que el clúster **12** se ha caracterizado mediante difracción de rayos X (ver sección 4.5). En la Figura 4.6 se muestra el espectro de masas correspondiente a la reacción del clúster **11** con seis equivalentes de tiofenolato de sodio en acetonitrilo a largos tiempos de reacción, donde la sustitución de los ligandos cloruro todavía no se ha completado totalmente.

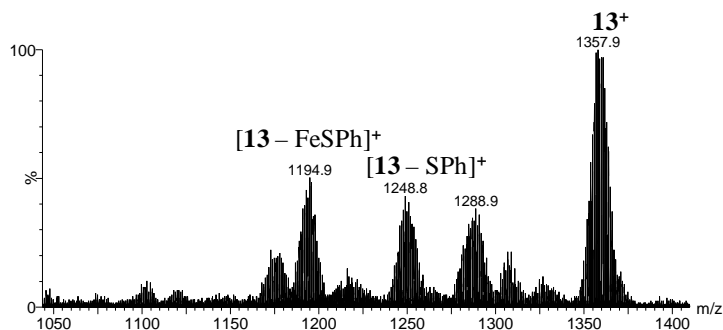
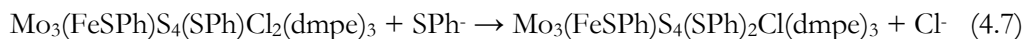
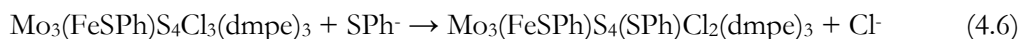


Figura 4.6

*Espectro de masas de la reacción del clúster **11** en acetonitrilo con seis equivalentes de NaSPh a un tiempo inferior a dos horas de reacción.*

En base a los resultados obtenidos a partir de la monitorización mediante espectrometría de masas de la reacción entre el clúster **11** y diferentes cantidades de tiofenolato de sodio, los tres cambios espectrales observados en los espectros de UV-vis se asocian a la sustitución progresiva de tres de los cuatro ligandos cloruro presentes en el clúster **11** por ligandos tiofenolato. La primera sustitución se produce sobre el átomo de hierro para formar el clúster **12** (ver ecuación 4.5), hecho que evidencia una mayor reactividad del hierro frente a los tres centros metálicos restantes de molibdeno. Esta mayor reactividad del átomo de Fe frente a la sustitución de ligandos es una tendencia también observada para el clúster de fórmula $[\text{MoCl}(\text{FeCl})_3\text{S}_4(\text{dmpe})](\text{Et}_4\text{N})$, en el que el entorno de coordinación para el molibdeno y el hierro, es exactamente igual al del clúster **11**.^[14] Los otros dos cambios espectrales se corresponden a la sustitución progresiva de uno y dos ligandos coordinados a los átomos de molibdeno, según las ecuaciones 4.6 y 4.7.



El cambio espectral asociado a la sustitución de todos los ligandos cloruro por tiofenolato, el cual requiere mayores tiempos de reacción, no ha podido ser identificado debido a la existencia de procesos de oxidación que se producen en presencia de trazas de oxígeno en el interior de las cubetas de medida. Estos procesos de oxidación pueden estar acompañados de una posible descoordinación del hierro, del mismo modo que ocurre en clústeres aquo $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Fe}]^{4+}$ en presencia de aire.^[30,31]

Estudios de sustitución de ligandos halógeno por tiolato en los clústeres de unidad central MFe_3S_4 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{Fe}$) revelan que la presencia de ácido en el medio de reacción cataliza esta sustitución a través de la protonación de los azufre puente ($\mu_{3(2\text{Fe}-\text{M})-\text{S}}$) de la unidad clúster.^[32] Por lo tanto, una vez establecidas las características cinéticas de la sustitución de los ligandos cloruro por tiofenolatos en el clúster **11**, se decide estudiar el efecto que la presencia de ácido en el medio de reacción provoca sobre la cinética de esta sustitución. Los experimentos se llevan a cabo utilizando un ligero exceso de ácido (HCl o HBF_4) respecto de la concentración de tiofenolato, para asegurar de este modo la presencia de ácido en el medio de reacción. Los cambios espectrales para la reacción de sustitución en presencia de ácido difieren de los observados en su ausencia (ver Figura 4.5).

Por otro lado, también se han realizado experimentos en los que el clúster **11** se hace reaccionar con la especie PhSH sin la presencia de ácido. En este caso, los cambios espectrales observados tampoco se asemejan a los propios de la sustitución de ligandos cloruro por tiofenolato. Después de varios días de reacción se observan pequeños cambios espectrales en la parte ultravioleta del espectro (ya observados en los experimentos realizados en presencia de ácido) que se atribuyen a posibles procesos de oxidación que se producen por la presencia de trazas de oxígeno en el interior de las cubetas de medida.^[30,31] Estos experimentos demuestran que la especie PhSH no reacciona con el clúster **11** para producir la sustitución de ligandos, hecho que al mismo tiempo explica que tampoco se produzca esta sustitución al hacer reaccionar la especie PhS^- en presencia de ácido, ya que inevitablemente se forma la

especie protonada no reactiva PhSH. Este resultado contrasta con lo observado en los complejos de Fe (II) tetraédrico, tales como, $[\text{FeCl}_4]^{2-}$, $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Cl}_4]^{2-}$ y $[\text{Fe}_2\text{S}_2\text{Cl}_4]^{2-}$, donde la sustitución del ligando cloruro por tiofenolato está catalizada por ácido.^[33]

Curiosamente, durante los experimentos de control realizados para optimizar las condiciones de reacción entre el clúster **11** y tiofenolato (PhS^-) en presencia de ácidos, se observó que la adición previa de ácido a disoluciones del clúster **11** en acetonitrilo (en ausencia de la sal de tiofenolato) produce un cambio espectral pequeño, pero reproducible, en el espectro de UV-vis. Con el propósito de profundizar sobre este cambio espectral se llevaron a cabo estudios cinéticos mediante la técnica de stopped-flow de la reacción de **11** con ácidos en acetonitrilo a 25 °C y en condiciones de pseudo-primer orden utilizando un exceso de ácido (HCl, HBF_4 o lutidina protonada). La Figura 4.7 muestra las bandas de UV-vis típicas del clúster **11** y del producto de la reacción. El cambio espectral observado en función del tiempo se reproduce independientemente de la naturaleza del ácido utilizado. Este cambio espectral sugiere la existencia de una única etapa cinética con una constante de velocidad k_{obs} independiente de la concentración de ácido, pero con pequeñas variaciones en su valor dependiendo de la naturaleza del ácido utilizado.

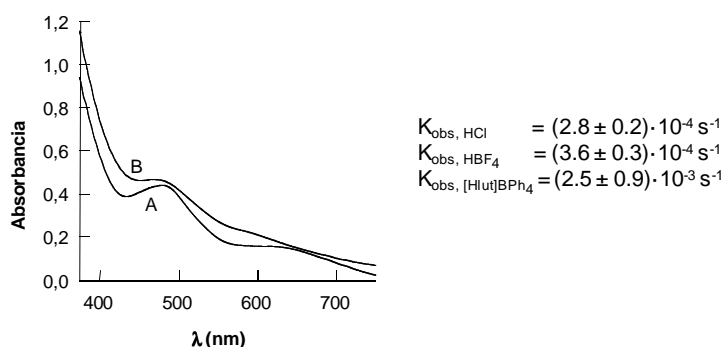


Figura 4.7

*Espectro de UV-vis del compuesto **11** (A) y del cambio espectral (B) observado en la reacción con ácidos en acetonitrilo. Constantes de velocidad aparente dependiendo de la naturaleza del ácido.*

Condiciones de reacción: $[\mathbf{11}] = 4.3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{Ácido}] = 0.04 \text{ M}$, $T^a = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Con el fin de determinar la naturaleza del producto de reacción asociado al cambio espectral observado en el espectro de UV-vis, se utiliza la técnica de espectrometría de masas con ionización por electrospray (EM-ESI). El espectro de masas de disoluciones del clúster **11** en acetronitrilo en presencia de un exceso del ácido HBF₄, representado en la Figura 4.8 a), muestra un desplazamiento del pico correspondiente a **11**⁺ (centrado a m/z 1063.7) hacia un valor ligeramente mayor de m/z 1069.7. Esta relación de m/z coincide con la del producto obtenido mediante la sustitución de un ligando cloruro por una molécula de acetronitrilo. Sin embargo, debido a la anchura del patrón isotópico del producto de partida (**11**⁺) y de reacción (**[11**⁺ - Cl + CH₃CN]⁺) los picos asociados a ambas especies aparecen prácticamente solapados en el espectro de masas, hecho que imposibilita su inequívoca identificación. Con objeto de distinguir ambas especies, se realizan experimentos de espectrometría de masas con disociación inducida por colisión (CID, collision induced dissociation) sobre ambas especies. Estos experimentos requieren una configuración de tres analizadores en el espectrómetro de masas, de modo que en primer lugar se selecciona el catión determinado en el primer analizador, se hace interaccionar con argón en la celda de colisión para inducir su fragmentación, y finalmente se detectan los productos de fragmentación en el tercer analizador. Cuando el catión seleccionado es **11**⁺ (generado a partir de disoluciones de acetronitrilo de **11**) en el espectro se observa el pico correspondiente al producto obtenido por fragmentación de un ligando difosfina y el pico asociado a la fragmentación simultánea de un ligando difosfina y de un fragmento FeCl₂, centrados a m/z 913.6 y 787.7, respectivamente. Sin embargo, cuando el catión seleccionado es **[11**⁺ - Cl + CH₃CN]⁺ (generado a partir de disoluciones de CH₃CN:HBF₄ de **11**), además de los dos picos comentados anteriormente, se observa un tercer pico centrado a m/z 1028.7, que se asocia a la pérdida de una molécula de acetronitrilo (ver Figura 4.8 b).

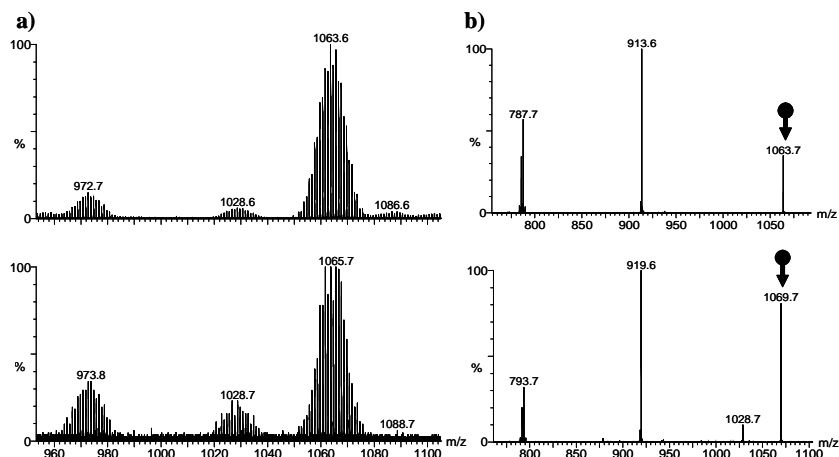
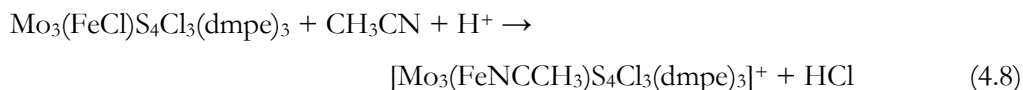


Figura 4.8

a) Espectro de masas del compuesto **11** en CH_3CN (arriba) y en $\text{CH}_3\text{CN}/\text{HBF}_4$ (10 equiv.) (abajo), y b) espectros CID del ion seleccionado $\mathbf{11}^+$ (arriba) y del ion seleccionado $[\mathbf{11}^+ - \text{Cl} + \text{CH}_3\text{CN}]^+$ (abajo).

Por lo tanto, en base a los experimentos de espectrometría de masas se puede afirmar que el cambio espectral observado en función del tiempo en los espectros de UV-vis se corresponde con la sustitución de un ligando cloruro por una molécula de acetonitrilo, según la reacción mostrada en la ecuación 4.8.



Los estudios cinéticos realizados sobre la reactividad del clúster **11** frente a ácidos y ligandos tiofenolato, muestran que la cinética de la reacción transcurre independientemente de la concentración de ácido o tiofenolato en el medio de reacción, es decir, la ecuación de velocidad posee orden cero respecto de su concentración. Este hecho da pie a pensar que la reacción transcurre a través de un mecanismo disociativo en el que la velocidad está controlada por el proceso de disociación del ligando coordinado al centro metálico. Para corroborar esta hipótesis

y obtener más información sobre el efecto de la presencia de ácido en las reacciones de sustitución de ligandos, se realiza un estudio teórico en colaboración con el grupo dirigido por el profesor M. G. Basallote, utilizando métodos basados en la teoría de funcional de la densidad (DFT, *density functional theory*). Para ello, en primer lugar se realiza la optimización de la geometría del clúster de partida (**11**) y de todos los productos de reacción identificados anteriormente. Este estudio demuestra que la sustitución del ligando cloruro coordinado al átomo de hierro por una molécula de acetonitrilo no es termodinámicamente favorable, y por ello, se precisa de la presencia de ácido en el medio de reacción. Cuando en los cálculos se tiene en cuenta la presencia de ácido (concretamente el HCl) aparecen diferentes tipos de interacción entre ambas especies. La Figura 4.9 muestra la geometría resultante de estas interacciones, así como la energía asociada a cada una de ellas.

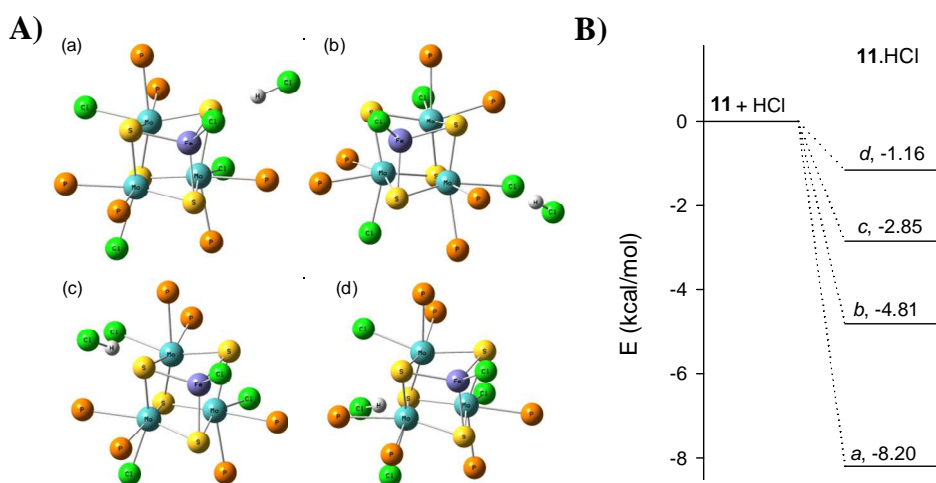
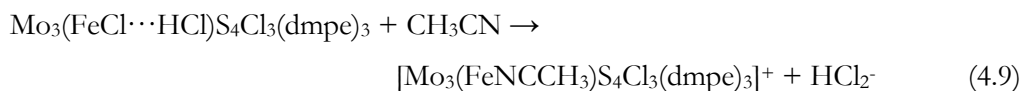


Figura 4.9

A) Geometrías optimizadas para el aducto **11**·HCl con diferentes tipos de interacción entre ambas especies: a) Fe-Cl···HCl, b) Mo-Cl···HCl, c) $\mu_{3(2Mo-Fe)}-S\cdots HCl$ y d) $\mu_{3(3Mo)}-S\cdots HCl$. Por claridad se han obviado los átomos de carbono de la difosfina. B) Energías relativas correspondientes a las geometrías optimizadas del aducto **11**·HCl.

A partir de la Figura 4.9 se concluye que el aducto **11**·HCl más estable, es aquel en el que la molécula de HCl forma un puente de hidrógeno con el cloro coordinado al átomo de hierro, mostrando una estabilización de -8.2 Kcal·mol⁻¹ respecto a la especie clúster aislada. Esta interacción es bastante más favorable que la que se produce a través de uno de los azufre puente ($\mu_{3(2\text{Mo-Fe})-\text{S}}$) coordinados al átomo de hierro, hecho que contrasta con lo observado para los clústeres homólogos de fórmula MFe₃S₄ (M = Fe, Mo), donde esta interacción es la más estable desde el punto de vista termodinámico, y es la responsable de la aceleración de los procesos de sustitución en este tipo de clústeres.^[32,34-36] A pesar de la estabilización que el clúster **11** presenta al interaccionar con la molécula de HCl, el proceso de sustitución del ligando cloruro coordinado al hierro por una molécula de acetonitrilo está termodinámicamente favorecido con -0.9 Kcal·mol⁻¹ respecto a la especie estabilizada, siempre y cuando se considere la formación de la especie HCl₂⁻, tal y como se representa en la ecuación 4.9.



En referencia al mecanismo de sustitución, si se considera un mecanismo disociativo, la barrera energética calculada en ausencia y presencia de ácido para dar lugar al clúster con una vacante de coordinación sobre el átomo de hierro, es de 28.5 y 24.4 Kcal·mol⁻¹, respectivamente. En este caso la interacción de la molécula de HCl con el ligando cloruro produce un alargamiento del enlace Fe-Cl, y por lo tanto beneficia el proceso de descoordinación de este ligando, al cual se asocia esta barrera energética. Por lo tanto en base a este mecanismo, la presencia de ácido en el medio de reacción tiene un doble efecto, i) termodinámico, mediante la estabilización del clúster **11** a través de la interacción por puentes de hidrógeno con el ligando cloruro coordinado al hierro, y ii) cinético, haciendo más rápida la descoordinación de este ligando. Por otro lado, suponiendo el mecanismo disociativo también

quedaría explicada la invariabilidad de la velocidad de la reacción con la concentración de ácido, siempre y cuando exista la cantidad suficiente para que haya una interacción cuantitativa entre ambas especies. Tal y como ocurre experimentalmente, solo deben observarse pequeños cambios en la velocidad de reacción al variar la naturaleza del ácido, ya que la fuerza de la interacción $\text{Fe-Cl}\cdots\text{H-X}$ es diferente.

Aunque el mecanismo disociativo permite explicar satisfactoriamente los resultados experimentales, se decidió estudiar la viabilidad de otros mecanismos asociativos, dado que éstos son frecuentes en los clústeres de la familia Mo/Fe/S.^[37] En la Figura 4.10 se muestran los perfiles energéticos calculados para dos mecanismos asociativos, donde la interacción entre el clúster **11** y una molécula de acetonitrilo ($\text{Fe-Cl}\cdots\text{MeCN}$) se toma como punto de referencia. Esta interacción presenta una energía de estabilización de $-12.1 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ con respecto al clúster **11** aislado.

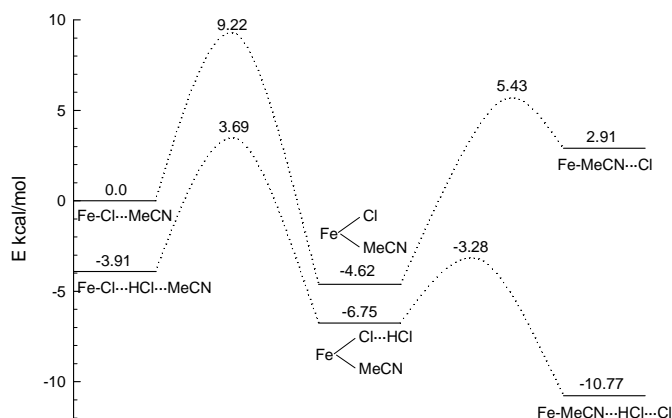


Figura 4.10

Perfil energético calculado para el mecanismo de sustitución asociativo del ligando cloro coordinado al hierro por una molécula de acetonitrilo, en ausencia y presencia de ácido.

La coordinación de una molécula de acetonitrilo sin la previa descoordinación del ligando cloruro provoca una reorganización en la estructura del

clúster para dar lugar a una especie termodinámicamente más estable ($-4.6 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) que la especie $Fe-Cl\cdots MeCN$. Por el contrario, la especie final en la que la molécula de acetonitrilo, coordinada al átomo de hierro, está interaccionando con el cloro situado fuera de la esfera de coordinación del clúster ($Fe-MeCN\cdots Cl$), posee una energía de $2.9 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ superior a la especie de referencia ($Fe-Cl\cdots MeCN$). Esta observación corrobora que el mecanismo asociativo en ausencia de ácido no está termodinámicamente favorecido. Sin embargo, cuando este mecanismo se calcula en presencia de ácido (HCl) el proceso se torna favorable termodinámicamente. La gran diferencia radica en que la especie final donde la molécula de HCl interacciona con el cloro y con la molécula de acetonitrilo coordinada al hierro ($Fe-MeCN\cdots HCl\cdots Cl$), es más estable que la especie intermedia que posee ambos ligandos coordinados (ver Figura 4.10). Además, la energía de las barreras de activación para pasar de una especie a otra, son considerablemente más pequeñas comparadas con el mecanismo en ausencia de ácido. Concretamente, el hecho de que la barrera energética para pasar de la especie intermedia al producto final posea un valor tan pequeño ($3.5 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), está de acuerdo con la observación experimental de un único paso cinético, ya que la especie intermedia únicamente se formaría bajo condiciones de estado estacionario. De este modo, es evidente que el proceso de sustitución catalizado por ácido de un ligando cloruro por una molécula de acetonitrilo en el clúster **11** transcurre a través de un mecanismo asociativo, más que por uno disociativo, donde la barrera energética es mucho más alta ($24.4 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).

En el caso de la sustitución del ligando cloruro unido al átomo de hierro por un ligando tiofenolato, los cálculos teóricos conducen exactamente a la misma conclusión, el coste energético requerido a través del mecanismo asociativo es inferior al del disociativo, y por lo tanto es evidente que esta sustitución transcurre a través del mecanismo asociativo. La Figura 4.11 muestra los perfiles energéticos calculados para ambos mecanismos, asociativo y disociativo.

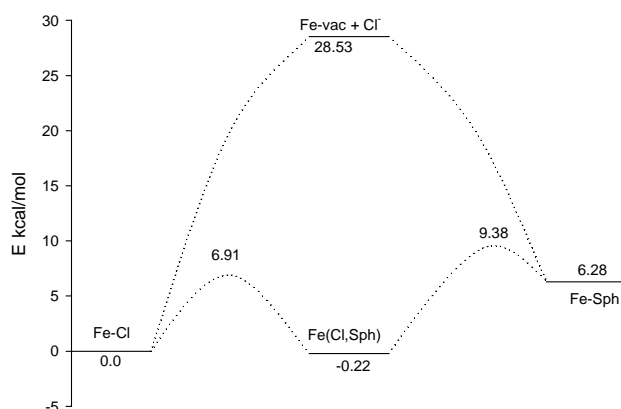
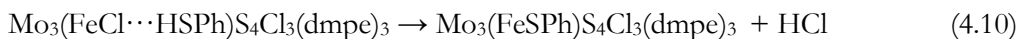


Figura 4.11

Perfil energético calculado para la sustitución del ligando cloro coordinado al hierro por una molécula de tiofenolato a través de ambos mecanismos, asociativo y disociativo.

Otra evidencia experimental que se puede explicar a partir de los cálculos teóricos, es la falta de reactividad que el clúster **11** presenta frente a la especie PhSH. La interacción entre ambas especies a través del ligando cloruro unido al hierro produce una estabilización energética de $-4.0 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ respecto a las especie sin interaccionar. Sin embargo, el producto generado (formalmente correspondiente a **12**) a partir de la sustitución de estos ligandos (ver ecuación 4.10) presenta una energía de $10.3 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Esto implica que la barrera energética que hay que superar para pasar de una especie a otra sea de $15.0 \text{ Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, el cual es un valor relativamente elevado.



Una vez estudiada la reactividad frente a la sustitución de ligandos que el clúster **11** presenta en presencia y ausencia de ácidos, y conocido que la posición del hierro es más reactiva que las tres posiciones restantes pertenecientes a los átomos de molibdeno, se creyó interesante diseñar un protocolo de síntesis general que permita sustituir selectivamente el ligando cloruro coordinado al hierro y que deje inalterado

el entorno de coordinación de los átomos de molibdeno. Este protocolo, representado en la Figura 4.12, consiste en el tratamiento a temperatura ambiente del clúster **11** con 10 equivalentes de la sal de tetrabutilamonio del ligando en cuestión ($n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{X}^-$; $\text{X} = \text{CN}^-$, N_3^- , SPh^-) en CH_2Cl_2 o mezclas $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ para la obtención del clúster **12**. La posterior eliminación del disolvente y lavado con agua, isopropanol y éter permite obtener los clústeres $\text{Mo}_3(\text{FeSPh})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (**12**), $\text{Mo}_3(\text{FeCN})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (**14**) y $\text{Mo}_3(\text{FeN}_3)\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (**15**) analíticamente puros, con rendimientos del 92, 81 y 90%, respectivamente.

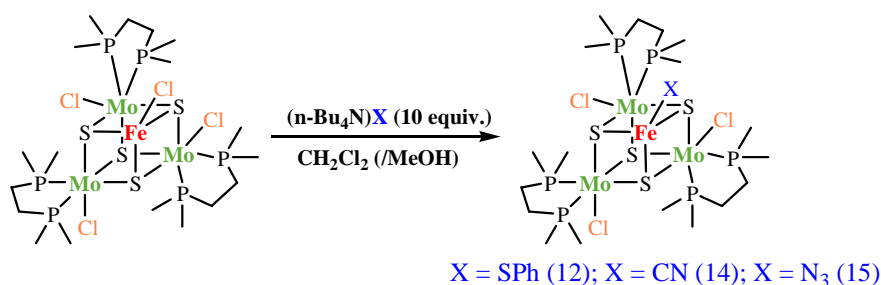


Figura 4.12

*Protocolo de síntesis para la sustitución selectiva del ligando cloruro coordinado al átomo de hierro en el clúster **11**.*

El espectro de masas de cada uno de estos clústeres presenta cuatro picos, asociados a los distintos caminos de ionización que sigue el clúster neutro. Estos procesos de ionización son idénticos a los observados para los clústeres **11**, **12** y **13**, y se corresponden a las especies M^+ , $[\text{M} - \text{FeX}]^+$, $[\text{M} - \text{X}]^+$ y $[\text{M} + \text{Na}]^+$ ($\text{M} = \text{14, 15}$; $\text{X} = \text{CN}^-$, N_3^-). La intensidad relativa de estas especies varía ligeramente en cada caso particular, pero en todos los casos el pico base corresponde al ion molecular centrado a m/z 1054.7 para **14** y a m/z 1070.7 para **15**. Otra evidencia de la coordinación de los ligandos CN^- y N_3^- al clúster, es la presencia de las bandas de vibración características de estos ligandos en los espectros de IR de los compuestos **14** ($\nu_{\text{CN}} = 2109 \text{ cm}^{-1}$) y **15** ($\nu_{\text{N}_3} = 2053 \text{ cm}^{-1}$).

4.4. PROPIEDADES RÉDOX Y REACCIONES DE OXIDACIÓN

Los clústeres calcogenuro heterobimetálicos de unidad central Mo_3FeS_4 se caracterizan por poseer una rica química rédox. Los estudios electroquímicos realizados sobre este tipo de compuestos coordinados a ligandos acuo y hidrotris(pirazolil)borato (Tp), evidencian varios procesos rédox centrados en la unidad clúster.^[24,27] Por ejemplo, el clúster $\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4\text{Tp}_3$ muestra dos ondas reversibles a potenciales $E_{1/2} = -1.40$ y 0.52 V (*vs* SCE) y dos irreversibles a $E_{\text{pc}} = 1.54$ y 1.66 V (*vs* SCE), en todos los casos asociadas a procesos monoelectrónicos. A excepción del proceso irreversible a $E_{\text{pc}} = 1.66$ V, los procesos monoelectrónicos de oxidación y reducción se asocian a los tres átomos de molibdeno de la subunidad clúster trimetálica.

Las propiedades rédox de los clústeres **11-15** se han estudiado mediante voltametría cíclica utilizando diclorometano como disolvente, (n-Bu₄N)(PF₆) como electrolito soporte y un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia. La Tabla 4.1 lista los potenciales rédox de los compuestos clúster **11-15** junto con los del precursor trinuclear $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$. Además, también se incluyen los potenciales del compuesto $\text{Mo}_3(\text{FeNO})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (**16**), obtenido como un subproducto en la reacción de oxidación del clúster **11** con NOBF₄ (ver final de sección).

La serie obtenida al sustituir selectivamente el ligando cloruro coordinado al átomo de hierro permite estudiar el efecto del ligando enlazado a este átomo sobre los potenciales rédox de complejos Mo_3FeS_4 . A partir de la Figura 4.13, donde se representa el primer proceso de oxidación para los clústeres **11**, **12**, **14**, **15** y **16**, se intuye que los potenciales rédox de estos compuestos dependen en gran medida de la naturaleza del ligando coordinado al átomo de hierro. La primera onda de oxidación de los cinco compuestos clúster heterobimetálicos aparece en el intervalo comprendido entre $0.087 - 0.384$ V. En todos los casos la relación i_c/i_a se aproxima a la unidad a medida que aumenta la velocidad de barrido, en consonancia con el carácter cuasireversible del proceso.

Tabla 4.1*Potenciales electroquímicos de los clústeres de unidad Mo₃FeS₄ (11-16) en diclorometano.^a*

	Oxidación	
	E _{1/2} (ΔE ^b) (V(mV))	E _{1/2} (ΔE ^b) o E _c ^c (V(mV))
Mo ₃ (FeCl)S ₄ Cl ₃ (dmpe) ₃ (11)	0.261(76)	1.060(160)
Mo ₃ (FeSPh)S ₄ Cl ₃ (dmpe) ₃ (12)	0.168(99)	1.035(241)
Mo ₃ (FeSPh)S ₄ (SPh) ₃ (dmpe) ₃ (13)	-0.025(60)	0.627(74)
Mo ₃ (FeCN)S ₄ Cl ₃ (dmpe) ₃ (14)	0.384(114)	1.163
Mo ₃ (FeN ₃)S ₄ Cl ₃ (dmpe) ₃ (15)	0.255(81)	1.011(143)
Mo ₃ (FeNO)S ₄ Cl ₃ (dmpe) ₃ (16)	0.087(87)	1.059(96)

^a E_{1/2} (Fc/Fc⁺) = 0.44 V (ΔE = 66 mV) vs Ag/AgCl^c Potenciales medidos a 100 mV/s^b ΔE = E_a - E_b

La coordinación del ligando cianuro a la unidad Mo₃FeS₄ en el compuesto **14** produce un desplazamiento anódico de la primera onda de oxidación de *ca.* 123 mV respecto al compuesto precursor con cloro (**11**), al igual que ocurre con los clústeres de unidad MoFe₃S₄ y Fe₄S₄, para los que la coordinación de este ligando estabiliza estados de oxidación más bajos.^[17,38] La sustitución del ligando cloruro por la azida en (compuesto **15**), no produce cambio alguno sobre las propiedades rédox, pero en cambio la coordinación de los ligandos tiofenolato y nitrosilo dan lugar a un desplazamiento catódico de *ca.* 93 y 174 mV, respectivamente (compuestos **12** y **16**). De este modo, se puede establecer un orden de oxidabilidad en los clústeres Mo₃(FeL)S₄Cl₃(dmpe)₃ dependiendo de la naturaleza del ligando coordinado al átomo de hierro (L), según la secuencia L = NO > SPh > Cl = N₃ > CN. Este resultado contrasta con lo observado para los clústeres de fórmula [Mo₃(CuX)S₄Cl₃(dmpe)₃]⁺ (X = Cl, CN, CN···Mo(CO)₅), presentados en el primer capítulo de esta tesis doctoral, donde la variación del ligando unido al heterometal (en este caso cobre) no afecta significativamente a los potenciales rédox.

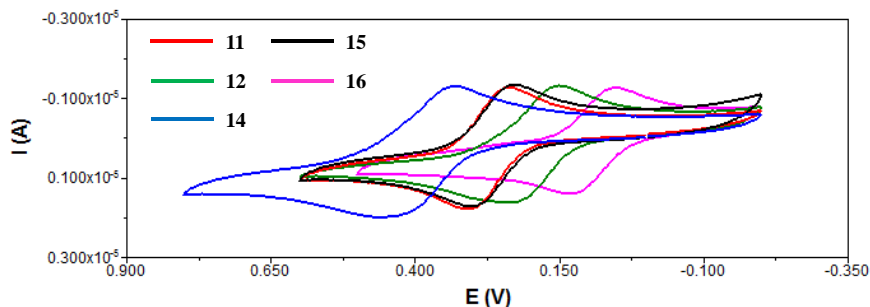


Figura 4.13

Voltamograma de los clústeres 11, 12, 14-16 en diclorometano a 100 mV/s para el rango de ventana correspondiente al primer proceso de oxidación cuasireversible.

Asimismo, también ha sido posible analizar la influencia de la sustitución de los ligandos coordinados a los átomos de molibdeno sobre los potenciales redox en complejos Mo_3FeS_4 . La sustitución en el compuesto **11** del ligando cloruro unido al hierro por tiofenolato para obtener el compuesto **12** provoca un desplazamiento catódico de la primera y segunda onda de oxidación de *ca.* 93 y 25 mV, respectivamente. La posterior sustitución de los ligandos cloruro coordinados a los átomos de molibdeno para obtener el compuesto **13** provoca un desplazamiento adicional de estas dos ondas de *ca.* 193 y 408 mV, respectivamente (ver Tabla 4.1). Por lo tanto se concluye, que la sustitución de los ligandos cloruro coordinados a los molibdenos tiene un mayor efecto sobre las características electroquímicas en los clústeres Mo_3FeS_4 que la sustitución del ligando coordinado al átomo de hierro.

La fácil ionización monoeléctrica que presentan los clústeres neutros **11-16** en las condiciones suaves de la ionización ESI, sugiere que el primer proceso de oxidación observado en estos clústeres puede atribuirse a la interconversión entre especies clúster a través de un proceso cuasireversible entre los pares redox **11-16** y **11⁺-16⁺**. Para los clústeres **11-15**, tal y como confirman los cálculos teóricos y la espectroscopia de ^{57}Fe -Mössbauer (ver sección 4.6), este proceso de oxidación monoeléctrico está confinado en el átomo de hierro (ecuación 4.11). En contraposición, el primer proceso de oxidación monoeléctrico del complejo **16**

está centrado en la subunidad trimetálica de molibdeno, tal y como se detalla en la sección 4.6 de este capítulo.



La segunda onda de oxidación de los clústeres **11-16** aparece en el intervalo comprendido entre 1.163 – 0.627 V, y a excepción del clúster **14**, es de naturaleza cuasireversible. La irreversibilidad de la segunda onda de oxidación del clúster **14** se atribuye a un posible proceso de descoordinación del átomo de hierro, mientras que en los otros compuestos se asocia a la obtención de la especie clúster $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4]^{6+}$.

La comparación entre las propiedades electroquímicas de los clústeres heterobimetálicos de unidad Mo₃FeS₄ con las del clúster trinuclear precursor Mo₃S₄, coordinados ambos a la misma difosfina (dmpe), indica que la incorporación del heterometal produce un cambio de tendencia en cuanto a la posibilidad de oxidar o reducir el clúster. Por ejemplo, los clústeres Mo₃FeS₄ no presentan ondas de reducción, al contrario de lo que ocurre en el clúster trinuclear $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$, que se caracteriza por poseer dos procesos de reducción, uno reversible a un potencial $E_{1/2} = -0.69$ V y uno irreversible $E_c = -1.38$ V (frente Ag/AgCl).^[39]

El estudio de las propiedades electroquímicas de estos clústeres sugiere la viabilidad de llevar a cabo su oxidación química para obtener las correspondientes especies clúster $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4]^{5+}$, ya que a priori este proceso de oxidación es reversible y aparece a potenciales accesibles. Al hacer reaccionar los compuestos **11-15** con oxidantes, tales como I₂, TCNQ o PhICl₂, se observa mediante espectrometría de masas ESI que se produce de forma mayoritaria la descoordinación del átomo de hierro para dar lugar a la especie trinuclear $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]^+$, además de la sustitución del ligando unido al átomo de hierro por los ligandos yoduro procedentes de la especie oxidante. Todos los intentos de obtener cristales y de aislar los compuestos clúster **11⁺-15⁺** resultaron infructuosos. Lo mismo ocurre cuando los

clústeres **12-15** se hicieron reaccionar con el oxidante $\text{NO}(\text{BF}_4)$. Sin embargo, cuando el clúster **11** se hace reaccionar con este oxidante, si se pudo aislar la especie $\mathbf{11}^+$, aunque como se describe con detalle a continuación, un número de productos laterales también fueron identificados. Los productos de reacción obtenidos tras la reacción del clúster **11** con NOBF_4 en disoluciones de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ se ilustran en la Figura 4.14.

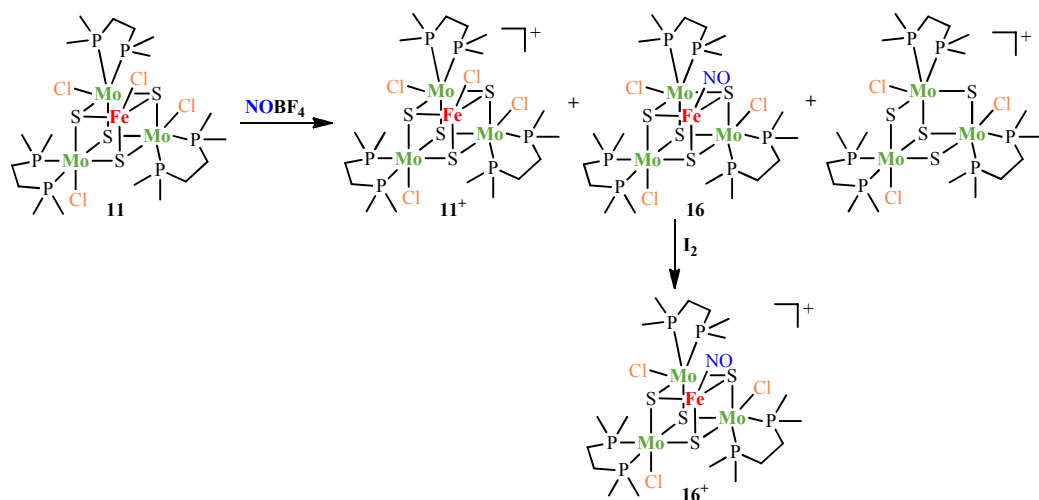


Figura 4.14

*Representación esquemática de los productos obtenidos en la reacción del compuesto **11** con $\text{NO}(\text{BF}_4)$.*

Al hacer reaccionar el compuesto **11** con $\text{NO}(\text{BF}_4)$ en disoluciones de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ y tras la adición lenta de una capa de éter dietílico en atmósfera inerte, se obtiene una mezcla de cristales de diferente coloración y morfología, a partir de los que se realiza la caracterización estructural de los compuestos $[\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{BF}_4)$ (**11**(BF_4)) y $\text{Mo}_3(\text{FeNO})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (**16**) (ver Figura 4.14). La purificación de la mezcla de reacción mediante cromatografía de sílica gel, da lugar a la elución de diferentes fracciones. La primera fracción de color rojizo y la segunda de color verde eluyen sin la necesidad de añadir ninguna sal, y han sido caracterizadas como el compuesto **16** (25% de rendimiento) y la especie trinuclear

$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$, respectivamente. La elución completa de esta última especie se consigue mediante la adición de una mezcla $\text{CH}_3\text{CN}/\text{KPF}_6$. Finalmente, la adición de una mezcla de MeOH/KPF_6 produce la elución de una fracción marrón que contiene el producto oxidado $\mathbf{11}(\text{PF}_6)$, el cual eluye invariablemente junto con el complejo de partida $\mathbf{11}$. Después de repetidos intentos por obtener el compuesto $\mathbf{11}(\text{PF}_6)$ en forma analíticamente pura, el análisis elemental de esta fracción siempre revela que ambas especies, $\mathbf{11}$ y $\mathbf{11}(\text{PF}_6)$, se encuentran aproximadamente en una relación molar 1:1, la cual también se corrobora al realizar el estudio de susceptibilidad magnética y espectroscopia Mössbauer para esta muestra (ver sección 4.6).

La obtención del compuesto neutro $\text{Mo}_3(\text{FeNO})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ ($\mathbf{16}$) como subproducto de la reacción de oxidación entre el compuesto $\mathbf{11}$ y la sal $\text{NO}(\text{BF}_4)$ es inusual a juzgar por la población electrónica del compuesto $\mathbf{16}$. Formalmente, el ligando cloruro coordinado al átomo de hierro en el compuesto $\mathbf{11}$ es reemplazado por un ligando nitróxido (NO^-) generado en el medio de reacción, ya que de lo contrario sería imposible conservar la electroneutralidad del clúster final. Sin embargo, la caracterización estructural del compuesto $\mathbf{16}$ (ver sección 4.5) revela una coordinación lineal de este ligando respecto al átomo de hierro, la cual se asocia a la presencia de un ligando nitrosonio (NO^+).^[40,41] Por lo tanto, se concluye que tras la reacción de sustitución, se produce una transferencia bielectrónica desde el ligando nitróxido (NO^-) a la unidad clúster, obteniéndose el compuesto $\mathbf{16}$ con un ligando nitrosonio (NO^+) coordinado al átomo de hierro y con unidad central $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4]^{2+}$. Tal y como se detallará en la sección 4.6, las medidas de susceptibilidad magnética de muestras sólidas confirman que el compuesto $\mathbf{16}$ es diamagnético, lo cual es consistente con una población de 16 electrones metálicos frente a los 14 del compuesto $\mathbf{11}$. El espectro de masas del compuesto $\mathbf{16}$ representado en la Figura 4.15 a), presenta un único pico centrado a m/z 1058.7 que se asocia al ion molecular $\mathbf{16}^+$. La identificación inequívoca de este compuesto se realiza mediante experimentos de espectrometría de masas con disociación inducida por colisión (CID, collision

induced dissociation). Tal y como se representa en la Figura 4.15 b), este estudio de fragmentación muestra la pérdida de 30 Da que se atribuye a la fragmentación del ligando nitrosilo para dar lugar al catión $[16 - \text{NO}]^+$.

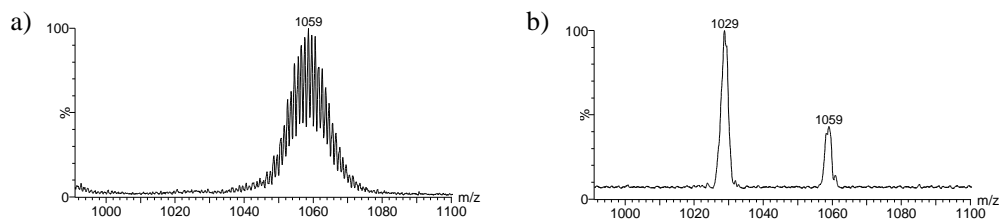


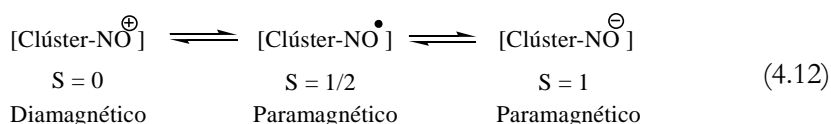
Figura 4.15

a) Espectro de masas del compuesto **16** y b) espectro CID del ion seleccionado **16⁺**.

En base a los resultados de voltametría cíclica del compuesto **16**, se decidió abordar la oxidación de este compuesto utilizando I_2 como oxidante (ver Figura 4.14), donde a diferencia de lo observado para el resto de clústeres (**11-15**), transcurre limpiamente sin observarse la descoordinación del átomo de hierro ni la sustitución del ligando nitrosilo por el yoduro. La adición de I_2 sobre una disolución rojiza del clúster **16** en CH_2Cl_2 produce un ligero cambio de coloración hacia a una tonalidad marrón amarillenta. El clúster monocatiónico resultante disuelto en metanol se precipita con un exceso de NaBPh_4 para obtener el producto **16**(BPh_4) en un rendimiento del 70%. La difusión lenta de éter sobre una disolución del clúster **16**(BPh_4) en CH_2Cl_2 permite obtener cristales de calidad adecuada para llevar a cabo la determinación estructural de este clúster de unidad central $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4]^{3+}$.

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **16** muestra una señal muy ancha característica de la presencia de especies paramagnéticas. Sin embargo, tal y como se ha comentado anteriormente, éste es un compuesto diamagnético con 16 electrones metálicos. Una posible explicación de la presencia de estas especies paramagnéticas en disolución consiste en la existencia de un comportamiento dinámico del ligando nitrosilo coordinado al átomo de hierro, cuya velocidad está comprendida en el tiempo de escala del RMN. Este comportamiento dinámico

consiste en la interconversión entre una disposición lineal o angular de este ligando respecto al átomo de hierro al que se encuentra unido. De este modo, dependiendo de los diferentes modos de coordinación, el ligando cede más o menos densidad electrónica a la unidad metálica Mo₃FeS₄ provocando, según el diagrama propuesto por Harris y colaboradores (ver sección 4.6), un cambio en el estado magnético de espín desde $S = 0$ a $S = 1$ al pasar desde una disposición lineal a angular, tal y como se representa en la ecuación 4.12. La interconversión entre especies con diferente estado magnético de espín como resultado de los diferentes modos de coordinación que el ligando nitrosilo puede adoptar, ya había sido observada anteriormente en complejos mononucleares de rutenio.^[42,43]



4.5. ESTRUCTURA MOLECULAR

La determinación estructural de los complejos clúster cuboidales **11-16**, **11**(BF₄) y **16**(BPh₄) se ha efectuado mediante difracción de rayos X en monocristal. Los compuestos **11**, **14**, **15** y **16** cristalizan en el grupo espacial trigonal R3c y poseen un eje C₃ impuesto por la simetría del grupo espacial, que pasa a través del azufre apuntado a los tres átomos de molibdeno ($\mu_{3(3\text{Mo})}\text{-S}$) y a lo largo del enlace Fe-L. Los complejos restantes **12**, **13**, **11**(BF₄) y **16**(BPh₄) cristalizan en los grupos espaciales monoclinicos Cc, C2c, P2₁/n y P2/c, respectivamente, y no presentan ningún eje C₃ impuesto por cristalografía. En los dos primeros casos (clústeres **12** y **13**) las distancias Mo-Mo y Mo-Fe presentan desviaciones muy pequeñas, y por lo tanto se puede considerar que la unidad central Mo₃FeS₄ posee una simetría efectiva C_{3v}. Sin embargo, la oxidación de los clústeres **11** y **16** para formar las especies oxidadas **11**(BF₄) y **16**(BPh₄) conlleva desviaciones significativas en las distancias metal-metal, produciendo una pérdida de la simetría C₃ atribuible a un efecto Jahn Teller, tal y

como se justifica posteriormente mediante cálculos teóricos (ver sección 4.6). En todos los casos la estructura está constituida por la unidad Mo_3FeS_4 cuboidal ligeramente distorsionada, la cual puede considerarse como dos tetraedros distorsionados interpenetrados de diferente tamaño, uno de ellos constituido por los átomos metálicos Mo_3Fe y el otro de mayor tamaño formado por los cuatro átomos de azufre, tal y como muestra la Figura 4.16.

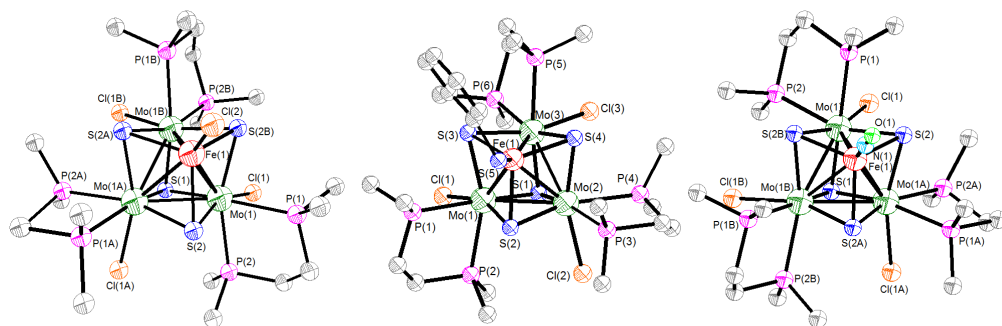


Figura 4.16

Representación ORTEP de los compuestos 11, 12 y 16 (de izquierda a derecha).

Sin considerar los enlaces metal-metal, los átomos de molibdeno presentan un entorno de coordinación pseudooctaédrico. Las posiciones internas están ocupadas por tres de los cuatro átomos de azufre que definen la unidad cuboidal. Dos de las tres posiciones externas de coordinación están ocupadas por los dos átomos de fósforo de la difosfina (dmpme), situados uno *trans* al azufre apuntado a los tres átomos de molibdeno ($\mu_{3(3\text{Mo})}\text{-S}$) y otro *trans* al azufre apuntado a dos átomos de molibdeno y al átomo de hierro ($\mu_{3(2\text{Mo}-\text{Fe})}\text{-S}$). La tercera posición externa de coordinación está ocupada por un ligando cloruro (o tiofenolato) que se sitúa en posición *trans* al restante azufre apuntado ($\mu_{3(2\text{Mo}-\text{Fe})}\text{-S}$). El entorno de coordinación del hierro es pseudotetraédrico, y está definido por tres átomos de azufre ($\mu_{3(2\text{Mo}-\text{Fe})}\text{-S}$) y el ligando L coordinado a este metal.

En la Tabla 4.2 se listan las distancias de enlace más relevantes para los clústeres **11-16**, **11**(BF_4) y **16**(BPh_4). De modo general, estas distancias de enlace

muestran las mismas tendencias que las explicadas en el primer capítulo para el compuesto $[\text{Mo}_3(\text{CuCN})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpc})_3](\text{PF}_6)$ (**9**(PF_6)), con tres tipos de distancias Mo-S, una correspondiente al enlace $\text{Mo}-(\mu_{3(3\text{Mo})}\text{-S})$ (azufre apuntado a los tres molibdenos) y dos a los enlaces $\text{Mo}-(\mu_{3(2\text{Mo}-\text{Fe})}\text{-S})$ (azufre apuntado a dos molibdenos y al hierro). Como cabe esperar, el enlace $\text{Fe}-(\mu_{3(2\text{Mo}-\text{Fe})}\text{-S})$ es más corto que todos los enlaces Mo-S, debido al menor radio covalente del hierro en comparación con el del molibdeno. Respecto a los enlaces Mo-P, también existen dos tipos de distancias, siendo la distancia Mo-P *trans* al enlace $\text{Mo}-(\mu_{3(3\text{Mo})}\text{-S})$ aproximadamente 0.04 Å menor que la *trans* al enlace $\text{Mo}-(\mu_{3(2\text{Mo}-\text{Fe})}\text{-S})$.

La disponibilidad de datos estructurales para la serie de complejos clúster de unidad central Mo_3FeS_4 descritos anteriormente permite realizar un estudio exhaustivo sobre el impacto en las distancias de enlace producido por la diferente funcionalización química de la unidad cluster. En particular, el estudio estructural se ha centrado en: i) comparar distancias de enlace para la serie de clústeres isoelectrónicos Mo_3FeS_4 , donde la única diferencia radica en la naturaleza del ligando coordinado al átomo de hierro a igualdad de ligandos en el molibdeno (la serie de compuestos **11**, **12**, **14** y **15**); ii) los compuestos isoelectrónicos Mo_3FeS_4 donde la diferencia reside en la naturaleza de los ligandos unidos al molibdeno a igualdad de ligandos en el hierro (compuestos **12** y **13**); y iii) la influencia de la sustracción monoeléctrica en la serie de pares redox **11/11**(PF_6) y **16/16**(PF_6).

Con respecto a la serie de compuestos **11**, **12**, **14** y **15**, donde se modifica sistemáticamente la naturaleza del ligando coordinado al átomo de hierro, se observa que existen variaciones de distancias de enlace significativas únicamente para el compuesto **14** que posee un ligando cianuro. El efecto es básicamente una contracción de la unidad cuboidal Mo_3FeS_4 a partir del vértice del hierro siguiendo el eje de simetría C_3 , reflejándose en una disminución de las distancias $\text{Fe}-(\mu_{3(2\text{Mo}-\text{Fe})}\text{-S})$ y Mo-Fe de aproximadamente 0.02 y 0.03 Å con respecto a sus homólogos con X = Cl, SPh, N_3 . El origen de esta variación puede ocasionarse como consecuencia del mayor carácter dador- σ y aceptor- π del CN respecto a los ligandos Cl, SPh, N_3 , más

que a posibles efectos estéricos. Este hecho indica que en el clúster **14** se produce en mayor grado la retrodonación de carga por parte del metal al ligando cianuro, y esta tiene lugar desde un orbital molecular con carácter antienlazante con respecto al enlace Mo-Fe.

También es posible evaluar el efecto de la sustitución de los ligandos cloruro coordinados a los átomos de molibdeno por ligandos tiofenolato. La sustitución del cloruro coordinado al átomo de hierro en el compuesto **11** por tiofenolato para dar lugar al clúster **12**, no produce una variación significativa sobre las distancias de enlace. Sin embargo, cuando esta sustitución también se da en los átomos de molibdeno (compuesto **13**), el efecto es una expansión homogénea de la unidad cuboidal que se refleja en un alargamiento considerable de todas las distancias intracluster Mo-Mo, Mo-Fe, Mo-($\mu_3(3\text{Mo})\text{-S}$), Mo-($\mu_3(2\text{Mo-Fe})\text{-S}$) y Fe-($\mu_3(2\text{Mo-Fe})\text{-S}$). Las restantes distancias Mo-P y Fe-S_{tiofenolato} al pasar del compuesto **12** a **13**, también experimentan un alargamiento de aproximadamente 0.03-0.04 y 0.02 Å, respectivamente. En esta ocasión, resulta difícil anticipar si esta expansión de la unidad cuboidal está gobernada por efectos electrónicos al cambiar el ligando cloruro por tiofenolato o a efectos estéricos provocados por la coordinación de tres grupos voluminosos como el tiofenolato.

Gracias a la disponibilidad de datos estructurales para clústeres con dos poblaciones electrónicas diferentes (**11/11**(BF₄) y **16/16**(BPh₄)), también es posible llevar a cabo un estudio para evaluar cuál es el efecto de la sustracción de electrones sobre las distancias de enlace y predecir la naturaleza enlazante, antienlazante o no enlazante de los orbitales frontera. Para la pareja redox **11/11**(BF₄), las longitudes de enlace que experimentan una variación más significativa, corresponden a los enlaces Mo-Fe y Mo-Cl. Este cambio se puede visualizar como una expansión del cubo a través del vértice definido por el hierro y que se traduce en una elongación de aproximadamente 0.05 Å del enlace Mo-Fe al pasar de **11** a **11**⁺. En este caso la expansión del cubo no es a lo largo del eje C₃ a juzgar por el intervalo amplio de distancias de enlace Fe-($\mu_3(2\text{Mo-Fe})\text{-S}$) y Mo-($\mu_3(2\text{Mo-Fe})\text{-S}$), sino que es asimétrico.

Tabla 4.2

Distancias de enlace (Å) más relevantes para los clústeres cubooidales 11-16, 11(BF₄) y 16(BPPh₄).

Dist. (Å)	11	11(BF ₄) ^c	12	13	14	15	16	16(BPPh ₄) ^c
Mo-Mo	2.8111(8)	2.7918(17)- 2.8133(16)	2.804[9]	2.853[6]	2.8019(11)	2.8131(9)	2.8143(5)	2.762(2)- 2.830(2)
Mo-Fe	2.7358(12)	2.759(2)- 2.802(2)	2.725[11]	2.754[9]	2.7077(15)	2.7333(14)	2.7496(8)	2.770(3)- 2.781(2)
Mo-(μ ₃ (3Mo)-S)	2.3595(17)	2.357(3)- 2.364(3)	2.360[8]	2.387[10]	2.363(2)	2.363(2)	2.3599(13)	2.355(4)- 2.373(4)
Mo-(μ ₃ (2Mo-Fe)-S) ^a	2.3533(14)	2.338(3)- 2.345(4)	2.359[10]	2.376[3]	2.3544(18)	2.3571(17)	2.3434(10)	2.331(4)- 2.355(4)
Mo-(μ ₃ (2Mo-Fe)-S) ^b	2.3931(14)	2.372(3)- 2.379(4)	2.395[10]	2.399[8]	2.3934(18)	2.3956(17)	2.3818(10)	2.372(4)- 2.397(5)
Fe-(μ ₃ (2Mo-Fe)-S)	2.2483(15)	2.240(4)- 2.279(4)	2.241[11]	2.242[6]	2.232(2)	2.249(2)	2.2106(11)	2.218(4)- 2.241(5)
Mo-(Cl/S)	2.5272(14)	2.466(4)- 2.489(3)	2.526[14]	2.592[13]	2.522(2)	2.5271(17)	2.5394(10)	2.481(3)- 2.491(4)
Mo-Pc	2.5350(16)	2.531(4)- 2.543(4)	2.534[10]	2.565[12]	2.533(2)	2.5364(19)	2.5329(12)	2.534(4)- 2.584(5)
Mo-Pd	2.5691(16)	2.569(4)- 2.582(4)	2.573[12]	2.614[14]	2.565(2)	2.576(2)	2.5631(11)	2.571(4)- 2.583(6)
Fe-L	2.211(3)	2.209(5)	2.270(8)	2.291(4)	2.088(18)	1.950(13)	1.663(8)	1.634(12)

^a Distancia *trans* al enlace Mo-(Cl/S)

^b Distancia *trans* al enlace Mo-P

^c Distancia *trans* al enlace Mo-(μ₃(3Mo)-S)

^d Distancia *trans* al enlace Mo-(μ₃(2Mo-Fe)-S)

^e Intervalo de distancias

() Desviación estándar de la medida

[] Desviación estándar de la media

Por otra parte, el enlace Mo-Cl experimenta una disminución significativa en su distancia de 0.05 Å, mientras que la distancia Mo-Mo permanece prácticamente inalterada. Estas observaciones indican que la sustracción monoeléctrica en el clúster **11** se produce desde un orbital molecular de carácter enlazante respecto a los enlaces Mo-Fe, antienlazante respecto al enlace Mo-Cl y no enlazante respecto al enlace Mo-Mo.

En el compuesto **16** el ligando nitrosilo presenta una disposición lineal respecto al átomo de hierro (ver Figura 4.16; ángulo = 180 °), que es la disposición habitual de un ligando nitrosonio (NO⁺).^[40,41] Esta observación experimental, tal y como ya se ha comentado en la sección anterior, indica que tras la sustitución en el clúster de partida **11** del ligando cloruro por el nitróxido (NO⁻) generado en el medio de reacción, se produce una transferencia de carga bielectrónica desde el ligando a la unidad metálica para dar lugar al clúster **16** en estado sólido. Esta transferencia de carga implica un aumento en el número de electrones metálicos de 14 en el compuesto **11** a 16 en el clúster **16**, aunque esto no implica una variación de la mayoría de las longitudes de enlace correspondientes a la unidad cúbica. Las distancias de enlace Mo-Cl, Mo-Fe y Mo-($\mu_3(2\text{Mo-Fe})\text{-S}$) permanecen prácticamente inalteradas, mientras que el enlace Fe-($\mu_3(2\text{Mo-Fe})\text{-S}$) experimenta una disminución en torno a 0.04 Å, al pasar de **11** a **16**.

La sustracción monoeléctrica en el clúster **16** para dar lugar al clúster **16**(BPh₄) produce una fuerte distorsión de la subunidad trimetálica de molibdeno, en la que dos de las distancias Mo-Mo experimentan una disminución de aproximadamente 0.02 y 0.05 Å, mientras que la distancia restante sufre un aumento en torno a 0.02 Å. Este hecho sugiere que los orbitales frontera (HOMO) presenten una contribución mayoritaria de los átomos de molibdeno. Esta distorsión de la subunidad trimetálica, como es de esperar, viene acompañada por una ligera variación del resto de distancias de enlace del clúster, entre las que cabe destacar las correspondientes a los enlaces Mo-Fe, Mo-P y Mo-Cl. Los dos primeros sufren un alargamiento de su distancia en torno a 0.02 y 0.03 Å, mientras que el tercero

experimenta una disminución más significativa en torno a 0.05 \AA . Por lo tanto se puede concluir que la transferencia mono-electrónica tiene lugar desde un orbital molecular que presenta cierto carácter enlazante respecto a los enlaces Mo-Fe y Mo-P, y es fuertemente antienlazante respecto al enlace Mo-Cl.

4.6. DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA EN EL ESTADO FUNDAMENTAL

A finales de la década de los 90, S. Harris y colaboradores describen un diagrama de orbitales moleculares para los compuestos cuboidales con unidad central $\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4$ ($\text{M}' = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Pd}$) donde los orbitales moleculares presentan una contribución de ambos metales, Mo y M' , de modo que la densidad electrónica de la especie clúster heterobimetálica se encuentra deslocalizada a través de todo el fragmento metálico.^[44] En este modelo, el análisis de los enlaces asociados a la unidad $\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4$ se lleva a cabo mediante cálculos de tipo Fenske-Hall, y el cálculo del diagrama de orbitales moleculares se realiza mediante una combinación de los orbitales del fragmento trinuclear Mo_3S_4 y mononuclear $\text{M}'\text{S}_3$. Este diagrama de orbitales moleculares, representado en la Figura 4.17, está constituido por tres orbitales fuertemente enlazantes ($1e$ y $1a_1$), dos orbitales no enlazantes doblemente degenerados centrados fundamentalmente en el heterometal M' ($2e$), un grupo de tres orbitales ligeramente antienlazantes ($2a_1$ y $3e$) y tres orbitales fuertemente antienlazantes ($4e$ y $3a_1$). De este modo, en los clústeres con 14, 15 ó 16 electrones metálicos, 6 electrones ocupan los orbitales fuertemente enlazantes, 4 electrones los orbitales no enlazantes, mientras que el resto de electrones ocupan los orbitales ligeramente antienlazantes.

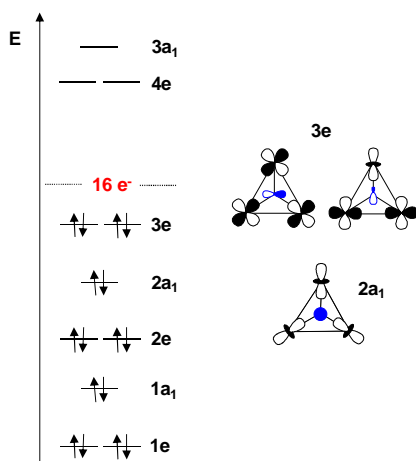


Figura 4.17

Esquema de Harris y Bahn de orbitales moleculares del sistema $[Mo_3M'S_4]^{4+}$

En este estudio se demuestra que el carácter enlazante/antienlazante de este último grupo de orbitales, $2a_1$ y $3e$, depende de las energías relativas de los fragmentos Mo_3S_4 y $M'S_3$. A medida que la energía del fragmento $M'S_3$ aumenta respecto a la del Mo_3S_4 , estos se combinan en mayor medida con los orbitales no ocupados de la unidad trinuclear, y en consecuencia aumenta el carácter enlazante (o disminuye el carácter antienlazante) de este grupo de orbitales, $2a_1$ y $3e$. Estos cálculos predicen que las energías del fragmento $M'S_3$ aumentan en el orden $Pd < Ni < Co$ y, por lo tanto, el carácter antienlazante de estos orbitales disminuye según la secuencia $Pd > Ni > Co$. En consecuencia, se postula que la interacción $Mo-M'$ será mayor en el orden inverso $Co > Ni > Pd$. En este sentido, con el fin de determinar el mayor o menor carácter enlazante de los orbitales $2a_1$ y $3e$ en los clústeres de unidad central Mo_3FeS_4 presentados en este capítulo, se decide realizar la comparación de las longitudes de enlace $Mo-M'$ entre los clústeres **11** y $[Mo_3(CoCl)S_4(dmpe)_3Cl_3]^+$,^[45] donde el heterometal presenta el mismo entorno de coordinación y además son isoelectrónicos (ambos con 14 electrones), condiciones que también se cumplen en los compuestos clúster a partir de los que se ha realizado el estudio teórico para proponer el diagrama de orbitales moleculares. A partir de esta

comparación se observa que la distancia de enlace Mo-Co es de 2.760[14] Å, mientras que la distancia Mo-Fe es de 2.7358(12) Å. De este modo, según el modelo teórico anterior se puede establecer que los orbitales $2a_1$ y $3e$ en el caso de la unidad Mo_3FeS_4 poseen mayor carácter enlazante que en el caso de la unidad Mo_3CoS_4 .

En relación a la sustracción de electrones, en el caso del compuesto $\text{Mo}_3(\text{CoCl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$, se produce desde un orbital enlazante respecto del enlace Mo-Co, ya que se observa una elongación de esta distancia al pasar a la especie oxidada $[\text{Mo}_3(\text{CoCl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]^+$.^[45] Por lo tanto, si realmente el diagrama de orbitales moleculares descrito por S. Harris y colaboradores resulta válido para los clústeres de unidad central Mo_3FeS_4 , cabe esperar que en éstos los procesos de oxidación provoquen el mismo efecto en la distancia de enlace Mo-Fe. Tal y como se ha comentado en la sección anterior, el enlace Mo-Fe experimenta una elongación al oxidar de 0.05 y 0.02 Å para los pares rédox **11/11**(BF_4) y **16/16**(BPh_4), respectivamente. Por lo tanto, se puede concluir que este modelo teórico sí que resulta válido para explicar las variaciones en las distancias de enlace dentro de la serie de compuestos de unidad central Mo_3FeS_4 , aunque una confirmación más contundente se podría extraer del análisis de las propiedades magnéticas de esta familia de compuestos, ya que este modelo predice un estado magnético de espín de $S = 1/2$, $S = 1$, $S = 1/2$ y $S = 0$ para las especies con 13, 14, 15 y 16 electrones metálicos, respectivamente.

Las medidas de susceptibilidad magnética de los compuestos **11-16**, **11**(PF_6) y **16**(BPh_4) se han realizado en colaboración con el grupo de investigación de la universidad de Valencia dirigido por el profesor Francesc Lloret. La Figura 4.18 muestra la variación térmica del producto $\chi_M T$ ($\chi_M T$ = susceptibilidad magnética molar) con la temperatura para el compuesto **11**, la cual es característica de un comportamiento de Curie-Weiss.

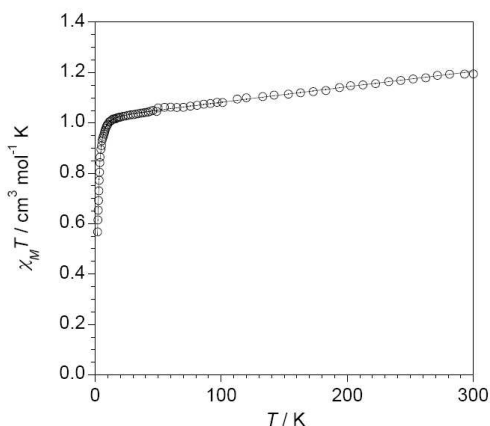


Figura 4.18

Representación de $\chi_M T$ frente a T (2-300K) para el compuesto **11**.

El valor de $\chi_M T$ a temperatura ambiente de $1.20 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, es compatible con un estado magnético de espín triplete ($S = 1$). Este valor decrece linealmente con la temperatura hasta $1.02 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ a 7 K, para posteriormente disminuir de una forma más abrupta, característico de la existencia de un desdoblamiento a campo cero. El resto de los compuestos con 14 electrones (**12-15**), muestran un comportamiento magnético similar al del compuesto **11**, y por tanto compatible con un estado magnético de espín triplete. Estos resultados están de acuerdo con el esquema de enlace de S. Harris, que predice que un compuesto con 14 electrones metálicos debe albergar 2 electrones en el orbital HOMO de carácter “e” (ver Figura 4.17). Además, las medidas de resonancia paramagnética electrónica (EPR) también confirman el estado magnético de espín de estos compuestos. Todos los espectros son consistentes con un estado fundamental de espín $S = 1$ con desdoblamiento a campo cero, $D > h\nu$,^[46] ($h\nu \approx 9.5 \text{ GHz} \approx 0.3 \text{ cm}^{-1}$). En la Figura 4.19 se muestra el espectro de EPR para el compuesto **11**.

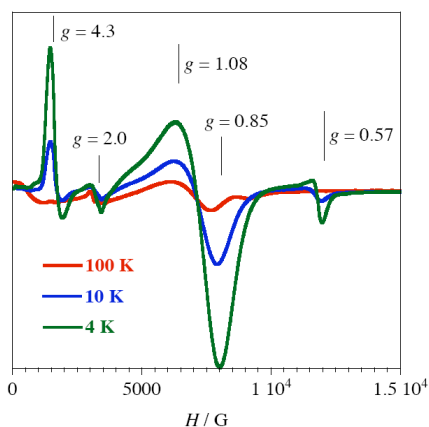


Figura 4.19

*Espectro de EPR del compuesto **11** a diferentes temperaturas (4, 10 y 100 K)*

La muestra que contiene el compuesto **11**(PF₆) y **11** en relación aproximada 1:1, presenta un comportamiento del valor de $\chi_M T$ frente a T (Figura 4.20 a)) muy similar al observado para el compuesto **11**, pero con menores valores de $\chi_M T$. Este hecho concuerda con la presencia de una mezcla de especies con diferente estado magnético de espín, $S = 1$ y $S = 1/2$. El cálculo de la fracción molar correspondiente al compuesto **11** en la mezcla, revela un valor de 0.45. El hecho de que el proceso de oxidación no haya sido completo, no es sorprendente si se tiene en cuenta que en esta reacción también se obtienen como subproductos el clúster trinuclear $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ y el compuesto **16**, que resultan de la descoordinación del átomo de hierro y de la sustitución del ligando cloruro unido a este átomo por un ligando nitrosilo, respectivamente.

La presencia de ambas especies, **11** y **11**(PF₆), también ha sido corroborada mediante medidas de resonancia paramagnética electrónica (EPR). El espectro de EPR, mostrado en la Figura 4.20 b), está constituido por las señales correspondientes al compuesto **11** más una señal anisotrópica centrada a $g = 2.06$, la cual se asigna a un estado fundamental de espín $S = 1/2$. La existencia de un estado magnético de espín $S = 1/2$ para una especie con 13 electrones metálicos, también está de acuerdo con el carácter “e” del orbital HOMO (ver Figura 4.17).

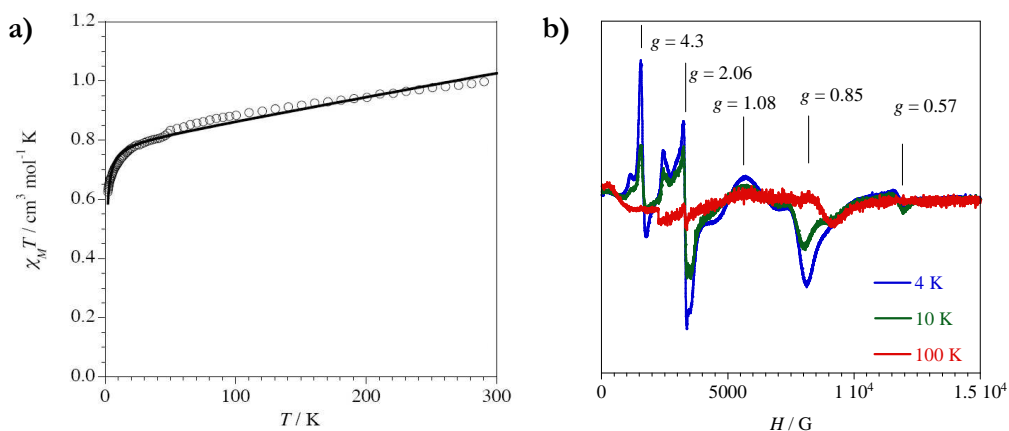


Figura 4.20

a) Representación de $\chi_M T$ frente a T (2-300K) y b) Espectro de EPR a diferentes temperaturas (4, 10 y 100 K) para la mezcla **11/11**(PF₆)

Las medidas de susceptibilidad magnética y resonancia paramagnética electrónica para el compuesto **16**, revelan claramente que se trata de un compuesto diamagnético ($S = 0$). Este resultado está de acuerdo con la caracterización estructural de este compuesto (ver sección 4.5), la cual revela una coordinación lineal del ligando nitrosilo con respecto al átomo de hierro al que se encuentra coordinado, y por lo tanto, tal y como se ha explicado en la sección 4.4, con una transferencia bielectrónica desde el ligando a la unidad metálica para dar lugar a un clúster de unidad central [Mo₃FeS₄]²⁺ con 16 electrones metálicos. Todo ello está de acuerdo con el carácter “e” del orbital HOMO (ver Figura 4.17), el cual predice un estado magnético de espín nulo ($S = 0$) para un compuesto con 16 electrones metálicos.

En el caso del compuesto con 15 electrones metálicos **16**(BPh₄), obtenido mediante la oxidación química del compuesto **16**, los espectros obtenidos a partir de las medidas de susceptibilidad magnética y resonancia paramagnética electrónica, ambos representados en la Figura 4.21, están de acuerdo con la existencia de un estado magnético de espín doblete ($S = 1/2$).

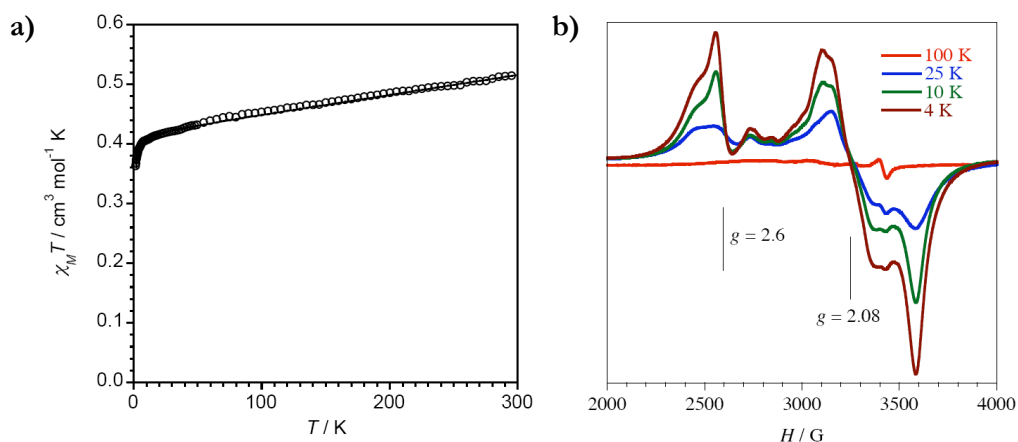


Figura 4.21

a) Representación de $\chi_M T$ frente a T (2-300K) y b) Espectro de EPR a diferentes temperaturas (4, 10 y 100 K) para el compuesto **16**(BPh₄).

En resumen, se puede concluir que el diagrama de orbitales moleculares propuesto por S. Harris y colaboradores también es válido para los clústeres de unidad central $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4]^{n+}$ ($n = 2-5$) presentados a lo largo de este capítulo, ya que los análisis de las distancias de enlace y de las propiedades magnéticas así lo corroboran. Sin embargo, la asignación de los estados de oxidación para los átomos metálicos en los clústeres heterobimetálicos $\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4$ ($\text{M}' =$ metal de transición) genera controversia.^[44,47-49] En este sentido, la espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe se presenta como una técnica de caracterización muy útil para determinar el estado de oxidación del átomo de hierro en este tipo de compuestos.^[30,50]

Las medidas de espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe de los compuestos **11-16**, **11**(PF₆) y **16**(BPh₄) se han realizado en colaboración con el doctor J. C. Waerenborgh de la Universidad de Sacavém (Portugal). En la Tabla 4.3 se recogen los parámetros estimados a partir de los espectros de Mössbauer de ^{57}Fe para toda esta serie de compuestos clúster (ver Figura 4.22). Los espectros obtenidos a diferentes temperaturas (295 y 4 K) son muy similares, donde la única diferencia radica en un pequeño aumento del desplazamiento isomérico (IS) debido a un efecto Doppler de segundo orden. Concretamente, el espectro del compuesto **11** adquirido a 295 y 4 K

consiste en un único pico, cuyo desplazamiento isomérico es muy similar al publicado para los compuestos $[\text{Mo}_3(\text{FeH}_2\text{O})\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9](\text{pts})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Mo}_3(\text{FeH}_2\text{O})\text{S}_4(\text{NH}_3)_9]\text{Cl}_4$.^[30,50]

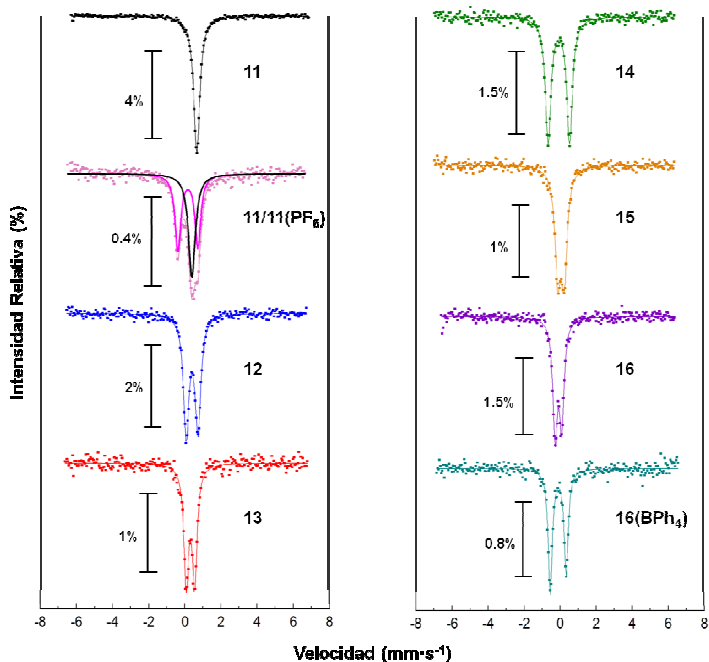
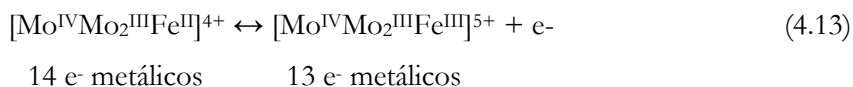


Figura 4.22

*Espectros Mössbauer de ^{57}Fe para los compuestos **11-16**, **11**(PF_6) y **16**(BPh_4) adquiridos a 295 K.*

En el caso de la muestra que contiene la mezcla **11/11**(PF_6), el espectro está constituido por un doblete que se asocia a la especie clúster oxidada, **11**(PF_6), solapado con el pico perteneciente al compuesto **11**. El desplazamiento isomérico de este doblete es mucho más pequeño que el correspondiente al pico del compuesto **11**, y por lo tanto, en base a la tendencia que establece una disminución de este valor al aumentar el estado de oxidación, se corrobora que al oxidar el compuesto **11** para dar lugar al compuesto **11**(PF_6) se produce un aumento en el estado de oxidación del átomo de hierro.

Generalmente, el desplazamiento isomérico muestra una dependencia lineal con el estado de oxidación, hecho que ha permitido cuantificar el estado de oxidación del átomo de hierro en los diferentes clústeres en base a los parámetros experimentales obtenidos en compuestos que presentan un entorno de coordinación similar.^[24,50] De este modo, los estados de oxidación para el átomo de hierro en los compuesto **11** y **11**(PF₆) son aproximadamente +2.3 y +3.0. Este incremento en el estado de oxidación bajo la sustracción de electrones en el compuesto **11**, sugiere claramente que el orbital HOMO de este compuesto presenta una contribución significativa del átomo de hierro, y por lo tanto, tal y como se había comentado al estudiar la propiedades rédox de este compuesto, el proceso de oxidación está confinado en el átomo de hierro (ver ecuación 4.13). Estos resultados coinciden con lo que previamente se había observado en la familia de clústeres de unidad [Mo₃CoS₄]^{3+,4+,5+}, donde los procesos rédox también están confinados en el heterometal, en este caso cobalto.^[45]



Los desplazamientos isoméricos de los compuestos **12-15** presentan desviaciones muy pequeñas respecto al del compuesto **11**. En el caso del compuesto **14** la disminución observada se asocia a la retrodonación de densidad electrónica desde la unidad metálica al ligando, hecho que provoca un ligero aumento en el estado de oxidación del átomo de hierro, que en este caso es de aproximadamente +2.63. La sustitución de los ligandos cloruro por tiofenolatos (compuestos **12** y **13**) también provoca una ligera disminución en los valores de desplazamiento isomérico (o aumento del estado de oxidación del hierro) a medida que aumenta la cantidad de ligandos tiofenolato en el clúster. Este hecho se justifica en base al menor carácter de dador σ del ligando tiofenolato en comparación con el ligando cloruro.

Tabla 4.3

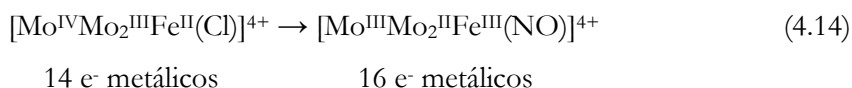
*Parámetros estimados a partir de los espectros de Mössbauer de ^{57}Fe para los compuestos **11-16**, **11**(PF₆) y **16**(BPh₄)*

Compuesto	T (K)	IS ^a	QS ^b	I ^c
Mo ₃ (FeCl)S ₄ (dmpe) ₃ Cl ₃ (11)	295	0.42	-	100%
	4	0.52	-	100%
[Mo ₃ (FeCl)S ₄ (dmpe) ₃ Cl ₃](PF ₆) ([11]PF₆)	295	0.14	0.60	45%
Impureza (compuesto 11)		0.42	-	55%
	4	0.25	0.70	45%
		0.52	-	55%
Mo ₃ (FeSPh)S ₄ Cl ₃ (dmpe) ₃ (12)	295	0.35	0.49	100%
Mo ₃ (FeSPh)S ₄ (SPh) ₃ (dmpe) ₃ (13)	295	0.31	0.37	100%
Mo ₃ (FeCN)S ₄ Cl ₃ (dmpe) ₃ (14)	295	0.30	0.27	100%
Mo ₃ (FeN ₃)S ₄ Cl ₃ (dmpe) ₃ (15)	295	0.39	0.37	100%
Mo ₃ (FeNO)S ₄ Cl ₃ (dmpe) ₃ (16)	295	0.15	0.30	100%
[Mo ₃ (FeNO)S ₄ (dmpe) ₃ Cl ₃](BPh ₄) ([16]BPh₄)	295	0.16	0.89	100%

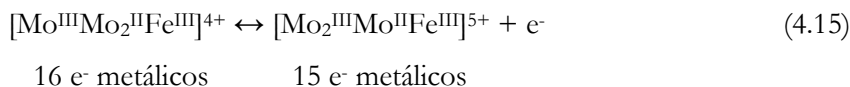
^a IS = Desplazamiento isomérico referenciado a α -Fe a T^a ambiente.

^b QS = Desdoblamiento cuadrupolar. ^c I = Área relativa (%).

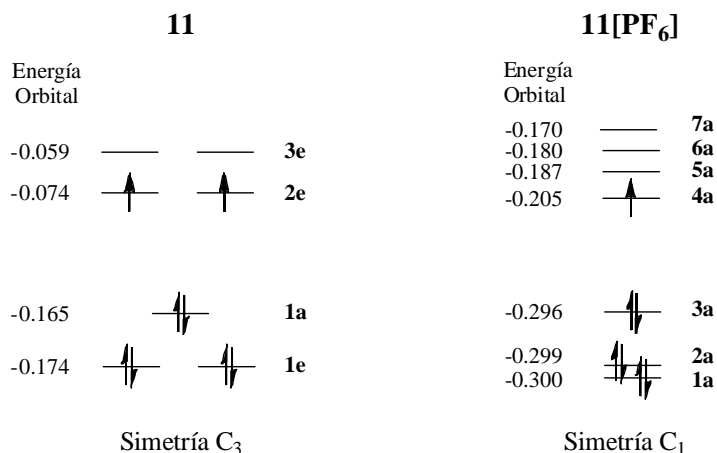
Curiosamente, el compuesto **16** muestra un desplazamiento isomérico similar al del compuesto oxidado **11**(PF₆), para el que se había asignado un estado de oxidación del átomo de hierro de +3. Esto significa que la transferencia bielectrónica producida desde el ligando nitróxido (NO⁻) a la unidad metálica para dar lugar al ligando nitrosonio (NO⁺), produce una redistribución de la carga electrónica de la unidad metálica. De este modo, tal y como muestra la ecuación 4.14, el átomo de hierro cambia su estado de oxidación formal de Fe(II) a Fe(III), mientras que la subunidad trimetálica de molibdeno sufre una triple reducción para dar lugar a un Mo(III) y dos Mo(II).



Por otra parte, la oxidación del compuesto **16** para dar lugar al compuesto **[16]BPh₄** no produce variación alguna en el desplazamiento isomérico (o estado de oxidación). Este resultado, tal y como se había comentado al estudiar la propiedades rédox de este compuesto, indica que el proceso de oxidación está confinado en la subunidad trimetálica de molibdeno (ver ecuación 4.15), y por lo tanto, en este caso el orbital HOMO presenta una contribución mayoritaria por parte de los átomos de molibdeno. Además, esto también explica los cambios tan significativos producidos en las distancias de enlace Mo-Mo observadas bajo la sustracción de un electrón (ver sección 4.5)



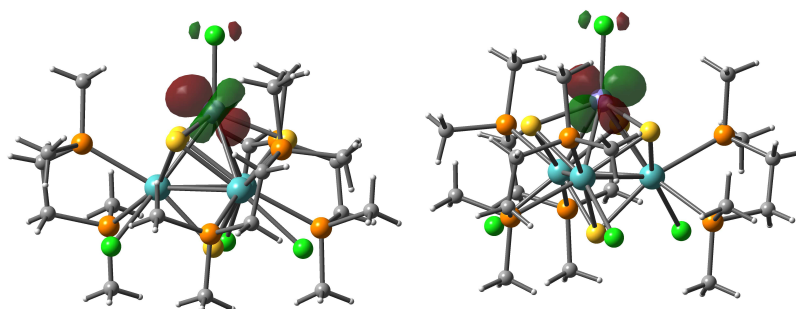
Tras realizar la determinación de la estructura electrónica en base a observaciones experimentales, se creyó interesante su determinación mediante un estudio teórico para conocer con exactitud el efecto producido por la sustracción de un electrón. Los estudios teóricos sobre el par rédox **11/11(PF₆)** se han realizado en colaboración con el profesor Víctor Polo de la Universidad de Zaragoza. Para ello, se han llevado a cabo cálculos DFT al nivel de cálculo ROB3LYP usando las geometrías obtenidas mediante difracción de rayos X. En la Figura 4.23 se muestra una representación de los orbitales moleculares calculados para los compuestos **1** y **11(PF₆)**, los cuales corresponden a los orbitales moleculares 2e, 2a₁, 3e y 4e calculados por S. Harris y colaboradores (ver Figura 4.17).

**Figura 4.23**

Representación parcial del diagrama de orbitales moleculares para los compuestos **11/11**(PF₆).

El compuesto **11** posee dos electrones desapareados ocupando dos orbitales degenerados, generando un estado fundamental triplete de simetría C_3 . El cálculo del estado singlete muestra que éste es 38.8 kcal/mol menos estable que el correspondiente estado triplete. Bajo la sustracción de un electrón para dar lugar al compuesto **11**(PF₆) se produce una pequeña distorsión Jahn-Teller que hace que se rompa la degeneración de los orbitales de carácter “e”, HOMO y LUMO, con la consiguiente pérdida de la simetría C_3 .

En la Tabla 4.4 se recogen los valores de las contribuciones atómicas calculadas para cada uno de los orbitales moleculares del compuesto **11**. Los orbitales HOMO ($2e$) están compuestos principalmente por los orbitales atómicos d_{zx} y d_{zy} del átomo de hierro (87%) con una pequeña contribución del átomo de cloro unido a este átomo de hierro (ver Figura 4.24). Esto está de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos mediante espectroscopia Mössbauer, a partir de los que se había deducido que el proceso de oxidación está confinado en el átomo de hierro.

**Figura 4.24**

Representación de los orbitales moleculares HOMO (2e) del compuesto **11**.

Los orbitales LUMO (3e) están compuestos por una mezcla de orbitales atómicos “d” del hierro (18%) y del Mo (53%), con una pequeña contribución de los átomos de azufre puente. La energía de estos orbitales moleculares es muy cercana a la de los orbitales HOMO (2e). La deslocalización de carga también se extiende a los orbitales moleculares 1a y 1e, con una contribución atómica de los molibdenos muy similar a la observada en los orbitales LUMO, y con mayor contribución por parte del hierro.

Tabla 4.4

Contribuciones atómicas calculadas para los orbitales moleculares del compuesto **11**.^a

N° e ⁻	Simetría	Energía Orbital (a.u.)	Contribución Atómica (%)					
			Fe	Mo(1)	Mo(2)	Mo(3)	μ ₂ -S	μ ₃ -S
0	3e	-0.059	18	18	35	-	9	6
0	3e	-0.059	18	18	-	35	9	6
1	2e	-0.074	87	-	-	-	-	-
1	2e	-0.074	87	-	-	-	-	-
2	1a	-0.165	29	16	16	16	-	-
2	1e	-0.174	26	18	17	18	-	-
2	1e	-0.174	26	17	18	18	-	-

^a Solo se han considerado las contribuciones atómicas > 5%

4.7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] L. J. Laughlin, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3118-3125.
- [2] S. M. Malinak, A. M. Simeonov, P. E. Mosier, C. E. McKenna, D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1662-1667.
- [3] F. Barriere, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *236*, 71-89.
- [4] B. M. Hoffman, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 609-619.
- [5] Z. Cui, A. J. Dunford, M. C. Durrant, R. A. Henderson, B. E. Smith, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6252-6264.
- [6] K. Bates, L. Johnson, R. A. Henderson, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9423-9433.
- [7] T. Komuro, H. Kawaguchi, J. Lang, T. Nagasawa, K. Tatsumi, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 1-9.
- [8] W. H. Armstrong, P. K. Mascharak, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1699-1701.
- [9] R. E. Palermo, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4310-4318.
- [10] P. K. Mascharak, W. H. Armstrong, Y. Mizobe, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 475-483.
- [11] R. E. Palermo, R. Singh, J. K. Bashkin, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2600-2612.
- [12] F. Osterloh, B. M. Segal, C. Achim, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 980-989.
- [13] K. D. Demadis, D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 436-448.
- [14] Y. P. Zhang, J. K. Bashkin, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 694-702.
- [15] J. S. Huang, S. Mukerjee, B. M. Segal, H. Akashi, J. Zhou, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8662-8674.
- [16] D. V. Fomitchev, C. C. McLauchlan, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 958-966.
- [17] R. P. Pesavento, C. P. Berlinguette, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 510-516.

- [18] J. S. Kim, D. C. Rees, *Science* **1992**, *257*, 1677-1682.
- [19] O. Einsle, F. A. Tezcan, S. L. A. Andrade, B. Schmid, M. Yoshida, J. B. Howard, D. C. Rees, *Science* **2002**, *297*, 1696-1700.
- [20] H. Brunner, N. Janietz, J. Wachter, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 133-135.
- [21] H. Kawaguchi, K. Yamada, S. Ohnishi, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10871-10872.
- [22] M. A. Mansour, M. D. Curtis, J. W. Kampf, *Organometallics* **1997**, *16*, 275-284.
- [23] T. Shibahara, H. Akashi, H. Kuroya, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1342-1343.
- [24] T. Shibahara, G. Sakane, Y. Naruse, K. Taya, H. Akashi, A. Ichimura, H. Adachi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 2769-2782.
- [25] R. Hernandez-Molina, I. V. Kalinina, M. N. Sokolov, G. Peris, R. Llusar, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem.* **2007**, *37*, 765-770.
- [26] M. D. Curtis, U. Riaz, O. J. Curnow, J. W. Kampf, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, *Organometallics* **1995**, *14*, 5337-5343.
- [27] T. Yamauchi, H. Takagi, T. Shibahara, H. Akashi, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5429-5437.
- [28] H. Beinert, R. H. Holm, E. Munck, *Science* **1997**, *277*, 653-659.
- [29] D. J. Evans, C. J. Pickett, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 268-275.
- [30] P. W. Dimmock, D. P. E. Dickson, A. G. Sykes, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5120-5125.
- [31] P. W. Dimmock, A. G. Sykes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3101-3106.
- [32] R. A. Henderson, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1841-1856.
- [33] R. A. Henderson, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2365-2437.
- [34] A. J. Dunford, R. A. Henderson, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5487-5494.
- [35] A. J. Dunford, R. A. Henderson, *Chem. Commun.* **2002**, 360-361.
- [36] A. J. Dunford, R. A. Henderson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2837-2842.
- [37] A. G. Algarra, M. G. Basallote, M. Feliz, M. J. Fernández-Trujillo, R. Llusar, V. S. Safont, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1413-1426.

- [38] T. A. Scott, C. P. Berlinguette, R. H. Holm, H. C. Zhou, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2005**, *102*, 9741-9744.
- [39] F. Estevan, M. Feliz, R. Llusar, J. A. Mata, S. Uriel, *Polyhedron* **2001**, *20*, 527-535.
- [40] J. A. McCleverty, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 403-418.
- [41] W. Kaim, B. Schwederski, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1580-1588.
- [42] G. K. Lahiri, W. Kaim, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4471-4478.
- [43] S. Frantz, B. Sarkar, M. Sieger, W. Kaim, F. Roncaroli, J. A. Olabe, S. Zalis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2902-2907.
- [44] C. S. Bahn, A. Tan, S. Harris, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2770-2778.
- [45] M. Feliz, R. Llusar, S. Uriel, C. Vicent, E. Coronado, C. J. Gómez-García, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4308-4314.
- [46] F. E. Mabbs, D. Collison, in *Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Compounds*, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, **1992**, 548-579.
- [47] T. Murata, Y. Mizobe, H. Gao, Y. Ishii, T. Wakabayashi, F. Nakano, T. Tanase, S. Yano, M. Hidai, I. Echizen, H. Nanikawa, S. Motomura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3389-3398.
- [48] D. M. Saysell, C. D. Borman, C. H. Kwak, A. G. Sykes, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 173-178.
- [49] J. Andrés, M. Feliz, J. Fraxedas, V. Hernández, J. T. López-Navarrete, R. Llusar, G. Sauthier, F. R. Sensato, B. Silvi, C. Bo, J. M. Campanera, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2159-2166.
- [50] M. Katada, H. Akashi, T. Shibahara, H. Sano, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.* **1990**, *145*, 143-149.

5

Clústeres con Unidad Central
 Mo_3Q_4 ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) Coordinados a
Difosfinas Electroactivas

5.1. INTRODUCCIÓN	129
5.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	134
5.3. ESTRUCTURA MOLECULAR	137
5.4. ESTUDIO TEÓRICO DE LA GEOMETRÍA Y LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA	142
5.5. PROPIEDADES RÉDOX	144
5.6. OXIDACIÓN QUÍMICA Y CARACTERIZACIÓN EN DISOLUCIÓN Y EN ESTADO SÓLIDO	147
5.7. BIBLIOGRAFÍA	154

5.1. INTRODUCCIÓN

En la década de los setenta, desde que en 1973 se publicase el primer conductor molecular de fórmula $[\text{T}^+\text{TTF}][\text{TCNQ}]$ (T^+TTF = tetratrafalvaleno; TCNQ = tetracianoquinodimetano),^[1] la preparación de conductores moleculares se centró exclusivamente en la combinación de moléculas orgánicas planas π -dadoras y π -aceptoras. A principios de la década de los ochenta aparecieron las primeras sales híbridas orgánicas/inorgánicas de transferencia de carga, dando lugar a los primeros superconductores orgánicos de fórmula $[\text{TMTSF}]_2[\text{X}]$ (TMTSF = tetrametiltetraselenofulvaleno; $\text{X} = \text{PF}_6^-$, AsF_6^- , ClO_4^- , etc). Estas sales híbridas se conocen con el nombre de sales de Bechgaard, y en éstas, el anión inorgánico actúa meramente como compensador de carga.^[2,3]

Fue a partir de este momento, cuando se plantea la posibilidad de obtener materiales híbridos moleculares multifuncionales que combinen dos o más propiedades, como por ejemplo conductividad y/o magnetismo y/o óptica no lineal. En este sentido, una de las estrategias empleadas consiste en la formación de sales de transferencia de carga mediante la utilización de entidades inorgánicas complejas como agentes compensadores de carga, que sean capaces de aportar esta segunda propiedad al sólido molecular.^[4-10] Algunos ejemplos de esta combinación orgánica-inorgánica son las sales $[\text{BEDT-TTF}]_4[(\text{H}_2\text{O})\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{PhCN}$ y $[\text{BEDT-TTF}]_3[\text{MnCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (BEDT-TTF = Bis(etilenditio)tetratrafalvaleno) que presentan respectivamente, paramagnetismo o ferromagnetismo además del comportamiento metálico propio del dador orgánico.^[11,12] En el caso de clústeres de unidad $\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Q}_3$ (Q = S, Se) la utilización de esta estrategia con diversos dadores orgánicos derivados del TTF, da lugar a la formación de sales híbridas con propiedades de transporte semiconductoras y metálicas.^[13-15]

Otra estrategia utilizada para obtener materiales híbridos consiste en la coordinación covalente del dador orgánico derivado del TTF a la entidad inorgánica, para formar un compuesto molecular. Esta coordinación conlleva la funcionalización previa del dador orgánico con sustituyentes, tales como tiolatos,^[16] fosfinas,^[17-24]

acetilacetonatos^[25] o piridinas,^[26-30] que sean capaces de producir esta unión con los centros metálicos. Esta estrategia permitió obtener en el año 2001 el primer conductor unimolecular con comportamiento metálico en el que un átomo de níquel está coordinado a ligandos ditioleno con una estructura de TTF extendido, tal y como se representa en la Figura 5.1.^[31]

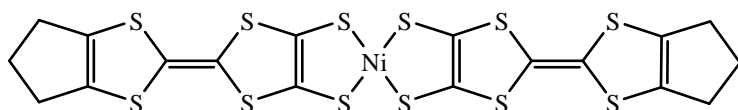


Figura 5.1

Representación del complejo de fórmula $Ni(tmdt)_2$ ($tmdt = \text{trimetileno-ditio-tetrafulvaleno}$).

A diferencia de la estrategia de formación de sales de transferencia de carga comentada anteriormente, en esta estrategia el fragmento inorgánico actúa como molde dirigiendo la orientación de los ligandos orgánicos (generalmente derivados del TTF) en función de su número de coordinación y su geometría inherente. En este contexto, la utilización de unidades clúster representa una alternativa al uso de unidades mononucleares, ya que debido a su gran tamaño, a su rica química de coordinación y a su diversidad electrónica y estructural, promueven la aparición de nuevos efectos sinérgicos entre los diferentes fragmentos, orgánicos e inorgánicos, dando lugar a nuevas propiedades físico-químicas.^[32] Esto queda ilustrado con la preparación del compuesto de fórmula $Mo_3S_7(dmit)_3$ que representa el primer conductor unimolecular basado en unidades clúster con propiedades semiconductoras y antiferromagnéticas.^[33] El empaquetamiento hexagonal tridimensional de este material, representado en la Figura 5.2, viene determinado por la simetría C_{3v} propia de la unidad clúster.

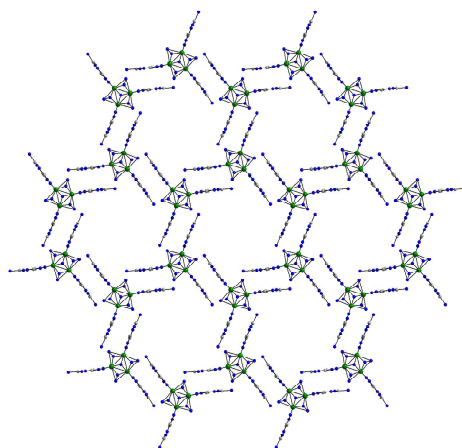


Figura 5.2

Empaquetamiento hexagonal tridimensional del clúster $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3$ ($\text{dmit} = 4,5\text{-dimercapto-1,3-ditiol-2-tiona}$).

Desde un punto de vista sintético, generalmente la coordinación de los ligandos funcionalizados con derivados de la unidad TTF a complejos mono- y polinucleares, puede llevarse a cabo adaptando la metodología utilizada para ligandos similares que no presenten esta unidad electroactiva. En el caso particular de fosfinas con unidad TTF se han obtenido los complejos mononucleares coordinados a mono- o difosfinas de fórmula general $[\text{M}(\text{P-P})\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Ni},^{[34]} \text{Pd}, \text{Pt}^{[20]}$) y $[\text{M}(\text{P-P})_2]^{+,2+}$ ($\text{M} = \text{Rh},^{[17]} \text{Cu}, \text{Ag},^{[22,35]} \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Pd}$ y $\text{Pt}^{[35]}$), así como algunos complejos carbonilo de Mo y W,^[24,36-38] Mn,^[38] Ru,^[39] Fe,^[19,39] y Re.^[19]

En el caso de complejos polinucleares, se han obtenido los calcogenuros clúster de fórmula general $\text{W}_6\text{S}_8(\text{PEt}_{3-n}\text{TTF}_n)_6^{[40]}$ y $\text{Re}_6\text{Se}_8(\text{PPh}_{3-n}(\text{Me}_2\text{TTF})_n)_6^{[41]}$ ($n = 1, 2$), los cuales representan los primeros ejemplos de clústeres coordinados a fosfinas funcionalizadas con ligandos electroactivos derivados del TTF. La utilización de esta serie de clústeres como moldes para el ensamblaje de unidades electroactivas, presenta características estructurales y electrónicas que habitualmente no se encuentran con la utilización de complejos mononucleares. Entre éstas cabe destacar i) las distintas orientaciones que pueden adquirir los ligandos TTF, siempre dictadas

por la geometría octaédrica del clúster, ii) la facilidad de modificación de la esfera de coordinación del clúster, hecho que posibilita la unión de una mayor cantidad de ligandos TTF dadores, y con ello la existencia de una gran cantidad de procesos de oxidación, y iii) el gran número de procesos electroquímicos asociados a la unidad clúster. Todas estas características estructurales y electrónicas hacen de los clústeres unas entidades ideales para su utilización como moldes en la obtención de materiales híbridos multidimensionales basados en dadores orgánicos.

En este sentido, la unidad clúster Mo_3S_4 se presenta como un candidato versátil, dada su simetría C_{3v} , su tendencia a coordinar fosfinas y a la elevada estabilidad de los clústeres resultantes. En la Figura 5.3 se muestra una comparación de la topología molecular de los clústeres coordinados a mono- o difosfinas de unidad central Re_6Se_8 y W_6S_8 junto con el motivo estructural Mo_3S_4 de los clústeres en los que se basa esta tesis doctoral.

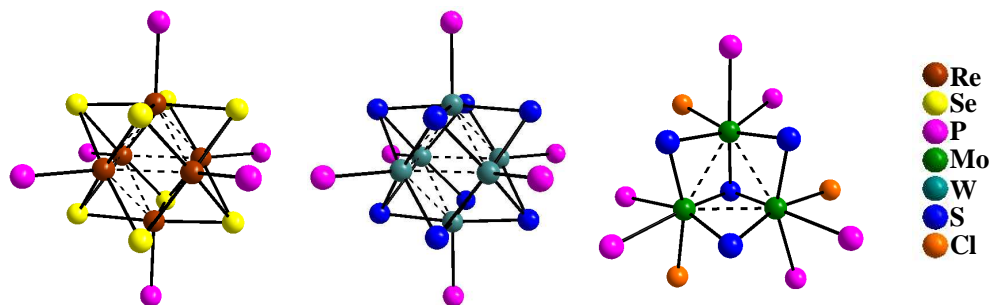


Figura 5.3

Representación de los clústeres con ligandos mono- o difosfinas de unidad central (de izquierda a derecha) Re_6Se_8 , W_6S_8 y Mo_3S_4 .

La difosfina de fórmula *orto*-(CH_3)₂(PPh₂)₂TTF (conocida como o-P₂) presenta una estructura muy similar a la difosfina 1,2-(bis)difenilfosfinoetano (dppe), con la que la unidad Mo_3Q_4 ya ha sido estabilizada previamente,^[42,43] y por lo tanto cabe esperar que la difosfina o-P₂ también sea capaz de estabilizar esta unidad formando clústeres híbridos orgánicos/inorgánicos. Tal y como muestra la Figura

5.4, la única diferencia estructural que existe entre ambas difosfinas es el ligando puente que une a los dos átomos de fósforo, siendo en el caso de la difosfina *o*- P_2 una unidad derivada del TTF, mientras que en la difosfina *dppe* se trata de un puente etileno.

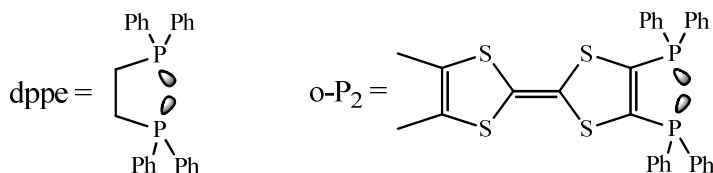


Figura 5.4

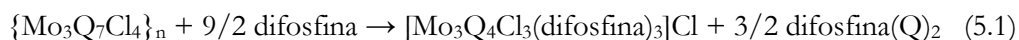
Representación de las difosfinas 1,2-(bis)difenilfosfinoetano (*dppe*) y *orto*-(CH_3)₂(PPh_2)₂TTF (*o*- P_2).

La coordinación de la difosfina *o*- P_2 a especies polinucleares ha sido menos estudiada en comparación con su coordinación a especies mononucleares,^[17,19,20,22,34,35,39] ya que en la literatura únicamente existe un ejemplo, donde esta difosfina se hace reaccionar con la especie polinuclear $[\text{Re}_2\text{Cl}_8](\text{TBA})_2$ en etanol a reflujo para formar la sal de fórmula $[\text{ReCl}_2(\text{o}-\text{P}_2)_2][\text{Re}_2\text{Cl}_6(\text{o}-\text{P}_2)]$.^[18]

En este capítulo se describe la coordinación covalente de la difosfina con ligandos electroactivos *orto*-(CH_3)₂(PPh_2)₂TTF (*o*- P_2) a la unidad clúster Mo_3Q_4 (Q = S, Se) para formar los compuestos de fórmula $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{o}-\text{P}_2)_3\text{Cl}_3](\text{PF}_6)$ (**17**(PF_6)) y $[\text{Mo}_3\text{Se}_4(\text{o}-\text{P}_2)_3\text{Cl}_3](\text{PF}_6)$ (**18**(PF_6)). La caracterización de estos compuestos se lleva a cabo mediante espectrometría de masas (ESI), espectroscopia de RMN, difracción de rayos X en monocristal y voltametría cíclica. Asimismo, también se presentan los cálculos teóricos realizados sobre su geometría y estructura electrónica. Por último se describe la oxidación química, así como su caracterización en disolución y en estado sólido de los clústeres oxidados en busca de la existencia de posibles interacciones intermoleculares que doten a los materiales híbridos obtenidos con propiedades conductoras.

5.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

En una primera tentativa, la coordinación de la difosfina o-P₂ a clústeres Mo₃Q₄ (Q = S, Se) se llevó a cabo adaptando la metodología de escisión de las fases sólidas poliméricas {Mo₃Q₇Cl₄}_n (Q = S, Se) comentada en el capítulo de introducción de esta tesis doctoral. Esta escisión consiste en la reducción de los puentes dicalcogenuro (μ₂-Q₂) a calcogenuro (μ₂-Q) mediante la utilización de difosfinas, que producen la solubilización de la fase polimérica y la obtención del correspondiente clúster Mo₃Q₄ coordinado a difosfinas (ver ecuación 5.1).^[42,44]



Sin embargo, debido a la poca basicidad presentada por el ligando difosfina o-P₂, éste no es capaz de producir la reducción de los puentes dicalcogenuro de las fases sólidas, que por tanto permanecen insolubles en el medio de reacción. Asimismo, cuando los complejos dianiónicos moleculares [Mo₃Q₇Cl₆]²⁻ (Q = S, Se) se hacen reaccionar en acetonitrilo a reflujo con el ligando difosfina o-P₂, la presencia del compuesto de partida y la del ligando libre en los espectros de masas, indican que la reacción tampoco se produce con éxito. Por lo tanto, para hacer efectiva la coordinación del ligando difosfina o-P₂ a la unidad clúster Mo₃Q₄ fue necesaria la utilización de una vía de síntesis alternativa. Ésta ruta sintética se basa en dos etapas, una primera en la que se intenta paliar la baja basicidad de la difosfina o-P₂ usando una fosfina que ejerza la función de reductor, y a su vez sea lábil sustitucionalmente para que pueda ser reemplazada con facilidad en una segunda etapa. La Figura 5.5 muestra una representación esquemática del proceso de coordinación de la difosfina o-P₂ a los clústeres Mo₃Q₄.

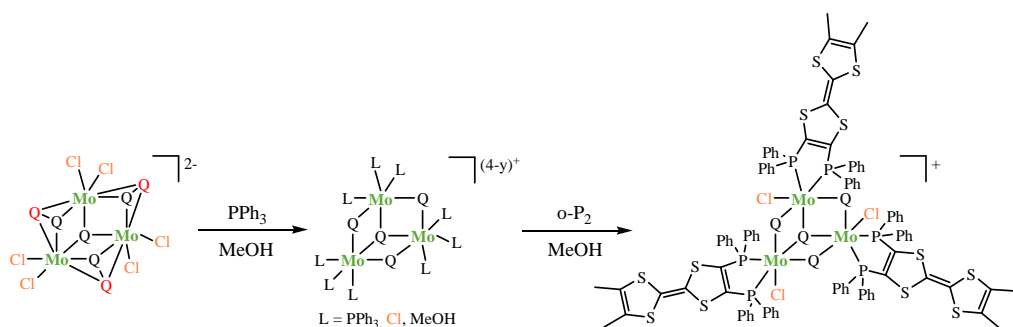


Figura 5.5

Representación esquemática simplificada de la síntesis de clústeres de fórmula $[\text{Mo}_3\text{Q}_4\text{Cl}_3(\text{o-P}_2)_3]^+$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$).

Esta metodología de síntesis fue descrita por Fedin y colaboradores a finales de la década de los ochenta,^[45] donde la eliminación del calcógeno siempre está acompañada de la ocupación de las vacantes de coordinación asociadas al entorno octaédrico alrededor de los átomos de molibdeno, dando lugar a una mezcla de complejos de fórmula general $[\text{Mo}_3\text{Q}_4(\text{PPh}_3)_x\text{Cl}_y(\text{disolvente})_z]^{(4-y)+}$.^[46]

En el caso del complejo $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]^{2-}$ la reducción de los puentes disulfuro ($\mu_2\text{-S}_2$) con trifenilfosfina (PPh_3) implica un cambio de coloración de naranja a verde, propio de la unidad Mo_3S_4 , mientras que en el caso de su homólogo de selenio, la reducción transcurre sin cambio de coloración alguno. La posterior adición del ligando difosfina o-P₂ da lugar a la formación de los clústeres de fórmula $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{o-P}_2)_3]^+$ (**17**⁺) y $[\text{Mo}_3\text{Se}_4\text{Cl}_3(\text{o-P}_2)_3]^+$ (**18**⁺), que precipitan en el medio de reacción. La purificación del producto de reacción mediante columna cromatográfica de sílice, permite recuperar el exceso de ligando o-P₂ utilizado en el proceso de síntesis, y obtener en forma analíticamente pura los correspondientes clústeres **17**(PF₆) y **18**(PF₆) en rendimientos moderados del 94 y 63%, respectivamente.

La caracterización en disolución de los clústeres obtenidos se ha realizado mediante espectrometría de masas ESI y espectroscopia de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Los espectros de masas, presentan el pico base centrado a m/z 2324.7 en el caso del clúster **17**⁺ y a m/z 2510.2 para el clúster **18**⁺. Estos picos se asignan a los iones

pseudo-moleculares correspondientes, en base a la relación m/z y por comparación con su distribución isotópica simulada, obtenida considerando la abundancia natural de los isótopos de los elementos que los constituyen. La Figura 5.6 muestra el espectro de masas experimental y simulado del clúster **17**(PF₆).

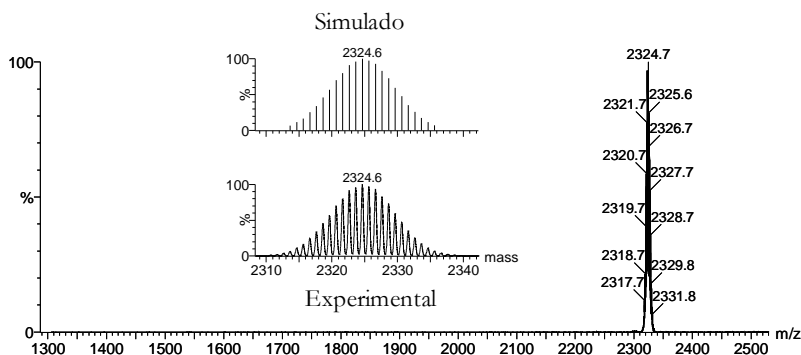


Figura 5.6

*Espectro de masas experimental y simulado del clúster catiónico **17**⁺.*

Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ presentan dos señales de igual intensidad centradas en 31.4 y 27.3 ppm para el clúster **17**(PF₆) y 35.5 y 21.5 ppm para el clúster **18**(PF₆). Considerando la equivalencia presentada entre los ligandos difosfina, cada una de estas señales se asocia a los tres átomos de fósforo situados al mismo lado del plano formado por los tres átomos metálicos. Curiosamente, estas señales se presentan como singletes, hecho que indica que no existe acoplamiento alguno con el fósforo no equivalente perteneciente a la misma difosfina, y que se encuentra situado únicamente a dos enlaces. Además, de estas dos señales pertenecientes a la unidad clúster también aparece la señal correspondiente al contraanión (PF₆⁻), centrada en ambos complejos a -143.9 ppm, y que se presenta como un septuplete debido al acoplamiento del átomo de fósforo con los seis átomos de flúor a los que se encuentra coordinado.

5.3. ESTRUCTURA MOLECULAR

La difusión lenta de éter dietílico sobre disoluciones de diclorometano de los clústeres **17**⁺ y **18**⁺, permite obtener monocristales aptos para su determinación estructural mediante difracción de rayos X en monocristal. Ambos clústeres son isoestructurales y cristalizan en el grupo espacial triclínico P-1. En la Figura 5.7 se representa el diagrama ORTEP del catión **17**⁺.

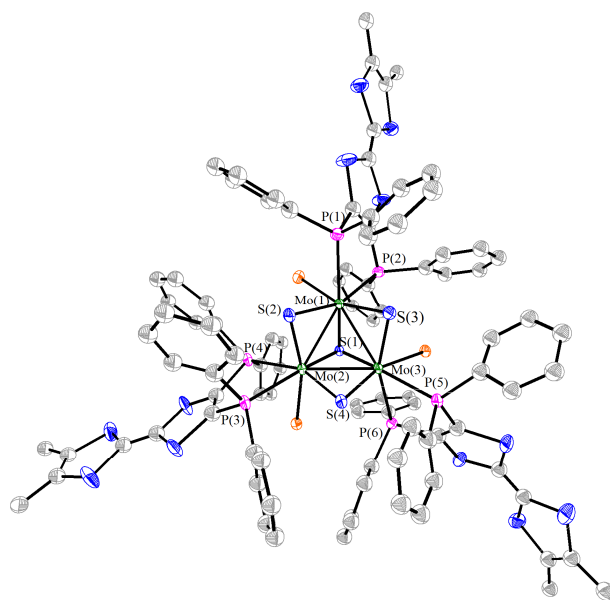


Figura 5.7

*Representación ORTEP del catión **17**⁺ (elipsoides al 50% de probabilidad).*

Ambos clústeres, presentan las mismas tendencias estructurales que los clústeres descritos en el primer capítulo de esta tesis doctoral. Concretamente se observa un calcógeno apuntado (μ_3 -Q) y tres calcógenos puente (μ_2 -Q) situados en lados opuestos del plano prácticamente equilátero formado por los tres átomos de molibdeno. Cada átomo de molibdeno, además está coordinado a un ligando difosfina y a un átomo de cloro, presentando de este modo una coordinación octaédrica. En la Tabla 5.1 se muestran las distancias de enlace más relevantes para

los compuestos clúster **17**(PF₆) y **18**(PF₆). Las pequeñas desviaciones presentadas entre estas distancias de enlace, son compatibles con una simetría efectiva C₃ para estos compuestos, tal y como se confirma a partir del espectro de RMN de ³¹P{¹H} con dos únicas señales.

Tabla 5.1

*Distancias de enlace (Å) más relevantes para los clústeres [Mo₃S₄Cl₃(o-P₂)₃](PF₆) **17**(PF₆) y [Mo₃Se₄Cl₃(o-P₂)₃](PF₆) **18**(PF₆).*

Distancias (Å)	[Mo ₃ S ₄ Cl ₃ (o-P ₂) ₃] ⁺	[Mo ₃ Se ₄ Cl ₃ (o-P ₂) ₃] ⁺
Mo-Mo	2.7745[12]	2.851[5]
Mo-(μ ₃ -Q)	2.349[6]	2.474[6]
Mo-(μ ₂ -Q) ^a	2.2780[17]	2.400[4]
Mo-(μ ₂ -Q) ^b	2.307[8]	2.431[8]
Mo-P(1,3,5) ^c	2.577[6]	2.574[4]
Mo-P(2,4,6) ^d	2.648[9]	2.644[9]
Mo-Cl	2.4713[23]	2.479[4]

^a Distancia *trans* al enlace Mo-Cl

^d Distancia *trans* al enlace Mo-μ₂-Q

^b Distancia *trans* al enlace Mo-P(2,4,6)

[] Desviación estándar de la media

^c Distancia *trans* al enlace Mo-μ₃-Q

Al comparar las distancias de enlace metal-metal y metal-calcógeno entre ambos clústeres, se observa que las correspondientes al clúster de selenio son ligeramente superiores que las de su homólogo de azufre, hecho que se atribuye a una pequeña expansión del triángulo formado por los tres molibdenos debido al mayor radio covalente del selenio. Este hecho ya se había observado en los clústeres análogos de fórmula [Mo₃Se₄Cl₃(dppe)₃](PF₆) y [Mo₃Se₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆) al compararlos con sus homólogos de azufre.^[43,44]

En referencia al empaquetamiento cristalino, los clústeres de unidad Mo₃Q₄ coordinados a ligandos difosfina, donde los átomos de fósforo están unidos por puentes etileno, aparecen como entidades discretas.^[43,44,47] Sin embargo, cuando las

fosfinas están funcionalizadas con ligandos TTF, como en **17**(PF_6) y **18**(PF_6) aparecen contactos intermoleculares entre clústeres vecinos para dar lugar a estructuras supramoleculares en estado sólido. Con el fin de racionalizar la descripción estructural de estos compuestos se empleará la nomenclatura o- P_2 (I), o- P_2 (II) y o- P_2 (III) para describir el ligando que está involucrado en los diferentes contactos intermoleculares existentes. La difosfina o- P_2 (I) está definida por los fósforos P_1 y P_2 , o- P_2 (II) por los fósforos P_3 y P_4 , y la difosfina o- P_2 (III) por P_5 y P_6 . En la Figura 5.8 se muestra una representación del empaquetamiento cristalino del clúster catiónico **17**⁺, donde se visualizan los diferentes contactos intermoleculares, así como las difosfinas que están implicadas en cada uno de estos contactos.

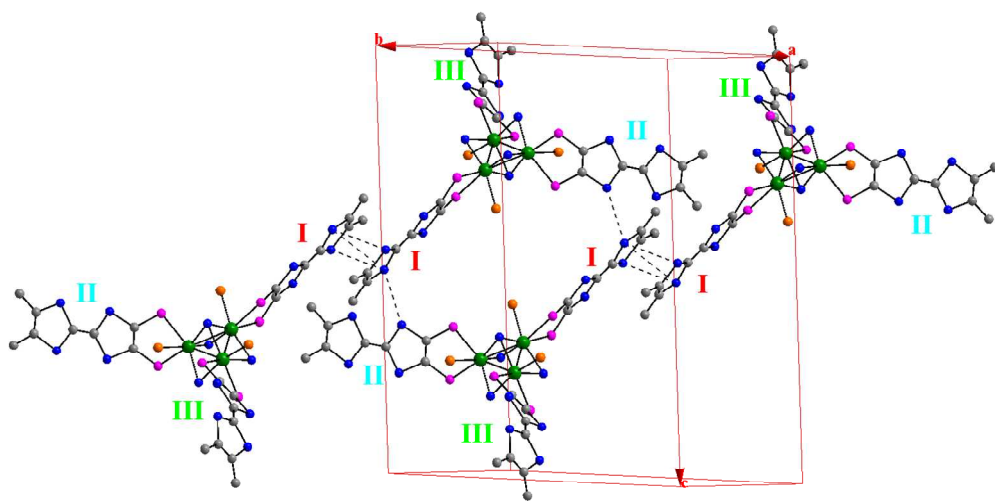


Figura 5.8

*Representación de los contactos intermoleculares existentes en el empaquetamiento cristalino del clúster catiónico **17**⁺. Por claridad se han omitido los grupos fenilo.*

Tal y como puede observarse en la Figura 5.8, las interacciones entre los átomos de azufre del anillo exterior del ligando TTF perteneciente a dos difosfinas o- P_2 (I) cristalográficamente equivalentes, da lugar a la formación de dímeros de unidades clúster, con distancias entre los planos definidos por los ligandos TTF de

3.595(6) Å para el clúster **17**⁺ y 3.509(5) Å para el clúster **18**⁺. Además, estos dímeros presentan unas interacciones adicionales entre los átomos de azufre de la difosfina *o*-P₂(I) comentados anteriormente, y uno de los átomos de azufre del anillo interior del ligando TTF perteneciente a una difosfina *o*-P₂(II) no co-planar, dando lugar a la formación de agregados moleculares bidimensionales a través del plano *bc*. El ángulo existente entre los planos definidos por el esqueleto TTF de las diferentes difosfinas, *o*-P₂(I) y *o*-P₂(II), es de 85.6(5)° para el clúster **17**⁺ y 87.4(3)° para el clúster **18**⁺. La restante difosfina cristalográficamente no equivalente, *o*-P₂(III), no presenta ningún tipo de interacción con las otras difosfinas. En general, el empaquetamiento cristalino de estos clústeres está limitado por el elevado impedimento estérico provocado por la presencia de los dos grupos fenilo coordinados a cada uno de los fósforos de la difosfina.

La inequivalencia entre los ligandos *o*-P₂ también se manifiesta en otra característica estructural que presentan los clústeres **17**⁺ y **18**⁺ en estado sólido, y que consiste en el plegado de los ligandos a lo largo de las bisagras P-P y S-S, ésta última correspondiente al anillo interior del ligando TTF. En la Figura 5.9 se muestra una representación esquemática del plegado de los ligandos *o*-P₂, mostrando el ángulo existente entre los planos involucrados.

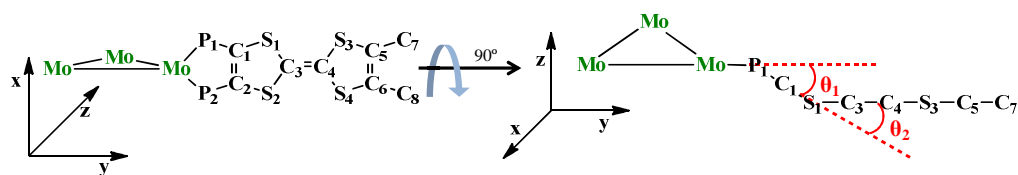


Figura 5.9

*Representación esquemática de la coordinación del ligando *o*-P₂ sobre un centro metálico, del ángulo θ_1 existente entre los planos MoP₁P₂ y P₁P₂C₁C₂, y del ángulo θ_2 formado entre los planos S₁S₂C₁C₂ y S₁S₂C₃. Por claridad se han omitido los grupos fenilo.*

En esta Figura θ_1 se define como el ángulo existente entre los planos que los dos átomos de fósforo forman con el átomo de molibdeno (MoP₁P₂) y los átomos de carbono del anillo interior del ligando TTF (P₁P₂C₁C₂). Asimismo, θ_2 se define como el ángulo existente entre el plano formado por los dos átomos de azufre y los átomos de carbono del anillo del ligando TTF (S₁S₂C₁C₂), y el plano definido por el anillo exterior del ligando TTF (S₁S₂C₃). Tal y como muestra la Tabla 5.2, el ángulo de plegado θ_1 no sigue ninguna tendencia general, mientras que θ_2 disminuye a medida que aumenta el número de interacciones intermoleculares, según la secuencia o-P₂(I) < o-P₂(II) < o-P₂(III).

Tabla 5.2

*Ángulos de doblado de las difosfinas o-P₂ cristalográficamente no equivalentes de los clústeres [Mo₃S₄Cl₃(o-P₂)₃]⁺ (**17**⁺) y [Mo₃Se₄Cl₃(o-P₂)₃]⁺ (**18**⁺).*

Ángulo (°)	[Mo ₃ S ₄ Cl ₃ (o-P ₂) ₃] ⁺			[Mo ₃ Se ₄ Cl ₃ (o-P ₂) ₃] ⁺		
	(I)	(II)	(III)	(I)	(II)	(III)
Fosfina o-P ₂						
Bisagra P-P	20.5(3)	26.8(3)	23.6(3)	20.2(2)	26.0(2)	24.3(2)
Bisagra S-S	5.39(7)	15.79(6)	23.06(7)	4.61(13)	16.71(14)	28.81(11)

() Desviación estándar de la medida

El hecho de que la difosfina o-P₂(III), que no posee interacciones intermoleculares con otras difosfinas vecinas, presente el mayor ángulo de plegado a lo largo de la bisagra S-S está de acuerdo con los cálculos teóricos realizados por E. Ortí y colaboradores sobre la molécula de TTF neutra, donde sugieren que la conformación de bote es energéticamente más favorable que la orientación plana.^[48] Sin embargo, en la literatura está bien documentada la existencia de contactos intermoleculares entre los átomos de azufre de diferentes unidades TTF, los cuales constituyen el factor más determinante del mayor o menor grado de plegado de esta unidad. Por lo tanto, la conformación adoptada por los ligandos o-P₂ en el sólido molecular final es difícilmente predecible, ya que depende en gran medida de la existencia o ausencia de estos contactos intermoleculares. Del mismo modo que

ocurre en los clústeres **17**⁺ y **18**⁺, la presencia de contactos intermoleculares en los complejos mononucleares de fórmula general $[M(o-P_2)_2](BF_4)$ ($M = Ag, Cu$) da lugar a diferentes conformaciones de los ligandos *o*-P₂, a priori equivalentes. En estos complejos una de las difosfinas adopta una conformación totalmente plana, mientras que la otra presenta una conformación de bote con un determinado ángulo de plegado a lo largo de las dos bisagras S-S pertenecientes a la unidad TTF.^[22]

5.4. ESTUDIO TEÓRICO DE LA GEOMETRÍA Y LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

El estudio teórico de la geometría y la estructura electrónica para el clúster **17**(PF₆), se ha realizado en colaboración con el profesor Víctor Polo de la Universidad de Zaragoza. Para ello, se han llevado a cabo cálculos DFT utilizando el funcional BP86/VTZP sobre una especie modelo, donde los grupos fenilo y metilo terminales han sido sustituidos por átomos de hidrógeno. En primer lugar, se ha realizado la optimización de la geometría de la estructura, de modo que las distancias de enlace y los ángulos de plegado estén en concordancia con los observados experimentalmente mediante difracción de rayos X en monocristal.

La Tabla 5.3 lista estos valores teóricos optimizados junto con los obtenidos experimentalmente. Los valores de las distancias de enlace teóricas son ligeramente mayores debido a la ausencia del entorno cristalino en la simulación teórica. Los ángulos de plegado no se han podido reproducir, principalmente debido a no considerar el impedimento estérico provocado por los ligandos fenilo de la difosfina, las interacciones intermoleculares en estado sólido y las fuerzas de empaquetamiento cristalino.

Tabla 5.3*Distancias de enlace promedio y ángulos de doblado (teóricos/experimentales) para el clúster 17⁺.*

Distancias (Å)	
Mo-Mo	2.818[4]/2.7745[12]
Mo-(μ ₃ -S)	2.3933[15]/2.349[6]
Mo-(μ ₂ -S) ^a	2.3233[21]/2.2780[17]
Mo-(μ ₂ -S) ^b	2.3543[21]/2.307[8]
Mo-Cl	2.498[4]/2.4713[23]
Ángulos (°)	
Bisagra P-P	o-P ₂ (I): 2.0/20.5(3) o-P ₂ (II): 3.4/26.8(3) o-P ₂ (III): 1.6/23.6(3)
Bisagra S-S	o-P ₂ (I): 7.0/5.39(7) o-P ₂ (II): 0.4/15.79(6) o-P ₂ (III): 11.9/23.06(7)
^a Distancia <i>trans</i> al enlace Mo-Cl	^b Distancia <i>trans</i> al enlace Mo-P(2,4,6)
() Desviación estándar de la medida	[] Desviación estándar de la media

Una vez validado el modelo teórico por comparación con los valores experimentales, se realiza el cálculo del diagrama de orbitales moleculares. Éste muestra un orbital HOMO triplemente degenerado, constituido por cada uno de los sistemas π aislados de las unidades TTF. La Figura 5.10 muestra una representación del orbital HOMO, donde se puede apreciar el nulo grado de interacción entre los orbitales atómicos de los ligandos o-P₂ y los de la unidad metálica. Este resultado contrasta con lo observado para los clústeres de unidad Mo₃S₇ y Mo₃S₄ coordinados a ligandos ditioleno,^[49,50] y el clúster de unidad Mo₆X₈ (X = Cl, Br, I) coordinado a ligandos piridina funcionlizados con unidades TTF,^[30] donde las contribuciones atómicas al orbital HOMO provienen de los ligandos y de la unidad metálica. La presencia de los átomos de fósforo en la difosfina o-P₂, a través de los que se coordina el fragmento TTF a la unidad clúster, inhiben cualquier tipo de interacción, enlazante o antienlazante, entre ambos. Este mismo comportamiento ya se había observado en los complejos mononucleares de fórmula general [(o-P₂)M(CO)₄] (M = Mo, W)^[39]

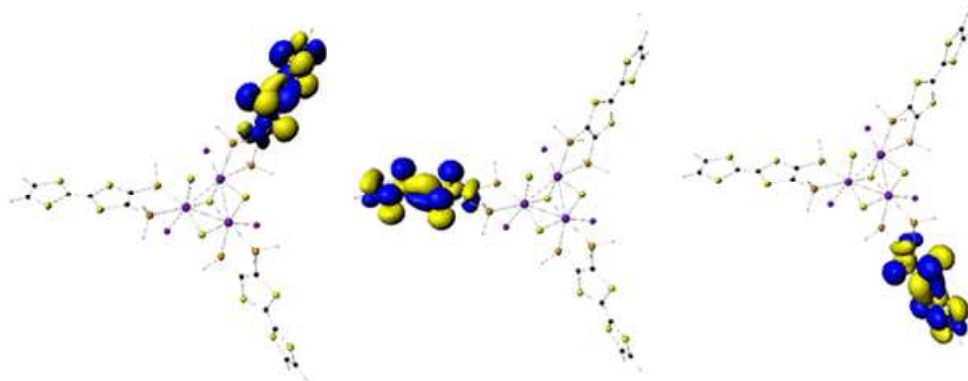


Figura 5.10

Representación de los tres orbitales HOMO triplemente degenerados para los clústeres $[Mo_3Q_4Cl_3(o-P_2)_3](PF_6)$ ($Q = S, Se$).

5.5. PROPIEDADES RÉDOX

Las propiedades rédox de los clústeres **17**(PF₆) y **18**(PF₆) se han investigado mediante voltametría cíclica utilizando diclorometano como disolvente, (n-Bu₄N)(PF₆) como electrolito soporte y un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia. El voltamograma de estos clústeres, tal y como se representa en la Figura 5.11, consta de tres procesos reversibles, uno de reducción y dos de oxidación. En todos ellos la relación i_c/i_a se aproxima a la unidad cuando la velocidad de barrido aumenta, indicando que se trata de procesos cuasireversibles.

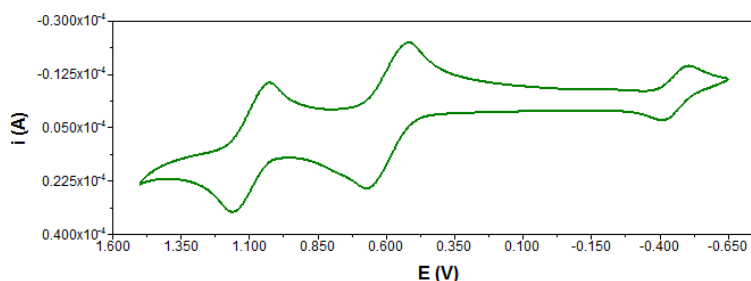


Figura 5.11

Voltamograma del clúster **17**(PF₆) en diclorometano a 100 mV/s.

El proceso de reducción, por analogía a los clústeres presentados en el tercer capítulo de esta tesis doctoral, se asocia a la reducción del núcleo metálico $[\text{Mo}_3\text{Q}_4]^{4+}$ a través de un proceso de transferencia bieletrónica, donde la unidad $[\text{Mo}_3\text{Q}_4]^{4+}$ pasa a $[\text{Mo}_3\text{Q}_4]^{2+}$. En cambio, los dos procesos de oxidación se atribuyen a la formación del catión radical y del dicatión de la unidad TTF. En base al hecho de que las dos ondas reversibles presentan la misma intensidad, éstas se asocian a la interconversión entre los pares rédox $[\text{Mo}_3\text{Q}_4\text{Cl}_3(\text{o-P}_2)_3]^{+/4+}$ y $[\text{Mo}_3\text{Q}_4\text{Cl}_3(\text{o-P}_2)_3]^{4+/7+}$, respectivamente. Es importante destacar, que en ningún caso se observa el ensanchamiento o desdoblamiento de las ondas de oxidación, indicando la ausencia de interacciones intra o intermoleculares entre los fragmentos TTF de los ligandos difosfina. En la Tabla 5.4 se listan los datos electroquímicos obtenidos para los clústeres **17**(PF₆) y **18**(PF₆) y para la difosfina libre o-P₂. Además, para conocer el efecto de la basicidad de la difosfina en la reducción de la unidad clúster Mo_3Q_4 , también se incluye el primer proceso de reducción de los clústeres homólogos de dmpe (1,2-(bis)dimetilfosfinoetano) y dppe (1,2-(bis)difenilfosfinoetano).

Al observar los potenciales del proceso reversible de reducción para los clústeres de azufre y selenio, en ambos se produce un desplazamiento catódico de este proceso a medida que aumenta la basicidad de la difosfina, siguiendo la secuencia dmpe > dppe > o-P₂. Sin embargo, la sustitución del calcogenuro no sigue una secuencia determinada, ya que al contrario de lo que ocurre en los clústeres funcionalizados con las difosfinas o-P₂ y dppe, en los derivados de dmpe se produce un desplazamiento catódico de esta misma onda cuando se sustituye selenio por azufre.

La coordinación del ligando o-P₂ a la unidad clúster Mo_3Q_4 produce un desplazamiento anódico de ambos procesos de oxidación asociados al esqueleto TTF. Este desplazamiento es ligeramente más acusado para el clúster **17**(PF₆) con un valor de aproximadamente 120 y 230 mV para el primer y segundo proceso de oxidación, respectivamente. Sin embargo, para el clúster **18**(PF₆) este desplazamiento es de aproximadamente 90 y 210 mV. Este aumento en la dificultad de oxidación de

la difosfina *o*-P₂ cuando se coordina a un fragmento metálico, ya se había descrito anteriormente en la literatura e implica que existe una interacción, bien a través del espacio o de enlaces, entre el núcleo y los fragmentos TTF de la difosfina.^[51] En este caso, esta interacción no se produce a través de enlaces, ya que como se ha explicado en el apartado anterior, los átomos de fósforo actúan como barreras impidiendo la interacción enlazante o antienlazante entre los fragmentos TTF y la unidad metálica.

Tabla 5.4

Potenciales electroquímicos de los clústeres [Mo₃S₄Cl₃(*o*-P₂)₃](PF₆) **17**(PF₆), [Mo₃Se₄Cl₃(*o*-P₂)₃](PF₆) **18**(PF₆), [Mo₃S₄Cl₃(*dmpe*)₃](PF₆) y [Mo₃S₄Cl₃(*dppe*)₃](PF₆) y de la difosfina *o*-P₂ en diclorometano.^a

	Oxidación		Reducción
	E _{1/2} (ΔE ^b) (V)	E _{1/2} (ΔE ^b) (V)	E _{1/2} (ΔE ^b) (V)
[Mo ₃ S ₄ Cl ₃ (<i>o</i> -P ₂) ₃](PF ₆) (17 (PF ₆))	1.14(65)	0.58(68)	-0.46(64)
[Mo ₃ Se ₄ Cl ₃ (<i>o</i> -P ₂) ₃](PF ₆) (18 (PF ₆))	1.12(67)	0.55(70)	-0.48(67)
[Mo ₃ S ₄ Cl ₃ (<i>dmpe</i>) ₃](PF ₆)			-0.69(68) ^[42]
[Mo ₃ Se ₄ Cl ₃ (<i>dmpe</i>) ₃](PF ₆)			-0.60(78) ^[43]
[Mo ₃ S ₄ Cl ₃ (<i>dppe</i>) ₃](PF ₆)			-0.50(68) ^[42]
[Mo ₃ Se ₄ Cl ₃ (<i>dppe</i>) ₃](PF ₆)			-0.52(78) ^[43]
<i>o</i> -P ₂	0.91(65)	0.46(69)	

^a E_{1/2} (Fc/Fc⁺) = 0.44 V (ΔE = 66 mV) vs Ag/AgCl

^b ΔE = E_a - E_b

5.6. OXIDACIÓN QUÍMICA Y CARACTERIZACIÓN EN DISOLUCIÓN Y ESTADO SÓLIDO.

El estudio de las propiedades rédox de los clústeres **17**(PF₆) y **18**(PF₆) presentado en el apartado anterior, muestra la tendencia de estos clústeres a ser oxidados a potenciales fácilmente accesibles. Dado que el orbital HOMO (triplemente degenerado) está constituido únicamente por los ligandos o-P₂, la oxidación de estos sistemas producirá monocaciones radicalarios o dicaciones sobre cada uno de estos ligandos (ver Figura 5.12), dando lugar a especies clúster multicargadas de fórmula general $[Mo_3Q_4Cl_3(o-P_2)_3]^{n+}$ (n = 2-7).

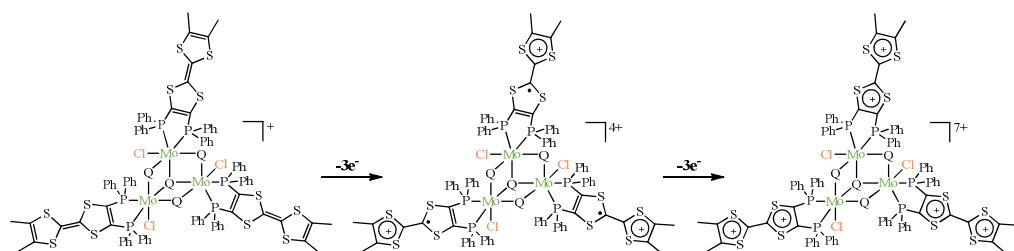


Figura 5.12

Representación de la oxidación de los ligandos o-P₂ coordinados a la unidad clúster Mo_3Q_4 .

El control en disolución de la densidad de carga existente sobre la molécula TTF y sus derivados, permite desarrollar nuevos materiales moleculares con potenciales aplicaciones en óptica no lineal, como interruptores moleculares o en la preparación de sistemas supramoleculares.^[52-57] Además, la química en estado sólido de los materiales basados en unidades TTF parcialmente oxidadas, también ha despertado un gran interés desde el punto de vista del desarrollo de metales orgánicos y superconductores.^[58,59] Por ello, la oxidación de los clústeres **17**(PF₆) **18**(PF₆) y su posterior caracterización se plantea como una tarea obligatoria para determinar si los materiales obtenidos presentan propiedades conductoras. La oxidación de estos clústeres se lleva a cabo en disoluciones de diclorometano a baja

temperatura ($T^a = 0\text{ }^\circ\text{C}$) utilizando $\text{NO}(\text{PF}_6)$ como oxidante. Su adición produce un cambio de coloración inmediato hacia una tonalidad verde intensa asociada a la oxidación de los ligandos o- P_2 . Esta oxidación se ha monitorizado mediante espectrometría de masas ESI, añadiendo cantidades crecientes del oxidante $\text{NO}(\text{PF}_6)$. La Figura 5.13 muestra los espectros de masas obtenidos en esta monitorización cuando se añaden 0, 1 y 2 equivalentes de este oxidante. Inicialmente, sin la adición de $\text{NO}(\text{PF}_6)$ el espectro de masas (espectro a) muestra un pico centrado a m/z 2325.8 que se asigna al clúster 17^+ , además de un pequeño pico dicargado que se asocia a la oxidación parcial de una de las unidades TTF, bajo las suaves condiciones de medida utilizadas en el espectrómetro de masas.

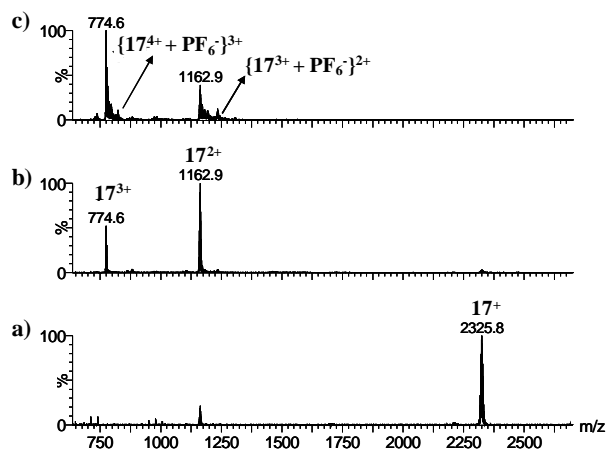


Figura 5.13

Espectros de masas del clúster 17^+ (a), y de la reacción con 1 y 2 equivalentes de $\text{NO}(\text{PF}_6)$ (b) y (c), respectivamente.

Cuando la cantidad de oxidante añadida es de un equivalente (espectro b) se observa la desaparición de la señal correspondiente al clúster 17^+ , acompañada de la aparición de dos nuevas señales centradas a m/z 1162.9 y 774.6, y que se asignan a las especies clúster 17^{2+} y 17^{3+} , respectivamente. Bajo la adición de un segundo equivalente (espectro c), disminuye la intensidad de la señal del pico dicargado, al

mismo tiempo que aumenta la del pico tricargado y aparecen nuevas señales multicargadas centradas a m/z 1234.8, 823.2 y 581.2 (no mostrado en la Figura 5.13), y que se asignan a las especies clúster $[\mathbf{17}^{3+} + \text{PF}_6^-]^{2+}$, $[\mathbf{17}^{4+} + \text{PF}_6^-]^{3+}$ y $\mathbf{17}^{4+}$, respectivamente. La asignación de cada uno de estos picos se realiza en base al valor de m/z y por comparación con su patrón isotópico característico, calculado a partir de la abundancia natural de los isótopos de los elementos que los constituyen.

La oxidación parcial de los tres fragmentos TTF, para formar la especie clúster $\mathbf{17}^{4+}$, se obtiene bajo la adición de tres equivalentes de $\text{NO}(\text{PF}_6)$, observándose únicamente dos picos en el espectro de masas, pertenecientes a las especies $[\mathbf{17}^{4+} + \text{PF}_6^-]^{3+}$ y $\mathbf{17}^{4+}$. Al añadir más de cuatro equivalentes de la sal oxidante se produce la descomposición de la especie clúster, observándose la aparición de un pico de gran intensidad centrado a m/z 600, que se corresponde con la difosfina libre o- P_2 . Es importante destacar que en ningún momento se observan picos asociados a la formación de agregados clúster (dímeros o trímeros), incluso cuando se aumenta la concentración de clúster (hasta $1 \cdot 10^{-3}$ M) para realizar la medida. Sin embargo, lo que sí que se observa es una reacción secundaria que consiste en la sustitución de los ligandos cloruro por fluoruro procedentes del anión PF_6^- . Un proceso de sustitución similar ya se había observado en clústeres de unidad W_3S_4 coordinados a difosfinas (dmpe).^[60]

La técnica espectroscópica de ultravioleta visible de infrarrojo cercano (UV-vis-IR) también ofrece la posibilidad de detectar la existencia de interacciones intermoleculares entre unidades TTF que den lugar a la formación de bandas de valencia mixta,^[61-65] e incluso a la formación de dímeros entre unidades radicalarias.^[61,66] Tal y como se observa en la Tabla 5.5, los espectros de UV-vis de la difosfina o- P_2 y de los clústeres $\mathbf{17}(\text{PF}_6)$ y $\mathbf{18}(\text{PF}_6)$ son muy similares entre ellos en la zona de baja energía ($\lambda < 400$ nm), ya que los tres están constituidos por dos bandas intensas que se asocian a transiciones electrónicas propias de la unidad TTF neutra. Además, los clústeres $\mathbf{17}(\text{PF}_6)$ y $\mathbf{18}(\text{PF}_6)$ presentan otras dos bandas en la zona de

elevada energía asociadas a transiciones electrónicas propias de la unidad metálica Mo_3Q_4 .

Tabla 5.5

Datos espectroscópicos de UV-vis en diclorometano (ca. $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$).

Compuesto	λ_{abs} (nm) [ϵ ($10^3 \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)]
o-P ₂	273(10.7), 322(6.8), 424(0.8)
(o-P ₂)(PF ₆)	263(6.3), 339(2.3), 447(1.8), 622 (0.9)
[Mo ₃ S ₄ Cl ₃ (o-P ₂) ₃](PF ₆) (17 (PF ₆))	271(30.2), 319(22.4), 415(5.5), 628(0.6)
[Mo ₃ Se ₄ Cl ₃ (o-P ₂) ₃](PF ₆) (18 (PF ₆))	271(27.6), 317(15.8), 372(5.4), 654(0.6)
[Mo ₃ S ₄ Cl ₃ (dppe) ₃](PF ₆)	279(16), 357(8.5), 409(7.9), 643 (0.6)
[Mo ₃ Se ₄ Cl ₃ (dppe) ₃](PF ₆)	292(8.0), 375(5.4), 445(5.1), 693 (0.6)
[Mo ₃ S ₄ Cl ₃ (o-P ₂) ₃](PF ₆) ₄ (17 (PF ₆) ₄)	264(30.0), 324(12.1), 400(4.7), 634(0.6)
[Mo ₃ S ₄ Cl ₃ (o-P ₂) ₃](PF ₆) ₄ (18 (PF ₆) ₄)	268(28.9), 331(10.8), 452(4.0), 645 (0.7)

A efectos de comparación también se han realizado los espectros de UV-vis para los clústeres homólogos de fórmula $[\text{Mo}_3\text{Q}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3](\text{PF}_6)$ (Q = S, Se) en los que la única diferencia con los clústeres **17**(PF₆) y **18**(PF₆), radica en la ausencia de la unidad TTF, que se sustituye por un puente etileno (ver Figura 5.4). Después de realizar dicha comparación se concluye que los espectros de los clústeres **17**(PF₆) y **18**(PF₆) se pueden interpretar como una simple superposición de transiciones electrónicas de las unidades que lo constituyen, la difosfina o-P₂ y la unidad clúster Mo_3Q_4 , sin la aparición de nuevas transiciones electrónicas debidas a una posible interacción entre ambas (ver Figura 5.14 a)), tal y como se había anticipado mediante cálculos teóricos.

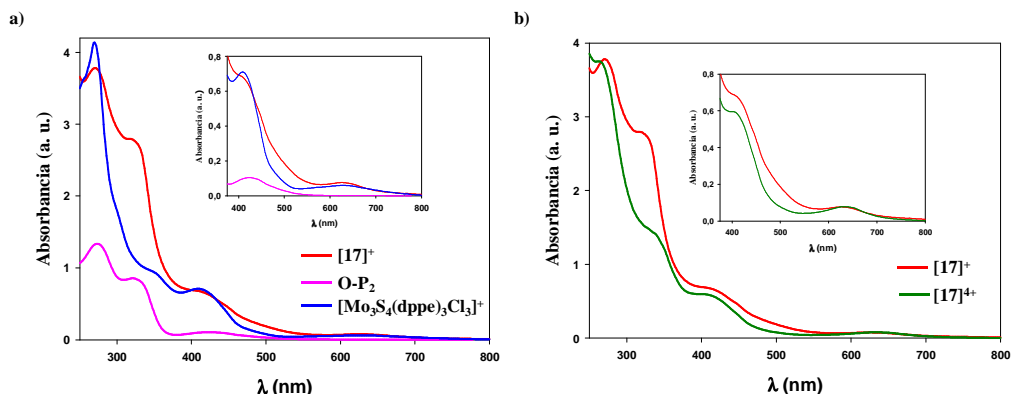


Figura 5.14

Espectros de absorción de UV- vis de disoluciones de diclorometano $1 \cdot 10^{-4}$ M de la difosfina o-P_2 y de los clústeres $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Cl}_3](\text{PF}_6)$ y $\mathbf{17}(\text{PF}_6)$ (a), y de los clústeres $\mathbf{17}(\text{PF}_6)$ y $\mathbf{17}(\text{PF}_6)_4$ (b).

Bajo la oxidación del ligando o-P_2 con 0.5 o 1 equivalente de $\text{NO}(\text{PF}_6)$ se observa un pequeño desplazamiento y una disminución considerable de la intensidad de las bandas de elevada energía, además de la aparición de dos nuevas bandas ($\lambda_{\text{max}} = 447$ y 622 nm) asociadas a radicales catiónicos aislados de unidades TTF, tal y como puede observarse en la Figura 5.15. En ningún caso, se observan bandas de baja energía asociadas a dímeros ($\lambda_{\text{max}} = 850$ nm)^[61,66] o a la formación de bandas de valencia mixta ($\lambda_{\text{max}} = 2000$ nm),^[61-65] producidas por la presencia de interacciones intermoleculares.

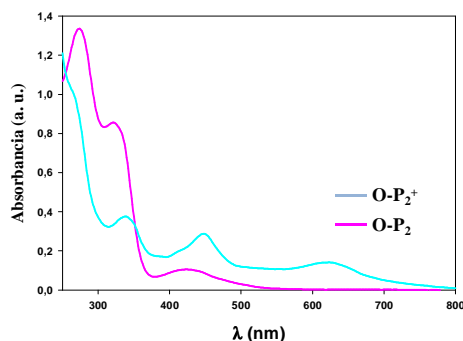


Figura 5.15

Espectros de absorción de UV- vis de disoluciones de diclorometano $1 \cdot 10^{-4}$ M de la difosfina o-P_2 y de su especie oxidada o-P_2^+ .

La oxidación de los clústeres **17**(PF₆) y **18**(PF₆) con cantidades crecientes de oxidante (1, 2 y 3 equivalentes), produce el mismo cambio en las bandas de elevada energía que en el caso de la difosfina libre o-P₂ (ver tabla 5.5 y Figura 5.14 b)). Sin embargo, no es posible detectar con claridad las dos bandas asociadas a los radicales catiónicos de TTF aislados ($\lambda_{\text{max}} = 447$ y 622 nm), debido al solapamiento de estas bandas con las pertenecientes a la unidad clúster Mo₃Q₄. A pesar de ello, el ensanchamiento de la banda de menor energía ($\lambda_{\text{max}} = 628$ nm para el clúster **17**(PF₆) y 654 nm para el clúster **18**(PF₆)) indica la aparición de una de las dos bandas de adsorción asociadas a los radicales catiónicos de TTF aislados ($\lambda_{\text{max}} = 622$ nm). Como es de esperar, el ensanchamiento de esta banda es máximo cuando se añaden 3 equivalentes de la especie oxidante. Cuando solo se añaden 1 o 2 equivalentes de esta especie, al igual que ocurre con la difosfina libre o-P₂, no se observan las bandas características de la interacción intermolecular que dan lugar a la formación de especies de valencia mixta.

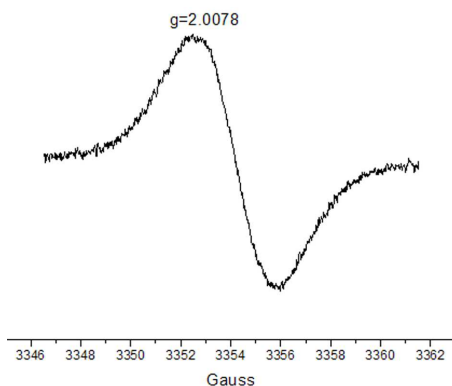


Figura 5.16

*Espectro de EPR del clúster oxidado **17**(PF₆)₄ disuelto en tetrahidrofurano.*

El clúster oxidado **17**(PF₆)₄ disuelto en tetrahidrofurano también se ha caracterizado mediante espectroscopia de resonancia paramagnética nuclear (EPR). El espectro obtenido, ilustrado en la Figura 5.16, está constituido por una señal ancha e intensa centrada a $g = 2.0079$, valor característico de radicales catiónicos

TTF aislados. La ausencia de multiplicidad de esta señal implica un comportamiento dinámico en disolución de la especie oxidada, impidiendo la observación del acoplamiento de los electrones desapareados con los electrones nucleares de los fósforos y de los protones de los grupos metilo.

Los intentos de cristalización de los clústeres oxidados **17**(PF₆)₄ y **18**(PF₆)₄ para obtener monocristales de calidad suficiente para caracterizarlos cristalográficamente mediante difracción de rayos X en monocristal, han resultado ser infructuosos. Sin embargo, el sólido microcristalino obtenido se ha caracterizado mediante espectroscopia Raman y UV-vis en estado sólido. En general, los espectros Raman de los materiales basados en TTF dan información valiosa sobre el estado de oxidación de esta unidad, ya que se producen cambios en las frecuencias de vibración asociadas a los enlaces C=C y C-S. El orbital HOMO de la molécula de TTF tiene carácter enlazante respecto al enlace C=C y antienlazante respecto al enlace C-S. De este modo, cuando tiene lugar la oxidación de esta molécula se produce, respectivamente, una disminución y un aumento de la frecuencia de vibración asociada a estos enlaces.^[67,68]

El espectro Raman de la difosfina libre o-P₂ muestra tres bandas centradas a 1478, 1522 y 1568 cm⁻¹. Las dos primeras bandas se asocian a los dos dobles enlaces C=C de los anillos de cinco miembros y al doble enlace C=C central de la unidad TTF, respectivamente. La última banda también aparece en el espectro de la difosfina dppe, así que ésta no está asociada a la unidad TTF. Tal y como se observa en la Figura 5.17 a), la oxidación de este ligando provoca el solapamiento de las dos últimas bandas, al mismo tiempo que provoca un desplazamiento de todas las bandas hacia valores de vibración más pequeños.

Los espectros Raman de los clústeres **17**(PF₆) y **18**(PF₆) muestran el mismo patrón de bandas que en el caso de la difosfina libre o-P₂. Concretamente, para el caso del clúster **17**(PF₆) las bandas están centradas a 1417, 1479 y 1546 cm⁻¹. Si se realiza una comparación entre los espectros del clúster **17**(PF₆) y su especie oxidada **17**(PF₆)₄ (ver Figura 5.17 b), se observa que bajo la oxidación de las unidades TTF se

produce el típico desplazamiento en la frecuencia de vibración de las bandas, hecho característico al pasar de especies TTF neutras a oxidadas, tal y como se había observado en la oxidación de la difosfina libre o-P₂.

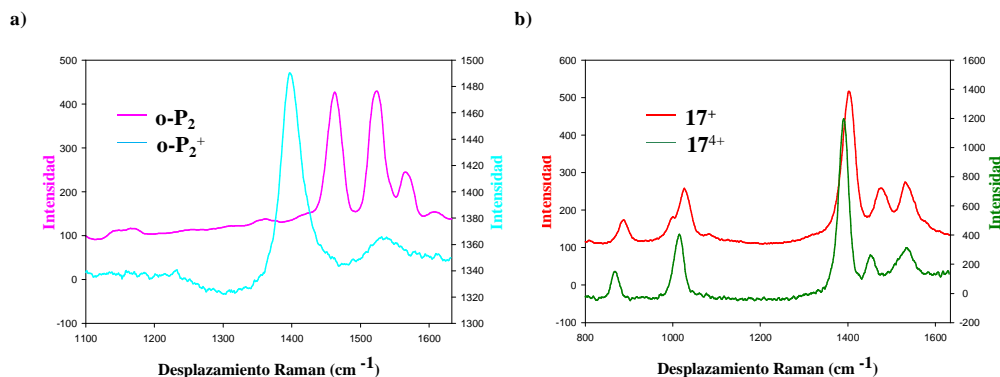


Figura 5.17

Espectros Raman del clúster $17(\text{PF}_6)$ y de la especie oxidada $17(\text{PF}_6)_4$.

La caracterización de las especies oxidadas por UV-vis en estado sólido, también corrobora la presencia de unidades TTF oxidadas. Los espectros obtenidos muestran una banda débil centrada a 650 nm, que al igual que en disolución, se asocia a la existencia de transiciones electrónicas pertenecientes a radicales TTF aislados. Además, también aparecen las dos bandas de elevada energía observadas en los espectros de las especies oxidadas adquiridos en disolución.

5.7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 948-949.
- [2] D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.* **1980**, *41*, L95-L98.
- [3] K. Bechgaard, C. S. Jacobsen, K. Mortensen, H. J. Pedersen, N. Thorup, *Solid State Commun.* **1980**, *33*, 1119-1125.

- [4] L. Ouahab, P. Batail, C. Perrin, C. Garrigoulagrange, *Mater. Res. Bull.* **1986**, *21*, 1223-1230.
- [5] A. Penicaud, P. Batail, P. Davidson, A. M. Levelut, C. Coulon, C. Perrin, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 117-123.
- [6] S. Rashid, S. S. Turner, P. Day, J. A. K. Howard, P. Guionneau, E. J. L. McInnes, F. E. Mabbs, R. J. H. Clark, S. Firth, T. Biggs, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2095-2101.
- [7] J. C. P. Gabriel, K. Boubekour, S. Uriel, P. Batail, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2037-2066.
- [8] A. Deluzet, R. Rousseau, C. Guilbaud, I. Granger, K. Boubekour, P. Batail, E. Canadell, P. Auban-Senzier, D. Jerome, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3884-3900.
- [9] E. Coronado, P. Day, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5419-5448.
- [10] M. Fourmigue, P. Batail, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5379-5418.
- [11] M. Kurmoo, A. W. Graham, P. Day, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, J. L. Caulfield, J. Singleton, F. L. Pratt, W. Hayes, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12209-12217.
- [12] E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. J. Gomez-Garcia, V. Laukhin, *Nature* **2000**, *408*, 447-449.
- [13] R. Llusar, S. Triguero, S. Uriel, C. Vicent, E. Coronado, C. J. Gomez-Garcia, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1563-1570.
- [14] A. Alberola, R. Llusar, S. Triguero, C. Vicent, M. N. Sokolov, C. Gomez-Garcia, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3440-3450.
- [15] A. Alberola, M. Fourmigue, C. J. Gomez-Garcia, R. Llusar, S. Triguero, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 1103-1109.
- [16] A. Kobayashi, E. Fujiwara, H. Kobayashi, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5243-5264.
- [17] M. Fourmigué, C. E. Uzelmeier, K. Boubekour, S. L. Bartley, K. R. Dunbar, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 343-350.
- [18] C. E. Uzelmeier, S. L. Bartley, M. Fourmigué, R. Rogers, G. Grandinetti, K. R. Dunbar, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6706-6713.

- [19] N. Avarvari, D. Martin, M. Fourmigué, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 643–644, 292-300.
- [20] T. Devic, P. Batail, M. Fourmigué, N. Avarvari, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3136-3141.
- [21] N. Avarvari, M. Fourmigué, *Chem. Commun.* **2004**, 1300-1301.
- [22] B. W. Smucker, K. R. Dunbar, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1309-1315.
- [23] E. Cerrada, C. Diaz, M. C. Diaz, M. B. Hursthouse, M. Laguna, M. E. Light, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1104-1109.
- [24] P. Pellon, G. Gachot, J. Le Bris, S. Marchin, R. Carlier, D. Lorcy, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2056-2060.
- [25] J. Massue, N. Bellec, S. Chopin, E. Levillain, T. Roisnel, R. Clerac, D. Lorcy, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 8740-8748.
- [26] F. Iwahori, S. Golhen, L. Ouahab, R. Carlier, J. P. Sutter, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6541-6542.
- [27] F. Setifi, L. Ouahab, S. Golhen, Y. Yoshida, G. Saito, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 1791-1793.
- [28] S. X. Liu, S. Dolder, P. Franz, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, S. Decurtins, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 4801-4803.
- [29] T. Devic, N. Avarvari, P. Batail, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 3697-3707.
- [30] G. Prabusankar, Y. Molard, S. Cordier, S. Golhen, Y. Le Gal, C. Perrin, L. Ouahab, S. Kahlal, J.-F. Halet, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2153-2161.
- [31] H. Tanaka, Y. Okano, H. Kobayashi, W. Suzuki, A. Kobayashi, *Science* **2001**, 291, 285-287.
- [32] R. Llusar, C. Vicent, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 1534-1548.
- [33] R. Llusar, S. Uriel, C. Vicent, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, C. J. Gomez-Garcia, B. Braidá, E. Canadell, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12076-12083.
- [34] M. Fourmigué, P. Batail, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, 129, 29-36.

- [35] C. E. Uzelmeier, B. W. Smucker, E. W. Reinheimer, M. Shatruck, A. W. O'Neal, M. Fourmigue, K. R. Dunbar, *Dalton Trans.* **2006**, 5259-5268.
- [36] M. Guerro, T. Roisnel, P. Pellon, D. Lorcy, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3347-3355.
- [37] G. Gachot, P. Pellon, T. Roisnel, D. Lorcy, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2604-2611.
- [38] M. Guerro, E. Di Piazza, X. Jiang, T. Roisnel, D. Lorcy, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2345-2350.
- [39] C. Gouverd, F. Biaso, L. Cataldo, T. Berclaz, M. Geoffroy, E. Levillain, N. Avarvari, M. Fourmigue, F. X. Sauvage, C. Wartelle, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 85-93.
- [40] M. Yuan, B. Ülgüt, M. McGuire, K. Takada, F. J. DiSalvo, S. Lee, H. Abruña, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4296-4306.
- [41] S. Perruchas, N. Avarvari, D. Rondeau, E. Levillain, P. Batail, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3459-3465.
- [42] F. Estevan, M. Feliz, R. Llusar, J. A. Mata, S. Uriel, *Polyhedron* **2001**, *20*, 527-535.
- [43] M. Feliz, R. Llusar, S. Uriel, C. Vicent, M. G. Humphrey, N. T. Lucas, M. Samoc, B. Luther-Davies, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *349*, 69-77.
- [44] R. Llusar, S. Uriel, C. Vicent, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2813-2818.
- [45] V. P. Fedin, B. A. Kolesov, Y. V. Mironov, V. Y. Fedorov, *Polyhedron* **1989**, *8*, 2419-2423.
- [46] T. Saito, Y. Kajitani, T. Yamagata, H. Imoto, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2951-2955.
- [47] F. A. Cotton, R. Llusar, C. T. Eagle, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4332-4338.
- [48] R. Viruela, P. M. Viruela, R. Pou-Amerigo, E. Orti, *Synth. Met.* **1999**, *103*, 1991-1992.
- [49] R. Llusar, S. Triguero, V. Polo, C. Vicent, C. J. Gomez-Garcia, O. Jeannin, M. Fourmigue, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9400-9409.
- [50] S. Triguero, *Tesis Doctoral, Universitat Jaume I* **2008**.

- [51] D. Lorcy, N. Bellec, M. Fourmigue, N. Avarvari, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1398-1438.
- [52] T. Jorgensen, T. K. Hansen, J. Becher, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 41-51.
- [53] P. Batail, K. Boubekeur, M. Fourmigué, J.-C. P. Gabriel, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3005-3015.
- [54] M. R. Bryce, W. Devonport, L. M. Goldenberg, C. Wang, *Chem. Commun.* **1998**, 945-951.
- [55] M. R. Bryce, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 589-598.
- [56] M. B. Nielsen, C. Lomholt, J. Becher, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 153-164.
- [57] J. L. Segura, N. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1372-1409.
- [58] P. Day, M. Kurmoo, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1291-1295.
- [59] P. Batail, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4887-4890.
- [60] C. Vicent, M. Feliz, R. Llusar, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 12550-12558.
- [61] J. B. Torrance, B. A. Scott, B. Welber, F. B. Kaufman, P. E. Seiden, *Phys. Rev. B* **1979**, *19*, 730-741.
- [62] A. Y. Ziganshina, Y. H. Ko, W. S. Jeon, K. Kim, *Chem. Commun.* **2004**, 806-807.
- [63] M. Yoshizawa, K. Kumazawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13456-13457.
- [64] S. V. Rosokha, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 828-838.
- [65] T. Kitahara, M. Shirakawa, S.-i. Kawano, U. Beginn, N. Fujita, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14980-14981.
- [66] V. Khodorkovsky, L. Shapiro, P. Krief, A. Shames, G. Mabon, A. Gorgues, M. Giffard, *Chem. Commun.* **2001**, 2736-2737.
- [67] H. H. Wang, J. R. Ferraro, J. M. Williams, U. Geiser, J. A. Schlueter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1893-1894.
- [68] O. Drozdova, H. Yamochi, K. Yakushi, M. Uruichi, S. Horiuchi, G. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4436-4442.

6

Heterogeneización de Clústeres
con Unidad Central Mo_3S_4 y
 Mo_3CuS_4 en Sílice Mesoporosa

6.1. INTRODUCCIÓN	161
6.2. FUNCIONALIZACIÓN DE LA UNIDAD CLÚSTER Mo_3S_4 CON GRUPOS TRIALCOXISILANO	165
6.3. HETEROGENEIZACIÓN DE LA UNIDAD CLÚSTER Mo_3S_4 EN SÍLICE MESOPOROSA	170
6.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES HÍBRIDOS MESOESTRUCTURADOS	172
6.5. FORMACIÓN DE CLÚSTERES Mo_3CuS_4 EN EL SENO DE LOS MATERIALES HÍBRIDOS MESOESTRUCTURADOS	182
6.6. BIBLIOGRAFÍA	187

6.1. INTRODUCCIÓN

La obtención de catalizadores heterogéneos dotados de la actividad y selectividad presentada por sus homólogos homogéneos, constituye un objetivo prioritario para la industria. Esta motivación se debe a que la catálisis heterogénea ofrece una serie de ventajas frente a la homogénea, entre las que cabe destacar, la fácil manejabilidad y reciclaje del catalizador heterogéneo, hecho que conlleva un menor coste económico y medioambiental.^[1] En este sentido, una de las metodologías más utilizadas para obtener catalizadores heterogéneos se basa en la heterogeneización de catalizadores homogéneos sobre soportes sólidos, de modo que los materiales híbridos resultantes combinen las propiedades catalíticas de los sistemas homogéneos con las ventajas de los procesos catalíticos heterogéneos.^[2,3]

El elevado número de trabajos publicados sobre la heterogeneización de complejos mononucleares de molibdeno,^[4-8] contrasta con la escasa actividad mostrada en este campo cuando se trata de complejos clúster trinucleares de este metal del grupo 6. En el año 2000, el grupo de M. Ichikawa y colaboradores soportan sobre sílice amorfa y sílice mesoporosa FSM-16 el clúster de fórmula $[\text{Mo}_3\text{O}(\text{CCH}_3)(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{Cl}$. Para ello impregnan el clúster sobre el soporte, y después de calentar a 300 K para eliminar parcialmente los puentes acetato, se produce la coordinación del clúster a la sílice a través de la formación de enlaces covalentes del tipo Mo-O. El material híbrido obtenido resultó ser activo en la metátesis de propeno y en la hidroxilación de benceno.^[9]

En referencia a la familia de clústeres sulfuro de molibdeno, el complejo trinuclear y los heterobimetálicos de unidad central $\text{Mo}_3\text{S}_{13}^{2-}$ y $\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4$ ($\text{M}' = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Pd}$ y Pt), respectivamente, se han soportado mediante impregnación sobre sílice amorfa o alúmina, y utilizado posteriormente como precursores de MoS_2 microcristalino o amorfo, tras su descomposición térmica a elevadas temperaturas. Estos materiales híbridos fueron investigados como catalizadores heterogéneos en procesos de hidrotratamiento (procesos de hidrodesulfuración (HDS) e hidrogenitrogenación (HDN)) dirigidos a aumentar el grado de pureza de los

combustibles.^[10,11] Por otro lado, B. L. Ooi, J. Zhang y I. Chorkendorff describen en el año 2006 la formación de una monocapa ordenada sobre una superficie de Au(111) de clústeres $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ con ligandos acuo anclados directamente sobre la superficie a través de los sulfuro puente ($\mu_2\text{-S}$).^[12] Dos años más tarde, los mismos autores soportan este mismo clúster sobre carbón y grafito pirolítico altamente orientado (HOPG), y estudian su actividad como catalizadores en la reacción de generación electroquímica de hidrógeno.^[13] Finalmente, en 2011 I. Chorkendorff y colaboradores publican un artículo en la revista “Nature Materials” en el que tras soportan el clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\eta^5\text{-Cp}^*)_3](\text{pts})$ sobre sílice dopada de tipo p con una estructura en pilares, éste actúa como co-catalizador reduciendo los protones, generados en un proceso previo de descomposición del agua (water splitting), para producir hidrógeno molecular.^[14]

Desde su descubrimiento en 1992 por la compañía Mobil Oil,^[15,16] la familia de materiales mesoestructurados conocida como M41S han sido los soportes más comúnmente utilizados en la heterogeneización de catalizadores homogéneos. Este tipo de materiales se caracterizan por poseer una gran superficie específica (área BET) y uniformidad en el tamaño de sus mesoporos, presentando un tamaño de poro mayor que los materiales microporosos, hecho que reduce los problemas de difusión de los reactivos y productos y permite que éstos posean un tamaño mayor.^[17] La preparación de estos materiales requiere de la presencia de moléculas de surfactante que forman estructuras supramoleculares por autoensamblaje debido a su carácter anfifílico. Las estructuras supramoleculares actúan como plantillas, que a través de interacciones electrostáticas o puentes de hidrógeno, inducen la formación de la estructura inorgánica de sílice a su alrededor.^[18,19] Esta estructura inorgánica de sílice se forma a partir de alcóxidos de silicio de fórmula $\text{Si}(\text{OR})_n$ (R = grupo alquilo) mediante un proceso sol-gel que implica sucesivas reacciones de policondensación. De este modo, al eliminar la plantilla de surfactante, bien sea por calcinación o por extracción con disolventes, se obtiene el material mesoporoso, que dependiendo del tipo de surfactante y de las condiciones de reacción utilizadas, presentará unas

propiedades morfológicas, texturales y estructurales determinadas.^[20-23] La Figura 6.1 muestra una representación esquemática del proceso de formación de la sílice mesoestructurada más importante de la familia de materiales silíceos M41S. Esta estructura recibe el nombre de MCM-41 (Mobil Composition of Matter) y posee un ordenamiento de tipo hexagonal característico que resulta de utilizar bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) como surfactante.

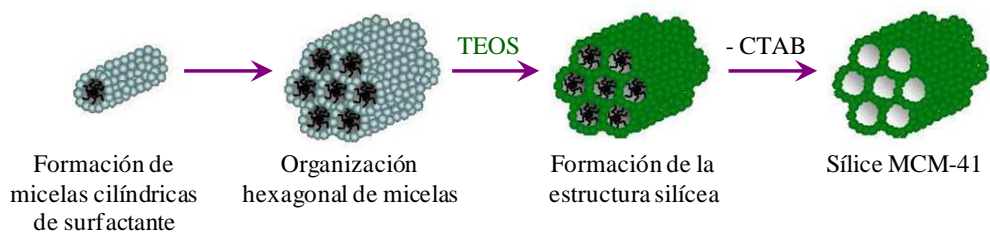


Figura 6.1

Representación esquemática del proceso de formación de la sílice mesoestructurada MCM-41.

La estructura de la sílice MCM-41 está constituida por una red de tetraedros de SiO_4 , conectados entre sí a través de los átomos de oxígeno situados en los vértices.^[17] Esta red presenta, sobre todo en la superficie, defectos de conectividad entre los tetraedros, lo que origina la presencia de grupos silanol (Si-OH), tal como se representa en la Figura 6.2. Estos grupos silanol permiten la heterogeneización de especies en la superficie de la sílice mediante la metodología post-síntesis, también conocida con el término inglés “grafting”.^[24-27] Las principales limitaciones que presenta la metodología de heterogeneización grafting es la baja dispersión de las especies incorporadas en el soporte, así como el escaso grado de control sobre la estructura final de la especie incorporada. Para solucionar estas limitaciones, existen otros procedimientos denominados in-situ, que consisten en la co-condensación vía sol-gel entre el precursor de sílice y las especies a incorporar, previamente funcionalizadas con ligandos que presenten grupos trialcoxilano terminales.^[28-30]

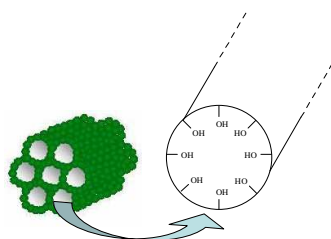


Figura 6.2

Representación simplificada de la sílice mesoestructurada MCM-41 donde se muestran sus grupos silanol terminales.

Paralelamente, existe una variante que implica las dos metodologías, grafting e in-situ, que consiste en la co-condensación entre el ligando que contiene grupos trialcóxidos terminales y el precursor de sílice. Una vez obtenido el material híbrido con los ligandos distribuidos homogéneamente por todo el material silíceo, se procede a incorporar la especie deseada mediante la metodología de grafting. Con esta estrategia queda solucionado el problema de la dispersión, pero no ocurre lo mismo con el control de la estructura de la especie incorporada, ya que su caracterización resulta realmente complicada.^[31-33] En la Figura 6.3 se muestra una representación esquemática de las tres metodologías de heterogeneización anteriormente comentadas.

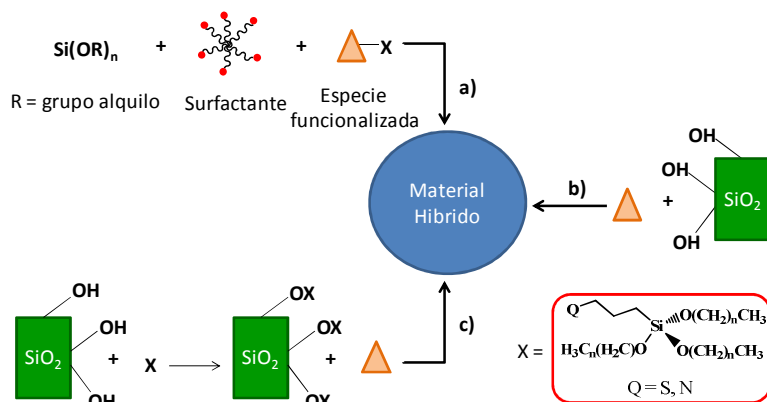


Figura 6.3

Representación esquemática de las metodologías de heterogeneización: a) in-situ, b) grafting y c) in-situ + grafting.

En la primera parte de este capítulo se presenta la síntesis del clúster de molibdeno $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{MP TES})_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**19**(PF_6)) que contiene ligandos trietoxisilano terminales, así como su caracterización mediante espectrometría de masas ESI y espectroscopía de RMN. En una segunda sección se aborda la heterogeneización de este clúster en sílice mesoporosa mediante dos metodologías diferentes, grafting e in-situ. A continuación, se describe la caracterización de los materiales híbridos mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos X a ángulos bajos (SAXS), isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, y técnicas espectroscópicas de RMN, IR y UV-vis, en estado sólido. Asimismo, se analiza la reactividad que presentan los materiales híbridos que contienen la unidad clúster Mo_3S_4 frente a metales de transición, concretamente Cu(I), con vistas a la obtención de especies heterobimetálicas de unidad central Mo_3CuS_4 ancladas a la sílice mesoporosa. Por último, se evalúa la actividad catalítica de estos últimos materiales en la reacción de ciclopropanación intermolecular entre el estireno y el diazoacetato de etilo.

6.2. FUNCIONALIZACIÓN DE LA UNIDAD CLÚSTER Mo_3S_4 CON GRUPOS TRIALCOXISILANO

La preparación del clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{MP TES})_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**19**(PF_6)) se ha realizado por sustitución de los ligandos cloruro a partir del clúster precursor $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$. Inicialmente, esta sustitución se abordó haciendo reaccionar este clúster con el ligando 3-mercaptopropiltrietoxisilano (MP TES) sin desprotonar. Al igual que ocurre cuando se usan otro tipo de ligandos, como por ejemplo los utilizados en el tercer capítulo de esta tesis doctoral, en ausencia de la sal (preferiblemente de sodio o de potasio) del ligando en cuestión no se produce la sustitución de los ligandos halogenuro en el clúster precursor. Debido a ello, tal y como muestra la Figura 6.4, se opta por desprotonar el ligando MP TES con NaH, para posteriormente hacerlo reaccionar con el clúster halogenuro precursor.

Inmediatamente, se observa un cambio de coloración de verde a rojo, indicando que se ha producido la sustitución deseada. Después de llevar a sequedad la mezcla de reacción, se obtiene un producto rojizo de aspecto aceitoso que se redissuelve con tolueno y se filtra para eliminar el exceso de sal de sodio del ligando MP TES, insoluble en este disolvente. El filtrado se lleva a sequedad, y el producto rojizo de aspecto viscoso, se lava con hexano para eliminar los posibles restos de ligando no desprotonado. Finalmente, este producto se seca a vacío obteniendo un rendimiento del 75%. Todos los intentos por obtener monocristales de calidad suficiente para caracterizarlos cristalográficamente mediante difracción de rayos X en monocristal, han resultado infructuosos. Sin embargo, la estructura molecular de este compuesto se ha determinado mediante técnicas espectroscópicas de RMN y espectrometría de masas con ionización por electro spray (EM-ESI).

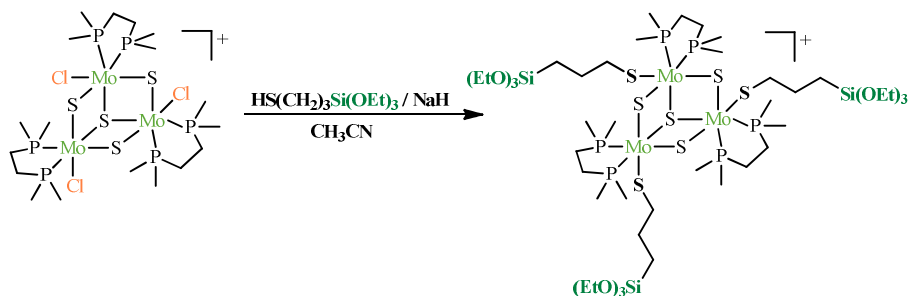


Figura 6.4

*Representación esquemática de la síntesis del clúster $[Mo_3S_4(MPTES)_3(dmpc)](PF_6)$ (**19**(PF₆)).*

La Figura 6.5 muestra el espectro de masas del clúster (**19**(PF₆)), con el pico base centrado a m/z 1579, asociado al ion pseudomolecular **19**⁺. Este pico presenta una excelente concordancia con su distribución isotópica simulada, obtenida considerando la abundancia natural de los isótopos de los elementos que lo constituyen. Además, en el espectro de masas también se observan dos señales de menor intensidad centradas a m/z 1551 y 1505 que corresponden a los productos resultantes de la hidrólisis parcial de uno de los grupos etoxo de un ligando MP TES, y de la condensación intramolecular entre ligandos vecinos del clúster,

respectivamente. La intensidad de estos dos picos depende del tiempo que el clúster ($19(PF_6)$) permanece en disolución antes de la medida, y evidencia la reactividad que este clúster presenta frente a trazas de agua presentes en el disolvente. Este fenómeno también se ha observado en polioxometalatos que contienen varios ligandos con grupos alcoxilano terminales.^[34] Es importante destacar, que en ningún caso se observan picos dicargados asociados a la condensación intermolecular entre ligandos pertenecientes a diferentes clústeres.

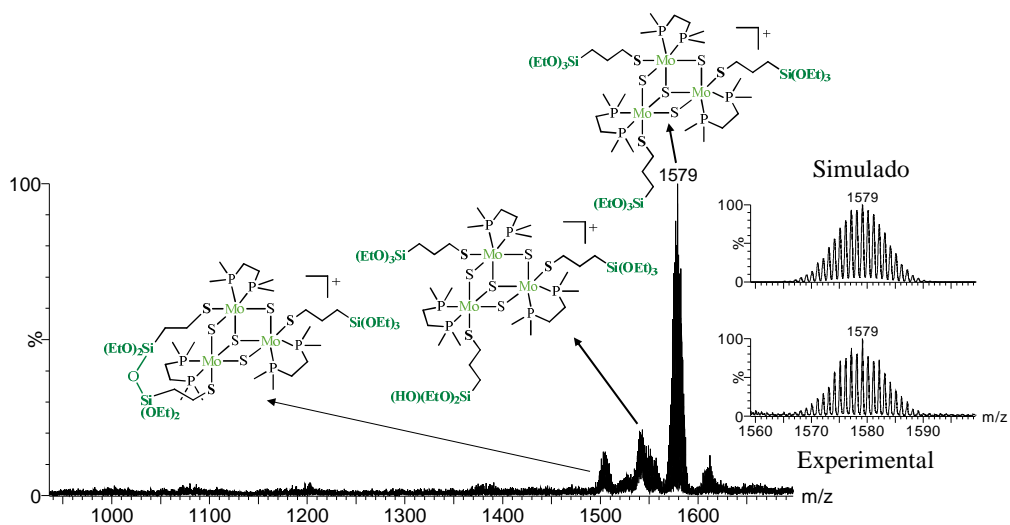


Figura 6.5

Espectro de masas del clúster $[Mo_3S_4(MPTES)_3(dmpe)_3](PF_6)$ ($19(PF_6)$) tras dos horas en disolución. También se muestra la distribución isotópica simulada para el catión 19^+ .

El espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ del clúster $19(PF_6)$ presenta tres señales, una debida al contranión y dos correspondientes a la unidad clúster. La señal del PF_6^- , centrada en -143.18 ppm, aparece como un septuplete debido al acoplamiento del átomo de fósforo con los seis átomos de flúor a los que se encuentra coordinado. Las otras dos señales de igual intensidad aparecen como dobletes a 31.26 y 1.07 ppm, con una constante de acoplamiento $^2J_{P-P}$ de 11 Hz. Al igual que sucede con todos los clústeres $[Mo_3Q_4X_3(difosfina)_3]^+$ presentados en esta tesis, estas dos señales se

atribuyen a los dos átomos de fósforo de cada una de las difosfinas, situados encima y debajo del plano metálico. La equivalencia de las tres difosfinas es consecuencia de la simetría C_3 característica de este tipo de clústeres.

Debido a la complejidad de la estructura y al solapamiento existente entre algunas de las señales, la asignación de las señales de protón y de carbono se ha realizado en base a experimentos bidimensionales de correlación 1H - ^{13}C gHSQC y 1H - 1H TOCSY. El primero de estos experimentos bidimensionales nos permite conocer la correlación a un enlace entre las señales de protón y carbono, mientras que el segundo muestra una correlación de protón de las señales que pertenecen al mismo sistema de espín. La Figura 6.6 muestra el espectro de correlación 1H - ^{13}C , junto con los espectros de protón y carbono para el compuesto **19**(PF₆).

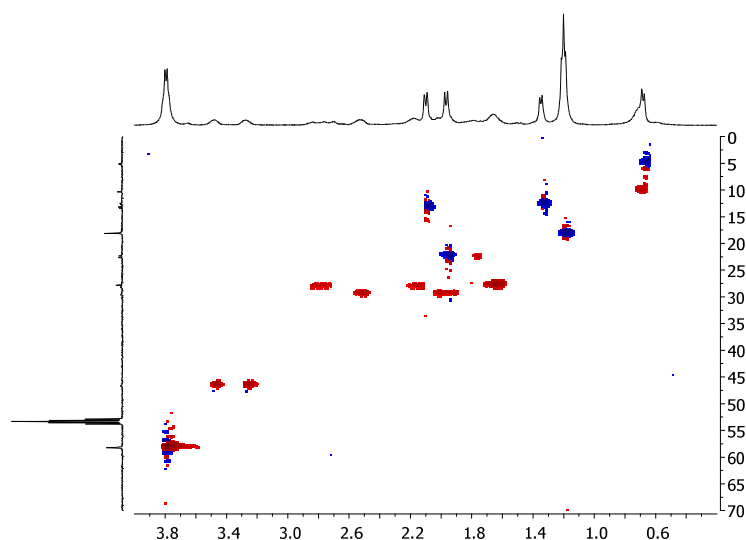


Figura 6.6

Espectro 1H - ^{13}C gHSQC para el clúster $[Mo_3S_4(MPTES)_3(dmpc)_3](PF_6)$ (**19**(PF₆)).

El espectro de RMN de protón está dominado por dos señales de gran intensidad centradas a 1.21 y 3.81 ppm, que se asignan al metilo y al metileno del grupo etoxo del ligando MPTEs, respectivamente. Además, también se observa claramente la presencia de cuatro dobletes asignados a los cuatro metilos no

equivalentes unidos dos a dos a los distintos átomos de fósforo de la difosfina. Sobre 3.30 y 3.50 ppm aparecen dos señales de protón, que tal y como se aprecia en la Figura 6.6, correlacionan con una única señal de carbono y que por lo tanto pertenecen a dos protones diastereotópicos. A partir de la Figura 6.7 se observa que estas señales correlacionan con las señales centradas a 1.69 y 0.78 ppm, lo que significa que todas ellas pertenecen al mismo sistema de espín. De este modo, las señales de los protones diastereotópicos a 3.30 y 3.50 ppm corresponden al metileno que está directamente unido al átomo de azufre perteneciente al esqueleto del ligando MP TES, mientras que las señales centradas a 0.78 y 1.69 ppm se asignan respectivamente a los otros dos grupos metileno contiguos del esqueleto de este ligando.

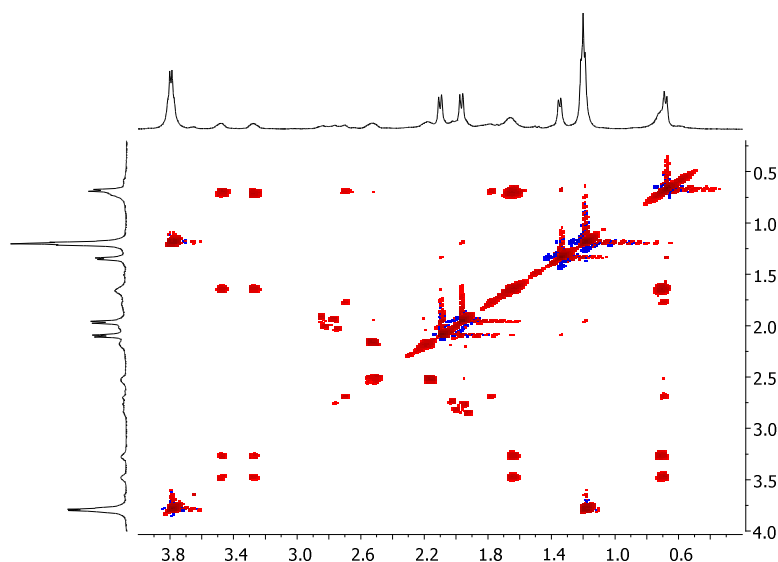


Figura 6.7

*Espectro ^1H - ^1H TOCSY del clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{MPTES})_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**19**(PF_6)).*

Además, en el espectro de RMN de protón se observan dos señales centradas a 2.55 y 2.78 ppm, que junto con las señales centradas a 2.00 y 2.08 ppm, respectivamente, según el espectro de correlación ^1H - ^{13}C gHSQC (Figura 6.6) correlacionan con dos átomos de carbono diferentes, y por lo tanto se asignan a los

cuatro protones del puente etileno de la difosfina. A partir de esta Figura 6.6 es posible pensar que las señales de dos de los protones del puente etileno de la difosfina (centradas a 2.08, 2.78 ppm) y la señal que se había asignado a uno de los metilenos del ligando MP TES (centrada a 1.69 ppm), correlacionan con una única señal de carbono, pero lo que ocurre realmente es que estas señales de carbono aparecen a un desplazamiento químico muy similar. Además, el espectro de correlación ^1H - ^1H TOCSY revela que estas señales pertenecen a diferentes sistemas de espín.

6.3. HETEROGENEIZACIÓN DE LA UNIDAD CLÚSTER Mo_3S_4 EN SÍLICE MESOPOROSA

La incorporación en sílice mesoporosa del clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{MP TES})_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**19**(PF_6)) funcionalizado con grupos trietoxisilano terminales se ha llevado a cabo siguiendo las metodologías grafting e in-situ descritas en la introducción de este capítulo. La primera de ellas, representada en la Figura 6.8 a), precisa de la síntesis previa de la sílice mesoporosa MCM-41. Esta síntesis se realiza siguiendo el procedimiento descrito por A. Berenguer-Murcia que utiliza CTAB (bromuro de hexadeciltrimetilamonio) como surfactante en medio acuoso a pH básico.^[35] Este surfactante catiónico forma estructuras supramicelares hexagonales, alrededor de las que se produce la polimerización del precursor de sílice, TEOS (tetraortosilicato), para formar la estructura inorgánica. La posterior eliminación del surfactante por calcinación a 550 °C permite la obtención del material síliceo mesoestructurado MCM-41. La Figura 6.1, mostrada en la introducción de este capítulo, representa esquemáticamente el proceso de formación de esta sílice mesoestructurada.

Una vez la sílice MCM-41 ha sido sintetizada, se procede a la activación de su superficie aplicando vacío a una temperatura de 200 °C para deshidratarla, y de este modo regenerar la mayor cantidad posible de grupos hidroxilo. A continuación, se le añade una disolución del clúster **19**(PF_6) en tolueno y se hace reaccionar a reflujo, lo

que produce la condensación entre los grupos hidroxilo presentes en la superficie de la sílice y los grupos trietoxisilano del clúster. El posterior filtrado de la mezcla de reacción da lugar a un polvo muy fino de color rosa, y a una disolución totalmente incolora, hecho que indica que la coordinación del clúster $\mathbf{19}(\text{PF}_6)$ en la superficie de la sílice es cuantitativa.

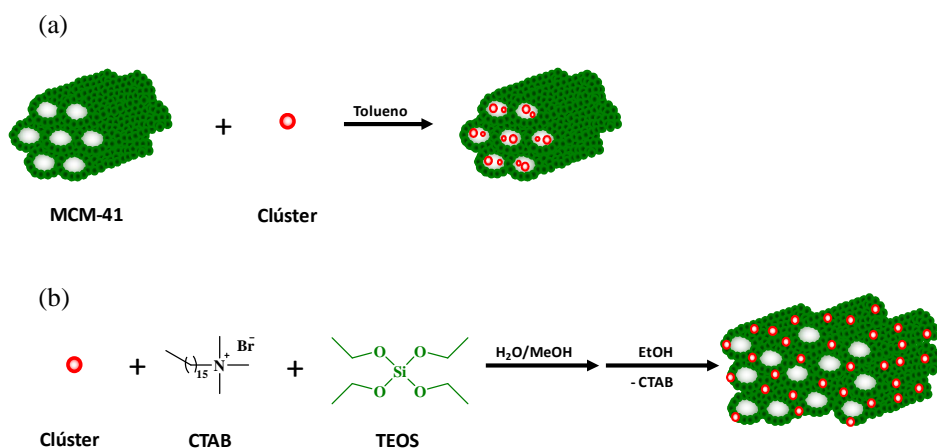


Figura 6.8

Representación esquemática de la síntesis de los materiales híbridos utilizando la metodología grafting (a) e in-situ (b).

La aproximación in-situ, representada en la Figura 6.8 b), implica una única etapa dado que el clúster $\mathbf{19}(\text{PF}_6)$, funcionalizado con grupos trietoxisilano, se encuentra presente en el proceso de formación de la sílice. De este modo, se producen reacciones de co-condensación entre el TEOS y los ligandos del clúster para formar un material híbrido que contiene la unidad clúster Mo_3S_4 en el interior de su estructura inorgánica. Debido a la insolubilidad del clúster $\mathbf{19}(\text{PF}_6)$ en el medio acuoso en el que tiene lugar la formación de la sílice, se requiere la utilización de un disolvente orgánico, como es el metanol. La adición de una disolución rojiza del clúster $\mathbf{19}(\text{PF}_6)$ y TEOS en metanol, sobre una disolución acuosa de surfactante con pH básico produce la inmediata precipitación de un producto de color rosa. Tras el

tratamiento hidrotermal a 80 °C, la mezcla de reacción se filtra obteniendo un producto de color rosa y un filtrado totalmente incoloro. La posterior eliminación del surfactante con etanol a reflujo da lugar al material híbrido mesoestructurado con el clúster en el interior de la estructura inorgánica de la sílice. En este caso, la eliminación del surfactante no se realiza por calcinación para evitar la descomposición del clúster **19**(PF₆).

La preparación de los materiales siguiendo la metodología grafting e in-situ se ha realizado por triplicado variando la cantidad de clúster utilizada para obtener los materiales híbridos con un porcentaje del 1, 3 y 5% de molibdeno con respecto a la cantidad de sílice presente en el material. Este porcentaje se calcula en base a la cantidad de clúster **19**(PF₆) añadida en su preparación, ya que como se ha comentado anteriormente, el residuo de lavado obtenido en el proceso de filtrado es totalmente incoloro, y por lo tanto se puede afirmar que se produce una total coordinación del clúster al material silíceo inorgánico. Los sólidos híbridos mesoporosos obtenidos mediante la metodología grafting se denominan como **G-1**, **G-3** y **G-5**, y para la in-situ, **IS-1**, **IS-3** y **IS-5**, en función de su contenido en molibdeno. Además con fines comparativos, se preparan siguiendo la metodología de síntesis in-situ dos materiales sin contenido de clúster. En uno de estos materiales el surfactante se elimina con etanol a reflujo (**IS-0**), mientras que en el otro esta eliminación se realiza por calcinación (**IS-0C**).

6.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES HÍBRIDOS MESOESTRUCTURADOS.

En esta sección se aborda la caracterización de los materiales híbridos mesoestructurados obtenidos por ambas metodologías, grafting e in-situ. Esta caracterización implica un estudio morfológico, estructural y textural de estos materiales, así como un estudio detallado para corroborar la incorporación e integridad del clúster **19**(PF₆) en el material silíceo. El primero de estos estudios se ha

realizado en estrecha colaboración con el grupo de la Universidad de Alicante dirigido por el profesor J. García.

Las imágenes obtenidas mediante la técnica de microscopía de transmisión electrónica (TEM) para los materiales preparados por ambas metodologías de síntesis, grafting e in-situ, muestran la presencia de poros distribuidos homogéneamente por todo el material, tal y como se intuye en la Figura 6.9. Los materiales preparados mediante la metodología in-situ presentan una porosidad desordenada, frente al orden observado en los materiales preparados por grafting. Esta observación queda confirmada a partir de los espectros obtenidos mediante la técnica de difracción de rayos X a ángulos bajos (SAXS), representados en la Figura 6.10. Los materiales preparados por grafting muestran el patrón de picos característico de la sílice MCM-41, constituido por tres picos en el intervalo de 2θ comprendido entre 1.5 y 6° , y que se indexan como reflexiones (100), (110) y (200) propias de una simetría hexagonal bidimensional $P6mm$ de los mesoporos.^[15]

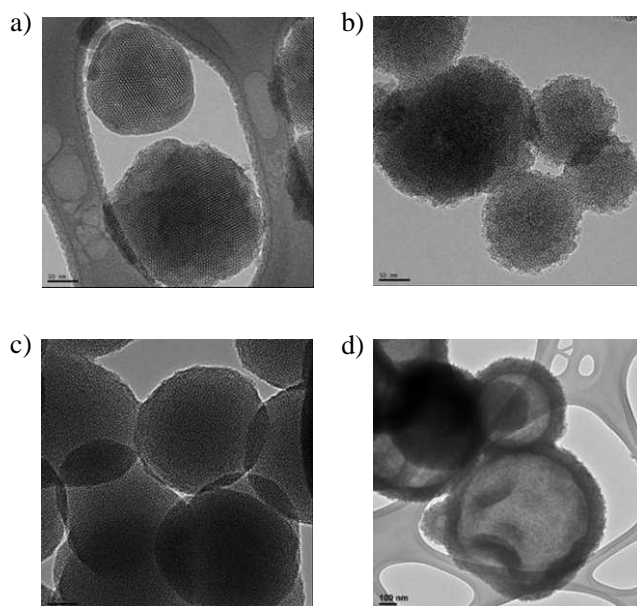


Figura 6.9

Imágenes de TEM de los materiales sintetizados mediante la metodología: a) grafting (G-5); b) in-situ (IS-1); c) in-situ sin clúster calcinada (IS-0C); d) in-situ sin clúster (IS-0).

Sin embargo, los espectros de los materiales preparados por la metodología in-situ presentan un único pico de difracción muy ancho centrado a ángulos bajos, hecho característico de un material con porosidad desordenada.^[36] El hecho de que los materiales sin contenido de clúster preparados por la metodología in-situ, **IS-0** y **IS-0C**, presenten las mismas tendencias morfológicas y estructurales que los materiales híbridos **IS-1**, **IS-3** y **IS-5**, permite concluir que el desorden en la porosidad de estos materiales se debe a la utilización de metanol en su proceso de síntesis, el cual interfiere en el auto-ensamblaje de las micelas de surfactante.

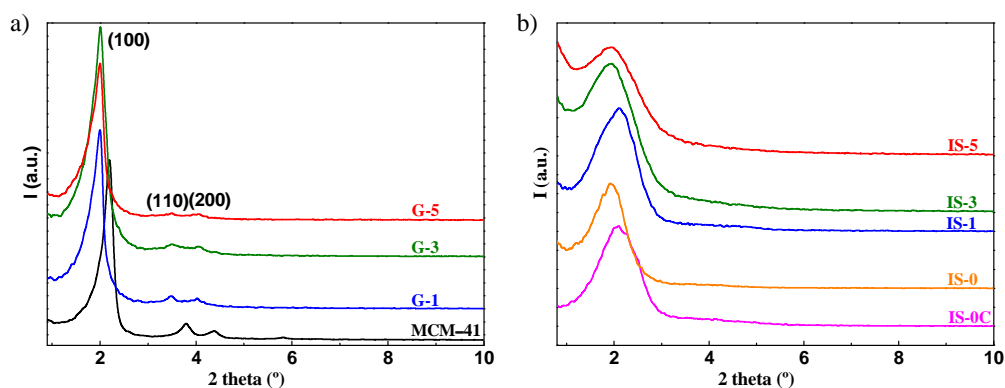
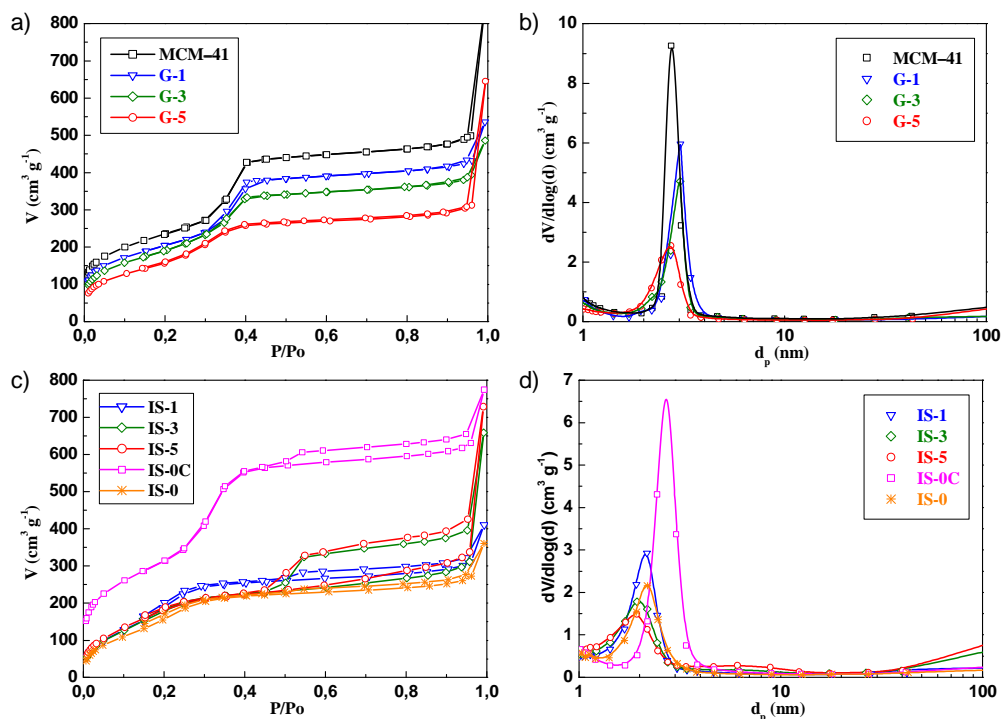


Figura 6.10

Espectros de SAXS de los materiales sintetizados mediante la metodología: a) grafting; b) in-situ.

La caracterización textural de todos los materiales preparados se ha realizado mediante isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K. Estas isotermas se muestran junto a su correspondiente distribución de tamaño de poro en la Figura 6.11. Las isotermas de los materiales preparados por grafting son isotermas de tipo IV según la clasificación de la IUPAC.^[37] Éstas son propias de materiales mesoporosos, ya que presentan un aumento brusco de adsorción de nitrógeno, característico de la condensación capilar de este gas en el interior de los mesoporos.


Figura 6.11

Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y distribución de tamaño de poro para los materiales preparados mediante la metodología grafting (a y b, respectivamente) e in-situ (c y d, respectivamente)

La Tabla 6.1 muestra los parámetros texturales y estructurales obtenidos a partir de la interpretación matemática de las isotermas y de las experiencias de TEM para los materiales sintetizados por grafting y para la sílice MCM-41. La tendencia seguida por los valores del diámetro de poro no permite extraer conclusiones sobre el anclaje del clúster en su superficie, ya que para todos los materiales presenta un valor alrededor de 3 nm, que es el tamaño típico de los mesoporos cuando se utiliza el surfactante CTAB.^[38] Sin embargo, a partir de la representación de las isotermas puede observarse un desplazamiento hacia valores más pequeños de p/p_0 del punto de inflexión. Este hecho, junto con la disminución del área específica superficial (área BET) y del volumen de poro que se produce a medida que aumenta el porcentaje de

molibdeno (y por lo tanto de clúster) en los sólidos, indica que el anclaje del clúster tiene lugar en la superficie del poro, produciendo de este modo su bloqueo parcial.

Tabla 6.1

Parámetros texturales y estructurales de la sílice MCM-41 y de los materiales preparados mediante la metodología grafting.

Material	d_p (nm) ^a	A_{BET} (m ² /g) ^b	V_p (cm ³ /g) ^c	d_{100} (nm) ^d	a (nm) ^e	b_d (nm) ^f
MCM-41	2.7	940	0.93	4.00	4.71	0.7
G-1	3.0	745	0.75	4.40	5.19	0.8
G-3	3.0	729	0.70	4.39	5.17	0.8
G-5	2.7	650	0.52	4.40	5.18	0.8

^a Diámetro de poro promedio determinado a partir de la rama de adsorción de la isoterma empleando el método de BJH; ^b Superficie BET determinada a partir de la rama de adsorción de la isoterma en el intervalo de presión relativa (P/P_0) de 0.05-0.30; ^c Volumen de poro medido en la meseta de la rama de adsorción de nitrógeno ($P/P_0 = 0.8$); ^d Espaciado d_{100} obtenido a partir de las medidas de SAXS; ^e Parámetro de celda unidad determinado para una simetría hexagonal según la ecuación $a = 2/3^{0.5}d_{100}$; ^f Espesor de la pared entre poros obtenido según la ecuación $b_d = a - d_p$.

Los materiales preparados mediante la metodología in-situ muestran unas isothermas de tipo IV caracterizadas por poseer una curva de histéresis de tipo H₂, al mismo tiempo que muestran una ancha distribución de tamaño de poro entre 1.9 y 2.2 nm, que según la clasificación de la IUPAC,^[37] se encuentra en el límite entre la micro- y la mesoporosidad (ver Figura 6.11 y Tabla 6.2). La histéresis de tipo H₂ es típica de materiales mesoporosos que presentan una porosidad interconectada, que hace que la desorción de nitrógeno siga un camino diferente al proceso de adsorción.^[39] La causa de esta interconectividad entre los poros puede atribuirse a la existencia de defectos en las paredes de la estructura silíceas, en este caso provocados por la presencia del clúster **19**(PF₆) en su interior. Además, al contrario de lo que

ocurre en los materiales preparados por grafting, el volumen de poro se mantiene prácticamente invariable alrededor de $0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ a medida que se aumenta el contenido de clúster en los materiales, tal y como muestra la Tabla 6.2. Por lo tanto, se puede afirmar que la coordinación del clúster se produce en el interior de la estructura sílicea, y no en su superficie.

Tabla 6.2

Parámetros texturales y estructurales de los materiales preparados mediante la aproximación in-situ.

Material	d_p (nm) ^a	A_{BET} (m^2/g) ^b	V_p (cm^3/g) ^c	d_{100} (nm) ^d	b_d (nm) ^e
IS-0C	2.7	1180	1.1	4.47	1.8
IS-0	2.2	752	0.60	4.60	2.4
IS-1	2.2	868	0.67	4.05	1.9
IS-3	2.0	726	0.60	4.47	2.5
IS-5	1.9	693	0.63	4.47	2.6

^a Diámetro de poro promedio determinado a partir de la rama de adsorción de la isoterma empleando el método de BJH; ^b Superficie BET determinada a partir de la rama de adsorción de la isoterma en el intervalo de presión relativa (P/P_0) de 0.05-0.30; ^c Volumen de poro medido en la meseta de la rama de adsorción de nitrógeno ($P/P_0 = 0.8$); ^d Espaciado d_{100} obtenido a partir de las medidas de SAXS; ^e Espesor de la pared entre poros obtenido según la ecuación $b_d = d_{100} - d_p$.

Los valores del área superficial (área BET) de estos materiales presentan, al igual que los materiales preparados por la aproximación grafting, una tendencia descendente a medida que aumenta el contenido de clúster. Curiosamente, el valor del área BET para el sólido calcinado **IS-0C** es mayor que el presentado por el resto de sólidos donde la extracción del surfactante se ha realizado con etanol a reflujo. Una posible justificación implica una extracción incompleta del surfactante cuando se usa la técnica del reflujo con disolventes próticos, seguramente debido a la fuerte interacción electrostática existente entre la parte catiónica del surfactante y la red aniónica de la sílice. Al mismo tiempo, la presencia de surfactante en el interior de los

poros permite explicar la ausencia en las isothermas de los materiales **IS-0**, **IS-1**, **IS-3** y **IS-5**, del aumento brusco de la adsorción de nitrógeno característico de la condensación capilar de este gas en el interior de los mesoporos, ya que éstos se encuentran taponados por su presencia.

Los materiales híbridos mesoporosos obtenidos utilizando las dos metodologías de síntesis, grafting e in-situ, también se han caracterizado mediante técnicas espectroscópicas de RMN con el fin de corroborar la incorporación efectiva del clúster en la sílice. La Figura 6.12 muestra los espectros de RMN de ^1H - ^{29}Si CP/MAS para los materiales híbridos **G-3** y **IS-3**. En ambos espectros se observan señales centradas a -110, -101 y -92 ppm que se asignan a especies Q^4 , Q^3 y Q^2 de la estructura de la sílice, respectivamente, siendo $\text{Q}^n = \text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OH})_{4-n}$ para $n = 4-2$. Además, también se observan otras dos señales centradas a -66 y -58 ppm, que en este caso implican directamente al átomo de silicio del ligando del clúster. Concretamente, estas señales se asignan a especies del tipo T^3 y T^2 , respectivamente, siendo $\text{T}^m = \text{clúster-Si}(\text{OSi})_m(\text{OH})_{3-m}$ para $m = 3$ y 2 . La existencia de especies del tipo T^2 , implica una condensación incompleta de los ligandos del clúster, ya que de lo contrario solo deberían aparecer especies del tipo T^3 .

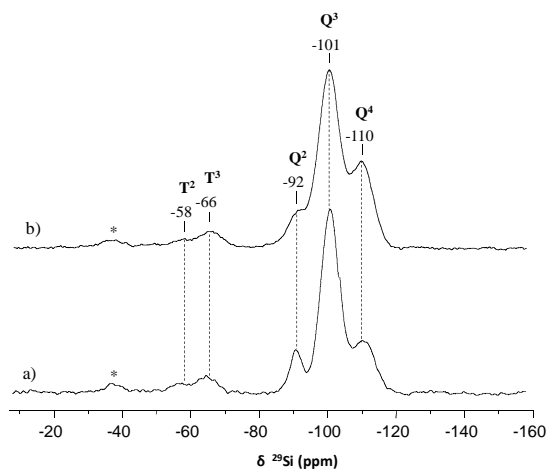


Figura 6.12

*Espectros de RMN de ^1H - ^{29}Si CP/MAS de los materiales híbridos **G-3** (a) y **IS-3** (b). Los asteriscos indican satélites de rotación.*

Los espectros de RMN en estado sólido de ^{31}P MAS de los materiales **G-3**, **IS-3** y del clúster **19**(PF_6), junto con el RMN en disolución de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de este clúster, se representan en la Figura 6.13. El espectro de RMN de ^{31}P MAS del clúster **19**(PF_6) muestra dos señales centradas a 0.60 y 29.90 ppm, además de un septuplete claramente definido perteneciente al anión PF_6^- . Las dos señales atribuibles a la unidad clúster, tal y como ya se ha explicado anteriormente, están asociadas cada una de ellas a los tres átomos de fósforo equivalentes localizados por encima o por debajo del plano metálico. La principal diferencia entre el espectro del clúster **19**(PF_6) en estado sólido y en disolución radica en la intensidad de las señales, que es igual para los espectros registrados en disolución y claramente diferente cuando el espectro se registra en estado sólido. Esta diferencia de intensidades está causada por la interacción heterogénea de los distintos átomos de fósforo con el campo magnético aplicado en la técnica de RMN, debido principalmente a la dificultad que presentan estos átomos en estado sólido para adquirir todas las posibles orientaciones del espacio, al contrario de lo que ocurre en disolución. Este fenómeno se conoce como anisotropía de desplazamiento químico (CSA, Chemical Shift Anisotropy).^[40,41]

En los espectros de RMN de ^{31}P MAS de los materiales híbridos **IS-3** y **G-3** se observan además de las dos señales pertenecientes a la unidad clúster, otras señales que aparecen como consecuencia de la pérdida de la simetría C_3 que experimenta el clúster al coordinarse al material silíceo. Esta pérdida de simetría se justifica en base a la condensación incompleta de los ligandos del clúster con la sílice, ya observada en los espectros de RMN de ^1H - ^{29}Si CP/MAS de estos mismos materiales mostrados en la Figura 6.12. La señal correspondiente al anión PF_6^- únicamente se observa en el espectro del material **G-3**, indicando que en el caso del material **IS-3** la carga del clúster es compensada por el anión bromuro procedente del surfactante (CTAB), que desplaza al anión PF_6^- durante el proceso de síntesis del material híbrido.

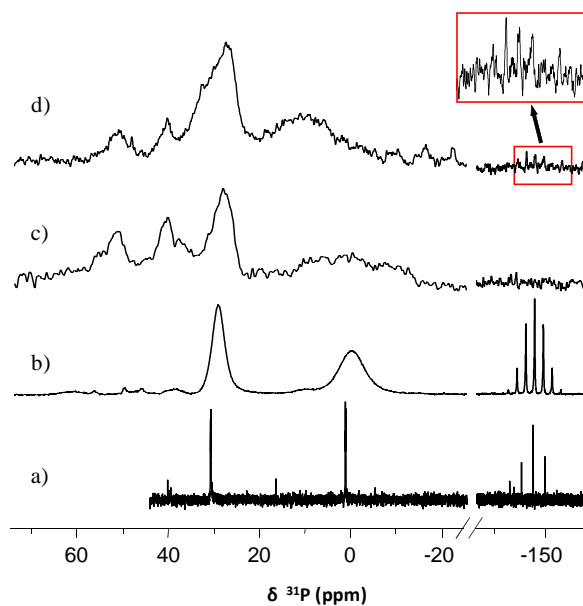


Figura 6.13

Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del clúster $\mathbf{19}(\text{PF}_6)$ (a) y de ^{31}P MAS del clúster $\mathbf{19}(\text{PF}_6)$ (b), $\mathbf{IS-3}$ (c) y $\mathbf{G-3}$ (d).

Los materiales híbridos sintetizados por ambas metodologías también se han caracterizado por espectroscopia de infra-rojo, mediante la técnica FT-IR (espectroscopia de infra-rojo de transformada de Fourier). En la Figura 6.14 se muestran los espectros del clúster $\mathbf{19}(\text{PF}_6)$, de la MCM-41 y del material $\mathbf{G-5}$. Debido al solapamiento de bandas que existe entre la MCM-41 y el clúster $\mathbf{19}(\text{PF}_6)$, únicamente se han podido identificar en los materiales $\mathbf{G-x}$ ($x = 1, 3$ y 5) dos bandas correspondientes al clúster centradas a 2971 y 2902 cm^{-1} . Sin embargo, en el espectro de los materiales $\mathbf{IS-x}$ ($x = 1, 3$ y 5) estas dos bandas se solapan con bandas pertenecientes al surfactante (CTAB), mostrando otra evidencia de que la extracción del surfactante en estos materiales ha sido incompleta.

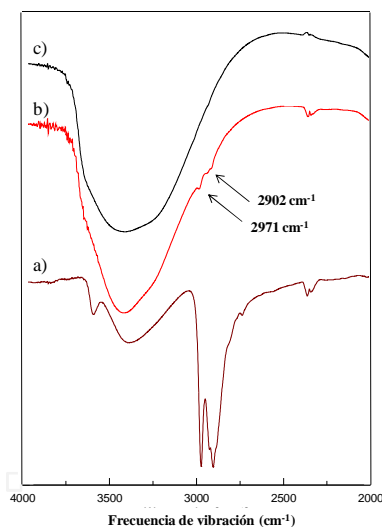


Figura 6.14

Espectros de FT-IR del clúster $\mathbf{19}(\text{PF}_6)$ (a), del material $\mathbf{G-5}$ (b) y de la sílice MCM-41 (c).

Otra de las técnicas utilizadas para demostrar la integridad del clúster en los materiales híbridos mesoporosos es la técnica de UV-vis con reflectancia difusa (DRUV-vis), la cual nos da información sobre las transiciones electrónicas que se producen entre los orbitales del clúster. La Figura 6.15 muestra los espectros de DRUV-vis de los materiales preparados mediante ambas aproximaciones, grafting e in-situ, junto al espectro del clúster $\mathbf{19}(\text{PF}_6)$. Para obtener el espectro del clúster, la muestra se preparó dispersando una disolución de éste en CH_2Cl_2 sobre KBr. El espectro del clúster $\mathbf{19}(\text{PF}_6)$ está dominado por una banda intensa centrada a 510 nm, que se asocia a transiciones entre los orbitales moleculares de los metales ($1e \rightarrow 2a_1$).^[42,43] Esta banda intensa también se observa en todos los materiales híbridos preparados por ambas metodologías de síntesis, hecho que indica que la unidad clúster Mo_3S_4 permanece inalterada durante el proceso de incorporación del clúster en los materiales silíceos. En base a que los materiales híbridos preparados por ambas metodologías de síntesis poseen una coloración rosácea debido a la incorporación del clúster $\mathbf{19}(\text{PF}_6)$, la técnica DRUV-vis permite obtener una evidencia directa del contenido de clúster en estos materiales, ya que la intensidad de

las bandas del espectro es directamente proporcional a la cantidad de éste, tal y como puede observarse en la Figura 6.15.

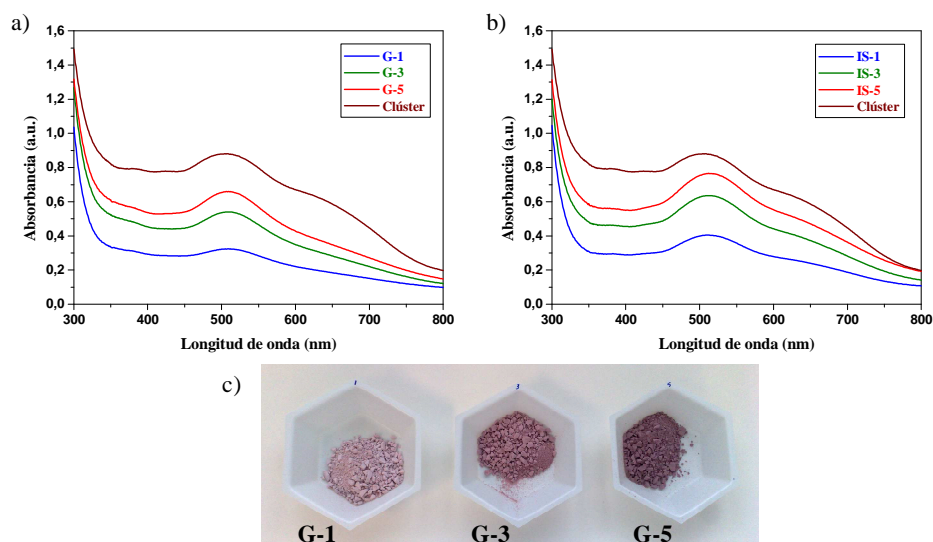


Figura 6.15

Espectros de UV-vis con reflectancia difusa (DRUV-Vis) de los materiales preparados por ambas metodologías, grafting (a) e in-situ (b), acompañadas por el espectro del clúster $19(\text{PF}_6)$. Imagen de los materiales híbridos obtenidos mediante la metodología grafting (c).

6.5. FORMACIÓN DE CLÚSTERES Mo_3CUS_4 EN EL SENO DE LOS MATERIALES HÍBRIDOS MESOESTRUCTURADOS.

Una vez ha quedado demostrada la integridad de la unidad clúster Mo_3S_4 tras su heterogeneización en los materiales silíceos, se ha realizado un estudio sobre la reactividad que estos materiales híbridos presentan frente a un segundo metal de transición, con el objetivo de comprobar si la unidad clúster Mo_3S_4 sigue presentando la capacidad de actuar como metaloligando frente a un segundo metal de transición (M') y formar de este modo especies heterobimetálicas de unidad central $\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4$ coordinadas a la sílice. Como heterometal (M'), para ser

incorporado se ha elegido el Cu(I), debido a su facilidad para formar este tipo de especies de unidad central Mo_3CuS_4 , y a la actividad que los complejos clúster formados presentan como catalizadores homogéneos en la reacción de ciclopropanación de α -olefinas.

Cuando a una suspensión del material híbrido **G-x** o **IS-x** ($x = 1, 3$ o 5) en acetonitrilo se le añade un exceso de 5 equivalentes de sal de cloruro de cobre (I) respecto a la cantidad de clúster **19**(PF₆) coordinado a la sílice, se observa un cambio de coloración inmediato desde una tonalidad rosa a violeta, tal y como se muestra en la Figura 6.16. Este hecho sugiere que la incorporación de CuCl ha sido efectiva, formando especies de unidad central Mo_3CuS_4 coordinadas a la sílice.

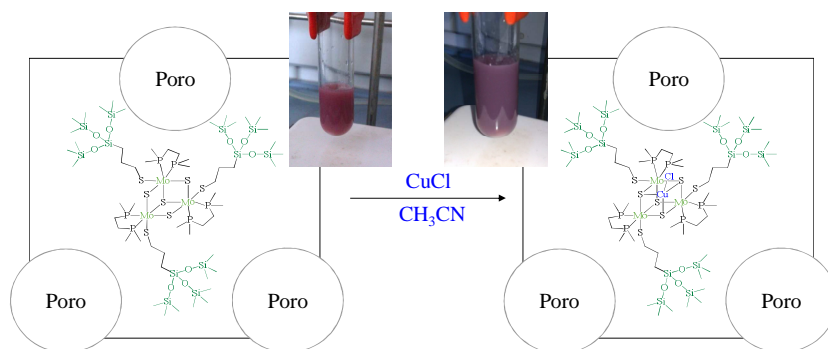
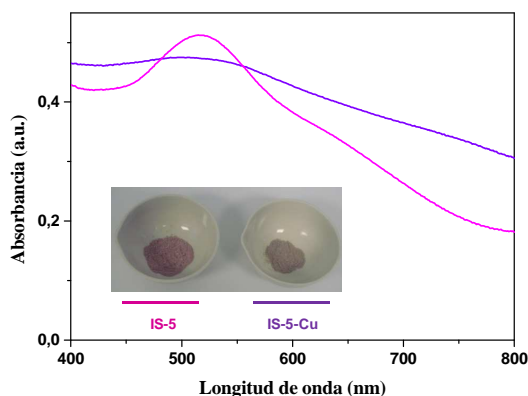


Figura 6.16

*Representación esquemática de la formación de la unidad Mo_3CuS_4 en el material híbrido **IS-5**.*

La reactividad mostrada por los materiales híbridos mesoporosos, constituye una evidencia adicional de que la unidad clúster Mo_3S_4 permanece inalterada durante el proceso de heterogeneización del clúster en los materiales silíceos. Los materiales híbridos de unidad central Mo_3CuS_4 se han caracterizado mediante la técnica DRUV-Vis. La Figura 6.17 muestra los espectros de los materiales **IS-5** y **IS-5-Cu**, donde se observa que la incorporación de Cu(I) produce un ensanchamiento de la banda de absorción centrada a 510 nm a la vez que se aprecia un ligero desplazamiento de dicha banda hacia el azul.

**Figura 6.17**

Espetros de DRUV-vis de los materiales IS-5 y IS-5-Cu.

La actividad catalítica en fase homogénea publicada para los complejos de unidad Mo_3CuQ_4 ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) con ligandos difosfina (dmpe, (S,S)-Me-BPE y (R,R)-Me-BPE) en la reacción de ciclopropanación de α -olefinas,^[44,45] hace de los materiales híbridos mesoporosos IS-x-Cu y G-x-Cu ($x = 1, 3$ y 5), candidatos ideales para ser utilizados como catalizadores heterogéneos de este proceso catalítico. Concretamente, la reacción modelo elegida ha sido la ciclopropanación intermolecular entre el estireno y el diazoacetato de etilo (EDA). Esta reacción intermolecular, tal y como se representa en la Figura 6.18, transcurre mediante la formación de un carbeno metálico altamente electrofílico que se obtiene por descomposición catalítica del EDA, y que posteriormente reacciona con una olefina (en este caso el estireno) para formar el ciclopropano final.^[46]

En el proceso de descomposición del EDA se produce la adición electrofílica de este sustrato sobre el centro metálico para formar la especie carbenoide activa, al mismo tiempo que se libera N_2 . En el caso concreto de clústeres de fórmula $[\text{Mo}_3(\text{CuX})\text{Q}_4\text{X}_3(\text{difosfina})_3]^+$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), esta adición electrofílica podría ocurrir, bien a partir de la descoordinación del halógeno enlazado al cobre, o bien mediante la ruptura temporal de un enlace cobre-calcógeno. Evidencias experimentales obtenidas variando la naturaleza del calcógeno y del ligando unido al

cobre, apoyan que la especie carbenoide presente en este proceso de ciclopropanación debe generarse a partir de la ruptura temporal de un enlace cobre-calcógeno.^[45]

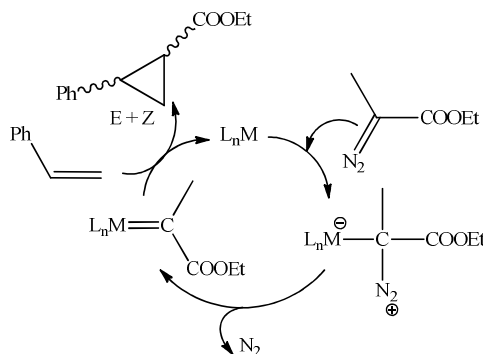


Figura 6.18

Mecanismo de la reacción de ciclopropanación entre el EDA y el estireno.

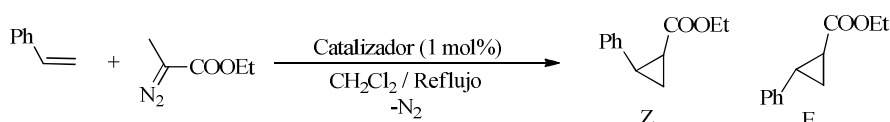
Los ensayos catalíticos en fase heterogénea se realizan utilizando los materiales híbridos **IS-3-Cu** y **G-3-Cu** como catalizadores, obteniéndose los resultados listados en la Tabla 6.3. Con el fin de prevenir la formación del producto proveniente de la reacción de dimerización entre las especies carbenoides, el fumarato, la adición del diazoacetato de etilo se realiza vía una bomba de jeringa sobre una disolución de estireno (10 equivalentes) en CH_2Cl_2 que contiene el catalizador (1 mol%) en suspensión. La cuantificación del rendimiento de reacción, así como la relación diastereoisomérica se determina mediante cromatografía de gases utilizando anisol como estándar interno.

Con el propósito de corroborar que realmente la especie responsable de la catálisis es el clúster y no posibles restos de CuCl que hayan podido coordinarse a los grupos hidroxilo terminales presentes en la superficie de la sílice, se han llevado a cabo ensayos catalíticos utilizando la sílice MCM-41 previamente tratada con CuCl siguiendo la misma metodología de síntesis descrita anteriormente. En este caso, tal y como muestra la Tabla 6.3 (entrada 3) no se detecta la formación del producto de

reacción. Además, tampoco se observa reacción alguna cuando los ensayos catalíticos se llevan a cabo utilizando los materiales híbridos **IS-3** y **G-3**, hecho que descarta la posible actividad catalítica por parte de la unidad trinuclear de molibdeno Mo_3S_4 presente en estos materiales.

Tabla 6.3

Relación diastereoisomérica y rendimientos obtenidos en la ciclopropanación intermolecular de estireno con EDA.



Entrada	Material	Rendimiento (%) ^a	E/Z ^a
1	IS-3-Cu	19	2.1
2	G-3-Cu	31	2.1
3	MCM-41-CuCl	-	-
4	IS-3	-	-
5	G-3	-	-
6 ^[44]	$[\text{Mo}_3(\text{CuCl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]^+$	80	2.4

^a Determinado por CG usando anisol como estándar interno.

Al comparar los resultados catalíticos obtenidos utilizando los materiales híbridos **IS-3-Cu** y **G-3-Cu**, con los que se obtienen al emplear el clúster $[\text{Mo}_3(\text{CuCl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]^+$ en fase homogénea, se observa que desafortunadamente los catalizadores heterogéneos presentan una actividad catalítica muy inferior. Este hecho puede explicarse en base a la mayor dificultad que tienen los sustratos para entrar en contacto con los centros metálicos, que están ocluidos en la estructura sílicea (materiales in-situ) o en el interior de los poros (materiales grafting). De hecho, el rendimiento obtenido en el caso del material híbrido in-stu **IS-3-Cu**, donde la

unidad Mo₃CuS₄ se encuentra estéricamente más impedida, es más pequeño que el rendimiento que se obtiene con el material grafting **G-3-Cu**.

6.6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Hagen, in *Industrial Catalysis: A Practical Approach, Second Edition*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (Germany), **2006**.
- [2] B. E. Hanson, in *Supported Organotransition Metal Compounds*, John Wiley & Sons Inc., London (England), **1994**.
- [3] W. Keim, B. Drieben Hölscher, in *Heterogenization of Complexes and Enzymes, 1*, Wiley-VCH, Weinheim (Germany), **1997**.
- [4] I. S. Gonçalves, A. M. Santos, C. C. Romão, A. D. Lopes, J. E. Rodríguez-Borges, M. Pillinger, P. Ferreira, J. Rocha, F. E. Kühn, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *626*, 1-10.
- [5] A. Fuerte, M. Iglesias, F. Sánchez, A. Corma, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *211*, 227-235.
- [6] M. Abrantes, A. Sakthivel, C. C. Romão, F. E. Kühn, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3137-3145.
- [7] M. S. Saraiva, C. D. Nunes, T. G. Nunes, M. J. Calhorda, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *321*, 92-100.
- [8] M. Masteri-Farahani, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *316*, 45-51.
- [9] K. Zama, Y. Imada, A. Fukuoka, M. Ichikawa, *Appl. Catal. A: Gen* **2000**, *194-195*, 285-296.
- [10] V. P. Fedin, J. Czyzniewska, R. Prins, T. Weber, *Appl. Catal. A: Gen* **2001**, *213*, 123-132.
- [11] K. Herbst, M. Brorson, A. Carlsson, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *325*, 1-7.
- [12] J. Kristensen, J. Zhang, I. Chorkendorff, J. Ulstrup, B. L. Ooi, *Dalton Trans.* **2006**, 3985-3990.
- [13] T. F. Jaramillo, J. Bonde, J. Zhang, B.-L. Ooi, K. Andersson, J. Ulstrup, I. Chorkendorff, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17492-17498.

- [14] Y. Hou, B. L. Abrams, P. C. K. Vesborg, M. E. Björketun, K. Herbst, L. Bech, A. M. Setti, C. D. Damsgaard, T. Pedersen, O. Hansen, J. Rossmisl, S. Dahl, J. K. Nørskov, I. Chorkendorff, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 434-438.
- [15] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710-712.
- [16] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834-10843.
- [17] O. Terasaki, in *Mesoporous Crystals and Related Nano-Structured Materials*, *Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 148*, Elsevier, Amsterdam (Holland), **2004**.
- [18] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schuth, G. D. Stucky, *Nature* **1994**, *368*, 317-321.
- [19] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176-1191.
- [20] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science* **1995**, *267*, 865-867.
- [21] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science* **1995**, *269*, 1242-1244.
- [22] Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1147-1160.
- [23] S. Che, A. E. Garcia-Bennett, T. Yokoi, K. Sakamoto, H. Kunieda, O. Terasaki, T. Tatsumi, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 801-805.
- [24] Carla D. Nunes, M. Pillinger, Anabela A. Valente, J. Rocha, André D. Lopes, Isabel S. Gonçalves, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 3870-3877.
- [25] C. D. Nunes, A. A. Valente, M. Pillinger, A. C. Fernandes, C. C. Romão, J. Rocha, I. S. Gonçalves, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1100-1107.
- [26] M. Jia, A. Seifert, W. R. Thiel, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2174-2180.
- [27] R. Sayah, M. Le Floch, E. Framery, V. Dufaud, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *315*, 51-59.
- [28] N. Linares, A. E. Sepulveda, M. C. Pacheco, J. R. Berenguer, E. Lalinde, C. Najera, J. Garcia-Martinez, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 225-234.

- [29] X. Yang, F. Zhu, J. Huang, F. Zhang, H. Li, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4925-4933.
- [30] J. Huang, F. Zhu, W. He, F. Zhang, W. Wang, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1492-1493.
- [31] T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1999**, *402*, 867-871.
- [32] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature* **2002**, *416*, 304-307.
- [33] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9611-9614.
- [34] S. Aoki, T. Kurashina, Y. Kasahara, T. Nishijima, K. Nomiya, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1243-1253.
- [35] Á. Berenguer-Murcia, J. García-Martínez, D. Cazorla-Amorós, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, Á. Linares-Solano, in *Stud. Surf. Sci. Catal., About the exclusive mesoporous character of MCM-41, Vol. 144*, Elsevier, **2002**, 83-90.
- [36] R. K. Iler, in *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, New York, **1979**.
- [37] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure and Applied Chemistry* **1985**, *57*, 603-619.
- [38] H. Li, F. Zhang, H. Yin, Y. Wan, Y. Lu, *Green Chem.* **2007**, *9*, 500-505.
- [39] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, in *Adsorption by Powders and Solids Porous*, Academic Press, San Diego, **1999**.
- [40] C. Merckle, J. Blümel, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 584-588.
- [41] T. M. Duncan, in *A Compilation of Chemical Shift Anisotropies*, Farragut Press, Chicago, **1990**.
- [42] A. Mueller, V. P. Fedin, E. Diemann, H. Boegge, E. Krickemeyer, D. Soelter, A. M. Giuliani, R. Barbieri, P. Adler, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2243-2247.
- [43] C. S. Bahn, A. Tan, S. Harris, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2770-2778.
- [44] M. Feliz, E. Guillamon, R. Llusar, C. Vicent, S. E. Stiriba, J. Perez-Prieto, M. Barberis, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1486-1492.

- [45] E. Guillamon, R. Llusar, J. Perez-Prieto, S.-E. Stiriba, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1723-1727.
- [46] M. P. Doyle, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II, Metal Carbene Complexes in Organic Synthesis: Cyclopropanation, Vol. 12*, Pergamon Press, New York, **1995**.

7

Hidruros clúster con unidad central Mo_3S_4 y su utilización en la reducción de nitroarénos

7.1. INTRODUCCIÓN	193
7.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	197
7.3. ESTRUCTURA MOLECULAR	204
7.4. PROPIEDADES RÉDOX	207
7.5. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA REDUCCIÓN DE NITROARENOS	208
7.6. BIBLIOGRAFÍA	226

7.1. INTRODUCCIÓN

La obtención de complejos hidruro de metales de transición constituye un reto de la química contemporánea, ya que se trata de especies que presentan un intervalo muy amplio de aplicabilidad en diferentes sectores de la industria química, debido principalmente a su gran eficiencia como catalizadores en procesos homogéneos.^[1,2] En la actualidad, únicamente se conocen algunos ejemplos de clústeres hidruro con unidad central M_3Q_4 ($Q = S, Se$) para los metales más pesados del grupo 6 cuando las posiciones externas del metal están ocupadas por ligandos difosfina, concretamente por los representados en la Figura 7.1.^[3-7]

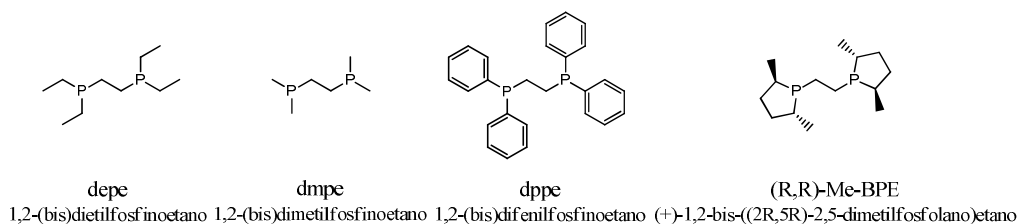


Figura 7.1

Ligandos difosfina coordinados a clústeres hidruro con unidad M_3Q_4 .

Los complejos $[Mo_3Q_4H_3(\text{difosfina})_3]^+$ ($Q = S, Se$) son menos estables que sus homólogos de wolframio. Una evidencia de esto la encontramos en las dificultades halladas a la hora de obtener monocristales de sales de estos cationes, mientras que la estructura del primer hidruro de wolframio de fórmula $[W_3S_4H_3(\text{dmpe})_3]^+$ se conoce desde 1989.^[3] Ese mismo año, F. A. Cotton y colaboradores publican la existencia del clúster hidruro $[Mo_3S_4H_3(\text{dmpe})_3]^+$ apoyados únicamente en la técnica espectroscópica de RMN de $^{31}P\{^1H\}$, aunque no tienen éxito a la hora de aislar cualquier sal de este clúster catiónico.^[4] Hasta la fecha, el único clúster hidruro de molibdeno que ha sido aislado es el complejo catiónico de fórmula $[Mo_3S_4H_3((R, R)\text{-Me-BPE})_3]^+$. Este clúster se ha caracterizado mediante espectrometría de masas ESI y técnicas espectroscópicas de RMN ($^{31}P\{^1H\}$ y 1H), debido a que la baja calidad de los cristales no ha permitido su caracterización

crystallográfica.^[7] La inestabilidad inherente presentada por los clústeres hidruro de molibdeno (IV) frente a la de sus homólogos de wolframio (IV), también es una tendencia observada en complejos hidruro mononucleares con este mismo estado de oxidación. Concretamente, el complejo tetrahidruro $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{dppf})\text{H}_4]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) libera H_2 en presencia de disolventes o de aniones coordinantes en el caso del complejo de molibdeno, mientras que en estas mismas condiciones el complejo de wolframio es estable.^[8]

En el ámbito de la catálisis homogénea, los hidruros de metales de transición juegan un papel fundamental, ya que se postulan como las especies activas responsables de la reducción de numerosos sustratos orgánicos.^[9] Este tipo de reducción catalítica constituye uno de los métodos más importantes de síntesis en química orgánica, tanto a escala de laboratorio como a nivel industrial.^[10] Concretamente, la reducción selectiva de derivados del nitrobenzeno es la principal vía de síntesis de anilinas funcionalizadas (ver Figura 7.2). Las anilinas funcionalizadas son de gran interés industrial, no solo porque son importantes intermedios en la preparación de pigmentos, productos farmacéuticos, colorantes para células solares y productos químicos para la agricultura,^[11,12] sino porque también son importantes productos de partida para la síntesis de otros compuestos, como son las iminas^[13,14] y los azocompuestos.^[15]

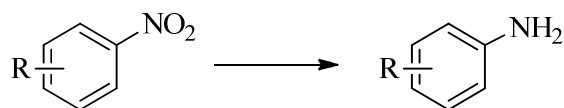


Figura 7.2

Reducción selectiva de derivados del nitrobenzeno.

Tradicionalmente en la industria, la reducción de nitroarenos se realiza utilizando métodos estequiométricos, que son caros e insostenibles desde un punto de vista medioambiental, ya que generan una gran cantidad de productos no deseados. Algunos de estos métodos ya se han sustituido por protocolos catalíticos

que utilizan catalizadores heterogéneos basados en metales nobles como el paladio y el platino, soportados sobre carbón activo o alúmina, o metales no preciosos como el níquel, soportados sobre sílice.^[16] El problema que presentan estos catalizadores heterogéneos es la falta de quimioselectividad en presencia de otros grupos funcionales. Consecuentemente, en la actualidad existe una fuerte iniciativa por desarrollar catalizadores heterogéneos quimioselectivos, bien sea mediante la modificación de los catalizadores ya existentes, o soportando otro tipo de metales. En la última década, el oro, aunque presenta menor actividad catalítica, ha mostrado ser un metal altamente selectivo en la reducción de nitrobenzono, pero el problema reside en que se trata de un metal precioso poco abundante y muy caro.^[17,18] Otra opción interesante la constituye el hierro, ya que se trata del metal más abundante en la corteza terrestre, no es tóxico y es económico. Recientemente, M. Beller y colaboradores han publicado un catalizador heterogéneo basado en Fe y fenantrolina, depositados ambos sobre carbón. Este catalizador es altamente eficiente y selectivo, pero el problema reside en que son necesarias temperaturas muy elevadas (800 °C) para la preparación del catalizador por pirólisis.^[19] En este contexto, la catálisis homogénea se presenta como una alternativa a la catálisis heterogénea, ya que ofrece la posibilidad de modificar y/o sintetizar más fácilmente los catalizadores para que presenten una mayor quimioselectividad.

La reducción catalítica de nitrobenzono requiere de una fuente de hidrógeno, siendo el hidrógeno gas una de las más utilizadas debido a que se trata de la fuente más benévola desde un punto de vista medioambiental. Sin embargo, el riesgo que conlleva la manipulación de hidrógeno y el uso de autoclaves, ha derivado en la búsqueda de otras alternativas como son por ejemplo las reacciones de transferencia de hidrógeno. Estudios de reactividad de clústeres hidruro de unidad central M_3S_4 frente a ácidos, muestran la existencia de este tipo de mecanismos entre ambos, a través de la formación previa de especies de dihidrógeno del tipo $\text{W-H}\cdots\text{H-X}$ o $\text{W-H}\cdots\text{H-X}\cdots\text{H-X}$, dependiendo del poder coordinante del disolvente utilizado.^[6,20,21] Estos estudios cinético-mecanísticos se han centrado fundamentalmente en los

clústeres hidruro de wolframio de fórmula general $[W_3Q_4H_3(dmpe)_3]^+$ ($Q = S, Se$), aunque se postula un mecanismo similar para el clúster hidruro de molibdeno $[Mo_3S_4H_3((R, R)\text{-Me-BPE})_3]^+$.^[7]

Las fuentes de hidrogeno utilizadas habitualmente en las reacciones de transferencia de hidrógeno son el isopropanol y los formiatos.^[22] Actualmente, se conocen una variedad muy amplia de catalizadores que utilizan formiatos en la reducción de nitroarenos, tales como, complejos de paladio,^[23] rutenio,^[23,24] rodio,^[23] cobalto,^[25] cobre,^[25] hierro.^[26] Cabe destacar que entre ellos no se encuentra ningún complejo de molibdeno. El primer ejemplo que aparece en la bibliografía data de 1986, en el que M. R. DuBois y colaboradores catalizan la reducción de nitroarenos con dos complejos dinucleares de molibdeno (IV), $[MeCpMo(\mu\text{-S})_2S_2CH_2]$ y $[MeCpMo(\mu\text{-S})(\mu\text{-SH})_2]$, utilizando hidrógeno gas como fuente de hidrogeno.^[27] Recientemente, se han publicado algunos ejemplos, que con esta misma finalidad, también utilizan hidrógeno o silanos, como en el caso del dioxocomplejo MoO_2Cl_2 ,^[28,29] o etanol en presencia de cantidades estequiométricas de $Mo(CO)_6$.^[30-32]

En la primera sección de este capítulo se discute la síntesis del clúster hidruro de molibdeno $[Mo_3S_4H_3(dmpe)_3](BPh_4)$ (**20**(BPh_4)) y su caracterización mediante espectrometría de masas ESI, espectroscopia de RMN, difracción de rayos X en monocristal y voltametría cíclica. A continuación, se describen los ensayos catalíticos realizados con este clúster en la reducción de derivados del nitrobenzeno para obtener las correspondientes anilinas funcionalizadas. Asimismo, se realiza una discusión detallada de estos estudios, a partir de los que se propone un ciclo catalítico para las especies clúster que participan en esta reacción.

7.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

La preparación del clúster hidruro de molibdeno de fórmula $[Mo_3S_4H_3(dmpe)_3](BPh_4)$ (**20**(BPh_4)) se abordó inicialmente adaptando el procedimiento de síntesis utilizado para la preparación de todos los clústeres hidruro trinucleares del grupo 6 descritos hasta la fecha (ver Figura 7.3). Este procedimiento fue publicado por primera vez por F. A. Cotton en 1989, y consiste en la sustitución de los ligandos halogenuro del clúster precursor por ligandos hidruro mediante reacción con un gran exceso de sal de borohidruro.^[3]

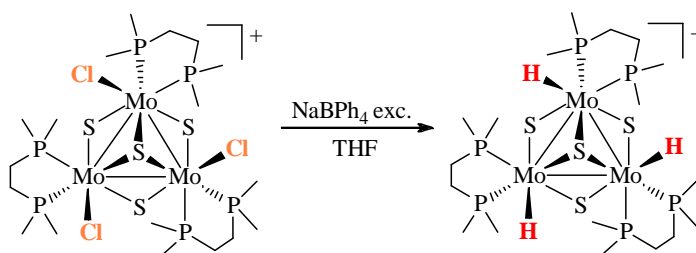


Figura 7.3

*Procedimiento de síntesis para la obtención del clúster hidruro $[Mo_3S_4H_3(dmpe)_3](BPh_4)$ (**20**(BPh_4))*

Al utilizar esta metodología general se observa que la reacción entre el clúster $[Mo_3S_4Cl_3(dmpe)_3](BPh_4)$ y la sal de borohidruro no resulta en el hidruro deseado, sino que en su lugar se obtiene una disolución amarronada propia de la descomposición del clúster. Finalmente, la reacción se ha llevado a cabo con éxito utilizando el mismo disolvente, THF seco, pero una cantidad considerablemente menor de la sal de borohidruro, lo cual resulta ser una condición indispensable. Concretamente, la cantidad de borohidruro de sodio utilizada es únicamente de 9 equivalentes respecto a la cantidad de clúster. Es importante destacar que aunque el borohidruro de sodio es un agente reductor, su papel en esta reacción es la de dador de ligandos hidruro, sin alterar el estado de oxidación del molibdeno (IV).

La purificación del producto deseado se efectúa siguiendo dos metodologías diferentes. La primera de ellas consiste en la eliminación del disolvente, redisolución en diclorometano y filtrado para eliminar el exceso de agente reductor y las sales inorgánicas formadas en el transcurso de la reacción. El producto final se obtiene con un rendimiento del 80%. La segunda metodología consiste en la purificación por cristalización. Para ello, en ausencia de oxígeno, se añade una capa de éter dietílico seco sobre la mezcla de reacción y se deja que difunda a temperatura ambiente hasta observar la aparición de cristales. Estos cristales presentan la calidad suficiente para su caracterización estructural mediante difracción de rayos X en monocristal. A continuación los cristales obtenidos se lavan con agua, etanol y éter dietílico obteniendo un rendimiento del 75%.

El clúster $20(\text{BPh}_4)$ es estable en estado sólido y puede manipularse en disolución incluso con exposiciones no excesivamente prolongadas al aire, hecho que ha permitido su completa caracterización mediante espectrometría de masas ESI y espectroscopía de RMN. La Figura 7.4 muestra el espectro de masas del clúster $20(\text{BPh}_4)$ donde puede observarse el pico base centrado en m/z 868.9, el cual corresponde al ion pseudomolecular 20^+ . Éste presenta una excelente concordancia con la distribución isotópica simulada, obtenida teniendo en cuenta la abundancia natural de sus elementos.

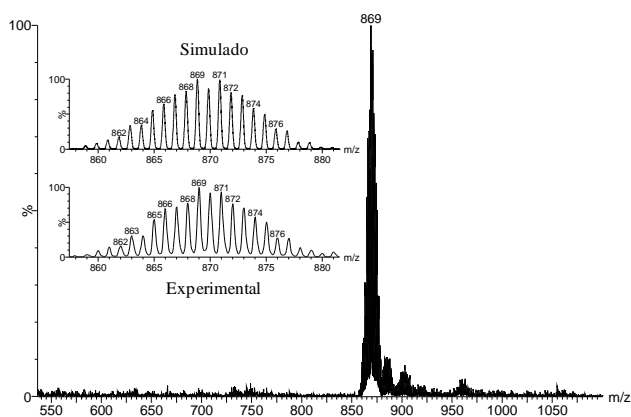


Figura 7.4

Espectro de masas experimental y simulado del clúster catiónico $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ (20^+).

El espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra dos señales de igual intensidad centradas en 24.00 y 41.12 ppm que corresponden a cada uno de los fósforos de la difosfina, situados por encima y por debajo del plano formado por los tres átomos de molibdeno, tal y como se representa en la Figura 7.5. Estas dos señales se presentan como dobletes con una constante de acoplamiento $^2J_{\text{P-P}}$ de 15.9 Hz debida al acoplamiento existente entre los distintos átomos de fósforo de la misma difosfina.

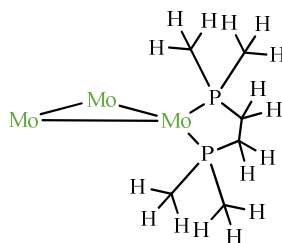


Figura 7.5

Representación simplificada de un ligando difosfina coordinado en forma quelato a la unidad Mo_3S_4 .

En el espectro de RMN de protón se observan cuatro dobletes asignados a los cuatro metilos no equivalentes unidos dos a dos a los distintos átomos de fósforo de la difosfina. Su multiplicidad se debe al acoplamiento a dos enlaces con el átomo de fósforo al que se encuentran unidos. Los hidrógenos diastereotópicos del puente etileno de la difosfina se presentan como cuatro señales de elevada multiplicidad. Tal y como se muestra en la Figura 7.6, la señal del hidruro aparece como un doblete como consecuencia del acoplamiento entre los ligandos hidruro y los dos átomos de fósforo no equivalentes unidos al mismo átomo metálico, con unas constantes de acoplamiento $^2J_{\text{P-H}}$ de 62.8 y 36.5 Hz.

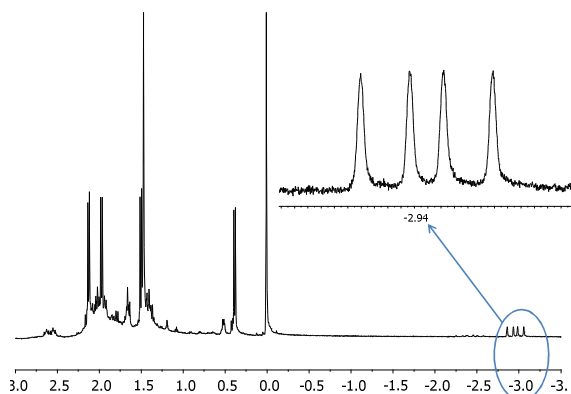


Figura 7.6

*Región del hidruro del espectro de RMN de ^1H del clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)$ (**20**(BPh_4)).*

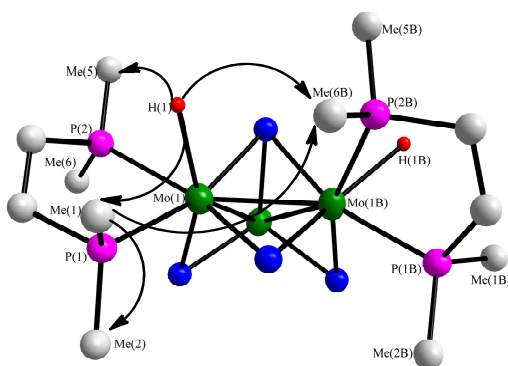
Esta señal aparece a desplazamientos químicos negativos centrada a -2.95 ppm, tendencia que ya se había observado en los clústeres hidruro de fórmula general $[\text{M}_3\text{Q}_4\text{H}_3(\text{difosfina})_3]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) publicados hasta la fecha. La Tabla 7.1 muestra el valor del desplazamiento químico donde aparece la señal del hidruro para esta familia de clústeres. Si realizamos un estudio comparativo del valor del desplazamiento químico que presenta la señal del hidruro para esta familia de clústeres, concluimos que los compuestos de molibdeno presentan valores más negativos que sus homólogos de wolframio. Por otro lado, los clústeres que contienen selenio como calcógeno también presentan valores más negativos respecto a sus homólogos de azufre. Por último, para un mismo metal y calcógeno el valor del desplazamiento químico del hidruro viene determinado por la basicidad de la difosfina, de modo que cuanto mayor sea ésta, más negativo será el desplazamiento químico. De este modo, la secuencia final queda del siguiente modo: $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dppe})_3]^+ > [\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3((\text{R},\text{R})\text{-Me-BPE})_3]^+ > [\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{depe})_3]^+ > [\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$.

Tabla 7.1

*Desplazamiento químico en la región del hidruro para el clúster [Mo₃S₄H₃(dmpe)₃]⁺ (**20**⁺) y para sus clústeres homólogos.*

Compuesto	δ (ppm)
[Mo ₃ S ₄ H ₃ (dmpe) ₃] ⁺	-2.950
[Mo ₃ S ₄ H ₃ ((R,R)-Me-BPE) ₃] ⁺	-2.370 ^[7]
[W ₃ S ₄ H ₃ ((R,R)-Me-BPE) ₃] ⁺	-0.408 ^[7]
[W ₃ S ₄ H ₃ (dmpe) ₃] ⁺	-0.914 ^[3]
[W ₃ S ₄ H ₃ (dppf) ₃] ⁺	0.970 ^[5]
[W ₃ S ₄ H ₃ (depe) ₃] ⁺	-0.800 ^[3]
[W ₃ Se ₄ H ₃ (dmpe) ₃] ⁺	-2.450 ^[6]
[W ₃ Se ₄ H ₃ (dppf) ₃] ⁺	-1.230 ^[33]

Para una completa asignación de las señales de fósforo y de protón, se han realizado experimentos de protón con desacoplamiento selectivo de fósforo y experimentos NOESY1D. Esta asignación se ilustra en la Figura 7.7 en la que se representan los contactos dipolares observados experimentalmente, así como la numeración de los átomos.

**Figura 7.7**

Representación de los contactos NOE utilizados para la completa asignación de las señales de fósforo y protón. Los ligandos de uno de los molibdenos se han omitido por claridad.

Al realizar el experimento de protón con desacoplamiento selectivo del fósforo situado a 41.12 ppm, se observa como las señales doblete de los metilos situadas a 2.19 y 2.00 ppm aparecen como singletes, mientras que la señal del hidruro pasa a ser un doblete. De este modo, se confirma que el fósforo que hemos desacoplado es el que se encuentra directamente unido al metilo Me(2), y que se corresponde al fósforo P(1) de la Figura 7.7. Cuando se irradia selectivamente el doblete correspondiente al hidruro, el espectro NOESY1D (Figura 7.8, espectro b)) muestra que tres de las cuatro señales pertenecientes a los metilos dan lugar a acoplamiento dipolar. En particular, la única señal que no presenta acoplamiento dipolar es la situada a 2.19 ppm y se corresponde con la señal situada más lejos espacialmente y etiquetada como Me(2) en la Figura 7.7. Además, también se puede atribuir la señal de 2.00 ppm al otro metilo que se encuentra directamente unido a este átomo de fósforo, el cual se etiqueta como Me(1).

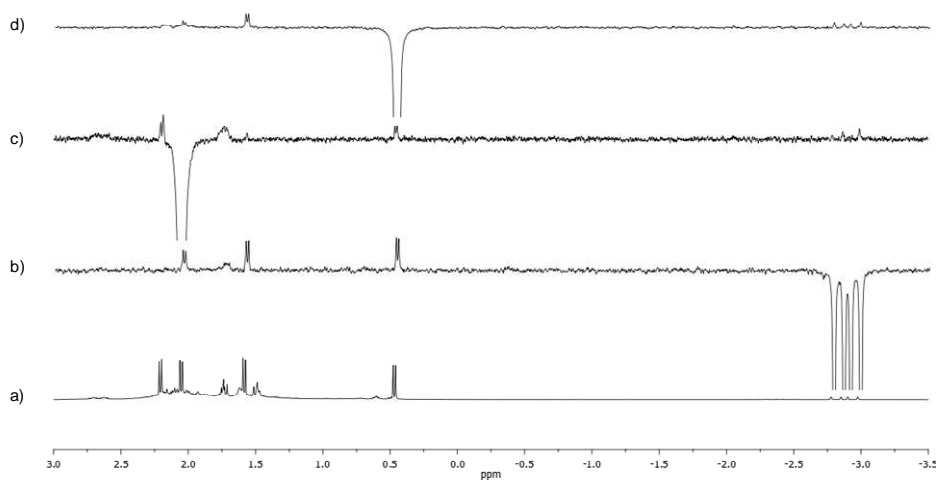


Figura 7.8

*a) Espectro de protón del clúster $[Mo_3S_4H_3(dmpe)_3](BPh_4)$ (**20**(BPh_4)) y espectros NOESY1D obtenidos al irradiar selectivamente: b) la señal del hidruro, c) la señal del metilo Me(1) y d) la señal del metilo Me(6).*

Para asignar las dos señales de protón pertenecientes a los metilos enlazados al fósforo P(2) situado a 24.00 ppm, se ha registrado el espectro NOESY1D irradiando selectivamente el doblete correspondiente al metilo Me(1) (Figura 7.8, espectro c)). Aquí se observa un efecto NOE intenso correspondiente al metilo Me(2) que se encuentra directamente unido al mismo átomo de fósforo P(1), además de un efecto NOE débil sobre la señal del hidruro y sobre la señal centrada a 0.40 ppm, que a partir de la Figura 7.7, se puede asignar al metilo Me(6). Por tanto, por descarte se confirma que la señal situada a 1.51 ppm corresponde al metilo Me(5). Para corroborar esta asignación, también se ha registrado el espectro NOESY1D irradiando selectivamente la señal del metilo Me(6) (Figura 7.8, espectro d)), el cual, como es de esperar, muestra un efecto NOE intenso sobre la señal del Me(5) y un efecto NOE de menor intensidad sobre las señales del hidruro y Me(1). De este modo, queda confirmado que la asignación de las señales se ha realizado correctamente.

En el espectro de RMN de ¹³C cabe esperar un total de seis señales, cuatro de ellas pertenecientes a los cuatro metilos unidos a los átomos de fósforo, y las otras dos correspondientes a los carbonos del puente etileno. Sin embargo, estas dos últimas señales, al igual que dos de las cuatro señales pertenecientes a los grupos metileno, aparecen solapadas. Por este motivo, la asignación de cada una de estas señales se ha realizado mediante experimentos bidimensionales ¹H-¹³C (gHSQC). La Figura 7.9, muestra el espectro de protón y carbono, junto con la correlación ¹H-¹³C a un enlace para el compuesto **20**(BPh₄). Los espectros únicamente muestran las señales pertenecientes al clúster, obviando las señales correspondientes al contraión, las cuales aparecen en la zona de aromáticos.

A partir de la Figura 7.9 se concluye que la señal de carbono centrada a 21.7 ppm proviene del solapamiento de dos dobletes pertenecientes a dos grupos metileno, ya que esta señal correlaciona con dos señales de protón diferentes. La multiplicidad que presentan las señales pertenecientes a los grupos metileno, se explica en base al acoplamiento con el átomo de fósforo al que se encuentran

directamente unidos. Paralelamente, la señal centrada a 28.73 ppm correlaciona con las cuatro señales de protón pertenecientes a los cuatro hidrógenos diastereotópicos del puente etileno de la difosfina, corroborando que esta señal es el resultado de las dos señales de los carbonos a los que se encuentran enlazados estos hidrógenos no equivalentes. Estas dos señales teóricamente deberían aparecer como doble dobletes debido a los acoplamientos a uno y dos enlaces con los dos átomos de fósforo.

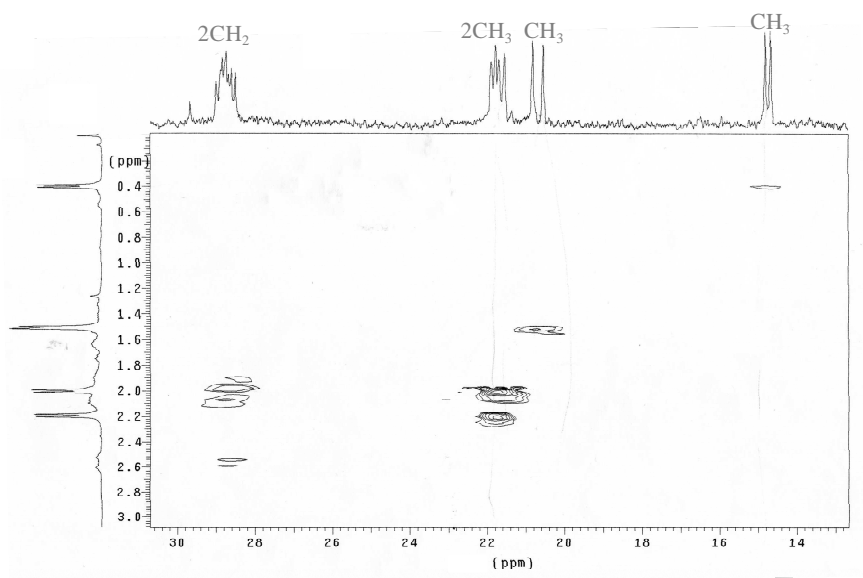


Figura 7.9

Espectro ^1H - ^{13}C gHSQC para el clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)$ ($\mathbf{20}(\text{BPh}_4)$)

7.3. ESTRUCTURA MOLECULAR

La determinación estructural del clúster $\mathbf{20}(\text{BPh}_4)$ constituye el primer ejemplo en el que un clúster trinuclear hidruro con unidad central Mo_3S_4 coordinado a difosfinas es caracterizado cristalográficamente. En la Figura 7.10 se representa el diagrama ORTEP del catión $\mathbf{20}^+$.

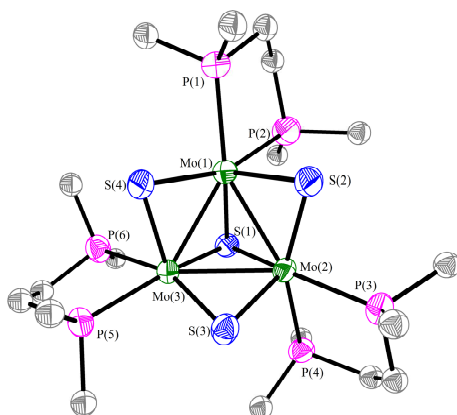


Figura 7.10

Representación ORTEP del catión $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+ \mathbf{20}^+$.

El clúster $\mathbf{20}(\text{BPh}_4)$ cristaliza en el grupo espacial triclínico P-1, el cual no impone ninguna simetría cristalográfica. A pesar de ello, la unidad Mo_3S_4 presenta una simetría efectiva C_{3v} como consecuencia de la existencia de un eje ternario de rotación y un plano que contiene a este eje, ambos perpendiculares al plano formado por los tres átomos metálicos, los cuales se encuentran dispuestos de modo que forman un triángulo aproximadamente equilátero. Al igual que el resto de clústeres trinucleares presentados a lo largo de esta tesis doctoral, por debajo de este plano se sitúa un átomo de azufre apuntado ($\mu_3\text{-S}$) unido a los tres centros metálicos, mientras que por la parte superior existen tres átomos de azufre puente ($\mu_2\text{-S}$) entre dos metales. El entorno de coordinación en forma de octaedro distorsionado de cada átomo de molibdeno es completado por dos átomos de fósforo pertenecientes a la difosfina, situados uno en posición *trans* respecto al azufre apuntado ($\mu_3\text{-S}$) y el otro en posición *trans* respecto al azufre puente ($\mu_2\text{-S}$). La vacante de coordinación que queda en la posición *trans* al otro azufre puente pertenece al ligando hidruro, el cual no se puede detectar mediante difracción de rayos X. La presencia de los ligandos hidruro ha sido confirmada, tal y como hemos comentado con anterioridad, mediante espectrometría de masas ESI y espectroscopia de RMN. En la Tabla 7.2 se muestran las distancias de enlace más relevantes del compuesto $\mathbf{20}(\text{BPh}_4)$,

comparadas con las del clúster precursor halogenado, así como con las del clúster homólogo de wolframio.

Tabla 7.2

*Distancias de enlace promedio (Å) más relevantes del clúster $[Mo_3S_4H_3(dmpe)_3](BPh_4)$ (**20**(BPh_4)), así como de su precursor halogenado $[Mo_3S_4Cl_3(dmpe)_3]^+$ y de su homólogo de wolframio $[W_3S_4H_3(dmpe)_3]^+$.^[3]*

Distancia (Å)	$[Mo_3S_4H_3(dmpe)_3]^+$	$[Mo_3S_4Cl_3(dmpe)_3]^+$	$[W_3S_4H_3(dmpe)_3]^+$
Grupo espacial	P-1	R3c	P2(1)/c
Mo-Mo	2.744[5]	2.766(4)	2.751[4]
Mo-(μ_3 -S)	2.346[4]	2.360(9)	2.354[2]
Mo-(μ_2 -S) ^a	2.324[2]	2.290(7)	2.341[4]
Mo-(μ_2 -S) ^b	2.329[4]	2.336(7)	2.329[6]
Mo-P(1) ^c	2.467[12]	2.534(8)	2.476[9]
Mo-P(2) ^d	2.524[9]	2.605(8)	2.516[5]

^a Distancia *trans* al enlace Mo-X

^d Distancia *trans* al enlace Mo- μ_2 -S

^b Distancia *trans* al enlace Mo-P(2)

() Desviación estándar de la medida

^c Distancia *trans* al enlace Mo- μ_3 -S

[] Desviación estándar de la media

Las distancias intermetálicas son consistentes con la presencia de un enlace sencillo Mo-Mo y con un estado de oxidación IV para cada uno de los molibdenos.^[34,35] Las distancias de enlace Mo-S siguen la misma tendencia que en otros clústeres con unidad M_3Q_4 (M = Mo, W; Q = S, Se) publicados hasta la fecha,^[5,6] existiendo dos tipos de distancias no equivalentes M-(μ_2 -S) según tengan en posición *trans* un fósforo o un ligando hidruro, y siempre ambas más pequeñas que la distancia M-(μ_3 -S). El clúster **20**⁺ presenta distancias de enlace muy similares a su homólogo de wolframio $[W_3S_4H_3(dmpe)_3]^+$. Sin embargo, cuando la comparación se realiza sobre su homólogo halogenado $[Mo_3S_4Cl_3(dmpe)_3]^+$, se observa que las distancias no equivalentes Mo-(μ_2 -S) del clúster hidruro son más semejantes que en el clúster halogenado. Este hecho es debido a un alargamiento de la distancia de enlace

Mo-(μ₂-S) *trans* al ligando hidruro, la cual se atribuye a una influencia *trans* similar del ligando hidruro respecto al fósforo y mayor que la del ligando cloro. Respecto a las distancias Mo-P, éstas sufren una disminución significativa de hasta 0.08 Å, que se puede atribuir al pequeño tamaño del ligando, y por lo tanto a la menor congestión estérica producida por el ligando hidruro con respecto al cloruro alrededor del molibdeno.

7.4. PROPIEDADES RÉDOX

Debido a la gran importancia que presentan los complejos hidruro de metales de transición en el ámbito de la catálisis, el estudio de las propiedades rédox del clúster **20**(BPh₄) se presenta como una tarea imprescindible, ya que conociendo el comportamiento rédox asociado a los centros metálicos, es posible estudiar sus potenciales aplicaciones en el campo de la catálisis. Además en este tipo de compuestos, este conocimiento también nos aporta información sobre su reactividad frente a la incorporación de un segundo metal M', ya que, a excepción del Cu,^[36] para que tenga lugar la formación de especies heterobimetálicas de núcleo central Mo₃M'S₄, debe producirse la reducción de la unidad central Mo₃S₄.^[37]

La Figura 7.11 representa el voltamograma del clúster **20**(BPh₄) obtenido utilizando diclorometano como disolvente, (n-Bu₄N)(PF₆) como electrolito soporte y un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia. El voltamograma de este clúster muestra un único proceso rédox a un potencial E_{1/2} = -1.41 V. La separación entre el potencial del pico catódico (E_c) y anódico (E_a) es 0.09 V y la relación i_c/i_a se aproxima a la unidad cuando la velocidad de barrido aumenta, indicando que se trata de un proceso cuasireversible. En base a lo explicado en el capítulo 3, por analogía con su clúster homólogo halogenado, este proceso se atribuye a la reducción del núcleo metálico Mo₃S₄ a través de un proceso de transferencia bielectrónica cuasireversible, tal como representa la ecuación 7.1.



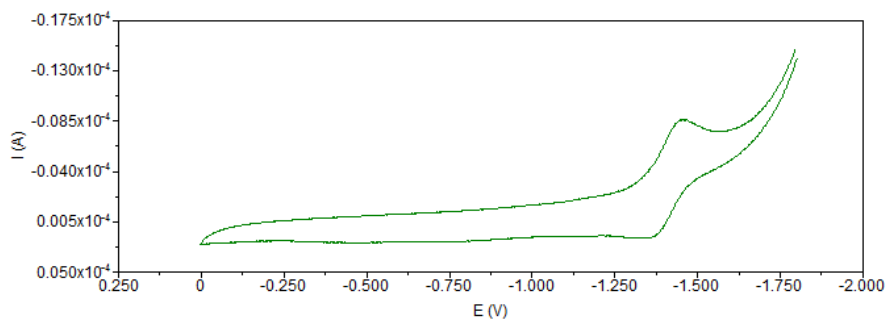


Figura 7.11

*Voltamograma del clúster $[Mo_3S_4H_3(dmpc)_3](BPh_4)$ (**20**(BPh₄)) en diclorometano a 100 mV/s.*

Si comparamos el valor de onda media ($E_{1/2}$) para este proceso de reducción entre el clúster **20**(BPh₄) ($E_{1/2} = -1.41$ V) y su homólogo y precursor halogenado $[Mo_3S_4Cl_3(dmpc)_3](PF_6)$ ($E_{1/2} = -0.75$ V), se observa que el intercambio de ligandos cloro por ligandos hidruro produce un desplazamiento catódico de *ca.* 0.66 V, y por lo tanto es más difícil de reducir. Este efecto se atribuye a la mayor capacidad dadora del ligando hidruro frente al ligando cloro. La dificultad de reducción que presenta el clúster hidruro puede explicar su carácter inerte frente a otros metales de transición divalentes como por ejemplo son Fe^{2+} y Co^{2+} , aún en presencia de un reductor.

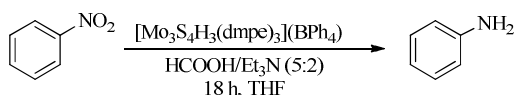
7.5. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA REDUCCIÓN DE NITROARENOS

En esta sección se aborda el estudio de la actividad catalítica del clúster **20**(BPh₄) en la reducción de sustratos orgánicos, en particular en la reducción de derivados del nitrobenzono para obtener las correspondientes anilinas funcionalizadas. Los primeros ensayos catalíticos están dirigidos hacia la optimización de las condiciones de reacción (temperatura, agente reductor, cantidad de catalizador y tiempo de reacción) utilizando el nitrobenzono como sustrato modelo y tetrahidrofurano como disolvente. Tal y como muestra la Tabla 7.3, la temperatura de reacción es un factor

clave para que se produzca la reducción del nitrobenceno, ya que a temperatura ambiente no se observa reacción alguna, mientras a 70 °C se obtiene una conversión total del producto de partida.

Tabla 7.3

Influencia de la temperatura sobre la reducción catalítica del nitrobenceno a anilina.^[a]



Entrada	Temperatura (°C)	Conversión (%) ^[b]	Rendimiento (%) ^[b]
1	25	-	-
2	60	80	77
3	70	>99	>99

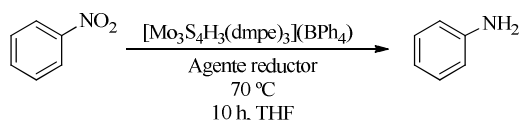
^[a] Condiciones de Reacción: 0.025 mmol nitrobenceno, 5 equiv. HCOOH usando una mezcla HCOOH/Et₃N (5:2), 10 mol% catalizador, 2 mL THF, 18 h. ^[b] Determinado por CG usando *n*-hexadecano como estándar interno.

A continuación, se estudia el papel que diferentes agentes reductores tienen sobre la reacción, obteniéndose los resultados recogidos en la Tabla 7.4. El mejor resultado se obtiene cuando se utiliza una mezcla azeotrópica de HCOOH y Et₃N (5:2), mientras que cuando éstos se utilizan por separado es necesario prolongar el tiempo de reacción (entradas 1-3). Por otro lado, cuando se utilizan silanos, que son reactivos de precio más elevado que generan una gran cantidad de residuos no deseados, se produce una disminución en la selectividad de la reacción obteniéndose únicamente un 75% de rendimiento hacia la formación de anilina (entrada 4). Para descartar la posibilidad de que la reducción del nitrobenceno tenga lugar mediante el hidrogeno producido en un posible proceso de descomposición del ácido fórmico, y por lo tanto asegurarnos de que esta reacción se produce a través de un mecanismo de transferencia de hidrogeno, se han realizado experimentos en los que se utiliza hidrogeno como agente reductor (entrada 5). A la vista de la baja reactividad observada, con trazas de anilina alrededor de un 5%, se puede afirmar que la

reducción de nitrobenzono transcurre a través de un mecanismo de transferencia de hidrógeno, y no mediante un proceso de hidrogenación.

Tabla 7.4

Utilización de diferentes agentes reductores para la reducción catalítica del nitrobenzono a anilina.^[a]



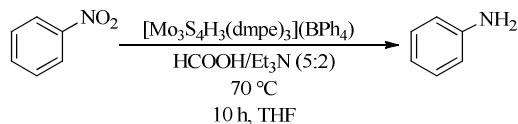
Entrada	Agente Reductor	Conversión (%) ^[b]	Rendimiento (%) ^[b]
1	HCOOH/Et ₃ N (5:2)	>99	>99
2	HCOO(NH ₄)	32	29
3	HCOOH	23	22
4 ^[c]	PhSiH ₃	>99	75
5 ^[d]	H ₂	9	5

^[a] Condiciones de Reacción: 0.1 mmol nitrobenzono, 3.5 equiv. agente reductor, 3 mol% catalizador, 2 mL THF, 10 h, 70 °C. ^[b] Determinado por CG usando *n*-hexadecano como estándar interno. ^[c] 8 mol% catalizador, 18 h. ^[d] 5 o 30 bar H₂, 15 h, 80 °C.

También se han realizado experimentos adicionales para comprobar si hay una descomposición improductiva del ácido fórmico hacia hidrogeno, y al mismo tiempo conocer la cantidad de reductor necesaria para que se produzca la reacción de forma completa. Para ello, tal y como muestra la Tabla 7.5, la cantidad de agente reductor se aumenta gradualmente desde 1 a 3.5 equivalentes de HCOOH (utilizando la mezcla azeotrópica 5:2 de HCOOH y Et₃N). En este último caso el rendimiento obtenido supera el 99%. Es importante destacar que al usar cantidades estequiométricas de HCOOH (3 equivalentes), se obtiene un rendimiento del 97% hacia la formación de anilina. Esto indica que prácticamente todo el HCOOH se consume en la reducción del nitrobenzono, y que por lo tanto no es necesario tomar medidas especiales de seguridad (como por ejemplo ocurre cuando se utiliza H₂) cuando la reacción se realiza a gran escala.

Tabla 7.5

Influencia de la variación de la cantidad de agente reductor sobre la reducción catalítica del nitrobenzeno a anilina.^[a]



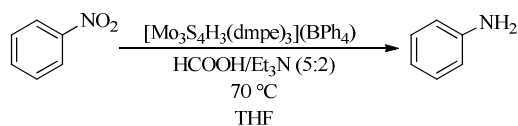
Entrada	HCOOH/Et ₃ N (5:2) (equiv)	Conversión (%) ^[b]	Rendimiento (%) ^[b]
1	1	38	33
2	2	70	65
3	3	98	97
4	3.5	>99	>99

^[a] Condiciones de Reacción: 0.1 mmol nitrobenzeno, 3 mol% catalizador, 2 mL THF, 10 h, 70 °C.

^[b] Determinado por CG usando *n*-hexadecano como estándar interno.

Tabla 7.6

Influencia de la variación de la cantidad de catalizador sobre la reducción catalítica del nitrobenzeno a anilina.^[a]



Entrada	[Mo ₃ S ₄ H ₃ (dmpe) ₃](BPh ₄) (mol%)	Conversión (%) ^[b]	Rendimiento (%) ^[b]
1	-	-	-
2 ^[c]	1	97	91
3 ^[d]	2	90	86
4	3	>99	>99

^[a] Condiciones de Reacción: 0.1 mmol nitrobenzeno, 3.5 equiv. HCOOH usando una mezcla HCOOH/Et₃N (5:2), 2 mL THF, 10 h, 70 °C. ^[b] Determinado por CG usando *n*-hexadecano como estándar interno. ^[c] 21 h. ^[d] 15 h.

Por último, para terminar de optimizar las condiciones de reacción se han realizado experiencias utilizando diferentes cantidades de catalizador (ver Tabla 7.6). La cantidad óptima de 3 mol% de catalizador con respecto al sustrato se elige en base a criterios de conversión, que resulta incompleta cuando se utiliza un 1 mol% y que en el caso de usar 2 mol% requiere de tiempos de reacción considerablemente mayores. Obviamente, cuando no se utiliza catalizador, no se observa conversión alguna del producto de partida.

Un aspecto muy importante de la reducción de nitroarenos a gran escala, es la formación de productos secundarios como la hidroxilamina, el cual es un compuesto cancerígeno y altamente explosivo a altas concentraciones debido a su inestabilidad térmica.^[38,39] Concretamente, al seguir el protocolo optimizado para el catalizador trinuclear hidruro de molibdeno (**20**(BPh₄)) no se detectan trazas de hidroxilamina (<1%) en el producto final, a la vez que se obtienen excelentes rendimientos (>99%) hacia la formación de anilina. La Figura 7.12, ilustra la selectividad de esta reducción catalítica, ya que en todo momento el rendimiento de la anilina coincide exactamente con la conversión del nitrobenceno.

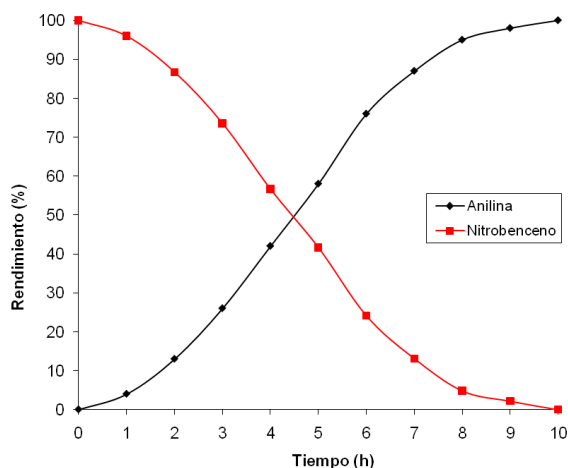


Figura 7.12

Evolución del rendimiento de la anilina y nitrobenceno con el tiempo.

Desde un punto de vista mecanístico, la reducción de nitroarenos puede producirse a través de dos rutas diferentes, la directa (color rojo, Figura 7.13) o la indirecta.^[40,41] Asimismo, existen dos variantes de la ruta directa, una que consiste en tres procesos de reducción a través de la formación de nitrosoareno y la hidroxilamina, y otra variante en la que la reducción tiene lugar sin la formación previa de nitrosoareno. Sin embargo, la ruta indirecta implica la condensación de nitrosoareno previamente formado y la hidroxilamina para dar lugar al derivado azoxy, el cual se reduce vía la formación de azobenceno y 1,2-difenil-hidracina, obteniéndose de este modo la anilina.

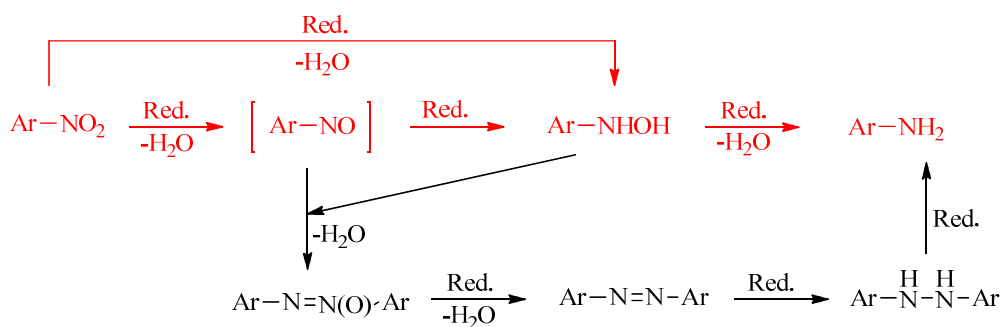


Figura 7.13

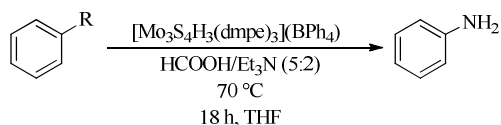
Posibles rutas de reacción para la reducción de nitrobenzono a anilina. Ruta directa marcada en rojo.

Con objeto de descartar una de las rutas a favor de la otra (directa o indirecta) se hizo un seguimiento de la reacción con el tiempo por cromatografía de gases acoplada a masas (CG-MS). Desafortunadamente, esta técnica no resultó concluyente, ya que tal y como se muestra en la Figura 7.12 la reacción es completamente selectiva ($>99\%$) en todo momento. Por este motivo, se decide llevar a cabo la reducción de azobenceno en lugar de nitrobenzono usando una cantidad de catalizador mayor (20 mol%) que la utilizada bajo condiciones catalíticas. La razón de utilizar este exceso de catalizador se debe a que en la reducción de nitrobenzono bajo condiciones catalíticas, el azobenceno es una especie transitoria, y por lo tanto la cantidad relativa de catalizador respecto a este intermedio (azobenceno) es mucho

más grande que la cantidad catalítica. En estas condiciones de reacción, incluso aumentando el tiempo de reacción a 18 h, la conversión de azobenceno es del 90%, y la anilina únicamente se obtiene en un 25% de rendimiento (entrada 1, Tabla 7.7). Cuando azoxybenceno es utilizado como producto de partida bajo estas condiciones de exceso de catalizador (20 mol%), el azobenceno aparece como producto primario con un 20% de rendimiento, mientras que la anilina únicamente se obtiene en un 16% de rendimiento (entrada 2, Tabla 7.7). Por tanto, en base a estos resultados se concluye que preferiblemente el nitrobenzoceno se reduce a anilina en presencia del clúster trinuclear hidruro de molibdeno (**20**(BPh₄)) a través de la ruta directa.

Tabla 7.7

*Reducción de diferentes intermedios de reacción dirigida a determinar el camino de reacción seguido en la reducción del nitrobenzoceno en presencia del clúster **20**(BPh₄).^[a]*



Entrada	Sustrato (R)	Conversión (%) ^[b]	Rendimiento (%) ^[b]	
			Anilina	Azobenceno
1	Azobenceno (N=N-Ph)	90	25	10
2	Azoxybenceno (ON=N-Ph)	>99	16	20
3	Nitrosobenceno (NO)	>99	37	2

^[a] Condiciones de Reacción: 0.1 mmol sustrato, 3.5 equiv. HCOOH usando una mezcla HCOOH/Et₃N (5:2), 20 mol% catalizador, 2 mL THF, 18 h, 70 °C. ^[b] Determinado por CG usando *n*-hexadecano como estándar interno.

Por otro lado, cuando nitrosobenceno se utiliza como producto de partida no se obtiene un rendimiento cuantitativo, y los resultados indican que la reacción transcurre a través de las dos rutas, la directa e indirecta, ya que el rendimiento de anilina es ligeramente mayor que el obtenido en la reducción de azobenceno o azoxybenceno (entrada 3, Tabla 7.7). El hecho de que la reducción de este sustrato

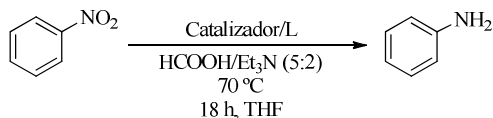
también transcurra a través de la ruta indirecta no es sorprendente, ya que en el medio de reacción existe una gran cantidad de nitrosobenceno que puede reaccionar con la hidroxilamina generada para dar lugar a azoxybenceno.

Tal y como se ha concluido anteriormente, la reducción del nitrobenceno catalizada por el clúster **20**(BPh_4) transcurre a través de la vía directa, la cual a su vez presenta dos variantes en las que la diferencia radica en la formación de nitrosobenceno como intermedio de reacción (ver Figura 7.13). Sin embargo, los resultados obtenidos mediante la reducción de nitrosobenceno no permiten descartar la variante más larga de la ruta directa, es decir la que conlleva la formación de nitrosobenceno. La reacción puede transcurrir a través de este camino si se considera que el paso de reducción de nitrosobenceno a hidroxilamina es más rápido que el paso de reducción de nitrobenceno a nitrosobenceno, y por lo tanto se evita la acumulación de esta última especie y con ello la reacción de condensación entre el nitrosobenceno y la hidroxilamina para formar azoxybenceno.

Otro aspecto muy importante a tener en cuenta para poder referirse al término de catálisis con compuestos clúster (cluster catalysis), es que la especie clúster se mantenga intacta durante el ciclo catalítico, o al menos que las especies mononucleares provenientes de su descomposición no sean las responsables de la actividad catalítica.^[42] Con esta finalidad, se han realizado una serie de experimentos adicionales utilizando especies de menor nuclearidad en presencia o ausencia de la difosfina (dmpe) presente en el clúster **20**(BPh_4). La Tabla 7.8 recoge los resultados obtenidos, donde se observa una reactividad prácticamente nula hacia la reducción del nitrobenceno, lo que pone de manifiesto el comportamiento singular del clúster trinuclear hidruro de molibdeno (**20**(BPh_4)).

Tabla 7.8

Influencia de la variación de la cantidad de catalizador sobre la reducción catalítica del nitrobeneno a anilina.^[a]



Entrada	Catalizador (mol%)	Conversión (%) ^[b] con L/sin L	Rendimiento (%) ^[b] con L /sin L
1	MoO ₂ Cl ₂	2 / -	1 / -
2	Mo(CO) ₆	1 / 1	1 / -
3	MoO ₄ ·2H ₂ O	- / 1	- / -
4	Mo	6 / 1	2 / -
5	Mo ₂ Cl ₆ (THF) ₃	1 / 1	1 / -
6	MoO ₂	- / -	- / -
7	MoS ₂	1 / -	- / -

L = 1,2-(bis)dimetilfosfinoetano. ^[a] Condiciones de Reacción: 0.1 mmol nitrobeneno, 3.5 equiv. HCOOH usando una mezcla HCOOH/Et₃N (5:2), 3 mol% catalizador (M/L relación 1:1), 2 mL THF, 18 h, 70 °C. ^[b] Determinado por CG usando *n*-hexadecano como estándar interno.

Con el fin de confirmar la integridad de la especie clúster durante el transcurso de la reacción, se ha monitorizado la reacción mediante espectrometría de masas ESI, una técnica que a su vez permite extraer información mecánica importante.^[43-45] Para llevar a cabo esta monitorización se ha utilizado la técnica de infusión de muestra presurizada (PSI, Pressurized Sample Infusion) publicada recientemente por J. Scott McIndoe y colaboradores.^[46] Esta técnica permite la monitorización continua de la mezcla de reacción en condiciones anaeróbicas y a cualquier temperatura, lo que hace posible la detección de intermedios de reacción y de posibles complejos de menor nuclearidad generados a partir de la descomposición del clúster. Dichas especies son difíciles de detectar mediante el uso de otras técnicas,

como por ejemplo RMN, debido a su baja concentración y a su naturaleza transitoria. La Figura 7.14 muestra una representación esquemática del montaje requerido para llevar a cabo esta técnica.

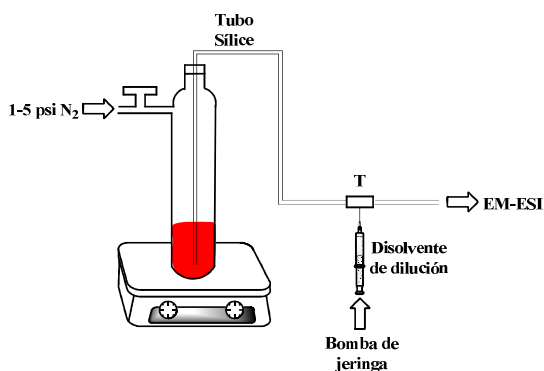


Figura 7.14

Esquema del montaje experimental requerido para la monitorización de la reacción utilizando la técnica de infusión de muestra presurizada (PSI).

Tal y como se observa en la Figura 7.14, la mezcla de reacción se extrae del tubo de schlenck a través de un capilar de sílice aplicando una sobrepresión en el interior del tubo de schlenck mediante una corriente de N₂, que permite al mismo tiempo la introducción continua de la muestra en el espectrómetro de masas. Para que la muestra tenga la concentración adecuada para su introducción en el espectrómetro de masas ESI, ésta es diluida con el disolvente deseado que se inyecta con una jeringa a través de una conexión en forma de T.

La monitorización de la reacción se llevó a cabo en primera instancia bajo las condiciones catalíticas optimizadas. En estas condiciones de reacción, el pico base corresponde a Et₃NH⁺, el cual inhibe la ionización del resto de especies clúster e imposibilita su detección. Debido a ello, se opta por utilizar un exceso de catalizador (50 mol%), frente al 3 mol% utilizado en las condiciones catalíticas optimizadas. En estas condiciones, la mezcla de reacción se calienta a 70 °C y se reexamina en intervalos regulares de tiempo hasta los 90 minutos de reacción. En este instante se

detecta por cromatografía de gases que el rendimiento de la anilina es del 25%. Es importante destacar que en ningún momento se detectan picos correspondientes a especies que pueden provenir de la degradación del clúster, todos los picos detectados se asignan a especies clúster trinucleares.

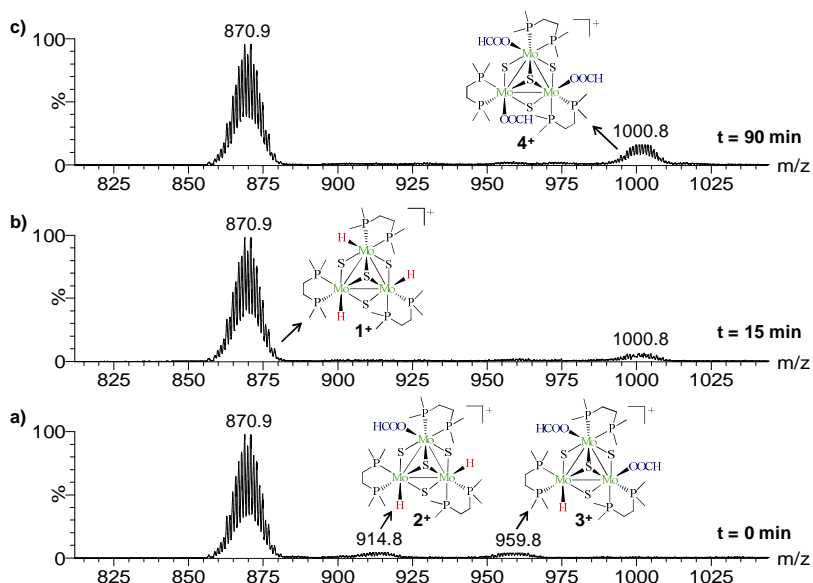


Figura 7.15

Espectros de masas obtenidos mediante la monitorización de la reacción a lo largo del tiempo.

En la Figura 7.15 se muestran los espectros de masas obtenidos mediante la monitorización a lo largo del tiempo. Inicialmente, a temperatura ambiente ($t = 0$ min; espectro a)), el espectro de masas muestra un pico muy intenso centrado a m/z 870 que se asigna al clúster hidruro $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ (**20⁺**). Además, también se observan dos picos de menor intensidad correspondientes a los clústeres formiato mono y disustituido $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_2(\text{OOCH})(\text{dmpe})_3]^+$ (**21⁺**) y $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}(\text{OOCH})_2(\text{dmpe})_3]^+$ (**22⁺**) centrados a m/z 914.8 y 959.8, respectivamente. La asignación de cada uno de estos picos se realiza en base al valor de m/z y por comparación con su distribución isotópica simulada, obtenida considerando la abundancia natural de los isótopos de los elementos que los constituyen. Tras 15

minutos de reacción (espectro b)), se observa una disminución de la intensidad de las señales correspondientes a los productos **21**⁺ y **22**⁺, acompañada de la aparición de una nueva señal asignada al clúster formiato trisustituido [Mo₃S₄(OOCH)₃(dmpe)₃]⁺ (**23**⁺) a m/z 1000.8. A los 30 minutos de reacción la relación de intensidades entre los picos correspondientes a los productos **20**⁺ y **23**⁺, sufre pequeñas variaciones y a partir de este momento se mantiene invariable hasta los 90 minutos (espectro c), donde se cesa la monitorización de la reacción.

El hecho de que los picos de los productos **20**⁺ y **23**⁺ sean los únicos picos que aparezcan, y que su relación de intensidades se mantenga constante a lo largo del tiempo, se puede explicar en base a que el clúster formiato **23**⁺ da lugar a la regeneración del clúster hidruro **20**⁺, siendo ésta una etapa lenta del ciclo catalítico, y por lo tanto el clúster formiato **23**⁺ un estado estacionario. Esta regeneración implica que se produzca un proceso β-eliminación en los ligandos formiato coordinados al clúster **23**⁺. Para validar esta hipótesis se ha estudiado la disociación en fase gas del clúster **23**⁺ mediante experimentos de disociación inducida por colisión (CID, collision induced dissociation). Tal y como se ha comentado en los capítulos anteriores, estos experimentos requieren una configuración de tres analizadores en el espectrómetro, de modo que en primer lugar se selecciona el catión **23**⁺ en el primer analizador, se hace interaccionar con argón en la celda de colisión a energía variable ($E_{\text{lab}} = 0\text{--}30$ eV) para inducir su fragmentación, y finalmente se detectan los productos de fragmentación en el tercer analizador.

La Figura 7.16 muestra los espectros obtenidos mediante la realización de estos experimentos a distintas energías de colisión. A una energía de colisión de 10 eV (espectro inferior) se produce la fragmentación de un ligando neutro difosfina para dar lugar al clúster insaturado [Mo₃S₄(OOCH)₃(dmpe)₂]⁺ (**23a**⁺). Aumentando la energía de colisión gradualmente hasta 20 eV, se produce, junto a la formación del clúster **23a**⁺, la liberación de una molécula de CO₂ para dar lugar al clúster [Mo₃S₄H(OOCH)₂(dmpe)₃]⁺ (**22**⁺), acompañada por la liberación de una molécula de ácido fórmico a partir de éste último generándose la especie monocatiónica [**23** –

$\text{CO}_2 - \text{HCO}_2\text{H}]^+$ (m/z 910.7). Además, cuando se trabaja a una energía de colisión de 30 eV se produce la liberación secuencial de una molécula de CO_2 , una de ácido fórmico y otra adicional de CO_2 a partir del clúster insaturado $\mathbf{23a}^+$, para dar lugar a las especies monocatiónicas $[\mathbf{23a} - \text{CO}_2]^+$ (m/z 807.0), $[\mathbf{23a} - \text{CO}_2 - \text{HCO}_2\text{H}]^+$ (m/z 761.2) y $[\mathbf{23a} - 2\text{CO}_2 - \text{HCO}_2\text{H}]^+$ (m/z 717.2). En base a estos experimentos y a los numerosos ejemplos encontrados en la literatura,^[26,47-52] se puede afirmar que es factible que tenga lugar un proceso β -eliminación de los ligandos formiato, y de este modo que el clúster $\mathbf{20}^+$ sea regenerado a partir del clúster formiato $\mathbf{23}^+$.

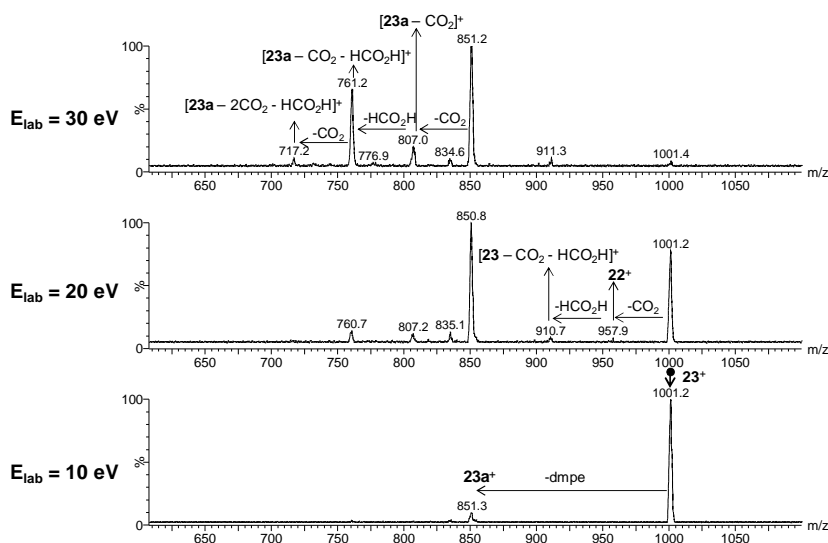


Figura 7.16

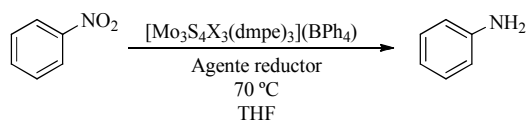
Experimentos masas-masas a energías de colisión crecientes en el compuesto catiónico $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OOCH})_3(\text{dmpe})_3]^+$ ($\mathbf{23}^+$).

Tras confirmar que la integridad del clúster se mantiene intacta durante el transcurso de la reacción, se han realizado algunas experiencias adicionales para corroborar que el clúster hidruro $\mathbf{20}(\text{BPh}_4)$ es realmente la especie activa (Tabla 7.9). Para ello, en primer lugar se ha llevado a cabo la reacción de reducción del nitrobenzono utilizando un exceso de clúster $\mathbf{20}(\text{BPh}_4)$ (55 mol%) en ausencia de agente reductor, es decir, sin añadir la mezcla 5:2 $\text{HCOOH}/\text{Et}_3\text{N}$ (entrada 1). Bajo

estas condiciones se observa que la anilina se obtiene en un 35% de rendimiento, mientras que no se observa conversión alguna del producto de partida cuando esta misma reacción se lleva a cabo utilizando el clúster halogenado [Mo₃S₄Cl₃(dmpe)₃](BPh₄) en lugar del clúster hidruro **20**(BPh₄) (entrada 2).

Tabla 7.9

*Experiencias para confirmar la actividad catalítica del clúster [Mo₃S₄H₃(dmpe)₃](BPh₄) (**20**(BPh₄)).^[a]*



Entrada	X	Agente Reductor	Conversión (%) ^[b]	Rendimiento (%) ^[b]
1 ^[c]	H	-	41	35
2 ^[c]	Cl	-	-	-
3 ^[d]	Cl	HCOOH/Et ₃ N (5:2)	65	65
4 ^[e]	Cl	HCOOH/Et ₃ N (5:2)	>99	>99

^[a] Condiciones de Reacción: 0.1 mmol nitrobenzeno, 3.5 equiv. agente reductor, 2 mL THF, 70 °C. ^[b] Determinado por CG usando *n*-hexadecano como estándar interno. ^[c] 55 mol% catalizador, 18 h. ^[d] 3 mol% catalizador, 10 h. ^[e] 3 mol% catalizador, 19 h.

Sin embargo, cuando el clúster halogenado [Mo₃S₄Cl₃(dmpe)₃](BPh₄) (3 mol%) se utiliza como catalizador en presencia de la mezcla 5:2 HCOOH/Et₃N, al igual que ocurre con el clúster **20**(BPh₄), se obtiene un excelente rendimiento (>99%) de anilina, aunque son necesarios mayores tiempos de reacción, alrededor de 19 h (entradas 3 y 4). Por lo tanto, a partir de los experimentos anteriores podemos concluir que el clúster hidruro **20**(BPh₄) es realmente la especie activa de la reacción, y que ésta se puede generar a partir de su homólogo halogenado. En base a los resultados experimentales presentados, es posible proponer un ciclo catalítico para las especies clúster que participan en la reducción de nitrobenzeno (Figura 7.17).

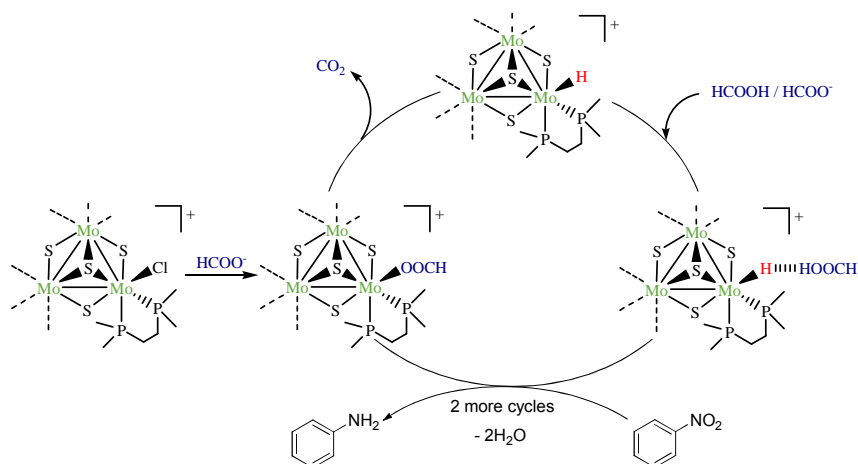


Figura 7.17

Ciclo catalítico propuesto para las especies clúster que participan en la reducción de nitrobenceno.

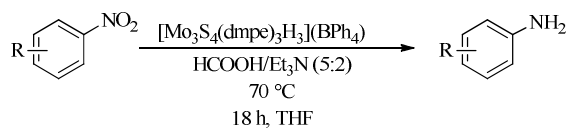
En un primer paso, una molécula de ácido fórmico ataca al clúster en la posición del enlace Mo-H dando lugar a la formación de un enlace de dihidrógeno entre el hidruro y el ácido. Este primer paso del ciclo catalítico se justifica en base a los estudios previos de reactividad frente a ácidos realizados por los grupos dirigidos por la profesora R. Llusar y M. G. Basallote sobre la familia de clústeres de fórmula general $[\text{M}_3\text{Q}_4\text{H}_3(\text{difosfina})_3]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$).^[6,7,20,21] A continuación, se produce la transferencia de hidrogeno al nitrobenceno para dar lugar al clúster formiato tras la coordinación de este ligando. Este último paso se ve favorecido por la presencia de aniones formiato (HCOO^-) en el medio de reacción, hecho que justifica la utilización de la base Et_3N . Por último, se produce la regeneración del clúster **20**(BPh₄) mediante un proceso de β -eliminación del ligando formiato liberándose una molécula de CO_2 . Dos ciclos más consecutivos dan lugar a la formación de la anilina como producto de reacción. Cuando se parte del clúster halogenado, el primer paso de reacción consiste en la sustitución del ligando cloro por el ligando formiato.

Tal y como se ha comentado en la introducción, el descubrimiento de catalizadores capaces de reducir selectivamente el grupo nitro en presencia de otros grupos funcionales, es de vital importancia para la industria. Por este motivo, se


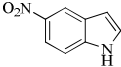
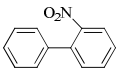
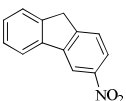
decide realizar un estudio sistemático partiendo de nitroarenos que contienen otros grupos funcionales, para de este modo poder evaluar la selectividad del clúster hidruro **20**(BPh₄) como catalizador en este tipo de reducciones. Los 35 nitroarenos sustituidos testados bajo las condiciones de nuestro protocolo, muestran excelentes rendimientos y selectividades hacia las correspondientes anilinas funcionalizadas (ver Tabla 7.10).

Tabla 7.10

Reducción catalítica de nitroarenos funcionalizados con otros grupos funcionales.^[a]



Entrada	Sustrato	Catalizador (mol%)	Conversión (%) ^[b]	Rendimiento (%) ^[b]
1	R = 4-Me	3	>99	>99 (96) ^[c]
2	R = 4-tert-But	3	>99	>99
3	R = 2-iso-prop	6	>99	>99
4	R = 2,5-Me	10	98	97
5	R = 2-Cl	3	>99	>99
6	R = 4-Cl	3	>99	98 (93) ^[c]
7	R = 3-Cl	3	>99	>99
8	R = 2-I	3	>99	>99
9	R = 4-Br	3	>99	97 (95) ^[c]
10	R = 4-F	3	>99	97
11	R = 3,4,5-Cl	3	>99	98 (92) ^[c]
12	R = 3-Cl;4-F	3	>99	99
13	R = 4-CF ₃	3	>99	93
14	R = 2-CF ₃ ;4-Br	3	>99	>99
15	R = 3-NH ₂ ;4-Me	3	>99	>99

16 ^[d]	R = 2-Me;5-NH ₂	6	>99	>99
17	R = 4-NH ₂	3	>99	90
18	R = 2-NHMe	3	>99	94
19 ^[e]	R = 2-Me;5-NO ₂	6	>99	>99
20	R = 4-OMe	3	>99	93
21	R = 4-SMe	3	>99	96
22	R = 4-CN	3	>99	90
23	R = 3-CHCH ₂	3	>99	>99 (95) ^[c]
24	R = 4-CHCHPh	3	>99	>99
25	R = 4-COMe	3	>99	>99
26	R = 4-CO ₂ Me	3	>99	>99 (96) ^[c]
27	R = 4-CHCHCO ₂ Et	3	>99	99
28	R = 2-CHO	3	>99	90
29	R = 4-CONH ₂	3	>99	>99
30	R = 2-SO ₂ NH ₂	3	>99	89
31 ^[f]	R = 3-CH ₂ OH	3	>99	>99
32 ^[g]		6	>99	>99
33		3	>99	95
34		5	>99	>99
35		3	>99	>99

^[a] Condiciones de Reacción: 0.1 mmol nitrobenzeno, 3.5 equiv. HCOOH usando una mezcla HCOOH/Et₃N (5:2), 3 mol% catalizador, 2 mL THF, 18 h, 70 °C. ^[b] Determinado por CG usando *n*-hexadecano como estándar interno. ^[c] Rendimiento aislado entre paréntesis. ^[d] Dodecano como estándar interno. ^[e] Producto de reacción: 2,4-diaminotolueno. ^[f] Anisol como estándar interno. ^[g] 24 h.

Como muestra la Tabla 7.10, la reducción de nitroarenos en presencia de grupos alquílicos transcurre con excelentes rendimientos que oscilan entre el 97 y el 99% (entradas 1-4). Se observa que cuando el grupo nitro está muy impedido estéricamente por la posición de los grupos alquílicos, es necesaria la utilización de una mayor cantidad de catalizador (entradas 3 y 4). Cuando el nitroareno presenta sustituyentes halogenados, independientemente del número y posición en el anillo, no se observan en ningún caso procesos de deshalogenación, obteniéndose la correspondiente anilina funcionalizada con grupos halógenos en rendimientos que oscilan entre un 93 y 99% (entradas 5-12). Los compuestos 4-nitrobenzotrifluoruro y 5-bromo-2-nitrobenzotrifluoruro también son completamente reducidos en rendimientos excelentes (entradas 13-14). Además, este catalizador es adecuado para reducir nitroanilinas a diaminoanilinas en rendimientos entre 90 y 99% (entradas 15-18), la cuales se pueden obtener también a partir de la reducción completa de 2,4-dinitrotolueno (entrada 19).

Por otro lado, también se ha investigado la quimioselectividad de este catalizador en presencia de grupos funcionales que también puedan ser reducidos, como por ejemplo, éters, tioéteres, cianos, olefinas, cetonas, aldehídos, amidas, sulfonamidas y alcoholes. En todos los casos se produce la reducción quimioselectiva del grupo nitro, obteniéndose la correspondiente anilina funcionalizada con rendimientos que oscilan entre el 89 y 99% (entradas 20-31). Finalmente, este catalizador también es interesante desde un punto de vista sintético, ya que permite reducir diferentes heterociclos y bifenilnitroarenos con excelentes rendimientos del 95 al 99% (entradas 32-35).

7.6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Peruzzini, R. Poli, in *Recent Advances in Hydride Chemistry*, Elsevier, **2001**, 564.
- [2] R. H. Crabtree, in *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, Fifth Edition, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, **2009**.
- [3] F. A. Cotton, R. Llusar, C. T. Eagle, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4332-4338.
- [4] F. A. Cotton, P. A. Kibala, M. Matusz, C. S. McCaleb, R. B. W. Sandor, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2623-2630.
- [5] F. Estevan, M. Feliz, R. Llusar, J. A. Mata, S. Uriel, *Polyhedron* **2001**, *20*, 527-535.
- [6] M. G. Basallote, F. Estevan, M. Feliz, M. Jesus Fernandez-Trujillo, D. A. Hoyos, R. Llusar, S. Uriel, C. Vicent, *Dalton Trans.* **2004**, 530-536.
- [7] A. G. Algarra, M. G. Basallote, M. J. Fernández-Trujillo, M. Feliz, E. Guillamón, R. Llusar, I. Sorribes, C. Vicent, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5935-5942.
- [8] M. Besora, A. Lledos, F. Maseras, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 957-966.
- [9] H.-U. Blaser, C. Malan, B. Pugin, F. Spindler, H. Steiner, M. Studer, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 103-151.
- [10] P. N. Rylander, in *Hydrogenation Methods*, Academic Press, New York, **1990**.
- [11] R. S. Downing, P. J. Kunkeler, H. van Bekkum, *Catal. Today* **1997**, *37*, 121-136.
- [12] N. Ono, in *The Nitro Group in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, New York, **2001**.
- [13] B. Gnanaprakasam, J. Zhang, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1468-1471.
- [14] A. Zanardi, J. A. Mata, E. Peris, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10502-10506.
- [15] A. Gritti, A. Corma, H. García, *Science* **2008**, *322*, 1661-1664.
- [16] H.-U. Blaser, H. Steiner, M. Studer, *ChemCatChem* **2009**, *1*, 210-221.
- [17] A. Corma, C. González-Arellano, M. Iglesias, F. Sánchez, *Appl. Catal. A: Gen.* **2009**, *356*, 99-102.
- [18] P. Serna, M. Boronat, A. Corma, *Top Catal.* **2011**, *54*, 439-446.

- [19] R. V. Jagadeesh, G. Wienhofer, F. A. Westerhaus, A.-E. Surkus, M.-M. Pohl, H. Junge, K. Junge, M. Beller, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 10972-10974.
- [20] M. G. Basallote, M. Feliz, M. J. Fernández-Trujillo, R. Llusar, V. S. Safont, S. Uriel, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 1463-1471.
- [21] A. G. Algarra, M. G. Basallote, M. Feliz, M. J. Fernández-Trujillo, R. Llusar, V. S. Safont, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 1413-1426.
- [22] S. Gladiali, E. Alberico, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 226-236.
- [23] H. Imai, T. Nishiguchi, K. Fukuzumi, *Chem. Lett.* **1976**, 655-656.
- [24] A. B. Taleb, G. r. Jenner, *J. Mol. Catal.* **1994**, 91, L149-L153.
- [25] U. Sharma, P. Kumar, N. Kumar, V. Kumar, B. Singh, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 1834-1840.
- [26] G. Wienhöfer, I. Sorribes, A. Boddien, F. Westerhaus, K. Junge, H. Junge, R. Llusar, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 12875-12879.
- [27] C. J. Casewit, D. E. Coons, L. L. Wright, W. K. Miller, M. R. DuBois, *Organometallics* **1986**, 5, 951-955.
- [28] P. M. Reis, B. Royo, *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 949-952.
- [29] A. C. Fernandes, C. C. Romão, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 253, 96-98.
- [30] S. Iyer, G. M. Kulkarni, *Synth. Commun.* **2004**, 34, 721-725.
- [31] J. Spencer, N. Anjum, H. Patel, R. P. Rathnam, J. Verma, *Synlett* **2007**, 2557-2558.
- [32] J. Spencer, R. P. Rathnam, H. Patel, N. Anjum, *Tetrahedron* **2008**, 64, 10195-10200.
- [33] C. Vicent, *Tesis Doctoral, Universitat Jaume I* **2004**.
- [34] H. Akashi, T. Shibahara, H. Kuroya, *Polyhedron* **1990**, 9, 1671-1676.
- [35] T. Shibahara, M. Yamasaki, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1687-1688.
- [36] J. Andrés, M. Feliz, J. Fraxedas, V. Hernández, J. T. López-Navarrete, R. Llusar, G. Sauthier, F. R. Sensato, B. Silvi, C. Bo, J. M. Campanera, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 2159-2166.

- [37] M. Feliz, R. Llusar, S. Uriel, C. Vicent, E. Coronado, C. J. Gómez-García, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4308-4314.
- [38] W. R. Tong, R. L. Seagrave, R. Wiederhorn, *AIChE Loss Prev.* **1977**, *11*, 71-75.
- [39] P. Baumeister, H.-U. Blaser, M. Studer, *Catal. Lett.* **1997**, *49*, 219-222.
- [40] F. Haber, *Z. Elektrochem* **1898**, *22*, 506-514.
- [41] A. Corma, P. Concepción, P. Serna, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7266-7269.
- [42] R. Adams, F. A. Cotton, in *Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes*, Wiley-VCH, New York, **1998**.
- [43] P. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2832-2847.
- [44] A. A. Sabino, A. H. L. Machado, C. R. D. Correia, M. N. Eberlin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2514-2518.
- [45] R. Qian, H. Guo, Y. Liao, Y. Guo, S. Ma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4771-4774.
- [46] K. L. Vikse, M. P. Woods, J. S. McIndoe, *Organometallics* **2010**, *29*, 6615-6618.
- [47] R. Castillo, M. Oliva, S. Martí, V. Moliner, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 10012-10022.
- [48] B. Loges, A. Boddien, H. Junge, J. R. Noyes, W. Baumann, M. Beller, *Chem. Commun.* **2009**, 4185-4187.
- [49] A. Boddien, B. Loges, F. Gärtner, C. Torborg, K. Fumino, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8924-8934.
- [50] B. Loges, A. Boddien, F. Gärtner, H. Junge, M. Beller, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 902-914.
- [51] C. Federsel, A. Boddien, R. Jackstell, R. Jennerjahn, P. J. Dyson, R. Scopelliti, G. Laurenczy, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9777-9780.
- [52] A. Boddien, D. Mellmann, F. Gärtner, R. Jackstell, H. Junge, P. J. Dyson, G. Laurenczy, R. Ludwig, M. Beller, *Science* **2011**, *333*, 1733-1736.



Sección Experimental

8.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	232
8.1.1. TÉCNICAS GENERALES	232
8.1.2. SÍNTESIS DE PRECURSORES	236
8.1.3. SÍNTESIS DE CLÚSTERES $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$ Y $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4]$ CON LIGANDOS BIDENTADOS Y COORDINACIÓN DE FRAGMENTOS METÁLICOS	241
8.1.4. SÍNTESIS Y OXIDACIÓN DE CLÚSTERES HETEROBIMETÁLICOS $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4]$	248
8.1.5. SÍNTESIS Y OXIDACIÓN DE CLÚSTERES TRINUCLEARES $[\text{Mo}_3\text{Q}_4]$ (Q = S, Se) COORDINADOS A FOSFINAS ELECTROACTIVAS.	253
8.1.6. FUNCIONALIZACIÓN DE LA UNIDAD CLÚSTER Mo_3S_4 CON GRUPOS TRIEOXISILANO Y SÍNTESIS DE MATERIALES HÍBRIDOS MESOPOROSOS	255
8.1.7. SÍNTESIS Y ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL CLÚSTER HIDRURO DE UNIDAD CENTRAL Mo_3S_4	260
8.2. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL	262
8.2.1. GENERALIDADES DE LA TOMA DE DATOS Y RESOLUCIÓN	262
8.2.2. ESTRUCTURA DE COMPLEJOS CLÚSTER Mo_3S_4 Y Mo_3CuS_4 COORDINADOS A LIGANDOS BIDENTADOS	263
8.2.2.1. Estructura de $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{SC}_5\text{H}_4\text{N})_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (1 (PF_6))	263
8.2.2.2. Estructura de $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{NCS})_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)$ (2 (BPh_4))	268
8.2.2.3. Estructura de $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{N}_3)_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (3 (PF_6))	274
8.2.2.4. Estructura de $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CN})_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (4 (PF_6))	280
8.2.2.5. Estructura de $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Cl})_2(\text{dca})(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (5 (PF_6))	284
8.2.2.6. Estructura de $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Cl})(\text{dca})_2(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (6 (PF_6))	290
8.2.2.7. Estructura de $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dca})_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (7 (PF_6))	296
8.2.2.8. Estructura de $[\text{Mo}_3(\text{CuCN})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (9 (PF_6))	302

8.2.3. ESTRUCTURA DE COMPLEJOS CLÚSTER DE UNIDAD CENTRAL	
Mo_3FeS_4	308
8.2.3.1. Estructura de $\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (11)	308
8.2.3.2. Estructura de $[\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{BF}_4)$ (11 (BF_4))	313
8.2.3.3. Estructura de $\text{Mo}_3(\text{FeSPh})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (12)	320
8.2.3.4. Estructura de $\text{Mo}_3(\text{FeSPh})\text{S}_4(\text{SPh})_3(\text{dmpe})_3$ (13)	327
8.2.3.5. Estructura de $\text{Mo}_3(\text{FeCN})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (14)	334
8.2.3.6. Estructura de $\text{Mo}_3(\text{FeN}_3)\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (15)	339
8.2.3.7. Estructura de $\text{Mo}_3(\text{FeNO})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (16)	344
8.2.3.8. Estructura de $[\text{Mo}_3(\text{FeNO})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)$ (16 (BPh_4))	349
8.2.4. ESTRUCTURA DE COMPLEJOS CLÚSTER Mo_3S_4 COORDINADOS A FOSFINAS ELECTROACTIVAS	356
8.2.4.1. Estructura de $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{o-P}_2)_3](\text{PF}_6)$ (17 (PF_6))	356
8.2.4.2. Estructura de $[\text{Mo}_3\text{Se}_4\text{Cl}_3(\text{o-P}_2)_3](\text{PF}_6)$ (18 (PF_6))	362
8.2.5. ESTRUCTURA DE COMPLEJOS CLÚSTER Mo_3S_4 CON LIGANDOS HIDRURO	368
8.2.5.1. Estructura de $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)$ (19 (BPh_4))	368
8.3. BIBLIOGRAFÍA	373

8.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

8.1.1. TÉCNICAS GENERALES

Las reacciones en estado sólido se han llevado a cabo en tubos de Pírex de 18 mm de diámetro externo, 14 mm de diámetro interno y aproximadamente 20 cm de largo. Tras introducir los reactivos en el tubo, se realizan ciclos de vacío (10^{-2} Torr, aprox.) y llenado de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido. Seguidamente, con la ayuda de un soplete, se sella el tubo a vacío y se introduce en un horno tubular donde tiene lugar la reacción a la temperatura deseada.

Las reacciones en disolución se han realizado, si no se especifica lo contrario, en atmósfera inerte utilizando técnicas estándar de Schlenck. El acetonitrilo y el tetrahidrofurano utilizados en estas reacciones se destilan bajo atmósfera de nitrógeno utilizando como agentes desecantes hidruro de calcio o sodio, respectivamente. Los otros disolventes como son, diclorometano, éter dietílico y tolueno, se utilizan directamente tras ser extraídos de un sistema M Braun SPS-800 de purificación de disolventes.

La reacción de intercambio del anión PF_6^- por BPh_4^- en los complejos clúster catiónicos se ha realizado añadiendo un exceso de NaBPh_4 a una disolución/suspensión de este clúster en metanol (10 mL/0.1 g clúster). La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante un mínimo de 4 h., con la consiguiente precipitación de un sólido de color verde en el seno de una disolución incolora. A continuación, se filtra y el sólido resultante se lava con abundante metanol y éter dietílico.^[1]

Los espectros monodimensionales de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H , ^{31}P y ^{13}C en disolución se han registrado en los equipos Varian Mercury-300 y Varian Unity Inova-500 utilizando el disolvente deuterado apropiado. Los desplazamientos químicos de las señales se indican en δ (ppm) y se toma como referencia el H_3PO_4 al 85% para los espectros de ^{31}P y TMS para los espectros de ^1H y ^{13}C . Los espectros bidimensionales de correlación ^1H - ^{13}C a un enlace y ^1H - ^1H

dentro del mismo sistema de espín se han llevado a cabo usando la secuencia gHSQC y TOCSY, respectivamente, en el equipo Varian Unity Inova-500.

Los espectros de resonancia magnética nuclear en estado sólido se han registrado utilizando un equipo Bruker AV400 Varian Mercury-300. Concretamente, los espectros de ^1H - ^{29}Si CP/MAS se miden a 79.5 MHz con un ángulo de giro de 90° respecto a la dirección del campo magnético, duración de los pulsos de 4.5 μs , tiempo de contacto de 3 s, espaciado entre los barridos de 3 s y velocidad de rotación de 5 kHz. Los espectros de ^{31}P MAS se miden a 161.9 MHz con un ángulo de giro de 90° respecto a la dirección del campo magnético, duración de los pulsos de 5 μs , espaciado entre los barridos de 20 s y velocidad de rotación de 10 kHz.

Los espectros de masas (ESI) se han registrado en un equipo Quattro LC (cuadrupolo-hexapolo-cuadrupolo) y Q-TOF premier (cuadrupolo-T-wave-tiempo de vuelo) utilizando una interfase Z-electrospray (Micromass, Manchester, UK). Como gas de desolvatación y de nebulización se utilizó nitrógeno, a un caudal de 400 L/h y 80 L/h, respectivamente. La concentración de las muestras es del orden de 10^{-4} y se infunden con una jeringa directamente conectada a la interfase del espectrómetro a un flujo de 10 $\mu\text{L}/\text{min}$. La composición de los picos se asigna por comparación de la distribución isotópica experimental con la teórica, obtenida considerando la abundancia natural de los isótopos de los elementos que lo constituyen, mediante un paquete de programas MassLynx NT.^[2] Los experimentos de espectrometría de masas con disociación inducida por colisión (CID, collision induced dissociation) se llevan a cabo seleccionando el catión de interés en el primer analizador, haciéndolo interactuar con argón en la celda de colisión a una energía variable (0-70 eV) para inducir su fragmentación, y finalmente se detectando los productos de fragmentación en el tercer analizador.

Los experimentos de voltametría cíclica se han realizado con un equipo Echemie Pgstat 20. Todas las medidas se han llevado a cabo a temperatura ambiente con una configuración convencional de tres electrodos, constituida por un electrodo de trabajo de platino, uno auxiliar y otro de referencia de Ag/AgCl

conteniendo una disolución 3 M de KCl. En todos los experimentos se ha empleado diclorometano seco y desoxigenado y como electrolito soporte se ha utilizado hexafluorofosfato de tetrabutilamonio ($n\text{-Bu}_4\text{N})(\text{PF}_6)$ en concentración 0.1 M.

El análisis elemental se ha realizado en un analizador Eurovector, modelo EuroEA3000. Los espectros de infrarrojo (IR) se han registrado utilizando un equipo JASCO FTIR 6200, abarcando la región entre 3100 y 400 cm^{-1} . Para llevar a cabo las medidas en estado sólido se han preparado pastillas de KBr, mientras que las medidas en disolución se han realizado introduciendo las correspondientes muestras disueltas en diclorometano en una cubeta con un paso óptico de 0.5 mm. Los espectros de Raman se han registrado utilizando un equipo Laser Raman JASCO NRS 3100 utilizando una fuente laser He-Ne de 632.8 nm. El rayo laser se focalizó sobre las muestras microcristalinas utilizando un microscopio equipado con una lente de 20 aumentos y un diámetro de foco de 0.2 mm. La potencia laser utilizada fue de 50 mW para el clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{o-P}_2)_3](\text{PF}_6)$ (**17**(PF_6)), y 1 mW para el compuesto de selenio $[\text{Mo}_3\text{Se}_4\text{Cl}_3(\text{o-P}_2)_3](\text{PF}_6)$ (**18**(PF_6)) para evitar el sobre calentamiento o quemado de la muestra.

Las medidas de UV-vis se han llevado a cabo en un espectrofotómetro Varian, modelo CARI 500 SCAN con una esfera integrada. Los espectros de absorción se han adquirido en el rango de longitudes de onda comprendido entre 300 y 800 nm. Para las medidas en estado sólido se ha utilizado el método de reflectancia difusa usando un blanco de PTFE como estándar reflectante. La medida del clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{MP TES})_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**19**(PF_6)) requiere la preparación previa de la muestra, la cual consiste en disolver el clúster en diclorometano para posteriormente dispersarlo en KBr. Sin embargo, los materiales síliceos se miden sin la necesidad de llevar a cabo este tratamiento previo. En el caso del seguimiento de las reacciones para elucidar su cinética se ha empleado un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 19, equipado con un sistema Stopped-flow para la introducción de la muestra.

Las medidas magnéticas se han llevado a cabo en un susceptómetro comercial SQUID (Quantum Desing MPMS-XL-5) en el intervalo de temperaturas 2-300 K con un campo magnético aplicado de 0.05 T. Los valores de susceptibilidad magnética fueron corregidos para la contribución diamagnética de los átomos de cada molécula estudiada utilizando las Tablas de Pascal.

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, mediante las cuales se ha realizado el análisis textural de los materiales silíceos, se han obtenido utilizando un equipo volumétrico automático de adsorción física de gases AUTOSORB-6 y degasificador AUTOSORB DEGASSER, ambos de la marca Quantachrome. Para los análisis se toman 0.1 g de material, degasificado previamente a 100 °C durante 4 h. Este tratamiento tiene por objeto eliminar los gases o moléculas adsorbidas en la superficie y sistema poroso del sólido a analizar (generalmente agua) que interfieren en la adsorción de nitrógeno.

Los difractogramas de rayos X a ángulos bajos se han registrado en un difractómetro Philips, modelo PW3040/00 con un tensión de 40 kV e intensidad de haz de 30 mA. En los análisis se ha empleado la radiación $K\alpha$ del Cu, con una longitud de onda $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$. La velocidad de escaneo utilizada es de $0.03^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, en el rango de $0.7^\circ < 2\theta < 10^\circ$.

Las imágenes de TEM se han obtenido mediante un microscopio electrónico de transmisión JEOL, modelo JEM-2010. Éste está equipado con una cámara de adquisición de imágenes ORIUS SC600 de la marca GATAN con sensor CCD de 2672×2672 píxeles. Para la toma de imágenes, las muestras sólidas se suspenden en etanol, y posteriormente, se llevan a ultrasonidos durante un par de minutos. A continuación, se deposita una gota de esta suspensión en una gradilla de cobre cubierta con carbón. El microscopio se ha utilizado a una tensión de aceleración de 200 kV.

Los análisis por cromatografía de gases se han llevado a cabo en un espectrómetro de gases Agilent, modelo 7820A GC, equipado con un detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar (HP-5, 30 m x 0.32 mm x 0.25 μm).

8.1.2. SÍNTESIS DE PRECURSORES

La síntesis de los nuevos compuestos clúster y materiales híbridos silíceos presentados a lo largo de esta tesis doctoral, requiere de la preparación previa de precursores. Estos compuestos, junto con aquellos que se utilizan con fines comparativos, se han preparado siguiendo los procedimientos publicados en la bibliografía, o con ligeras modificaciones. A continuación se muestra una descripción detallada de los métodos de síntesis seguidos para la preparación de cada uno de estos compuestos, clasificados en grupos en función de su naturaleza.

Fases Sólidas Poliméricas

$\{\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4\}_n$ ^[3]

En un tubo de pírex se introduce molibdeno en polvo (1.000 g, 10.40 mmol), azufre (0.340 g, 10.40 mmol) y S_2Cl_2 (0.56 mL, 6.90 mmol). A la temperatura del nitrógeno líquido (77 K), se hacen ciclos de vacío y llenado de nitrógeno para desoxigenar los reactivos para posteriormente sellar el tubo a vacío. La reacción se lleva a cabo en un horno tubular a 425 °C durante 48 horas. Transcurrido este tiempo, el fundido se deja enfriar a temperatura ambiente, se lava con CH_2Cl_2 y se seca aplicando vacío, obteniéndose 1.900 g (rdto. 84%) de un sólido naranja microcristalino caracterizado como $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4\}_n$.

IR (polietileno, cm^{-1}): 561 (f, $\text{S}_{\text{ax}}-\text{S}_{\text{ec}}$), 540 (f, $\text{S}_{\text{ax}}-\text{S}_{\text{ec}}$), 460 (m, $\text{Mo}-\mu_3-\text{S}$), 395 (d, $\text{Mo}-\mu_2-\text{S}_{\text{ax}}$), 365 (d, $\text{Mo}-\mu_2-\text{S}_{\text{ec}}$), 342 (f, $\text{Mo}-\mu_2-\text{S}_{\text{ec}}$).

$\{\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Cl}_4\}_n$ ^[4]

En un tubo de pírex se introduce cloruro de molibdeno (III) (1.230 g, 6.07 mmol) y selenio (1.140 g, 14.43 mmol). Después de desoxigenar los reactivos a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) se sella el tubo a vacío y se introduce en un horno tubular a 320 °C durante 72 horas. Transcurrido este tiempo, el fundido se deja enfriar a temperatura ambiente, se lava con CH_2Cl_2 y se seca aplicando vacío,

obteniéndose 1.350 g (rdto. 68%) de un sólido marrón caracterizado como $\{\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Cl}_4\}_n$.

IR (polietileno, cm^{-1}): 445 (d), 319 (d), 293 (d), 278 (d), 249 (d), 221 (d).

Clústeres Moleculares

$(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_{13}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[5]

A una disolución de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (2.500 g, 2.15 mmol) en amoníaco 3 M (40 mL) se le añade azufre elemental (2.000 g, 0.06 mol) y una disolución acuosa de sulfuro de amoníaco al 22% (10 mL). La mezcla resultante se hace reaccionar durante 3 h en un autoclave a 200 °C y 20 atm de presión. Después de dejar enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se obtiene un sólido microcristalino de color rojo intenso que se separa de las aguas madres por filtración y se lava con agua, etanol, disulfuro de carbono y éter dietílico, obteniéndose unos cristales de color rojo oscuro correspondientes al producto deseado (5.500 g, rdto. 85%).

IR (polietileno, cm^{-1}): 546 (m, $S_{\text{ec}}-S_{\text{ax}}$), 511 (d), 462 (d), 388 (d), 342 (d), 330 (d).

$(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]$ ^[6]

Una suspensión de $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_{13}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.200 g, 0.26 mmol) en 30 mL de HCl (37%) se calienta a reflujo durante 4 h, observándose la disolución del sólido inicial para dar lugar a una disolución de color naranja. Tras dejar enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se filtra para eliminar el azufre generado durante la reacción, y al filtrado se le añade un exceso de $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{Cl}$ (0.161 g, 0.58 mmol) produciéndose la precipitación de un sólido naranja. El precipitado obtenido se lava con abundante agua, metanol y éter dietílico para obtener 0.249 g (rdto. 80%) del producto deseado.

ESI(-)-EM (CH_3CN , 20 V) m/z: 361 $[\text{M}]^2$.

(PPh₄)₂[Mo₃Se₇Cl₆]^[4]

En un tubo de pírax se introduce el polímero {Mo₃Se₇Cl₄}_n (1 g, 1.018 mmol) y PPh₄Cl (1 g, 2.668 mmol). Después de desoxigenar los reactivos a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) se sella el tubo a vacío y se introduce en un horno tubular a 280 °C durante 3 horas. Transcurrido este tiempo, el fundido se deja enfriar a temperatura ambiente, se lava con etanol, se extrae con acetonitrilo caliente y se le añade al filtrado éter dietílico para precipitar el producto deseado. Éste se recristaliza en una mezcla acetonitrilo/acetato de etilo, obteniéndose 0.54 g (Rdto. 31%) de un sólido caracterizado como (PPh₄)₂[Mo₃Se₇Cl₆].

Raman (cm⁻¹): 334, 312, 263, 250, 231, 194, 146.

[Mo₃S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆)^[7]

A una suspensión de {Mo₃S₇Cl₄}_n (0.100 g, 0.15 mmol) en 20 mL de acetonitrilo seco se le añade un exceso de difosfina dmpe (150 µL, 0.90 mmol) bajo atmósfera de nitrógeno, y la mezcla resultante se agita a reflujo durante 48 h. Transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se filtra y el filtrado de color verde se lleva a sequedad a vacío. El sólido resultante se disuelve en el mínimo volumen de diclorometano y se introduce en una columna cromatográfica de sílica gel. Tras lavar la columna con acetona, se eluye una fracción de color verde con una disolución saturada de KPF₆ en acetona (10 mg/1 mL). Esta disolución se lleva a sequedad a vacío, se redisuelve en diclorometano y se filtra para eliminar el exceso de KPF₆. La disolución resultante se lleva a sequedad y el sólido se lava con 15 mL de una mezcla acetona/tolueno (8:2) para eliminar un subproducto identificado por EM-ESI como el complejo mononuclear catiónico [MoOCl(dmpe)₂]⁺. Finalmente, se obtienen 0.145 mg (Rdto. 85%) de un sólido verde caracterizado como [Mo₃S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆).

RMN ³¹P{¹H} (CH₃CN, 121 MHz) δ: -143.87 (1P, sept, ¹J_{P-F} = 704 Hz), 21.77 (3P, dd) 31.54 (3P, dd) (espectro de segundo orden AA'A"BB'B").

ESI(+)-EM (CH₃CN, 20 V) m/z: 973 [M]⁺.

[Mo₃S₄Cl₃(dppe)₃](PF₆)^[7]

Para la obtención de este compuesto se sigue un procedimiento análogo al descrito para el compuesto anterior, pero partiendo de {Mo₃S₇Cl₄}_n (0.150 g, 0.230 mmol) y de la fosfina dppe (0.600 g, 1.510 mmol) en 25 mL de acetonitrilo seco, obteniéndose 0.385 g (Rdto. 90%) del compuesto deseado, el cual posee una coloración verde.

RMN ³¹P{¹H} (CH₃CN, 121 MHz) δ: -143.87 (1P, sept, ¹J_{P-F} = 704 Hz), 26.92 (3P, t, ³J_{P-Ptrans} = 10 Hz), 36.32 (3P, t, ³J_{P-Ptrans} = 10 Hz).

ESI(+)-EM (CH₃CN, 20 V) m/z: 1718 [M]⁺.

[Mo₃Se₄Cl₃(dppe)₃](PF₆)^[8]

Este compuesto se prepara del mismo modo que el compuesto [Mo₃S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆), pero partiendo de {Mo₃Se₇Cl₄}_n (0.120 g, 0.110 mmol) y de la difosfina dppe (0.300 g, 0.750 mmol) en 20 mL de acetonitrilo seco, obteniéndose 0.210 g (Rdto. 85%) de un sólido de color marrón caracterizado como [Mo₃Se₄Cl₃(dppe)₃](PF₆).

RMN ³¹P{¹H} (CH₃CN, 121 MHz) δ: -140.07 (1P, sept, ¹J_{P-F} = 705 Hz), 28.17 (3P, dd) 43.49 (3P, dd) (espectro de segundo orden AA'A''BB'B'').

ESI(+)-EM (CH₃CN, 20 V) m/z: 1908 [M]⁺.

[Mo₃(CuCl)S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆)^[9]

A una disolución del compuesto [Mo₃S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆) (0.100 g, 0.09 mmol) y (n-Bu₄N)Cl (0.050 g, 0.18 mmol) en 40 mL de THF seco, se le añade bajo atmósfera inerte un exceso de [Cu(CH₃CN)₄](PF₆). Tras 24 h de agitación, la mezcla de reacción se lleva a sequedad a vacío. A continuación se disuelve en el mínimo volumen de diclorometano y se introduce en una columna cromatográfica de sílica gel. Después de lavar la columna con acetona, el producto deseado se eluye con una disolución saturada de KPF₆ en acetona (10 mg/1 mL). Esta disolución se lleva a sequedad a vacío, se redissuelve en diclorometano y se filtra para eliminar el exceso de KPF₆. La sal de (n-Bu₄N)Cl se separa de la disolución mediante cuatro extracciones

líquido-líquido con agua. Después de secar la fase orgánica con MgSO_4 , se filtra la disolución y se evapora a sequedad para obtener 0.080 g (rdto. 73%) del producto deseado.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CH_3CN , 121 MHz) δ : -143.00 (sept, 1P, $^1\text{J}_{\text{P-F}} = 704$ Hz), 25.20 (3P, dd) 30.34 (3P, dd) (espectro de segundo orden AA'A''BB'B'').

ESI(+)-EM (CH_3CN , 20 V) m/z: 1072 [M]⁺.

Complejos Mononucleares

[Cu(CH₃CN)₄](PF₆)^[10]

A una suspensión de Cu_2O (0.750 g, 5.24 mmol) en 40 mL de acetonitrilo se le añade, gota a gota, una disolución acuosa al 15% de HPF_6 hasta que la mezcla de reacción se hace totalmente translúcida. Tras 2 horas de agitación, se le añade una capa de éter dietílico (20 mL) y se mantiene a -16 °C hasta la aparición de un sólido cristalino blanco, el cual se filtra y se seca por succión. Este sólido se almacena en atmósfera inerte, ya que tras exposiciones largas al aire se oxida adquiriendo una tonalidad azulada.

IR (KBr, cm^{-1}): 2927 (d, $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), 1366 (m), 831 (i, P-F), 560 (i, P-F), 483 (d), 385 (d)

ESI(+)-EM (CH_3CN , 60 V) m/z: 227 [M]⁺.

Mo(CO)₅(THF)

Para preparar una disolución del compuesto $\text{Mo(CO)}_5(\text{THF})$, se disuelve en atmósfera de argón el compuesto Mo(CO)_6 (0.050 g, 0.19 mmol) en 14 mL de THF seco, y la disolución resultante se agita a temperatura ambiente durante 1 h bajo radiación fotoquímica. Transcurrido este tiempo, se observa que la disolución incolora inicial ahora posee una coloración amarillenta asociada a la formación del compuesto $\text{Mo(CO)}_5(\text{THF})$ en disolución.

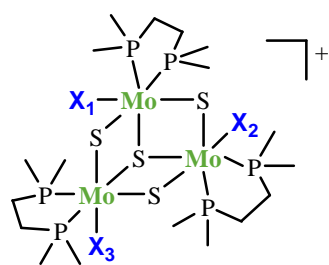
Materiales Silíceos Mesoporosos

Sílice mesoporosa MCM-41^[11]

En una síntesis típica, 0.440 g (1.21 mmol) de CTAB se disuelven en 40 mL de una disolución acuosa de amoníaco (35 mM) en agitación constante a 40 °C. A continuación, se añaden 2.33 mL de TEOS produciéndose la formación de un sólido de color blanco en el seno de la reacción. La composición molar del gel de síntesis es de 1 SiO₂ : 0.12 CTAB : 1.41 NH₄OH : 280 H₂O. Este gel de síntesis se somete a tratamiento hidrotermal a 80 °C durante 24 h bajo condiciones estáticas. El sólido se recupera mediante filtración a vacío, se lava con agua, etanol y se deja secar a temperatura ambiente. Posteriormente se calcina en aire a 550 °C durante 8 h para eliminar el surfactante.

Parámetros texturales: d_p (nm) = 2.7; A_{BET} (m²/g) = 940; V_p (cm³/g) = 0.93; d_{100} (nm) = 4.00; a (nm) = 4.71; b_d (nm) = 0.7.

8.1.3. SÍNTESIS DE CLÚSTERES [Mo₃S₄] Y [Mo₃CuS₄] CON LIGANDOS BIDENTADOS Y COORDINACIÓN DE FRAGMENTOS METÁLICOS



[Mo₃S₄(SC₅H₄N)₃(dmpe)₃](PF₆) (1(PF₆))

A una disolución de HSC₅H₄N (0.199 g, 1.790 mmol) en 15 mL de acetonitrilo seco, se le añade NaH (60%, dispersado en aceite mineral) (0.086 g, 2.148 mmol), generándose un ligero burbujeo de H₂ acompañado por la formación de la sal NaSC₅H₄N en forma de precipitado blanco. Después de 45 min. de agitación a temperatura ambiente, se añade una disolución verde del compuesto [Mo₃S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆) (0.1 g, 0.089 mmol) en 10 mL de acetonitrilo seco. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 50 min., observándose un cambio progresivo de la coloración hacia una tonalidad morada-rojiza para posteriormente cambiar a marrón. A continuación, la mezcla de reacción se filtra y el filtrado de color morado-rojizo se lleva a sequedad

a vacío. El sólido resultante se disuelve en diclorometano, se filtra para eliminar la sal $\text{NaSC}_5\text{H}_4\text{N}$ y el NaCl formado en el transcurso de la reacción, y el filtrado se vuelve a llevar a sequedad a vacío. Este sólido se lava con una disolución de acetona/tolueno (9:1) y se seca con éter. Finalmente, se obtienen 0.070 g (Rdto. 59%) de un sólido de color rojizo caracterizado como $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{SC}_5\text{H}_4\text{N})_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**1**(PF_6)).

Anal. Calc. para $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{P}_7\text{F}_6\text{N}_3\text{C}_{33}\text{H}_{60}$ (%): C, 29.54; H, 4.51; N, 3.13. Exp (%): C, 28.98; H, 4.15; N, 3.00.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , 121 MHz) δ (ppm): -144.0 (1P, sept, $^1J_{\text{P-F}} = 711.7$ Hz), 7.47 (3P, d, $J_{\text{P-P}} = 10.9$ Hz), 30.09 (3P, d, $J_{\text{P-P}} = 10.9$ Hz).

ESI(+)-EM (CH_3CN , 20 V) m/z: 1196.9 $[\text{M}]^+$.

$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{NCS})_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (2**(PF_6))**

A una disolución de $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (0.300 g, 0.268 mmol) en 55 mL de metanol desoxigenado, se le añade un exceso de KSCN (0.131 g, 1.342 mmol) bajo atmosfera inerte, y la mezcla de reacción se agita a reflujo durante 5 h. Transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción con una coloración verde ligeramente más amarillenta, se deja enfriar a temperatura ambiente para posteriormente llevarla a sequedad a vacío. El sólido verdoso resultante se redisuelve en diclorometano y se filtra para eliminar el exceso de la sal de KSCN y el KCl formado en el transcurso de la reacción. Tras llevar a sequedad el filtrado, se obtienen 0.160 g (Rdto. 50%) de un sólido de color verde caracterizado como $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{NSC})_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**2**(PF_6)).

Anal. Calc. para $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{P}_7\text{F}_6\text{N}_3\text{C}_{21}\text{H}_{48}$ (%): C, 21.27; H, 4.08; N, 3.54. Exp (%): C, 21.55; H, 4.06; N, 3.62.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , 121 MHz) δ (ppm): -144.0 (1P, sept, $^1J_{\text{P-F}} = 710.3$ Hz), 20.19 (3P, c), 32.15 (3P, c) (espectro de segundo orden AA'A''BB'B'').

IR (KBr, cm^{-1}): 2033 (i) (ν_{CN} (isotiocianato)).

ESI(+)-EM (CH_3CN , 20 V) m/z: 1040.7 $[\text{M}]^+$.

[Mo₃S₄(N₃)₃(dmpe)₃](PF₆) (3(PF₆))

A una disolución de [Mo₃S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆) (0.200 g, 0.179 mmol) en 75 mL de acetonitrilo seco, se le añade un exceso de NaN₃ (0.233 g, 3.580 mmol) bajo atmosfera inerte, y la mezcla de reacción se agita a reflujo durante 3.5 h, observándose un ligero cambio de coloración hacia una tonalidad verde más amarillenta. Transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se deja enfriar a temperatura ambiente para posteriormente llevarla a sequedad a vacío. El sólido verdoso resultante se redisuelve en diclorometano y se filtra para eliminar el exceso de la sal de NaN₃ y el NaCl formado en el transcurso de la reacción. Tras llevar a sequedad el filtrado, se obtienen 0.190 g (Rdto. 93%) de un sólido de color verde caracterizado como [Mo₃S₄(N₃)₃(dmpe)₃](PF₆) (3(PF₆)).

Anal. Calc. para Mo₃S₄P₇F₆N₉C₁₈H₄₈ (%): C, 19.00; H, 4.25; N, 11.08. Exp (%): C, 19.11; H, 4.06; N, 11.21.

RMN ³¹P{¹H} (CD₂Cl₂, 121 MHz) δ (ppm): -144.0 (1P, sept, ¹J_{P-F} = 709.1 Hz), 18.55 (3P, c), 33.90 (3P, c) (espectro de segundo orden AA'A''BB'B'').

IR (KBr, cm⁻¹): 2043 (i) (ν_{N₃}).

ESI(+)-EM (CH₃CN, 20 V) m/z: 992.5 [M]⁺.

[Mo₃S₄(CN)₃(dmpe)₃](PF₆) (4(PF₆))

A una disolución de [Mo₃S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆) (0.090 g, 0.081 mmol) en 15 mL de metanol desoxigenado, se le añade un exceso de KCN (0.026 g, 0.400 mmol) bajo atmosfera de nitrógeno, y la mezcla de reacción se agita a reflujo durante 2 h sin observar un cambio apreciable en su coloración verde. Transcurrido este tiempo, se deja enfriar a temperatura ambiente y se lleva a sequedad a vacío. El sólido resultante se redisuelve en diclorometano, se filtra para eliminar el exceso de KCN y el KCl formado en el transcurso de la reacción, y se introduce en una columna cromatográfica de sílica gel de 7 cm de longitud. Después de lavar la columna con una mezcla diclorometano/acetona (4:1), se eluye una fracción de color verde con una disolución saturada de KPF₆ en acetona (10 mg/1 mL). Esta disolución se lleva a

sequedad a vacío, se redisuelve en diclorometano y se filtra para eliminar el exceso de KPF_6 . Finalmente la disolución resultante se lleva a sequedad a vacío, obteniéndose 0.044 g (Rdto. 50%) de un sólido verde caracterizado como $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CN})_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**4**(PF_6)).

Anal. Calc. para $\text{Mo}_3\text{S}_4\text{P}_7\text{F}_6\text{N}_3\text{C}_{21}\text{H}_{48}$ (%): C, 23.15; H, 4.44; N, 3.86. Exp (%): C, 23.62; H, 4.96; N, 3.91.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , T = 30 °C, 121 MHz) δ (ppm): -144.0 (1P, sept, $^1J_{\text{P-F}} = 710.2$ Hz), 16.50 (3P, d, $J_{\text{P-P}} = 11$ Hz), 31.15 (3P, d, $J_{\text{P-P}} = 11$ Hz).

RMN ^1H (CD_2Cl_2 , T = 30 °C, 500 MHz) δ (ppm): 0.78 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{\text{H-P}} = 14.5$ Hz), 1.53 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{\text{H-P}} = 12.1$ Hz), 1.95 (m, 3H), 2.06 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{\text{H-P}} = 12.6$ Hz), 2.17 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{\text{H-P}} = 13.5$ Hz), 2.31 (m, 3H), 2.41 (m, 3H), 2.85 (m, 3H).

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2118 (m), 2098 (m) (ν_{CN}).

ESI(+)-EM ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, 20 V) m/z: 943.8 $[\text{M}]^+$.

$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Cl})_2(\text{dca})(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (5**(PF_6)) y $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Cl})(\text{dca})_2(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**6**(PF_6))**

A una disolución de $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (0.600 g, 0.537 mmol) en 150 mL de etanol, se le añade un exceso de Na(dca) (1.912 g, 21.477 mmol) bajo atmosfera inerte, y la mezcla de reacción se agita a reflujo durante 2 h sin observar un cambio apreciable en su coloración verde. Transcurrido este tiempo, se deja enfriar a temperatura ambiente y se lleva a sequedad a vacío. El sólido resultante se redisuelve en diclorometano, se filtra para eliminar el exceso de Na(dca) y el NaCl formado en el transcurso de la reacción, y se introduce en una columna cromatográfica de sílica gel. La adición de una mezcla diclorometano/acetona (4:1) produce la elución sucesiva de tres fracciones de color verde. La primera se desprecia, mientras que la segunda y tercera se recogen por separado y se llevan a sequedad a vacío, obteniéndose dos sólidos de color verde, caracterizados como $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Cl})_2(\text{dca})(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (0.304 g, Rdto. 50%) y $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Cl})(\text{dca})_2(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (0.122 g, Rdto. 20%), respectivamente.

[Mo₃S₄(Cl)₂(dca)(dmpe)₃](PF₆) (5(PF₆)): Anal. Calc. para Mo₃S₄P₇F₆Cl₂N₃C₂₀H₄₈ (%): C, 20.92; H, 4.21; N, 3.66. Exp (%): C, 21.08; H, 4.11; N, 3.76.

RMN ³¹P{¹H} (CD₂Cl₂, 121 MHz) δ (ppm): -144.0 (1P, sept, ¹J_{P-F} = 709.1 Hz), 18.05 (1P, c), 20.94 (1P, c), 21.44 (1P, d, J_{P-P} = 15.9 Hz), 30.55 (2P, d, J_{P-P} = 11.9 Hz), 31.73 (1P, d, J_{P-P} = 11.9 Hz) (espectro de segundo orden ABCDEF).

IR (KBr, cm⁻¹): 2286 (m) (ν_{CN_{dca}(sim+assim)}), 2232 (m) (ν_{CN_{dca}(assim)}), 2179 (i) (ν_{CN_{dca}(sim)}). ESI(+)-EM (CH₃CN, 20 V) m/z: 1003.4 [M]⁺.

[Mo₃S₄(Cl)(dca)₂(dmpe)₃](PF₆) (6(PF₆)): Anal. Calc. para Mo₃S₄P₇F₆ClN₆C₂₂H₄₈ (%): C, 22.41; H, 4.10; N, 7.13. Exp (%): C, 22.60; H, 4.18; N, 7.20

RMN ³¹P{¹H} (CD₂Cl₂, 121 MHz) δ (ppm): -144.0 (1P, sept, ¹J_{P-F} = 705.4 Hz), 18.96 (1P, c), 19.25 (1P, c), 22.07(1P, c), 30.88 (1P, c), 31.87 (1P, c), 32.13 (1P, c) (espectro de segundo orden ABCDEF).

IR (KBr, cm⁻¹): 2286 (m) (ν_{CN_{dca}(sim+assim)}), 2232 (m) (ν_{CN_{dca}(assim)}), 2179 (i) (ν_{CN_{dca}(sim)}). ESI(+)-EM (CH₃CN, 20 V) m/z: 1034.0 [M]⁺.

[Mo₃S₄(dca)₃(dmpe)₃](PF₆) (7(PF₆))

A una disolución de [Mo₃S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆) (0.850 g, 0.761 mmol) en 160 mL de metanol desoxigenado, se le añade un exceso de Na(dca) (8.127 g, 91.279 mmol) bajo atmosfera inerte, y la mezcla de reacción se agita a reflujo durante 2 h sin observar un cambio apreciable en su coloración verde. Transcurrido este tiempo, se deja enfriar a temperatura ambiente y se lleva a sequedad a vacío. El sólido resultante se redissuelve en diclorometano, se filtra para eliminar el exceso de Na(dca) y el NaCl formado en el transcurso de la reacción, y se introduce en una columna cromatográfica de sílica gel. Tras lavar la columna con acetona y diclorometano/(n-Bu₄N)PF₆, el producto deseado se eluye con una disolución saturada de KPF₆ en acetona (10 mg/1 mL). Esta disolución se lleva a sequedad a vacío, y el sólido resultante se lava con agua destilada caliente para disolver el exceso de KPF₆, isopropanol y éter dietílico, obteniéndose 0.064 g (Rdto. 7%) de un sólido verde caracterizado como [Mo₃S₄(dca)₃(dmpe)₃](PF₆) (7(PF₆)).

Anal. Calc. para $\text{Mo}_3\text{S}_4\text{P}_7\text{F}_6\text{N}_9\text{C}_{24}\text{H}_{48}$ (%): C, 23.83; H, 4.00; N, 10.42. Exp (%): C, 23.78; H, 4.08; N, 10.36.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , 121 MHz) δ (ppm): -144.0 (1P, sept, $^1J_{\text{P-F}} = 709.1$ Hz), 20.34 (3P, d, $J_{\text{P-P}} = 12.2$ Hz), 32.67 (3P, d, $J_{\text{P-P}} = 12.2$ Hz).

IR (KBr, cm^{-1}): 2286 (m) ($\nu_{\text{CNdca(sim+assim)}}$), 2232 (m) ($\nu_{\text{CNdca(assim)}}$), 2179 (f) ($\nu_{\text{CNdca(sim)}}$).

ESI(+)-EM ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, 20 V) m/z : 1064.6 $[\text{M}]^+$.

$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\mu\text{CN}\cdot\text{Mo}(\text{CO})_5)_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)$ (8(BPh₄)**)**

A una disolución verde del compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CN})_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)$ (**4(BPh₄)**) (0.020 g, 0.015 mmol) en 10 mL de THF seco a 0 °C, se le añade un exceso de 6 equiv. de $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{THF})$ bajo atmósfera de nitrógeno, observándose como el color de la disolución cambia a rojo oscuro en 5 min.. Tras 30 min. de agitación a 0 °C, se lleva a sequedad para obtener (0.03 g, 99%) de un sólido rojo caracterizado como $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\mu\text{CN}\cdot\text{Mo}(\text{CO})_5)_3(\text{dmpe})_3]\text{BPh}_4$ (**8(BPh₄)**).

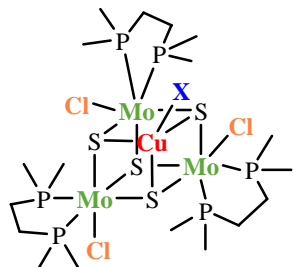
Anal. Calc. para $\text{Mo}_6\text{S}_4\text{P}_6\text{O}_{15}\text{BN}_3\text{C}_{60}\text{H}_{68}$ (%): C, 36.55; H, 3.48; N, 2.13; O, 12.17. Exp (%): C, 36.62; H, 3.26; N, 1.91; O, 12.30.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , T = 0 °C, 121 MHz) δ (ppm): 20.85 (3P, d, $J_{\text{P-P}} = 10$ Hz), 35.79 (3P, d, $J_{\text{P-P}} = 10$ Hz).

RMN ^1H (CD_2Cl_2 , T = 0 °C, 500 MHz) δ (ppm): 0.81 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{\text{H-P}} = 10.5$ Hz), 1.73 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{\text{H-P}} = 10.1$ Hz), 1.95 (m, 3H), 2.04 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{\text{H-P}} = 11.6$ Hz), 2.20 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{\text{H-P}} = 11.3$ Hz), 2.25 (m, 3H), 2.40 (m, 3H), 3.06 (m, 3H).

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2124 (d), 2104 (d) (ν_{CN}); 2070 (m), 1984 (m), 1941 (f), 1908 (m) (ν_{CO}).

ESI(+)-EM ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, 20 V) m/z : 1653.5 $[\text{M}]^+$.



[Mo₃(CuCN)S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆) (9(PF₆))

A una disolución verde de [Mo₃S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆) (0.095 g, 0.085 mmol) en 25 mL de acetonitrilo seco, se le añade un exceso de CuCN (0.114 g, 1.270 mmol) bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción adquiere una coloración marrón después de 5 min de agitación a temperatura ambiente. Transcurrida 1 h de agitación, la mezcla de reacción se filtra para eliminar el exceso de CuCN no disuelto. A continuación, el filtrado se concentra y se le añade éter dietílico (20 mL) provocando la precipitación del producto deseado. La mezcla de reacción en suspensión se filtra, y el sólido marrón resultante se lava con agua, isopropanol y éter dietílico, obteniéndose 0.066 g (Rdto. 64%) de un sólido marrón caracterizado como [Mo₃(CuCN)S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆) (9(PF₆)).

Anal. Calc. para Mo₃CuS₄P₇F₆Cl₃NC₁₉H₄₈ (%): C, 18.90; H, 4.01; N, 1.16. Exp (%): C, 18.78; H, 4.06; N, 1.05

RMN ³¹P{¹H} (CD₂Cl₂, T = 30 °C, 121 MHz) δ (ppm): -144.0 (1P, sept, ¹J_{P-F} = 705.6 Hz), 26.35 (3P, d, J_{P-P} = 11 Hz), 31.40 (3P, d, J_{P-P} = 11 Hz).

RMN ¹H (CD₂Cl₂, T = 30 °C, 500 MHz) δ (ppm): 1.04 (d, 9H, CH₃, ²J_{H-P} = 12.8 Hz), 1.62 (d, 9H, CH₃, ²J_{H-P} = 12.5 Hz), 1.88 (m, 3H), 1.91 (d, 9H, CH₃, ²J_{H-P} = 13.6 Hz), 2.09 (d, 9H, CH₃, ²J_{H-P} = 12.1 Hz), 2.08 (m, 3H), 2.32 (m, 3H), 2.71 (m, 3H).

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 2140 (m) (ν_{CN}).

ESI(+)-EM (CH₂Cl₂/MeOH, 20 V) m/z: 1061.7 [M]⁺.

[Mo₃(Cu-μCN·Mo(CO)₅)S₄Cl₃(dmpe)₃]BPh₄ (10(BPh₄))

A una disolución marrón del compuesto [Mo₃(CuCN)S₄Cl₃(dmpe)₃](BPh₄) (9(BPh₄)) (0.050 g, 0.036 mmol) en 8 mL de THF seco a 0 °C, se le añade un exceso de 10 equiv. de Mo(CO)₅(THF) bajo atmósfera de nitrógeno, observándose como el color de la disolución cambia a rojo inmediatamente. Tras 1 h de agitación a 0 °C, se lleva a sequedad, se redissuelve con el mínimo volumen de diclorometano y se introduce en una columna cromatográfica de sílica gel. El producto deseado de color marrón eluye

rápida con diclorometano. Esta fracción se lleva a sequedad a vacío, obteniéndose 0.021 g (Rdto. 36%) de un producto caracterizado como $[\text{Mo}_3(\text{Cu}\mu\text{CN}\cdot\text{Mo}(\text{CO})_5)_4\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]\text{BPh}_4$ (**10**(BPh₄)).

Anal. Calc. para $\text{Mo}_4\text{CuS}_4\text{P}_6\text{Cl}_3\text{O}_5\text{BNC}_{48}\text{H}_{68}$ (%): C, 35.64; H, 4.24; N, 0.87; O, 4.95. Exp (%): C, 34.92; H, 4.36; N, 0.91; O, 5.05.

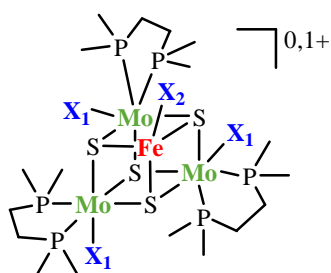
RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$, 121 MHz) δ (ppm): 25.67 (3P, d, $J_{\text{P-P}} = 10$ Hz), 29.85 (3P, d, $J_{\text{P-P}} = 10$ Hz).

RMN ^1H (CD_2Cl_2 , $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$, 500 MHz) δ (ppm): 1.03 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{\text{H-P}} = 9.3$ Hz), 1.69 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{\text{H-P}} = 11.2$ Hz), 1.97 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{\text{H-P}} = 9.8$ Hz), 2.02 (m, 3H), 2.08 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{\text{H-P}} = 10.3$ Hz), 2.12 (m, 3H), 2.32 (m, 3H), 2.72 (m, 3H)

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2151 (d) (ν_{CN}); 2064 (m), 1984 (m), 1939 (f), 1901 (m) (ν_{CO})

ESI(+)-EM ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, 20 V) m/z : 1299.5 $[\text{M}]^+$.

8.1.4. SÍNTESIS Y OXIDACIÓN DE CLÚSTERES HETEROBIMETÁLICOS $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4]$.



$\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (**11**)

A una disolución de color verde de $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)$ (0.150 g, 0.12 mmol) en 16 mL de THF seco, se le añade un exceso de FeCl_2 (0.060 g, 0.47 mmol) disueltos en 8 mL de THF seco. Inmediatamente, a esta disolución se le añade un exceso de NaBH_4 (0.027 g, 0.71 mmol) y la mezcla de reacción se deja agitando a temperatura ambiente durante 2 h. Durante el transcurso de la reacción se observa la aparición de un precipitado grisáceo, de modo que a los 30 min de reacción prácticamente ha desaparecido la coloración verdosa característica del clúster trinuclear. Transcurridas las 2 h de reacción, se añaden 30 mL de éter dietílico provocando la precipitación completa de la mezcla de reacción, la cual se filtra a vacío, y el precipitado resultante se lava con THF y éter dietílico. A continuación, el

producto deseado se redisuelve en diclorometano, se filtra y se lleva a sequedad a vacío, obteniéndose 0.079 g (Rdto. 64%) de un sólido marrón-grisáceo caracterizado como $\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (**11**).

Anal. Calc. para $\text{Mo}_3\text{FeS}_4\text{P}_6\text{Cl}_4\text{C}_{18}\text{H}_{48}$ (%): C, 20.32; H, 4.55. Exp (%): C, 20.47; H, 4.46.

ESI(+)-EM ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, 15 V) m/z: 972.7 $[\text{M} - \text{FeCl}]^+$, 1028.6 $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 1063.6 $[\text{M}]^+$, 1085.6 $[\text{M} + \text{Na}]^+$.

Mezcla $\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$: $[\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (11:11**(PF_6))**

A una disolución marrón del compuesto $\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (**11**) (0.980 g, 0.92 mmol) en 125 mL de diclorometano seco, se le añade bajo atmósfera inerte $\text{NO}(\text{BF}_4)$ (0.130 g, 1.11 mmol) disuelto en 75 mL de una disolución $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (12:1). La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 20 min. sin observar un cambio apreciable en su coloración. Transcurrido este tiempo, se lleva a sequedad a vacío, y el sólido resultante se disuelve en el mínimo volumen de diclorometano y se introduce en una columna cromatográfica de sílica gel. Los diferentes subproductos que se forman, se eluyen de la columna lavándola con diclorometano, con acetona y con una disolución saturada de KPF_6 en acetonitrilo (1 mg/1 mL). Finalmente, a través de la columna se pasa una disolución saturada de KPF_6 en metanol (1 mg/1 mL) para eluir una fracción de color marrón. Esta fracción se lleva a sequedad a vacío, se redisuelve en diclorometano y se filtra para eliminar el exceso de KPF_6 . La disolución resultante se lleva a sequedad obteniéndose 0.033 g de un sólido marrón caracterizado como una mezcla 55/45 $\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3/[\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**11/11**(PF_6)). Todos los intentos de separar esta mezcla de compuestos han resultado infructuosos.

Anal. Calc. para $\text{Mo}_3\text{FeS}_4\text{P}_{6.45}\text{F}_{2.7}\text{Cl}_4\text{C}_{18}\text{H}_{48}$ (%): C, 19.13; H, 4.25. Exp (%): C, 19.81; H, 4.56.

ESI(+)-EM ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, 15 V) m/z: 972.7 $[\text{M} - \text{FeCl}]^+$, 1028.6 $[\text{M} - \text{Cl}]^+$, 1063.6 $[\text{M}]^+$, 1085.6 $[\text{M} + \text{Na}]^+$.

Mo₃(FeSPh)S₄Cl₃(dmpe)₃ (12)

Método 1: A una disolución marrón de Mo₃(FeCl)S₄Cl₃(dmpe)₃ (**11**) (0.021 g, 0.020 mmol) en 8 mL de diclorometano seco, se le añade bajo atmósfera inerte NaSPh (3.4 mg, 0.026 mmol) disuelto en 1.9 mL de una disolución CH₂Cl₂/MeOH (10:1). La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 5 min. sin observar un cambio apreciable en su coloración. A continuación, se lleva a sequedad a vacío y el sólido resultante se lava con éter dietílico, se redisuelve en diclorometano y se filtra. Finalmente, la disolución resultante se lleva a sequedad a vacío obteniéndose 22 mg (Rdto. 99%) de un producto marrón-amarillento caracterizado como Mo₃(FeSPh)S₄Cl₃(dmpe)₃ (**12**).

Método 2: A una disolución marrón de Mo₃(FeCl)S₄Cl₃(dmpe)₃ (0.015 g, 0.014 mmol) en 6 mL de diclorometano seco, se le añade bajo atmósfera inerte una disolución de (n-Bu₄N)SPh (0.050 g, 0.141 mmol) en 1.5 mL de metanol. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 5 min. sin observar un cambio apreciable en su coloración. A continuación, se lleva a sequedad a vacío y el sólido viscoso resultante se lava con agua, isopropanol y éter dietílico, obteniéndose 15 mg (Rdto. 92%) del producto deseado (**12**).

Anal. Calc. para Mo₃FeS₅P₆Cl₃C₂₄H₅₃ (%): C, 25.33; H, 4.70. Exp (%): C, 25.29; H, 4.82.

ESI(+)-EM (CH₂Cl₂/MeOH, 15 V) m/z: 972.7 [M – FeSPh]⁺, 1028.6 [M – SPh]⁺, 1137.7 [M]⁺, 1160.7 [M + Na]⁺.

Mo₃(FeSPh)S₄(SPh)₃(dmpe)₃ (13)

A una disolución marrón de Mo₃(FeCl)S₄Cl₃(dmpe)₃ (**11**) (0.020 g, 0.020 mmol) en 8 mL de diclorometano seco, se le añade bajo atmósfera inerte una disolución de NaSPh (0.050 g, 0.380 mmol) en 8 mL de metanol. La mezcla de reacción adquiere una coloración marrón-rojiza después de 5 min de agitación a temperatura ambiente. Transcurridas 2 h de agitación, la mezcla de reacción se lleva a sequedad a vacío y el sólido resultante se lava con éter dietílico, se redisuelve en diclorometano y se filtra.

Finalmente, la disolución resultante se lleva a sequedad a vacío obteniéndose 25 mg (Rdto. 99%) de un producto marrón-rojizo caracterizado como $\text{Mo}_3(\text{FeSPh})\text{S}_4(\text{SPh})_3(\text{dmpe})_3$ (**13**).

Anal. Calc. para $\text{Mo}_3\text{FeS}_8\text{P}_6\text{C}_{42}\text{H}_{68}$ (%): C, 37.12; H, 5.04. Exp (%): C, 36.89; H, 4.96. ESI(+)-EM ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, 15 V) m/z: 972.7 $[\text{M} - \text{FeSPh}]^+$, 1028.6 $[\text{M} - \text{SPh}]^+$, 1359.8 $[\text{M}]^+$, 1382.8 $[\text{M} + \text{Na}]^+$.

$\text{Mo}_3(\text{FeCN})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (14**)**

A una disolución marrón de $\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (**11**) (0.015 g, 0.014 mmol) en 6 mL de diclorometano seco, se le añade bajo atmósfera inerte una disolución de (n-Bu₄N)CN (0.038 g, 0.141 mmol) en 2 mL de diclorometano seco. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 3 h observándose un cambio progresivo de la coloración de la disolución desde marrón a verde. A continuación, se lleva a sequedad a vacío, y el sólido viscoso resultante se lava con agua, isopropanol y éter dietílico, obteniéndose 12 mg (Rdto. 81%) de un producto caracterizado como $\text{Mo}_3(\text{FeCN})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (**14**).

Anal. Calc. para $\text{Mo}_3\text{FeS}_4\text{Cl}_3\text{P}_6\text{NC}_{19}\text{H}_{48}$ (%): C, 21.64; H, 4.59; N, 1.53. Exp (%): C, 21.51; H, 4.76; N, 1.28.

IR (KBr, cm^{-1}): 2109 (m) (ν_{CN}).

ESI(+)-EM ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, 15 V) m/z: 972.7 $[\text{M} - \text{FeCN}]^+$, 1028.6 $[\text{M} - \text{CN}]^+$, 1054.7 $[\text{M}]^+$, 1077.7 $[\text{M} + \text{Na}]^+$.

$\text{Mo}_3(\text{FeN}_3)\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (15**)**

Este compuesto se prepara siguiendo un procedimiento análogo al descrito para el compuesto anterior, partiendo de $\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (**11**) (0.050 g, 0.047 mmol), (n-Bu₄N)N₃ (0.134 g, 0.470 mmol) en 8 y 4 mL de diclorometano seco, respectivamente. Tras las 3 h de reacción, no se observa cambio apreciable de coloración. Finalmente, se obtienen 45 mg (Rdto. 90%) del producto deseado (**15**).

Anal. Calc. para $\text{Mo}_3\text{FeS}_4\text{Cl}_3\text{P}_6\text{N}_3\text{C}_{18}\text{H}_{48}$ (%): C, 20.19; H, 4.52; N, 3.93. Exp (%): C, 19.98; H, 4.61; N, 4.05.

IR (KBr, cm^{-1}): 2053 (i) (ν_{N_3}).

ESI(+)-EM ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, 15 V) m/z: 972.7 $[\text{M} - \text{FeN}_3]^+$, 1028.6 $[\text{M} - \text{N}_3]^+$, 1070.7 $[\text{M}]^+$, 1093.7 $[\text{M} + \text{Na}]^+$.

$\text{Mo}_3(\text{FeNO})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (16**)**

A una disolución marrón del compuesto $\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (**11**) (0.100 g, 0.094 mmol) en 40 mL de diclorometano seco, se le añade bajo atmósfera inerte $\text{NO}(\text{BF}_4)$ (0.013 g, 0.113 mmol) disuelto en 7.7 mL de una disolución $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (12:1). La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 20 min. sin observar un cambio apreciable en su coloración. Transcurrido este tiempo, se lleva a sequedad a vacío, y el sólido resultante se disuelve en el mínimo volumen de diclorometano y se introduce en una columna cromatográfica de sílica gel. El producto deseado se eluye con una mezcla diclorometano/acetona (4:1), la cual se lleva a sequedad obteniéndose 0.026 g (Rdto. 26%) de un producto rojizo caracterizado como $\text{Mo}_3(\text{FeNO})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (**16**).

Anal. Calc. para $\text{Mo}_3\text{FeS}_4\text{Cl}_3\text{P}_6\text{NOC}_{18}\text{H}_{48}$ (%): C, 20.42; H, 4.57; N, 1.32; O, 1.51. Exp (%): C, 20.55; H, 4.61; N, 1.25; O, 1.48.

IR (KBr, cm^{-1}): 1666 (i) (ν_{NO}).

ESI(+)-EM ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, 15 V) m/z: 1058.7 $[\text{M}]^+$.

$[\text{Mo}_3(\text{FeNO})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)$ (16(BPh}_4)**)**

A una disolución de color rojo del compuesto $\text{Mo}_3(\text{FeNO})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (**16**) (0.020 g, 0.019 mmol) en 13 mL de diclorometano seco, se le añade 1.1 mL de una disolución rosa de I_2 (5.8 mg, 0.023 mmol) en diclorometano seco, observándose que el color de la mezcla de reacción cambia de inmediato a marrón amarillento. Se agita a temperatura ambiente durante 1 h, y seguidamente se lleva a sequedad a vacío. El sólido resultante se disuelve (parcialmente) con 10 mL de metanol, se le añade un

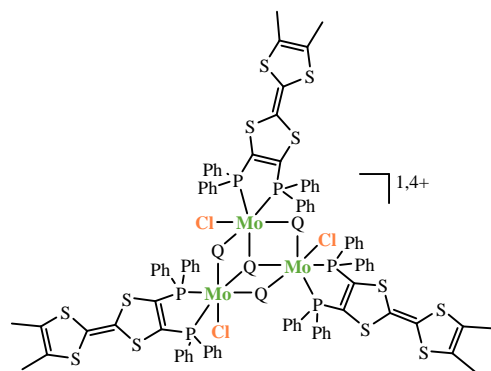
exceso de NaBPh_4 y se deja agitando a temperatura ambiente durante 1.5 h, con la consiguiente precipitación de un sólido de color marrón-amarillento en el seno de una disolución incolora. A continuación, se filtra y el sólido resultante se lava con abundante metanol y éter dietílico para obtener 0.029 g (Rdto. 69%) del compuesto caracterizado como $[\text{Mo}_3(\text{FeNO})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)$ (**16**(BPh_4)).

Anal. Calc. para $\text{Mo}_3\text{FeS}_4\text{Cl}_3\text{P}_6\text{BNOC}_{42}\text{H}_{68}$ (%): C, 36.61; H, 4.97; N, 1.02; O, 1.16. Exp (%): C, 36.52; H, 5.02; N, 1.07; O, 1.19.

IR (KBr, cm^{-1}): 1747 ($\hat{\nu}$) (ν_{NO}).

ESI(+)-EM ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, 15 V) m/z: 1058.7 $[\text{M}]^+$.

8.1.5. SÍNTESIS Y OXIDACIÓN DE CLÚSTERES TRINUCLEARES $[\text{Mo}_3\text{Q}_4]$ (Q = S, Se) COORDINADOS A FOSFINAS ELECTROACTIVAS.



$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{o-P}_2)_3](\text{PF}_6)$ (**17**(PF_6))

A una suspensión de color naranja de $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]$ (0.047 g, 0.039 mmol) en 10 mL de metanol desoxigenado se le añade bajo atmósfera inerte un exceso de 5 equiv. de PPh_3 (0.051 mg, 0.195 mmol). Inmediatamente se observa la disolución total del sólido ligeramente suspendido en el medio de reacción, acompañado por un cambio de coloración de la disolución de naranja a verde. La mezcla resultante se agita a temperatura ambiente durante 2 h, y se le añade un exceso de la difosfina o-P₂ (0.117 mg, 0.195 mmol) provocando la precipitación progresiva de un sólido de color anaranjado. Tras toda la noche de agitación a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se lleva a sequedad a vacío, y el sólido resultante se redisuelve con el mínimo volumen de diclorometano, se filtra y se introduce en una columna cromatográfica de sílica gel. La columna se lava con diclorometano, obteniéndose una fracción de color naranja intenso correspondiente

a la difosfina *o*-P₂ que no ha reaccionado. A continuación, se lava con acetona y finalmente se eluye una fracción de color marrón-anaranjado con una disolución saturada de KPF₆ en acetona (1 mg/1 mL). Esta disolución se lleva a sequedad a vacío, se redissuelve en diclorometano y se filtra para eliminar el exceso de KPF₆. La disolución resultante se lleva a sequedad para obtener 90 mg (Rdto. 94%) del producto deseado (**17**(PF₆)).

Anal. Calc. para Mo₃S₁₆Cl₃P₇F₆C₉₆H₇₈ (%): C, 46.48; H, 2.95. Exp (%): C, 46.56; H, 2.80.

RMN ³¹P{¹H} (CD₂Cl₂, 121.49 MHz) δ (ppm): -143.9 (1P, sept, ¹J_{P-F} = 705.9 Hz), 27.30 (3P, s) and 31.4 (3P, s).

Raman (cm⁻¹): 1417 (i) (ν_{C=C(anillo)}), 1479 (d) (ν_{C=C(puente)}), 1546 (d).

ESI(+)-EM (CH₃CN, 15 V) m/z: 2324 [M]⁺.

[Mo₃Se₄Cl₃(*o*-P₂)₃](PF₆) (**18**(PF₆))

Este compuesto se prepara del mismo modo que el compuesto **17**(PF₆), partiendo de (PPh₄)₂[Mo₃Se₇Cl₆] (0.025 g, 0.015 mmol), PPh₃ (0.020 g, 0.075 mmol) y difosfina *o*-P₂ (0.045 g, 0.075 mmol) en 5 mL de acetonitrilo seco. La adición de PPh₃ sobre una disolución de color marrón oscuro de (PPh₄)₂[Mo₃Se₇Cl₆] no produce ningún cambio de coloración apreciable, y el precipitado que se forma después de la adición de la difosfina *o*-P₂, es de color marrón. Finalmente, se obtienen 0.025 g (Rdto. 63%) de un sólido de color marrón caracterizado como [Mo₃Se₄Cl₃(*o*-P₂)₃](PF₆) (**18**(PF₆)).

Anal. Calc. para Mo₃S₁₂Se₄Cl₃P₇F₆C₉₆H₇₈ (%): C, 45.20; H, 3.08. Exp (%): C, 45.56; H, 3.06.

RMN ³¹P{¹H} (CD₂Cl₂, 121.49 MHz) δ (ppm): -143.9 (1P, sept, ¹J_{P-F} = 705.7 Hz), 21.50 (3P, s) and 35.5 (3P, s).

Raman (cm⁻¹): 1417 (i) (ν_{C=C(anillo)}), 1479 (d) (ν_{C=C(puente)}), 1546 (d).

ESI(+)-EM (CH₃CN, 15 V) m/z: 2510.2 [M]⁺.

[Mo₃S₄Cl₃(o-P₂)₃](PF₆)₄ (17**(PF₆)₄)**

A una disolución marrón-anaranjada de [Mo₃S₄Cl₃(o-P₂)₃](PF₆) (**17**(PF₆)) (8 mg, 0.003 mmol) en 3 mL de diclorometano seco a 0 °C, se le añade bajo atmósfera inerte la sal oxidante de NOPF₆ (2.3 mg, 0.013 mmol) disuelta en 1.2 mL de una disolución CH₂Cl₂/MeOH (7:3). Tras 5 min. de agitación a 0 °C, la mezcla de reacción adquiere una tonalidad verde intensa característica del clúster [Mo₃S₄Cl₃(o-P₂)₃](PF₆)₄ (**17**(PF₆)₄), la cual se lleva a sequedad a vacío obteniéndose 9.3 mg (Rdto. 99%).

Anal. Calc. para Mo₃S₁₆Cl₃P₁₀F₂₄C₉₆H₇₈ (%): C, 38.62; H, 2.63. Exp (%): C, 38.35; H, 2.60.

Raman (cm⁻¹): 1391 (i) (ν_{C=C}(anillo)), 1454 (d) (ν_{C=C}(puente)), 1546 (d).

ESI(+)-EM (CH₃CN, 15 V) m/z: 581.2 [M]⁴⁺, 823.2 [M⁴⁺ + PF₆]³⁺.

[Mo₃Se₄Cl₃(o-P₂)₃](PF₆)₄ (18**(PF₆)₄)**

Para llevar a cabo la oxidación de este compuesto se sigue un procedimiento análogo al descrito para su homólogo de azufre, partiendo de [Mo₃Se₄Cl₃(o-P₂)₃](PF₆) (**18**(PF₆)) (11 mg, 0.004 mmol) en 4 mL de diclorometano y NOPF₆ (2.9 mg, 0.017 mmol) disuelto en 1.5 mL de una disolución CH₂Cl₂/MeOH (7:3), para obtener finalmente 12.7 mg (Rdto. 99%) del producto deseado (**18**(PF₆)₄).

Anal. Calc. para Mo₃S₁₂Se₄Cl₃P₁₀F₂₄C₉₆H₇₈ (%): C, 37.29; H, 2.54. Exp (%): C, 37.08; H, 2.63.

Raman (cm⁻¹): 1391 (i) (ν_{C=C}(anillo)), 1454 (d) (ν_{C=C}(puente)), 1546 (d).

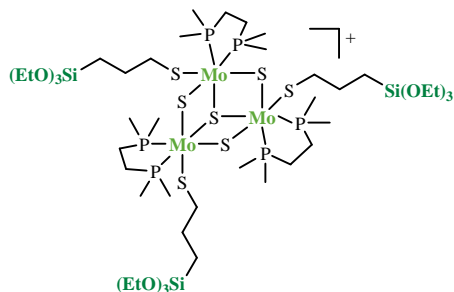
ESI(+)-EM (CH₃CN, 15 V) m/z: 628.0 [M]⁴⁺, 885.7 [M⁴⁺ + PF₆]³⁺.

8.1.6. FUNCIONALIZACIÓN DE LA UNIDAD CLÚSTER Mo₃S₄ CON GRUPOS TRIETOXISILANO Y SÍNTESIS DE MATERIALES HÍBRIDOS MESOPOROSOS

[Mo₃S₄(MPTES)₃(dmpe)₃](PF₆) (19**(PF₆))**

A una disolución incolora del compuesto 3-mercaptopropiltriethoxisilano (MPTES) (3.24 mL, 0.013 mmol) en 200 mL de acetonitrilo seco, se le añade bajo atmósfera

inerte NaH (60%, dispersado en aceite mineral) (0.472 g, 0.014 mmol), generándose un ligero burbujeo de H₂ acompañado por la formación de la sal Na(MPTES) en



forma de precipitado blanco. Después de 1 h de agitación a temperatura ambiente, se añade el compuesto [Mo₃S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆) (0.6 g, 0.537 mmol), produciéndose un cambio de coloración inmediato hacia una tonalidad rojiza. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 1 h, y

transcurrido este tiempo, se filtra y el filtrado se lleva a sequedad a vacío, dando lugar a un producto rojo un tanto viscoso. A continuación, al producto viscoso resultante se le añade hexano (200 mL), se agita durante una hora y se filtra. El precipitado resultante, se redissuelve en tolueno, se filtra y se lleva a sequedad a vacío, obteniéndose 0.692 g (Rdto. 75%) de un producto rojo ligeramente viscoso caracterizado como [Mo₃S₄(MPTES)₃(dmpe)₃](PF₆) (**19**(PF₆)).

Anal. Calc. para Mo₃S₇C₄₅H₁₁₁Si₃O₉P₇F₆ (%): C, 31.36; H, 6.49; O, 8.35. Exp (%): C, 31.28; H, 6.58; O, 8.33.

RMN ³¹P{¹H} (CD₂Cl₂, 121 MHz) δ (ppm): -144.0 (1P, sept, ¹J_{P-F} = 711.3 Hz) 1.07 (d, J_{P-P} = 11.2 Hz), 31.26 (d, J_{P-P} = 11.1 Hz).

RMN ¹H (CD₂Cl₂, 500 MHz) δ (ppm): 0.70 (d, 9H, CH₃(difosfina) ²J_{H-P} = 9.2 Hz), 0.78 (m, 6H, CH₂(MPTES)), 1.21 (t, 27H, CH₃(MPTES), ³J_{H-H} = 9 Hz), 1.36 (d, 9H, CH₃(difosfina), ²J_{H-P} = 9.0 Hz), 1.69 (m, 6H, CH₂(MPTES)), 1.97 (d, 9H, CH₃(difosfina), ²J_{H-P} = 9.2 Hz), 2.00 (m, 3H, CH₂(difosfina)), 2.08 (m, 3H, CH₂(difosfina)), 2.12 (d, 9H, CH₃(difosfina), ²J_{H-P} = 8.7 Hz), 2.55 (m, 3H, CH₂(difosfina)) 2.72 (m, 3H, CH₂(difosfina)); 3.30 (m, 3H, CH₂(MPTES)), 3.50 (d, 3H, CH₂(MPTES)), 3.81 (q, 18H, CH₂, ³J_{H-H} = 9 Hz).

RMN ¹³C{¹H} (CD₂Cl₂, 125 MHz) δ (ppm): 5.16 (d, CH₃(difosfina), ¹J_{C-P} = 15 Hz), 10.35 (s, CH₂(MPTES)), 12.59 (d, CH₃(difosfina), ¹J_{C-P} = 20.0 Hz), 13.27 (d, CH₃(difosfina), ¹J_{C-P} = 27.5 Hz), 18.11 (s, CH₂(MPTES)), 22.48 (d, CH₃(difosfina), ¹J_{C-P} = 36.3 Hz), 27.82 (s, CH₂(MPTES)), 28.19 (dd, CH₂(difosfina), ¹J_{C-P} = 22.5 Hz, ²J_{C-P} = 8.8 Hz), 29.46 (dd,

CH_2 (difosfina), $^1J_{C-P} = 28.8$ Hz, $^2J_{C-P} = 10.0$ Hz), 46.68 (d, CH_2 (MPTES), $^2J_{C-P} = 6.3$ Hz), 58.25 (s, CH_2 (MPTES)).

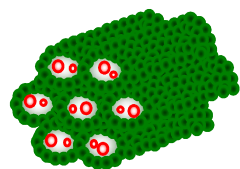
RMN ^{31}P MAS (161.9 MHz) δ (ppm): -143.18, 0.60, 29.90.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 29.02 (i), 2971 (i).

ESI(+)-EM (CH_3CN , 20 V) m/z: 1578.7 [M] $^+$.

Materiales híbridos mesoporosos obtenidos mediante la metodología grafting: G-1, G-3 y G-5

La sílice MCM-41 (0.600 g, 10 mmol) se calienta a 200 °C y a vacío durante 17 h para generar una cantidad adecuada de grupos silanoles superficiales. A continuación, se



añade sobre la sílice MCM-41 activada una disolución rojiza 1.39 mM del clúster $[Mo_3S_4(MPTES)_3(dmpe)_3](PF_6)$ (**19**(PF_6)) en tolueno seco. La mezcla de reacción se agita a reflujo durante 3 h bajo atmosfera de argón, observándose como el

sólido blanco inicial (sílice MCM-41) adquiere la coloración rojiza propia del clúster, mientras que la disolución pasa a ser totalmente incolora. Transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se deja enfriar ligeramente, se filtra a vacío y el sólido de color rosa resultante, se lava con tolueno y acetona dando lugar a un filtrado totalmente incoloro. Finalmente, el material obtenido se seca a 80 °C y a vacío durante toda la noche.

Para preparar los materiales híbridos mesoporosos con diferente contenido de molibdeno en la superficie 1% (**G-1**), 3% (**G-3**) o 5% (**G-5**), el volumen de la disolución 1.39 M del clúster $[Mo_3S_4(MPTES)_3(dmpe)_3](PF_6)$ (**19**(PF_6)) ha sido 15, 45 y 75 mL, respectivamente.

Material **G-1**. Parámetros texturales: d_p (nm) = 3.0; A_{BET} (m^2/g) = 745; V_p (cm^3/g) = 0.75; d_{100} (nm) = 4.40; a (nm) = 5.19; b_d (nm) = 0.8.

Material **G-3**. Parámetros texturales: d_p (nm) = 3.0; A_{BET} (m^2/g) = 729; V_p (cm^3/g) = 0.70; d_{100} (nm) = 4.39; a (nm) = 5.17; b_d (nm) = 0.8.

Material **G-5**. Parámetros texturales: d_p (nm) = 2.7; A_{BET} (m²/g) = 650; V_p (cm³/g) = 0.52; d_{100} (nm) = 4.40; a (nm) = 5.18; b_d (nm) = 0.8.

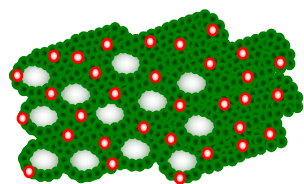
RMN ¹H-²⁹Si CP/MAS (79.5 MHz) δ (ppm): -58 (T²), -66 (T³), -92 (Q²), -101 (Q³), -110 (Q⁴).

RMN ³¹P MAS (161.9 MHz) δ (ppm): -143.18, 10, 30, 41, 52.

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 29.02 (d), 2971 (d).

Materiales híbridos mesoporosos obtenidos mediante la metodología in-situ: IS-1, IS-3 y IS-5

El surfactante CTAB (0.440 g, 1.21 mmol) se disuelve en 40 mL de una disolución acuosa de amoníaco (35 mM) en agitación constante a 40 °C. Por otro lado, se



añaden 2,33 ml del precursor silíceo, TEOS, a 15 ml de una disolución de metanol con la cantidad adecuada de clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{MP TES})_3]\text{PF}_6$ (**19**(PF₆)). A continuación, la disolución de clúster y TEOS se añade rápidamente a la del surfactante, y la mezcla de reacción se

agita vigorosamente durante 30 min, obteniéndose un sólido de color rosa en el seno de la reacción. La composición molar del gel de síntesis es de 1 SiO₂: 0.12 CTAB: 1.41 NH₄OH: 280 H₂O: 35.43 CH₃OH. Este gel de síntesis se agita a 80 °C durante 2 h, y a continuación, se somete a tratamiento hidrotermal a esta temperatura durante otras 22 h bajo condiciones estáticas. Transcurrido este tiempo, el sólido se recoge mediante filtración a vacío y se lava con agua, isopropanol y acetona. En este caso, la eliminación del surfactante se realiza, por extracción con etanol a reflujo durante 63 h (1 g de sólido/450 ml de etanol).

Para preparar los materiales híbridos mesoporosos con diferente contenido de molibdeno en el interior de la estructura silícea 1% (**IS-1**), 3% (**IS-3**) o 5% (**IS-5**), la cantidad del clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{MP TES})_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**19**(PF₆)) utilizada para preparar la disolución de metanol (15 mL) ha sido 37.5, 112.5 y 187.5 mg, respectivamente.

Material **IS-1**. Parámetros texturales: d_p (nm) = 2.2; A_{BET} (m²/g) = 868; V_p (cm³/g) = 0.67; d_{100} (nm) = 4.05; b_d (nm) = 1.9.

Material **IS-3**. Parámetros texturales: d_p (nm) = 2.0; A_{BET} (m²/g) = 726; V_p (cm³/g) = 0.60; d_{100} (nm) = 4.47; b_d (nm) = 2.5.

Material **IS-5**. Parámetros texturales: d_p (nm) = 1.9; A_{BET} (m²/g) = 693; V_p (cm³/g) = 0.63; d_{100} (nm) = 4.47; b_d (nm) = 2.6.

RMN ¹H-²⁹Si CP/MAS (79.5 MHz) δ (ppm): -58 (T²), -66 (T³), -92 (Q²), -101 (Q³), -110 (Q⁴).

RMN ³¹P MAS (161.9 MHz) δ (ppm): 2, 29, 41, 52.

Material mesoporoso IS-0C

Para la obtención de este material síliceo sin contenido de clúster, se sigue un procedimiento análogo al descrito para los materiales anteriores, **IS-1**, **IS-3** y **IS-5**, pero en este caso el TEOS se añade a 15 mL de metanol sin la presencia del clúster [Mo₃S₄(MPTES)₃(dmpe)₃](PF₆) (**19**(PF₆)).

Parámetros texturales: d_p (nm) = 2.7; A_{BET} (m²/g) = 1180; V_p (cm³/g) = 1.1; d_{100} (nm) = 4.47; b_d (nm) = 1.8.

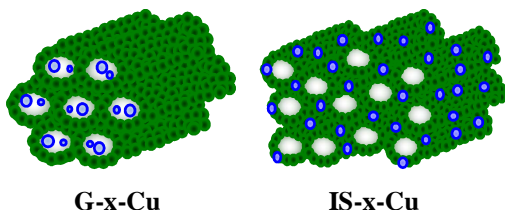
Material mesoporoso IS-0

Para la obtención de este material síliceo sin contenido de clúster se sigue un procedimiento análogo al descrito para los materiales anteriores, **IS-1**, **IS-3** y **IS-5**, pero en este caso el TEOS se añade a 15 mL de metanol sin la presencia del clúster [Mo₃S₄(MPTES)₃(dmpe)₃](PF₆) (**19**(PF₆)) y la eliminación del surfactante se realiza por calcinación en aire a 550 °C durante 8 h.

Parámetros texturales: d_p (nm) = 2.2; A_{BET} (m²/g) = 752; V_p (cm³/g) = 0.60; d_{100} (nm) = 4.60; b_d (nm) = 2.4.

Materiales mesoporosos híbridos G-x-Cu y IS-x-Cu (x = 1, 3, 5)

A una suspensión de color rojizo del material híbrido G-x o IS-x (x = 1, 3, 5) (0.150 g, 0.016 mmol clúster) en 8 mL de acetonitrilo, se le añade bajo atmosfera inerte la sal de CuCl (7.7 mg, 0.078 mmol) disuelta en 7.4 mL de acetonitrilo. Tras la adición, se observa un cambio de color inmediato hacia una tonalidad morada, y la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 5 min. Transcurrido este tiempo, se filtra y el sólido violeta resultante, se lava con acetonitrilo y éter dietílico, obteniéndose cuantitativamente el material híbrido G-x-Cu o IS-x-Cu (x = 1, 3, 5).



8.1.7. SÍNTESIS Y ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL CLÚSTER HIDRURO DE UNIDAD CENTRAL Mo₃S₄

[Mo₃S₄H₃(dmpe)₃](BPh₄) (20(BPh₄))

A una disolución de [Mo₃S₄Cl₃(dmpe)₃](BPh₄) (0.168 g, 0.130 mmol) en 20 mL de THF seco, se le añade bajo atmósfera inerte un exceso de NaBH₄ (0.044 g, 1.164 mmol). La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente, observándose que el color de la disolución cambia de verde a morado-rojizo en 30 min. Transcurridas 2.5 h de reacción, se lleva a cabo la purificación del compuesto, la cual puede realizarse siguiendo dos metodologías diferentes:

Método 1: Transcurrido el tiempo de reacción, se lleva a sequedad a vacío, se redissuelve en diclorometano y se filtra para eliminar el exceso de NaBH₄ y otras sales inorgánicas formadas en el transcurso de la reacción. El filtrado de color morado-rojizo se lleva a sequedad, obteniéndose 0.124 g (Rdto. 80%) del producto deseado (20(BPh₄)).

Método 2: Transcurrido el tiempo de reacción, se añade bajo atmosfera de argón una capa de éter dietílico seco (50 mL) sobre la mezcla de reacción y se deja que difunda a temperatura ambiente hasta observar la aparición de cristales en forma de aguja. A continuación, los cristales obtenidos se lavan con agua, etanol y éter dietílico obteniéndose 0.116 g (Rdto. 75%) del producto deseado (**20**(BPh₄)).

Anal. Calc. para Mo₃S₄P₆C₄₂H₇₁B (%): C, 42.44; H, 6.02. Exp (%): C, 42.26; H, 5.93.

RMN ³¹P{¹H} (CD₂Cl₂, 121 MHz) δ (ppm): -144.00 (1P, sept, ¹J_{P-F} = 710.6 Hz), 24.00 (3P, d, ²J(P-P) 15.9 Hz) and 41.12 (3P, d, ²J(P-P) 15.9 Hz).

RMN ¹H (CD₂Cl₂, 500 MHz) δ (ppm): -2.95 (3H hidruro, dd, ²J_{P-H} = 62.8, ²J_{P-H} = 36.5 Hz), 0.40 (9H, CH₃, d, ²J_{P-H} = 8.5 Hz), 1.51 (9H, CH₃, d, ²J_{P-H} = 8.5 Hz), 1.89 (3H, CH₂, m), 2.00 (9H, CH₃, d, ²J_{P-H} = 8.5 Hz), 2.07 (3H, CH₂, m), 2.19 (9H, CH₃, d, ²J_{P-H} = 8.5 Hz), 2.51 (3H, CH₂, m), 2.60 (3H, CH₂, m).

RMN ¹³C{¹H} (CD₂Cl₂, 125 MHz) δ (ppm): 14.71 (CH₃, d, ¹J_{C-P} = 66.5 Hz), 20.66 (CH₃, d, ¹J_{C-P} = 136.5 Hz), 21.60 (CH₃, d, ¹J_{C-P} = 78.0 Hz), 21.82 (CH₃, d, ¹J_{C-P} = 62.0 Hz), 28.59 (CH₂, m) 28.86 (CH₂, m).

ESI(+)-EM (CH₃CN, 20 V) m/z: 868.9 [M]⁺.

Procedimiento general para la reducción de nitroarenos.

A una disolución roja del compuesto [Mo₃S₄H₃(dmpe)₃](BPh₄) (**20**(BPh₄)) (3.47 mg, 0.0029 mmol) en 2 mL de THF seco, se le añade bajo atmósfera inerte, nitrobenceno seco (10 μL, 0.097 mmol), n-hexadecano seco (20 μL) como estándar interno y 3.5 equiv. de HCOOH usando una mezcla 5:2 de HCOOH/Et₃N (29.4 mg). La mezcla de reacción se agita a reflujo durante 10 h sin observar ningún cambio de coloración apreciable. Transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se deja enfriar a temperatura ambiente, observándose que el color de la disolución cambia de rojo a verde, y se toma una alícuota para ser inyectada en el cromatógrafo de gases.

Para el resto de nitroarenos funcionalizados con otros grupos funcionales, las condiciones de reacción han sido ligeramente modificadas, tal y como se muestra en la Tabla 7.10 del capítulo 7.

Para obtener los rendimientos aislados de las diferentes anilinas funcionalizadas, el procedimiento general se ha escalado con un factor de 5 y no se ha adicionado estándar interno. Después de que la reacción se haya completado, se añaden 70 mL de éter dietílico para provocar la precipitación del catalizador clúster. La suspensión resultante se filtra a través de celite y el filtrado se lleva a sequedad a vacío. En un procedimiento general, las anilinas funcionalizadas se purifican para eliminar el exceso de trietilamina mediante columna cromatográfica de sílica gel empaquetada con n-hexano. Para ello, la mezcla de reacción se disuelve con una mezcla n-hexano/acetato de etilo (generalmente 9:1) y se introduce en la columna cromatográfica. Ésta se lava con la mezcla n-hexano/acetato de etilo (9:1), y finalmente, la anilina funcionalizada se eluye con una mezcla 6:4 de estos mismos disolventes. Alternativamente, las anilinas funcionalizadas de naturaleza sólida también se pueden purificar lavando con n-hexano el sólido resultante después de llevar a sequedad el filtrado.

8.2. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL

8.2.1. GENERALIDADES DE LA TOMA DE DATOS Y RESOLUCIÓN

La toma de datos y la resolución de las estructuras cristalinas que aparecen en esta memoria se han llevado a cabo utilizando el mismo procedimiento general. Cristales de dimensiones y calidad adecuadas se han montado sobre una fibra de vidrio con orientación aleatoria. La recogida de datos se realiza en un difractor Bruker Smart CCD o Agilent Supernova equipado con un detector CCD Atlas (compuestos **3**(PF₆), **5**(PF₆), **6**(PF₆) y **7**(PF₆)). Ambos difractómetros emplean una radiación monocromática Mo-K_α ($\lambda = 0.71073$), generada mediante un tubo de rayos X tradicional (Bruker) o mediante una microfuelle (Agilent). En el caso de los datos recogidos en el equipo Bruker, la integración y la corrección de absorción se realizan utilizando los programas SAINT 6.10 y SADABS, respectivamente.^[12,13] Para los

datos recogidos en el equipo Agilent,^[14] la integración se lleva a cabo con el programa CRYSTALLIS y las intensidades se corrigen en base al método multiescan.^[15]

Las estructuras se resuelven mediante métodos directos y se refinan con el método de mínimos cuadrados basados en F^2 utilizando el paquete de programas SHELXTL NT vs. 5.10,^[16] o con el programa SHELXL-97 usando OLEX2 como interfase.^[17] El tipo de refinamiento aplicado a cada átomo se describe en el resumen de cada estructura. Los átomos de hidrógeno se incluyen en posiciones idealizadas de modo que en el refinamiento se consideran como átomos “jinete”, con un parámetro térmico de desplazamiento isotrópico proporcional al del átomo de carbono al que se encuentran unidos. Este valor proporcional es 1.2 cuando los átomos de hidrógeno están unidos a un átomo de carbono secundario o aromático, y 1.5 cuando están unidos a un átomo de carbono primario. La determinación estructural de cada uno de los compuestos clúster sintetizados en este trabajo se describe en los apartados numerados del 8.2.2.1 al 8.2.5.1. Para cada estructura se detalla el procedimiento de cristalización, los parámetros cristalográficos y las condiciones de registro y de refinamiento. A continuación, se lista una selección de distancias de enlace y ángulos interatómicos asociados a la primera esfera de coordinación de cada uno de los metales.

8.2.2. ESTRUCTURA DE COMPLEJOS CLÚSTER Mo_3S_4 Y Mo_3CuS_4 COORDINADOS A LIGANDOS BIDENTADOS

8.2.2.1. ESTRUCTURA DE $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{SC}_5\text{H}_4\text{N})_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**1**(PF_6))

Los estudios de estabilidad del compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{SC}_5\text{H}_4\text{N})_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**1**(PF_6)) revelan que en medio ácido se produce la descoordinación de los ligandos mercaptopiridina (SPy) enlazados a los átomos de molibdeno, produciéndose la descomposición del clúster. Sin embargo, en medio básico el compuesto **1**(PF_6) es estable en disolución. Por este motivo, la cristalización de este compuesto se lleva a cabo mediante difusión lenta de éter dietílico en una disolución concentrada de este complejo en diclorometano en presencia de trietilamina ($[\text{NEt}_3] = 1.4 \text{ M}$).

El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial cúbico Pa-3. Todos los átomos de la unidad clúster se refinaron anisotrópicamente, excepto los átomos de hidrógeno que fueron generados en posiciones geométricas. Los parámetros de agitación térmica de los átomos de hidrógeno se fijaron a un valor proporcional al átomo de carbono al que están unidos y con rotación alrededor del mismo. Se encuentran dos aniones PF_6^- , para los que los átomos de fósforo se encuentran en una posición especial. En los dos aniones, los cuatro átomos de flúor que se sitúan en el mismo plano se encuentran desordenados. Los dos aniones PF_6^- fueron refinados anisotrópicamente, y su factor de ocupación se fijó para asegurar la electroneutralidad del compuesto.

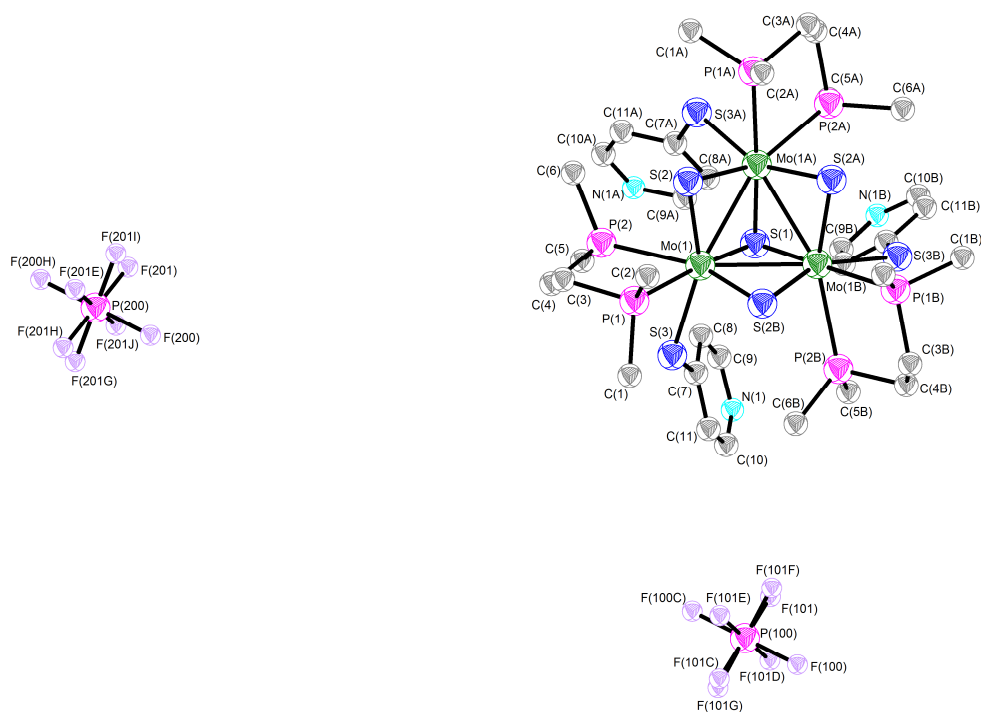


Figura 8.1

Representación ORTEP del compuesto $1(\text{PF}_6)$ (elipsoides al 50% de probabilidad).

Tabla 8.1 *Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinó*

<i>Datos cristalinós</i>			
Especie	[Mo ₃ S ₄ (SC ₅ H ₄ N) ₃ (dmpe) ₃](PF ₆)		
Fórmula	C ₃₃ H ₆₀ F ₆ Mo ₃ N ₃ P ₇ S ₇	Sistema cristalinó	Cúbico
Grupo espacial	Pa-3	Peso molecular	1341.11
a (Å)	21.8010(12)	α (°)	90.00
b (Å)	21.8010(12)	β (°)	90.00
c (Å)	21.8010(12)	γ (°)	90.00
Z	8	Vol (Å³)	10361.7(10)
Color	Rojo	Tamaño del cristal (mm)	0.21 × 0.21 × 0.19
d_{calc} (mg/m³)	1.719	λ (Å)	0.71073
Coficiente de adsorción (mm⁻¹)	1.264	F (000)	5405.0

Parámetros experimentales

Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.1033
Tiempo por marco (s)	30	R (σ)	0.0477
Límites θ (°)	3.24 y 50	Límites h, k, l (min/máx)	0 ≤ h ≤ 17 0 ≤ k ≤ 18 -1 ≤ l ≤ 25
Nº de reflexiones registradas	3040	Nº de reflexiones independientes	3040

Resolución y refinó

Nº de variables	189	G. O. F. en F²	1.216
Nº de restricciones	0	R1 (todos los datos)	0.0473
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0285	wR2 (todos los datos)	0.0723
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.0599	Máx. desplazam./σ	0.003
Δρ e⁻ residual (e⁻ Å⁻³)	0.53 y -0.46		

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum F_0} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 8.2 Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo1-Mo1B	2.8141(6)	Mo1-P1	2.5434(11)
Mo1-Mo1A	2.8141(6)	Mo1-P2	2.6467(11)
Mo1-S1	2.3674(13)	S1-Mo1A	2.3675(13)
Mo1-S2	2.3094(11)	S1-Mo1B	2.3675(13)
Mo1-S2B	2.3118(10)	S2-Mo1A	2.3118(10)
Mo1-S3	2.5047(11)		

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos cristalográficamente equivalentes:

A = 1-Z, -1/2+X, 1/2-Y; B = 1/2+Y, 1/2-Z, 1-X; C = 1-X, 1-Y, 1-Z; D = 1-Z, 1-X, 1-Y; E = +Z, +X, +Y; F = 1-Y, 1-Z, 1-X; G = +Y, +Z, +X; H = -X, -Y, -Z; I = -Y, -Z, -X; J = -Z, -X, -Y

Tabla 8.3 *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
Mo1B-Mo1-Mo1A	60.001(1)	S3-Mo1-Mo1B	105.14(3)
S1-Mo1-Mo1A	53.54(2)	S3-Mo1-P1	81.08(4)
S1-Mo1-Mo1B	53.54(2)	S3-Mo1-P2	76.67(4)
S1-Mo1-S3	89.95(4)	P1-Mo1-Mo1A	135.01(3)
S1-Mo1-P1	170.64(4)	P1-Mo1-Mo1B	131.50(3)
S1-Mo1-P2	98.38(3)	P1-Mo1-P2	77.02(4)
S2-Mo1-Mo1B	98.01(3)	P2-Mo1-Mo1A	101.07(3)
S2B-Mo1-Mo1B	52.45(3)	P2-Mo1-Mo1B	151.48(3)
S2-Mo1-Mo1A	52.52(3)	Mo1A-S1-Mo1	72.93(4)
S2B-Mo1-Mo1A	97.95(3)	Mo1B-S1-Mo1	72.93(4)
S2-Mo1-S1	104.78(3)	Mo1B-S1-Mo1A	72.93(4)
S2B-Mo-S1	104.70(3)	Mo1-S2-Mo1A	75.03(3)
S2-Mo1-S2B	96.79(5)	C7-S3-Mo1	120.79(15)
S2B-Mo1-S3	96.59(4)	C1-P1-Mo1	116.22(17)
S2-Mo1-S3	156.84(4)	C2-P1-Mo1	116.08(16)
S2B-Mo1-P1	79.17(4)	C3-P1-Mo1	111.14(15)
S2-Mo1-P1	82.97(4)	C4-P2-Mo1	106.00(15)
S2-Mo1-P2	83.46(4)	C5-P2-Mo1	122.57(17)
S2B-Mo1-P2	155.98(4)	C6-P2-Mo1	118.74(16)
S3-Mo1-Mo1A	143.08(3)		

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos cristalográficamente equivalentes:

A = 1-Z, -1/2+X, 1/2-Y; B = 1/2+Y, 1/2-Z, 1-X; C = 1-X, 1-Y, 1-Z; D = 1-Z, 1-X, 1-Y; E = +Z, +X, +Y; F = 1-Y, 1-Z, 1-X; G = +Y, +Z, +X; H = -X, -Y, -Z; I = -Y, -Z, -X; J = -Z, -X, -Y

8.2.2.2. ESTRUCTURA DE $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{NCS})_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)$ (**2**(BPh_4))

La obtención de cristales adecuados para su determinación estructural se ha llevado a cabo a partir de la sal de tetrafenilborato del catión **16**⁺. La reacción de intercambio iónico se llevó a cabo disolviendo el clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{NCS})_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**2**(PF_6)) en metanol y precipitándolo con NaBPh_4 . Tras filtrar y lavar con abundante metanol, se obtiene el compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{NCS})_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)$ (**2**(BPh_4)). La cristalización del compuesto se ha llevado a cabo mediante difusión lenta de éter dietílico en una disolución concentrada de este complejo en diclorometano.

El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial monoclinico $\text{P}2_1/\text{c}$. Todos los átomos de la unidad clúster y del anión BPh_4^- se refinaron anisotrópicamente, excepto los átomos de hidrógeno que fueron generados en posiciones geométricas. En el último mapa de Fourier se localizó una molécula de diclorometano que también se refinó anisotrópicamente. Los parámetros de agitación térmica de los átomos de hidrógeno se fijaron a un valor proporcional al átomo de carbono al que están unidos y con rotación alrededor del mismo.

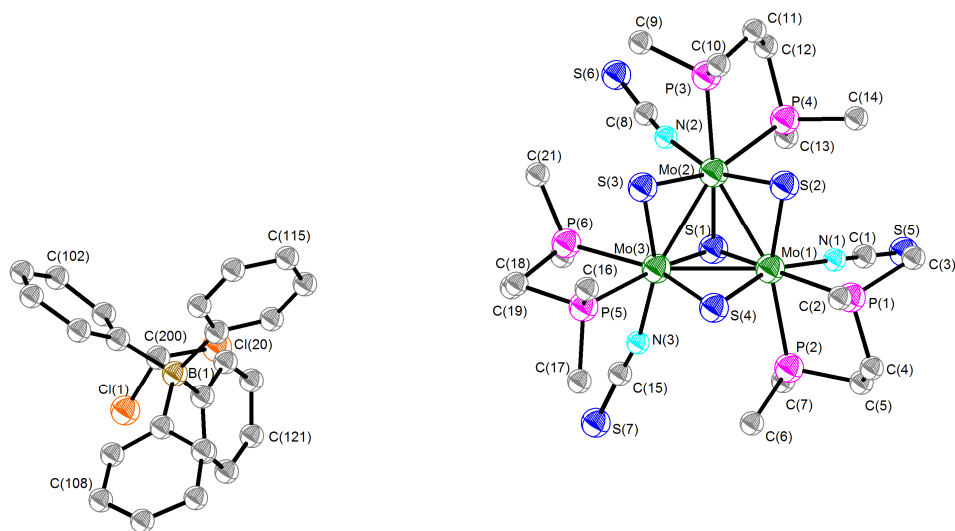


Figura 8.2

*Representación ORTEP del compuesto **2**(BPh_4) (elipsoides al 50% de probabilidad).*

Tabla 8.4 *Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinó*

<i>Datos cristalinós</i>			
Especie	[Mo ₃ S ₄ (NCS) ₃ (dmpe) ₃](PF ₆)·CH ₂ Cl ₂		
Fórmula	C ₄₆ H ₇₀ BCl ₂ Mo ₃ N ₃ P ₆ S ₇	Sistema cristalinó	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n	Peso molecular	1444.82
a (Å)	19.138(2)	α (°)	90.00
b (Å)	11.5196(14)	β (°)	107.047(3)
c (Å)	29.820(4)	γ (°)	90.00
Z	4	Vol (Å³)	6285.5(14)
Color	Verde	Tamaño del cristal (mm)	0.2 × 0.2 × 0.18
d_{calc} (mg/m³)	1.527	λ (Å)	0.71073
Coficiente de adsorción (mm⁻¹)	1.093	F (000)	2936.0
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.1205
Tiempo por marco (s)	35	R (σ)	0.1323
Límites θ (°)	1.13 y 23.25	Límites h, k, l (min/máx)	-20 ≤ h ≤ 21 -12 ≤ k ≤ 12 -33 ≤ l ≤ 23
Nº de reflexiones registradas	29768	Nº de reflexiones independientes	9033
<i>Resolución y refinó</i>			
Nº de variables	625	G. O. F. en F²	1.216
Nº de restricciones	0	R1 (todos los datos)	0.1489
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0795	wR2 (todos los datos)	0.2368
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.1921	Máx. desplazam./σ	0.001
Δρ e⁻ residual (e⁻·Å⁻³)	0.92 y -1.41		

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum F_0} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 8.5 *Longitudes de enlace (\AA) más relevantes*

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo1-Mo2	2.7619(15)	Mo2-S3	2.311(4)
Mo1-Mo3	2.7663(15)	Mo2-P3	2.528(4)
Mo1-S1	2.373(3)	Mo2-P4	2.602(4)
Mo1-S2	2.325(3)	Mo2-N2	2.129(13)
Mo1-S4	2.293(4)	Mo3-S1	2.363(3)
Mo1-P1	2.552(4)	Mo3-S3	2.290(4)
Mo1-P2	2.582(4)	Mo3-S4	2.324(3)
Mo1-N1	2.156(12)	Mo3-P5	2.524(4)
Mo2-Mo3	2.7655(16)	Mo3-P6	2.610(4)
Mo2-S1	2.366(3)	Mo3-N3	2.166(13)
Mo2-S2	2.293(3)		

Tabla 8.6 *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
Mo2-Mo1-Mo3	60.03(4)	Mo2-Mo3-Mo1	59.90(4)
S1-Mo1-Mo2	54.23(8)	S1-Mo3-Mo1	54.43(8)
S1-Mo1-Mo3	54.08(8)	S1-Mo3-Mo2	54.26(8)
S1-Mo1-P1	163.15(12)	S1-Mo3-P5	164.47(12)
S1-Mo1-P2	92.59(12)	S1-Mo3-P6	93.49(11)
S2-Mo1-Mo2	52.75(9)	S3-Mo3-Mo1	98.36(10)
S2-Mo1-Mo3	98.62(9)	S3-Mo3-Mo2	53.40(9)
S2-Mo1-S1	105.45(12)	S3-Mo3-S1	106.24(13)
S2-Mo1-P1	82.31(12)	S3-Mo3-S4	97.18(13)
S2-Mo1-P2	159.26(13)	S3-Mo3-P5	86.12(13)
S4-Mo1-Mo2	99.48(9)	S3-Mo3-P6	84.37(13)
S4-Mo1-Mo3	53.70(9)	S4-Mo3-Mo1	52.67(9)
S4-Mo1-S1	106.13(12)	S4-Mo3-Mo2	98.60(10)
S4-Mo1-S2	98.16(13)	S4-Mo3-S1	105.47(12)
S4-Mo1-P1	87.13(12)	S4-Mo3-P5	81.67(12)
S4-Mo1-P2	86.26(13)	S4-Mo3-P6	159.61(13)
P1-Mo1-Mo2	135.02(10)	P5-Mo3-Mo1	134.34(10)
P1-Mo1-Mo3	140.69(10)	P5-Mo3-Mo2	139.39(10)
P1-Mo1-P2	77.67(12)	P5-Mo3-P6	78.14(12)
P2-Mo1-Mo2	146.71(10)	P6-Mo3-Mo1	147.42(10)
P2-Mo1-Mo3	100.27(10)	P6-Mo3-Mo2	98.57(10)
N1-Mo1-Mo2	99.8(3)	N3-Mo3-Mo1	102.0(3)
N1-Mo1-Mo3	136.4(3)	N3-Mo3-Mo2	137.3(3)
N1-Mo1-S1	82.5(3)	N3-Mo3-S1	83.3(3)
N1-Mo1-S2	96.4(3)	N3-Mo3-S3	159.4(3)
N1-Mo1-S4	160.3(3)	N3-Mo3-S4	97.7(3)

Tabla 8.6 (continuación). *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

N1-Mo1-P1	81.8(3)	N3-Mo3-P5	82.0(3)
N1-Mo1-P2	75.6(3)	N3-Mo3-P6	76.7(3)
Mo1-Mo2-Mo3	60.06(4)	Mo2-S1-Mo1	71.30(9)
S1-Mo2-Mo1	54.47(8)	Mo3-S1-Mo1	71.49(9)
S1-Mo2-Mo3	54.15(8)	Mo3-S1-Mo2	71.59(9)
S1-Mo2-P3	162.91(13)	Mo2-S2-Mo1	73.46(10)
S1-Mo2-P4	93.05(12)	Mo3-S3-Mo2	73.88(10)
S2-Mo2-Mo1	53.79(9)	Mo1-S4-Mo3	73.63(10)
S2-Mo2-Mo3	99.42(10)	C2-P1-Mo1	117.1(6)
S2-Mo2-S1	106.69(12)	C3-P1-Mo1	114.2(5)
S2-Mo2-S3	97.00(13)	C4-P1-Mo1	110.9(5)
S2-Mo2-P3	87.15(13)	C5-P2-Mo1	106.1(5)
S2-Mo2-P4	86.07(12)	C6-P2-Mo1	118.0(6)
S3-Mo2-Mo1	97.98(10)	C7-P2-Mo1	117.0(5)
S3-Mo2-Mo3	52.72(9)	C9-P3-Mo2	115.6(6)
S3-Mo2-S1	105.47(12)	C10-P3-Mo2	117.8(5)
S3-Mo2-P3	82.12(14)	C11-P3-Mo2	111.5(6)
S3-Mo2-P4	159.35(13)	C12-P4-Mo2	106.2(5)
P3-Mo2-Mo1	140.80(11)	C13-P4-Mo2	116.5(6)
P3-Mo2-Mo3	134.77(11)	C14-P4-Mo2	119.4(5)
P3-Mo2-P4	77.63(14)	C16-P5-Mo3	118.4(5)
P4-Mo2-Mo1	100.23(9)	C17-P5-Mo3	114.3(5)
P4-Mo2-Mo3	147.04(10)	C18-P5-Mo3	108.8(5)
N2-Mo2-Mo1	137.0(3)	C19-P6-Mo3	106.0(5)
N2-Mo2-Mo3	100.4(3)	C20-P6-Mo3	119.1(5)
N2-Mo2-S1	82.8(3)	C21-P6-Mo3	119.4(5)
N2-Mo2-S2	159.9(3)	C1-N1-Mo1	171.3(11)

Tabla 8.6 (continuación). *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

N2-Mo2-S3	97.4(3)	C8-N2-Mo2	171.2(13)
N2-Mo2-P3	81.1(3)	C15-N3-Mo3	165.7(15)
N2-Mo2-P4	75.6(3)		

8.2.2.3. ESTRUCTURA DE $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{N}_3)_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**3**(PF_6))

La cristalización del compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{N}_3)_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**3**(PF_6)), se ha llevado a cabo mediante difusión lenta de éter dietílico en una disolución concentrada de este complejo en diclorometano.

El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial monoclinico $\text{P}2_1/\text{c}$. Todos los átomos de la unidad clúster y del anión PF_6^- se refinaron anisotrópicamente, excepto los átomos de hidrógeno que fueron generados en posiciones geométricas. Los parámetros de agitación térmica de los átomos de hidrógeno se fijaron a un valor proporcional al átomo de carbono al que están unidos y con rotación alrededor del mismo. El último mapa de Fourier localizó una gran cantidad de densidad residual perteneciente a moléculas de disolvente muy desordenadas. Para mejorar la calidad del refinamiento, se utilizó la aplicación SQUEEZE del programa PLATON,^[18] la cual elimina la contribución del disolvente del archivo que contiene los datos de las reflexiones medidas.

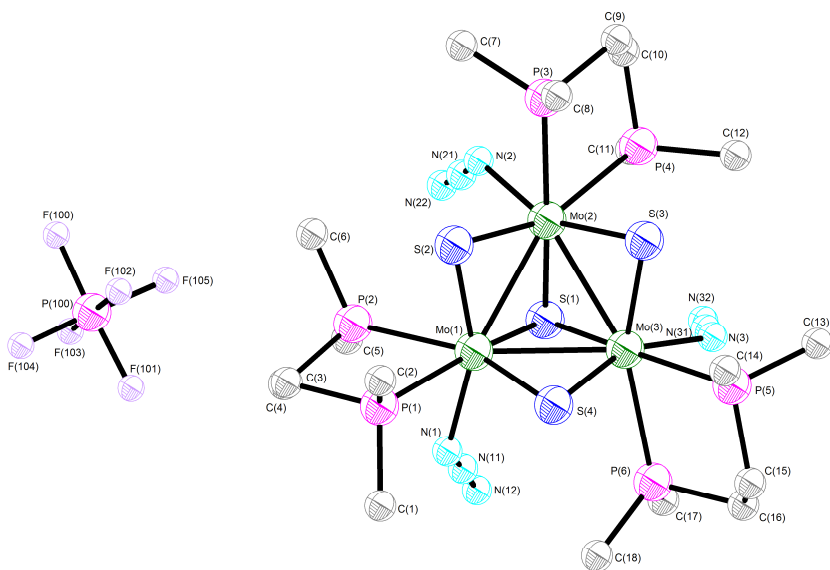


Figura 8.3

*Representación ORTEP del compuesto **3**(PF_6) (elipsoides al 50% de probabilidad).*

Tabla 8.7 *Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinó*

<i>Datos cristalinós</i>			
Especie	[Mo ₃ S ₄ (N ₃) ₃ (dmpe) ₃](PF ₆)	Sistema cristalinó	Monoclínico
Fórmula	C ₁₈ H ₄₈ F ₆ Mo ₃ N ₉ P ₇ S ₄	Peso molecular	1137.50
Grupo espacial	P2 ₁ /c	α (°)	90.00
a (Å)	12.2902(3)	β (°)	91.674(2)
b (Å)	23.8701(4)	γ (°)	90.00
c (Å)	17.2521(3)	Vol (Å³)	5059.06(17)
Z	4	Tamaño del cristal (mm)	0.2 × 0.19 × 0.18
Color	Verde	λ (Å)	0.71073
d_{calc} (mg/m³)	1.493	F (000)	2272.0
Coficiente de adsorción (mm⁻¹)	1.164		
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.0806
Tiempo por marco (s)	34	R (σ)	0.0423
Límites θ (°)	2.82 y 25	Límites h, k, l (min/máx)	-14 ≤ h ≤ 14 0 ≤ k ≤ 28 0 ≤ l ≤ 20
Nº de reflexiones registradas	8902	Nº de reflexiones independientes	8902
<i>Resolución y refinó</i>			
Nº de variables	436	G. O. F. en F²	1.047
Nº de restricciones	0	R1 (todos los datos)	0.0571
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0418	wR2 (todos los datos)	0.1228
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.1148	Máx. desplazam./σ	0.002
Δρ e⁻ residual (e⁻ Å⁻³)	0.91 y -0.66		

$$R1 = \sum \|F_0\| - |F_c| / \sum F_0$$

$$wR2 = \left[\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)^2] \right]^{1/2}$$

Tabla 8.8 Longitudes de enlace (\AA) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo1-Mo2	2.7731(5)	Mo2-S3	2.2998(12)
Mo1-Mo3	2.7680(5)	Mo2-P3	2.5232(13)
Mo1-S1	2.3656(12)	Mo2-P4	2.5994(13)
Mo1-S2	2.3014(12)	Mo2-N2	2.175(4)
Mo1-S4	2.3209(12)	Mo3-S1	2.3804(12)
Mo1-P1	2.5301(13)	Mo3-S3	2.3225(12)
Mo1-P2	2.5933(13)	Mo3-S4	2.3026(12)
Mo1-N1	2.170(4)	Mo3-P5	2.5286(13)
Mo2-Mo3	2.7746(5)	Mo3-P6	2.6114(13)
Mo2-S1	2.3776(12)	Mo3-N3	2.143(4)
Mo2-S2	2.3295(12)		

Tabla 8.9 *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
Mo3-Mo1-Mo2	60.098(13)	Mo1-Mo3-Mo2	60.043(13)
S1-Mo1-Mo2	54.42(3)	S1-Mo3-Mo1	54.07(3)
S1-Mo1-Mo3	54.57(3)	S1-Mo3-Mo2	54.28(3)
S1-Mo1-P1	164.33(5)	S1-Mo3-P5	166.06(4)
S1-Mo1-P2	92.20(4)	S1-Mo3-P6	95.79(4)
S2-Mo1-Mo2	53.68(3)	S3-Mo3-Mo1	98.50(3)
S2-Mo1-Mo3	99.37(3)	S3-Mo3-Mo2	52.74(3)
S2-Mo1-S1	106.44(4)	S3-Mo3-S1	105.53(4)
S2-Mo1-S4	97.51(5)	S3-Mo3-P5	80.06(4)
S2-Mo1-P1	85.26(4)	S3-Mo3-P6	156.97(5)
S2-Mo1-P2	86.57(4)	S4-Mo3-Mo1	53.53(3)
S4-Mo1-Mo2	98.51(3)	S4-Mo3-Mo2	98.92(3)
S4-Mo1-Mo3	52.92(3)	S4-Mo3-S1	106.10(4)
S4-Mo1-S1	106.00(4)	S4-Mo3-S3	97.35(5)
S4-Mo1-P1	82.16(4)	S4-Mo3-P5	85.47(4)
S4-Mo1-P2	159.21(4)	S4-Mo3-P6	84.73(4)
P1-Mo1-Mo2	138.82(4)	P5-Mo3-Mo1	138.69(3)
P1-Mo1-Mo3	135.08(3)	P5-Mo3-Mo2	132.80(3)
P1-Mo1-P2	77.86(4)	P5-Mo3-P6	77.23(4)
P2-Mo1-Mo2	100.27(3)	P6-Mo3-Mo1	101.05(3)
P2-Mo1-Mo3	146.66(3)	P6-Mo3-Mo2	149.81(4)
N1-Mo1-Mo2	140.88(11)	N3-Mo3-Mo1	140.19(12)
N1-Mo1-Mo3	102.76(11)	N3-Mo3-Mo2	103.26(11)
N1-Mo1-S1	86.65(11)	N3-Mo3-S1	86.43(12)
N1-Mo1-S2	157.87(11)	N3-Mo3-S3	96.76(11)
N1-Mo1-S4	95.79(11)	N3-Mo3-S4	157.79(11)

Tabla 8.9 (continuación). *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

N1-Mo1-P1	79.12(11)	N3-Mo3-P5	80.18(12)
N1-Mo1-P2	74.95(11)	N3-Mo3-P6	75.66(11)
Mo1-Mo2-Mo3	59.860(13)	Mo1-S1-Mo2	71.56(4)
S1-Mo2-Mo1	54.02(3)	Mo1-S1-Mo3	71.35(4)
S1-Mo2-Mo3	54.38(3)	Mo2-S1-Mo3	71.34(4)
S1-Mo2-P3	166.83(5)	Mo1-S2-Mo2	73.57(4)
S1-Mo2-P4	92.97(4)	Mo2-S3-Mo3	73.78(4)
S2-Mo2-Mo1	52.75(3)	Mo3-S4-Mo1	73.55(4)
S2-Mo2-Mo3	98.48(3)	C1-P1-Mo1	113.7(2)
S2-Mo2-S1	105.15(4)	C2-P1-Mo1	118.98(18)
S2-Mo2-P3	82.04(4)	C3-P1-Mo1	110.37(18)
S2-Mo2-P4	159.65(4)	C4-P2-Mo1	106.33(18)
S3-Mo2-Mo1	98.92(3)	C5-P2-Mo1	119.6(2)
S3-Mo2-Mo3	53.49(3)	C6-P2-Mo1	118.28(19)
S3-Mo2-S1	106.35(4)	C7-P3-Mo2	115.04(19)
S3-Mo2-S2	97.71(5)	C8-P3-Mo2	117.87(17)
S3-Mo2-P3	83.17(4)	C9-P3-Mo2	109.81(18)
S3-Mo2-P4	85.71(4)	C10-P4-Mo2	105.79(18)
P3-Mo2-Mo1	134.72(3)	C11-P4-Mo2	119.1(2)
P3-Mo2-Mo3	136.48(4)	C12-P4-Mo2	119.15(19)
P3-Mo2-P4	78.45(4)	C13-P5-Mo3	113.8(2)
P4-Mo2-Mo1	146.75(3)	C14-P5-Mo3	118.22(19)
P4-Mo2-Mo3	99.62(3)	C15-P5-Mo3	110.90(19)
N2-Mo2-Mo1	103.86(11)	C16-P6-Mo3	106.51(18)
N2-Mo2-Mo3	141.80(12)	C17-P6-Mo3	119.43(19)
N2-Mo2-S1	87.70(12)	C18-P6-Mo3	118.81(19)
N2-Mo2-S2	95.68(11)	N11-N1-Mo1	129.0(3)

Tabla 8.9 (continuación). *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

N2-Mo2-S3	157.22(12)	N21-N2-Mo2	130.4(4)
N2-Mo2-P3	80.53(12)	N31-N3-Mo3	125.8(3)
N2-Mo2-P4	75.53(11)		

8.2.2.4. ESTRUCTURA DE $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CN})_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ ($4(\text{PF}_6)$)

La cristalización del compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CN})_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ ($4(\text{PF}_6)$), se ha llevado a cabo mediante difusión lenta de éter dietílico en una disolución concentrada de este complejo en diclorometano.

El refinado de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial no centrosimétrico I23 considerando la siguiente ley de macla merohédrica (010, 100, 00-1). Todos los átomos de la unidad clúster se refinaron anisotrópicamente, excepto los átomos de hidrógeno que fueron generados en posiciones geométricas. Los parámetros de agitación térmica de los átomos de hidrógeno se fijaron a un valor proporcional al átomo de carbono al que están unidos y con rotación alrededor del mismo. Se encuentran dos aniones PF_6^- para los que los átomos de fósforo se encuentran en una posición especial, concretamente en la intersección de tres ejes C_2 . Uno de los aniones, que contiene a P(10), fue refinado anisotrópicamente, mientras que el otro, tal y como revela el mapa de Fourier, se encuentra altamente desordenado. El átomo de fósforo de este último anión (P(20)) se asignó al pico de densidad electrónica residual más alta y se refinó isotrópicamente. Los átomos de flúor coordinados a este fósforo se generaron en posiciones geométricas y el anión se refinó como un grupo rígido con una geometría octaédrica. El factor de ocupación de este último PF_6^- se fijó para asegurar la electroneutralidad del compuesto.

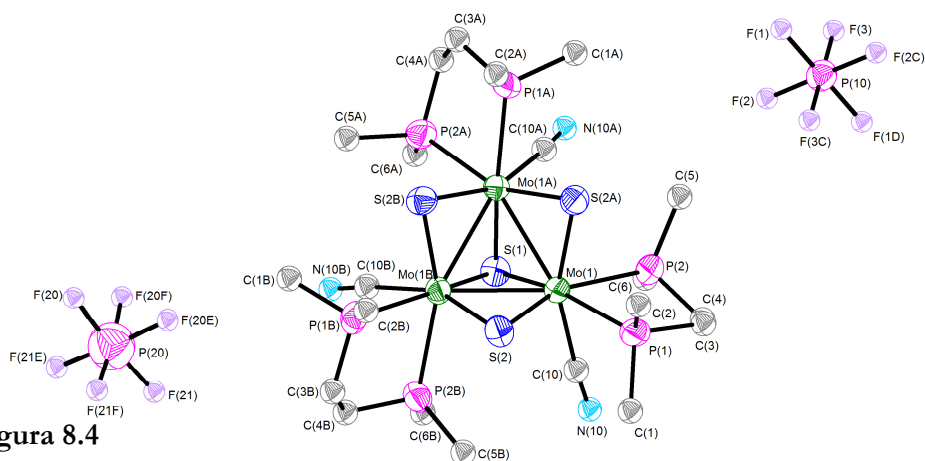


Figura 8.4

Representación ORTEP del compuesto $4(\text{PF}_6)$ (elipsoides al 50% de probabilidad).

Tabla 8.10 *Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinó*

<i>Datos cristalinos</i>			
Especie	[Mo ₃ S ₄ (CN ₃)(dmpe) ₃](PF ₆)		
Fórmula	C ₂₁ H ₄₈ F ₆ Mo ₃ N ₃ P ₇ S ₄	Sistema cristalino	Cúbico
Grupo espacial	I23	Peso molecular	1089.47
a (Å)	21.0329(7)	α (°)	90.00
b (Å)	21.0329(7)	β (°)	90.00
c (Å)	21.0329(7)	γ (°)	90.00
Z	8	Vol (Å³)	9304.6(5)
Color	Verde	Tamaño del cristal (mm)	0.19 x 0.18 x 0.17
d_{calc} (mg/m³)	1.555	λ (Å)	0.71073
Coefficiente de adsorción (mm⁻¹)	1.258	F (000)	4352
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.1089
Tiempo por marco (s)	30	R (σ)	0.0660
Límites θ (°)	1.37 to 24.92	Límites h, k, l (min/máx)	-20 ≤ h ≤ 24 -23 ≤ k ≤ 24 -24 ≤ l ≤ 24
Nº de reflexiones registradas	20215	Nº de reflexiones independientes	2729
<i>Resolución y refinó</i>			
Nº de variables	132	G. O. F. en F²	1.195
Nº de restricciones	1	R1 (todos los datos)	0.1015
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0599	wR2 (todos los datos)	0.1923
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.1659	Máx. desplazam./σ	0.001
Δρ e⁻ residual (e⁻·Å⁻³)	0.964 and -1.001		

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum F_0} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 8.11 Longitudes de enlace (\AA) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo1-C10	2.22(2)	Mo1-Mo1B	2.758(3)
Mo1-S2B	2.302(5)	Mo1-Mo1A	2.758(3)
Mo1-S2	2.309(5)	S1-Mo1A	2.376(8)
Mo1-S1	2.376(8)	S1-Mo1B	2.376(8)
Mo1-P1	2.513(5)	S2-Mo1A	2.302(5)
Mo1-P2	2.619(6)		

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos cristalográficamente equivalentes:

A = +Y, +Z, +X; B = +Z, +X, +Y.

Tabla 8.12 *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
C10-Mo1-S2B	157.5(7)	P2-Mo1-Mo1B	100.40(15)
C10-Mo1-S2	97.4(7)	C10-Mo1-Mo1A	101.9(7)
S2B-Mo1-S2	100.3(3)	S2B-Mo1-Mo1A	99.83(13)
C10-Mo1-S1	82.3(6)	S2-Mo1-Mo1A	53.15(13)
S2B-Mo1-S1	105.94(18)	S1-Mo1-Mo1A	54.52(14)
S2-Mo1-S1	105.74(16)	P1-Mo1-Mo1A	134.33(15)
C10-Mo1-P1	80.1(6)	P2-Mo1-Mo1A	146.27(14)
S2B-Mo1-P1	88.95(18)	Mo1B-Mo1-Mo1A	60.0
S2-Mo1-P1	81.21(19)	Mo1A-S1-Mo1B	70.9(3)
S1-Mo1-P1	161.8(2)	Mo1A-S1-Mo1	70.9(3)
C10-Mo1-P2	72.6(7)	Mo1B-S1-Mo1	70.9(3)
S2B-Mo1-P2	86.03(18)	Mo1A-S2-Mo1	73.48(15)
S2-Mo1-P2	158.66(19)	C1-P1-Mo1	112.0(8)
S1-Mo1-P2	91.84(19)	C2-P1-Mo1	115.6(8)
P1-Mo1-P2	78.5(2)	C3-P1-Mo1	107.7(9)
C10-Mo1-Mo1B	136.4(6)	C6-P2-Mo1	118.4(10)
S2B-Mo1-Mo1B	53.37(12)	C4-P2-Mo1	106.7(10)
S2-Mo1-Mo1B	99.67(13)	C5-P2-Mo1	115.2(7)
S1-Mo1-Mo1B	54.53(14)	N10-C10-Mo1	174(2)
P1-Mo1-Mo1B	142.07(14)		

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos cristalográficamente equivalentes:

A = +Y, +Z, +X; B = +Z, +X, +Y.

8.2.2.5. ESTRUCTURA DE $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Cl})_2(\text{dca})(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**5**(PF_6))

La cristalización del compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Cl})_2(\text{dca})(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**5**(PF_6)), se ha llevado a cabo mediante evaporación lenta de una disolución concentrada de este complejo en acetonitrilo.

El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial triclinico P-1. Todos los átomos de la unidad clúster y del anión PF_6^- se refinaron anisotrópicamente, excepto los átomos de hidrógeno que fueron generados en posiciones geométricas. Dos átomos de flúor, F(1) y F(2) del anión PF_6^- se desdoblaron en dos posiciones diferentes con una relación 60:40 en su factor de ocupación. En el último mapa de Fourier se localizó media molécula de acetonitrilo que también se refinó anisotrópicamente. Los parámetros de agitación térmica de los átomos de hidrógeno se fijaron a un valor proporcional al átomo de carbono al que están unidos y con rotación alrededor del mismo.

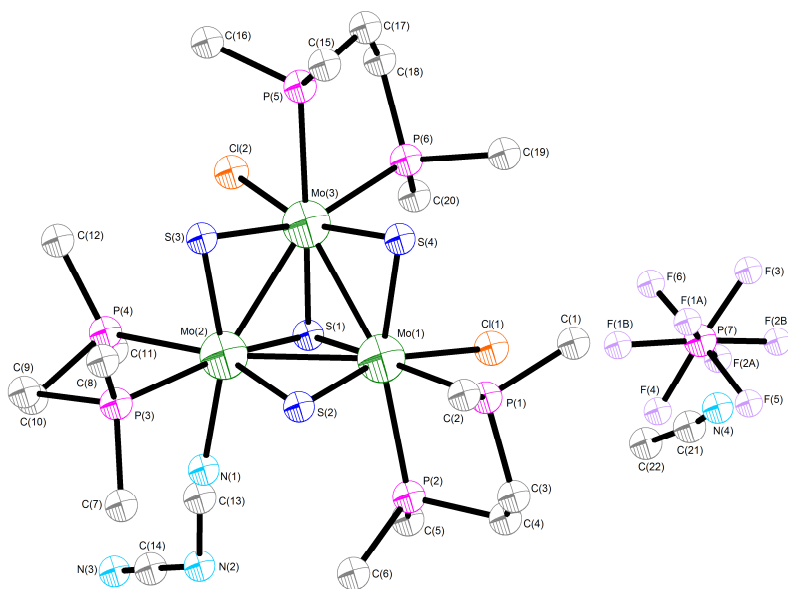


Figura 8.5

*Representación ORTEP del compuesto **5**(PF_6) (elipsoides al 50% de probabilidad)*

Tabla 8.13 *Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinó*

<i>Datos cristalinós</i>			
Especie	[Mo ₃ S ₄ Cl ₂ (dca)(dmpe) ₃](PF ₆)·½CH ₃ CN		
Fórmula	C ₂₁ H _{49.5} Cl ₂ F ₆ Mo ₃ N _{3.5} P ₇ S ₄	Sistema cristalinó	Triclínico
Grupo espacial	P-1	Peso molecular	1168.89
a (Å)	12.5680(4)	α (°)	90.318(3)
b (Å)	12.5708(4)	β (°)	97.397(3)
c (Å)	16.4973(7)	γ (°)	119.766(3)
Z	2	Vol (Å³)	2236.35(13)
Color	Verde	Tamaño del cristal (mm)	0.12 × 0.11 × 0.1
d_{calc} (mg/m³)	1.736	λ (Å)	0.71073
Coefficiente de adsorción (mm⁻¹)	1.431	F (000)	1166.0

Parámetros experimentales

Temperatura (°K)	220.00(14)	R(int)	0.0591
Tiempo por marco (s)	30	R (σ)	0.0402
Límites θ (°)	2.89 y 25	Límites h, k, l (min/máx)	-14 ≤ h ≤ 14 -14 ≤ k ≤ 14 -19 ≤ l ≤ 19
Nº de reflexiones registradas	42121	Nº de reflexiones independientes	7841

Resolución y refinó

Nº de variables	463	G. O. F. en F²	1.052
Nº de restricciones	19	R1 (todos los datos)	0.0619
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0506	wR2 (todos los datos)	0.1327
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.01251	Máx. desplazam./σ	0.001
Δρ e⁻ residual (e·Å⁻³)	1.05 y -0.91		

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum F_0} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 8.14 Longitudes de enlace (\AA) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo1-Mo2	2.7682(7)	Mo2-S3	2.2828(16)
Mo1-Mo3	2.7711(7)	Mo2-P3	2.5383(18)
Mo1-Cl1	2.500(2)	Mo2-P4	2.5846(18)
Mo1-S1	2.3557(16)	Mo2-N1	2.291(6)
Mo1-S2	2.2853(17)	Mo3-Cl2	2.501(2)
Mo1-S4	2.3246(17)	Mo3-S1	2.3520(16)
Mo1-P1	2.5359(17)	Mo3-S3	2.3281(16)
Mo1-P2	2.5874(17)	Mo3-S4	2.2866(16)
Mo2-Mo3	2.7652(7)	Mo3-P5	2.5388(17)
Mo2-S1	2.3604(16)	Mo3-P6	2.5738(17)
Mo2-S2	2.3215(17)		

Tabla 8.15 *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
Mo2-Mo1-Mo3	59.895(17)	N1-Mo2-P4	75.88(17)
Cl1-Mo1-Mo2	137.86(6)	Mo2-Mo3-Mo1	60.000(18)
Cl1-Mo1-Mo3	99.54(5)	Cl2-Mo3-Mo1	137.15(6)
Cl1-Mo1-P1	81.89(7)	Cl2-Mo3-Mo2	99.55(5)
Cl1-Mo1-P2	75.26(6)	Cl2-Mo3-P5	81.42(7)
S1-Mo1-Mo2	54.14(4)	Cl2-Mo3-P6	75.47(6)
S1-Mo1-Mo3	53.88(4)	S1-Mo3-Mo1	54.00(4)
S1-Mo1-Cl1	83.80(6)	S1-Mo3-Mo2	54.21(4)
S1-Mo1-P1	164.14(6)	S1-Mo3-Cl2	83.26(6)
S1-Mo1-P2	92.16(6)	S1-Mo3-P5	162.94(6)
S2-Mo1-Mo2	53.67(4)	S1-Mo3-P6	91.53(6)
S2-Mo1-Mo3	99.63(4)	S3-Mo3-Mo1	98.45(4)
S2-Mo1-Cl1	160.72(6)	S3-Mo3-Mo2	52.40(4)
S2-Mo1-S1	106.12(6)	S3-Mo3-Cl2	95.19(7)
S2-Mo1-S4	98.36(6)	S3-Mo3-S1	105.07(6)
S2-Mo1-P1	85.78(6)	S3-Mo3-P5	83.80(6)
S2-Mo1-P2	87.68(6)	S3-Mo3-P6	160.02(6)
S4-Mo1-Mo2	98.13(4)	S4-Mo3-Mo1	53.69(4)
S4-Mo1-Mo3	52.44(4)	S4-Mo3-Mo2	99.15(5)
S4-Mo1-Cl1	94.85(7)	S4-Mo3-Cl2	161.17(7)
S4-Mo1-S1	104.81(6)	S4-Mo3-S1	106.15(6)
S4-Mo1-P1	83.24(6)	S4-Mo3-S3	97.91(6)
S4-Mo1-P2	159.47(6)	S4-Mo3-P5	86.60(6)
P1-Mo1-Mo2	139.32(5)	S4-Mo3-P6	87.81(6)
P1-Mo1-Mo3	135.67(5)	P5-Mo3-Mo1	140.25(5)
P1-Mo1-P2	77.63(6)	P5-Mo3-Mo2	136.18(5)

Tabla 8.15 (continuación). *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

P2-Mo1-Mo2	101.21(4)	P5-Mo3-P6	77.42(6)
P2-Mo1-Mo3	146.01(5)	P6-Mo3-Mo1	100.33(4)
Mo3-Mo2-Mo1	60.105(18)	P6-Mo3-Mo2	145.68(5)
S1-Mo2-Mo1	53.98(4)	Mo1-S1-Mo2	71.88(5)
S1-Mo2-Mo3	53.93(4)	Mo3-S1-Mo1	72.12(5)
S1-Mo2-P3	163.40(6)	Mo3-S1-Mo2	71.86(5)
S1-Mo2-P4	92.38(6)	Mo1-S2-Mo2	73.86(5)
S2-Mo2-Mo1	52.47(4)	Mo2-S3-Mo3	73.69(5)
S2-Mo2-Mo3	98.90(5)	Mo3-S4-Mo1	73.87(5)
S2-Mo2-S1	104.81(6)	C1-P1-Mo1	114.8(3)
S2-Mo2-P3	82.83(6)	C2-P1-Mo1	117.5(3)
S2-Mo2-P4	159.02(6)	C3-P1-Mo1	110.4(3)
S3-Mo2-Mo1	99.66(4)	C4-P2-Mo1	106.4(3)
S3-Mo2-Mo3	53.91(4)	C5-P2-Mo1	118.7(3)
S3-Mo2-S1	106.25(6)	C6-P2-Mo1	118.6(3)
S3-Mo2-S2	98.80(6)	C7-P3-Mo2	113.6(3)
S3-Mo2-P3	86.70(6)	C8-P3-Mo2	118.2(3)
S3-Mo2-P4	87.55(6)	C9-P3-Mo2	110.1(3)
S3-Mo2-N1	161.21(16)	C10-P4-Mo2	106.5(2)
P3-Mo2-Mo1	135.30(5)	C11-P4-Mo2	119.5(2)
P3-Mo2-Mo3	140.50(5)	C12-P4-Mo2	117.8(3)
P3-Mo2-P4	77.56(6)	C15-P5-Mo3	117.8(3)
P4-Mo2-Mo1	146.33(5)	C16-P5-Mo3	114.4(3)
P4-Mo2-Mo3	100.96(4)	C17-P5-Mo3	110.7(2)
N1-Mo2-Mo1	99.06(16)	C18-P6-Mo3	107.0(2)
N1-Mo2-Mo3	137.44(17)	C19-P6-Mo3	118.5(3)

Tabla 8.15 (continuación). *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

N1-Mo2-S1	83.59(17)	C20-P6-Mo3	116.5(3)
N1-Mo2-S2	93.90(17)	C13-N1-Mo2	158.2(13)
N1-Mo2-P3	81.17(17)		

8.2.2.6. ESTRUCTURA DE $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Cl})(\text{dca})_2(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**6**(PF_6))

La cristalización del compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Cl})(\text{dca})_2(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**6**(PF_6)), se ha llevado a cabo mediante difusión lenta de éter dietílico en una disolución concentrada de este complejo en diclorometano.

El refinado de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial monoclinico P21/c. Todos los átomos de la unidad clúster y del anión PF_6^- se refinaron anisotrópicamente, excepto los átomos de hidrógeno que fueron generados en posiciones geométricas. Uno de los átomos de molibdeno (Mo(1)) contiene un ligando dicianamida (dca), mientras que los dos restantes (Mo(2) y Mo(3)) presentan ligandos mezclados Cl/dca. La ocupación de estos ligandos en cada uno de los átomos se refinó libremente, obteniéndose una relación Cl/dca de 40:60 en su factor de ocupación para el Mo(2) y 60:40 para el Mo(3), hecho que está de acuerdo con relación 1:2 de ligandos Cl/dca presentes en el clúster. En el último mapa de Fourier se localizaron dos moléculas de diclorometano que también se refinaron anisotrópicamente con un factor de ocupación de 0.5 para cada una de estas moléculas. Los parámetros de agitación térmica de los átomos de hidrógeno se fijaron a un valor proporcional al átomo de carbono al que están unidos y con rotación alrededor del mismo.

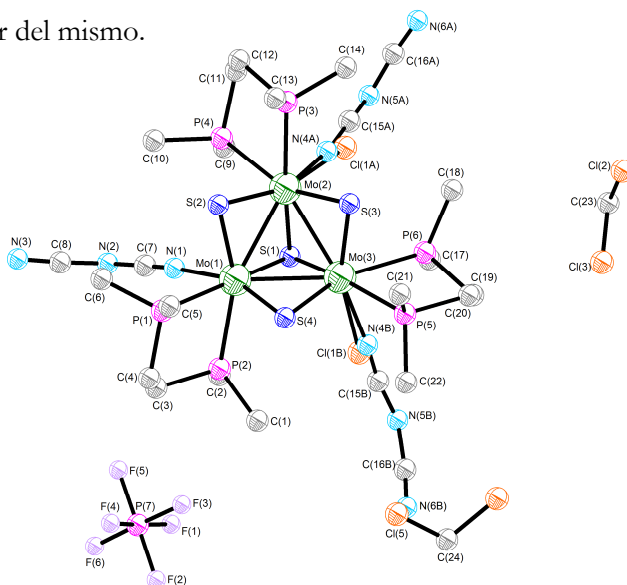


Figura 8.6

*Representación ORTEP del compuesto **6**(PF_6) (elipsoides al 50% de probabilidad).*

Tabla 8.16 *Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinó*

<i>Datos cristalinós</i>			
Especie	[Mo ₃ S ₄ Cl(dca) ₂ (dmpe) ₃](PF ₆)·CH ₂ Cl ₂		
Fórmula	C ₂₃ H ₅₀ Cl ₃ F ₆ Mo ₃ N ₆ P ₇ S ₄	Sistema cristalinó	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c	Peso molecular	1263.89
a (Å)	12.5272(6)	α (°)	90.00
b (Å)	24.1973(10)	β (°)	97.844(5)
c (Å)	17.2204(9)	γ (°)	90.00
Z	4	Vol (Å³)	5171.1(4)
Color	Verde	Tamaño del cristal (mm)	0.12 × 0.11 × 0.09
d_{calc} (mg/m³)	1.623	λ (Å)	0.71073
Coficiente de adsorción (mm⁻¹)	1.296	F (000)	2520.0
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	200.00(10)	R(int)	0.0632
Tiempo por marco (s)	145	R (σ)	0.0547
Límites θ (°)	2.74 y 25	Límites h, k, l (min/máx)	-14 ≤ h ≤ 14 -28 ≤ k ≤ 28 -20 ≤ l ≤ 20
Nº de reflexiones registradas	49157	Nº de reflexiones independientes	9098
<i>Resolución y refinó</i>			
Nº de variables	562	G. O. F. en F²	1.034
Nº de restricciones	32	R1 (todos los datos)	0.0994
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0622	wR2 (todos los datos)	0.1888
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.1628	Máx. desplazam./σ	0.001
Δρ e⁻ residual (e⁻·Å⁻³)	1.02 y -0.84		

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum F_0} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 8.17 *Longitudes de enlace (Å) más relevantes*

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo1-Mo2	2.7541(9)	Mo2-S3	2.319(2)
Mo1-Mo3	2.7665(9)	Mo2-P3	2.534(2)
Mo1-S1	2.3646(19)	Mo2-P4	2.594(2)
Mo1-S2	2.325(2)	Mo2-N4A	2.01(2)
Mo1-S4	2.282(2)	Mo3-Cl1B	2.493(6)
Mo1-P1	2.517(2)	Mo3-S1	2.364(2)
Mo1-P2	2.580(2)	Mo3-S3	2.2819(19)
Mo1-N1	2.199(7)	Mo3-S4	2.3188(18)
Mo2-Mo3	2.7746(9)	Mo3-P5	2.534(2)
Mo2-Cl1A	2.570(13)	Mo3-P6	2.594(2)
Mo2-S1	2.361(2)	Mo3-N4B	2.13(2)
Mo2-S2	2.287(2)		

Tabla 8.18 *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
Mo2-Mo1-Mo3	60.34(2)	N4A-Mo2-P4	73.9(9)
S1-Mo1-Mo2	54.28(5)	Mo1-Mo3-Mo2	59.61(2)
S1-Mo1-Mo3	54.19(5)	Cl1B-Mo3-Mo1	99.35(17)
S1-Mo1-P1	165.52(8)	Cl1B-Mo3-Mo2	134.80(16)
S1-Mo1-P2	92.48(7)	Cl1B-Mo3-P5	85.43(17)
S2-Mo1-Mo2	52.70(5)	Cl1B-Mo3-P6	76.83(18)
S2-Mo1-Mo3	98.68(5)	S1-Mo3-Mo1	54.20(5)
S2-Mo1-S1	105.51(7)	S1-Mo3-Mo2	53.98(5)
S2-Mo1-P1	81.59(7)	S1-Mo3-Cl1B	80.99(17)
S2-Mo1-P2	158.55(7)	S1-Mo3-P5	165.54(8)
S4-Mo1-Mo2	99.71(5)	S1-Mo3-P6	94.12(8)
S4-Mo1-Mo3	53.65(5)	S3-Mo3-Mo1	98.68(5)
S4-Mo1-S1	106.21(7)	S3-Mo3-Mo2	53.51(5)
S4-Mo1-S2	98.11(7)	S3-Mo3-Cl1B	161.33(18)
S4-Mo1-P1	84.84(7)	S3-Mo3-S1	105.93(7)
S4-Mo1-P2	87.71(7)	S3-Mo3-S4	97.80(7)
P1-Mo1-Mo2	134.28(6)	S3-Mo3-P5	85.61(7)
P1-Mo1-Mo3	138.28(6)	S3-Mo3-P6	85.29(7)
P1-Mo1-P2	78.38(7)	S4-Mo3-Mo1	52.42(5)
P2-Mo1-Mo2	146.74(5)	S4-Mo3-Mo2	98.20(5)
P2-Mo1-Mo3	101.35(6)	S4-Mo3-Cl1B	97.02(17)
N1-Mo1-Mo2	99.76(17)	S4-Mo3-S1	105.02(7)
N1-Mo1-Mo3	138.70(18)	S4-Mo3-P5	81.46(7)
N1-Mo1-S1	84.58(18)	S4-Mo3-P6	158.82(8)
N1-Mo1-S2	94.41(18)	P5-Mo3-Mo1	133.88(5)

Tabla 8.18 (continuación). *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

N1-Mo1-S4	160.50(18)	P5-Mo3-Mo2	138.87(6)
N1-Mo1-P1	82.26(18)	P5-Mo3-P6	77.88(8)
N1-Mo1-P2	75.42(18)	P6-Mo3-Mo1	148.06(6)
Mo1-Mo2-Mo3	60.05(2)	P6-Mo3-Mo2	100.39(6)
Cl1A-Mo2-Mo1	136.3(5)	N4B-Mo3-Mo1	107.6(8)
Cl1A-Mo2-Mo3	97.1(4)	N4B-Mo3-Mo2	146.1(7)
Cl1A-Mo2-P4	78.8(4)	N4B-Mo3-Cl1B	11.6(8)
S1-Mo2-Mo1	54.41(5)	N4B-Mo3-S1	92.5(7)
S1-Mo2-Mo3	54.10(5)	N4B-Mo3-S3	153.5(8)
S1-Mo2-Cl1A	81.9(5)	N4B-Mo3-S4	95.5(8)
S1-Mo2-P3	164.52(8)	N4B-Mo3-P5	73.8(7)
S1-Mo2-P4	93.65(8)	N4B-Mo3-P6	74.4(8)
S2-Mo2-Mo1	53.97(5)	Mo2-S1-Mo1	71.30(6)
S2-Mo2-Mo3	99.39(5)	Mo2-S1-Mo3	71.92(6)
S2-Mo2-Cl1A	163.5(4)	Mo3-S1-Mo1	71.61(6)
S2-Mo2-S1	106.87(7)	Mo2-S2-Mo1	73.34(6)
S2-Mo2-S3	97.47(7)	Mo3-S3-Mo2	74.18(6)
S2-Mo2-P3	85.44(8)	Mo1-S4-Mo3	73.93(6)
S2-Mo2-P4	86.56(8)	C4-P1-Mo1	109.7(3)
S3-Mo2-Mo1	98.12(5)	C5-P1-Mo1	117.0(3)
S3-Mo2-Mo3	52.30(5)	C6-P1-Mo1	115.5(3)
S3-Mo2-Cl1A	93.6(4)	C1-P2-Mo1	119.2(3)
S3-Mo2-S1	104.87(7)	C2-P2-Mo1	117.8(3)
S3-Mo2-P3	82.19(7)	C3-P2-Mo1	106.3(3)
S3-Mo2-P4	158.86(8)	C12-P3-Mo2	110.4(3)
P3-Mo2-Mo1	139.24(7)	C13-P3-Mo2	117.9(4)

Tabla 8.18 (continuación). *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

P3-Mo2-Mo3	134.49(6)	C14-P3-Mo2	114.4(4)
P3-Mo2-Cl1A	84.0(5)	C9-P4-Mo2	117.8(4)
P3-Mo2-P4	77.44(8)	C10-P4-Mo2	119.3(3)
P4-Mo2-Mo1	100.96(6)	C11-P4-Mo2	106.3(3)
P4-Mo2-Mo3	147.63(7)	C20-P5-Mo3	110.1(3)
N4A-Mo2-Mo1	138.7(10)	C21-P5-Mo3	116.4(3)
N4A-Mo2-Mo3	102.4(10)	C22-P5-Mo3	115.0(3)
N4A-Mo2-Cl1A	5.4(14)	C18-P6-Mo3	118.9(3)
N4A-Mo2-S1	84.7(10)	C19-P6-Mo3	106.2(3)
N4A-Mo2-S2	158.1(10)	C7-N1-Mo1	175.3(8)
N4A-Mo2-S3	97.4(8)	C15A-N4A-Mo2	171(3)
N4A-Mo2-P3	80.7(10)	C15B-N4B-Mo3	173(2)

8.2.2.7. ESTRUCTURA DE $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dca})_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**7**(PF_6))

La cristalización del compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dca})_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**7**(PF_6)), se ha llevado a cabo mediante difusión lenta de éter dietílico en una disolución concentrada de este complejo en acetonitrilo.

El refinado de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial monoclinico $\text{P2}_1/\text{c}$. Todos los átomos de la unidad clúster y del anión PF_6^- se refinaron anisotrópicamente, excepto los átomos de hidrógeno que fueron generados en posiciones geométricas. Los tres átomos terminales (N(8)-C(24)-N(9)) del ligando dicianamida (dca) coordinado al molibdeno Mo(3) se desdoblaron en dos posiciones diferentes con una relación 70:30 en su factor de ocupación. En el último mapa de Fourier se localizaron dos moléculas de acetonitrilo y una de éter dietílico, las cuales también se refinaron anisotrópicamente. Los parámetros de agitación térmica de los átomos de hidrógeno se fijaron a un valor proporcional al átomo de carbono al que están unidos y con rotación alrededor del mismo.

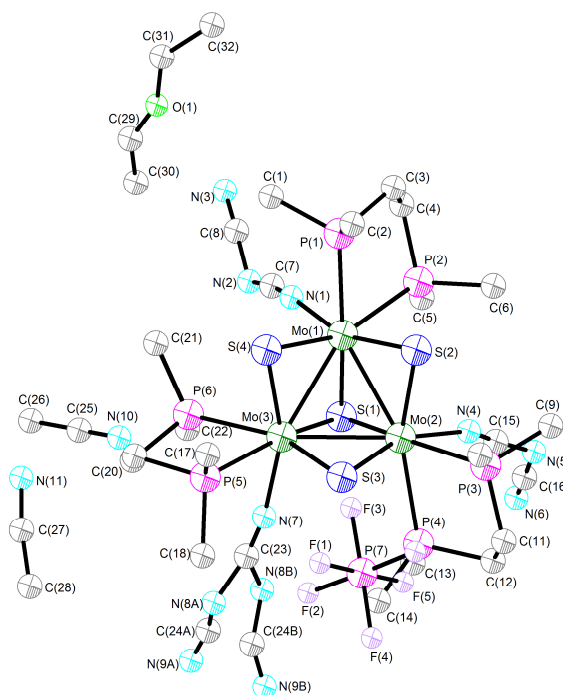


Figura 8.7

Representación ORTEP del compuesto **7**(PF_6) (elipsoides al 50% de probabilidad).

Tabla 8.19 *Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinó*

<i>Datos cristalinós</i>			
Especie	[Mo ₃ S ₄ (dca) ₃ (dmpe) ₃](PF ₆)·2CH ₃ CN·(Et ₂ O)		
Fórmula	C ₃₂ H ₆₄ F ₆ Mo ₃ N ₁₁ OP ₇ S ₄	Sistema cristalinó	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c	Peso molecular	1365.79
a (Å)	12.6439(3)	α (°)	90.00
b (Å)	27.6198(5)	β (°)	98.652(2)
c (Å)	16.0838(3)	γ (°)	90.00
Z	4	Vol (Å³)	5552.90(19)
Color	Verde	Tamaño del cristal (mm)	0.12 × 0.11 × 0.09
d_{calc} (mg/m³)	1.634	λ (Å)	0.71073
Coficiente de adsorción (mm⁻¹)	1.078	F (000)	2760.0
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	199.95(10)	R(int)	0.0659
Tiempo por marco (s)	130	R (σ)	0.0506
Límites θ (°)	2.93 y 25	Límites h, k, l (min/máx)	-14 ≤ h ≤ 15 -32 ≤ k ≤ 32 -19 ≤ l ≤ 19
Nº de reflexiones registradas	51359	Nº de reflexiones independientes	9749
<i>Resolución y refinó</i>			
Nº de variables	620	G. O. F. en F²	1.016
Nº de restricciones	225	R1 (todos los datos)	0.0488
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0345	wR2 (todos los datos)	0.0876
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.0829	Máx. desplazam./σ	0.002
Δρ e⁻ residual (e⁻·Å⁻³)	0.71 y -0.60		

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum F_0} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 8.20 *Longitudes de enlace (Å) más relevantes*

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo1-Mo2	2.7609(4)	Mo2-S3	2.2866(10)
Mo1-Mo3	2.7763(4)	Mo2-P3	2.5274(11)
Mo1-S1	2.3728(10)	Mo2-P4	2.5974(10)
Mo1-S2	2.2821(10)	Mo2-N4	2.182(3)
Mo1-S4	2.3257(9)	Mo3-S1	2.3606(10)
Mo1-P1	2.5391(10)	Mo3-S3	2.3198(10)
Mo1-P2	2.5944(10)	Mo3-S4	2.2946(9)
Mo1-N1	2.169(3)	Mo3-P5	2.5291(10)
Mo2-Mo3	2.7588(4)	Mo3-P6	2.5947(11)
Mo2-S1	2.3643(10)	Mo3-N7	2.165(3)
Mo2-S2	2.3158(10)		

Tabla 8.21 *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
Mo2-Mo1-Mo3	59.764(11)	Mo2-Mo3-Mo1	59.839(11)
S1-Mo1-Mo2	54.21(3)	S1-Mo3-Mo1	54.29(2)
S1-Mo1-Mo3	53.89(2)	S1-Mo3-Mo2	54.34(3)
S1-Mo1-P1	164.32(4)	S1-Mo3-P5	164.23(4)
S1-Mo1-P2	92.75(3)	S1-Mo3-P6	92.63(4)
S2-Mo1-Mo2	53.66(2)	S3-Mo3-Mo1	97.99(3)
S2-Mo1-Mo3	98.97(3)	S3-Mo3-Mo2	52.66(2)
S2-Mo1-S1	106.37(4)	S3-Mo3-S1	105.55(4)
S2-Mo1-S4	98.11(4)	S3-Mo3-P5	81.63(4)
S2-Mo1-P1	85.63(4)	S3-Mo3-P6	159.48(4)
S2-Mo1-P2	85.83(3)	S4-Mo3-Mo1	53.58(2)
S4-Mo1-Mo2	98.55(3)	S4-Mo3-Mo2	99.38(3)
S4-Mo1-Mo3	52.55(2)	S4-Mo3-S1	106.13(3)
S4-Mo1-S1	104.74(3)	S4-Mo3-S3	97.71(4)
S4-Mo1-P1	82.95(3)	S4-Mo3-P5	86.40(3)
S4-Mo1-P2	160.04(3)	S4-Mo3-P6	86.00(4)
P1-Mo1-Mo2	139.19(3)	P5-Mo3-Mo1	139.74(3)
P1-Mo1-Mo3	135.51(3)	P5-Mo3-Mo2	134.28(3)
P1-Mo1-P2	77.82(3)	P5-Mo3-P6	78.45(4)
P2-Mo1-Mo2	99.49(3)	P6-Mo3-Mo1	100.39(3)
P2-Mo1-Mo3	146.40(3)	P6-Mo3-Mo2	146.83(3)
N1-Mo1-Mo2	136.62(9)	N7-Mo3-Mo1	138.43(9)
N1-Mo1-Mo3	99.98(8)	N7-Mo3-Mo2	100.54(9)
N1-Mo1-S1	82.58(9)	N7-Mo3-S1	84.24(9)
N1-Mo1-S2	160.80(9)	N7-Mo3-S3	95.79(9)

Tabla 8.21 (continuación). *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

N1-Mo1-S4	95.84(9)	N7-Mo3-S4	159.99(9)
N1-Mo1-P1	83.05(9)	N7-Mo3-P5	81.03(9)
N1-Mo1-P2	76.66(9)	N7-Mo3-P6	76.31(9)
Mo3-Mo2-Mo1	60.397(11)	Mo2-S1-Mo1	71.30(3)
S1-Mo2-Mo1	54.50(2)	Mo3-S1-Mo1	71.82(3)
S1-Mo2-Mo3	54.22(2)	Mo3-S1-Mo2	71.45(3)
S1-Mo2-P3	162.96(4)	Mo1-S2-Mo2	73.80(3)
S1-Mo2-P4	94.17(4)	Mo2-S3-Mo3	73.58(3)
S2-Mo2-Mo1	52.54(3)	Mo3-S4-Mo1	73.87(3)
S2-Mo2-Mo3	98.63(3)	C1-P1-Mo1	114.23(16)
S2-Mo2-S1	105.56(3)	C2-P1-Mo1	118.14(14)
S2-Mo2-P3	80.66(3)	C3-P1-Mo1	110.51(13)
S2-Mo2-P4	158.54(4)	C4-P2-Mo1	106.37(13)
S3-Mo2-Mo1	99.24(3)	C5-P2-Mo1	118.87(13)
S3-Mo2-Mo3	53.76(3)	C6-P2-Mo1	117.23(14)
S3-Mo2-S1	106.50(4)	C9-P3-Mo2	112.50(15)
S3-Mo2-S2	97.29(4)	C10-P3-Mo2	118.33(15)
S3-Mo2-P3	88.06(4)	C11-P3-Mo2	110.57(15)
S3-Mo2-P4	84.79(3)	C12-P4-Mo2	106.01(14)
P3-Mo2-Mo1	133.12(3)	C13-P4-Mo2	118.65(15)
P3-Mo2-Mo3	141.62(3)	C14-P4-Mo2	118.01(15)
P3-Mo2-P4	78.06(4)	C17-P5-Mo3	117.05(14)
P4-Mo2-Mo1	148.39(3)	C18-P5-Mo3	115.88(15)
P4-Mo2-Mo3	99.74(3)	C19-P5-Mo3	109.04(14)
N4-Mo2-Mo1	100.74(8)	C20-P6-Mo3	105.83(15)
N4-Mo2-Mo3	136.23(9)	C21-P6-Mo3	118.60(15)

Tabla 8.21 (continuación). *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

N4-Mo2-S1	82.33(9)	C22-P6-Mo3	118.84(17)
N4-Mo2-S2	97.86(9)	C7-N1-Mo1	164.0(3)
N4-Mo2-S3	159.65(9)	C15-N4-Mo2	160.0(4)
N4-Mo2-P3	81.08(9)	C23-N7-Mo3	169.5(4)
N4-Mo2-P4	76.18(9)		

8.2.2.8. ESTRUCTURA DE $[\text{Mo}_3(\text{CuCN})_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**9**(PF_6))

La cristalización del compuesto $[\text{Mo}_3(\text{CuCN})_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**9**(PF_6)), se ha llevado a cabo mediante difusión lenta de éter dietílico en una disolución concentrada de este complejo en diclorometano.

A pesar de que el valor de β es próximo a 90° , el refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial monoclinico $P2_1/n$ considerando la siguiente ley de macla merohédrica (100, 0-10, 00-1). Todos los intentos por resolver la estructura en el sistema cristalino ortorrómbico fueron infructuosos. Todos los átomos de la unidad clúster y del anión PF_6^- se refinaron anisotrópicamente, excepto los átomos de hidrógeno que fueron generados en posiciones geométricas. Los parámetros de agitación térmica de los átomos de hidrógeno se fijaron a un valor proporcional al átomo de carbono al que están unidos y con rotación alrededor del mismo. Se encuentra un anión PF_6^- en una posición general, compatible con la carga +1 del clúster. En el último mapa de Fourier se localizó media molécula de diclorometano que se refinó isotrópicamente como un grupo rígido. Los hidrógenos de esta molécula no se incluyeron en el refinamiento final.

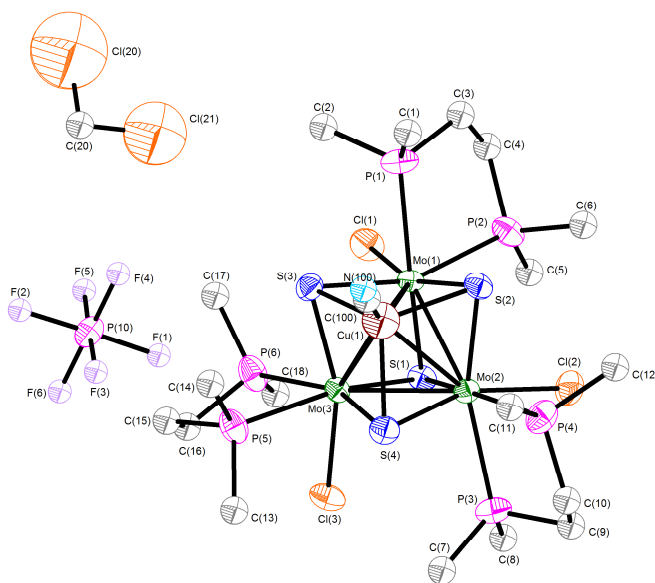


Figura 8.8

Representación ORTEP del compuesto **9**(PF_6) (elipsoides al 50% de probabilidad).

Tabla 8.22 *Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinó*

<i>Datos cristalinós</i>			
Especie	[Mo ₃ (CuCN)S ₄ Cl ₃ (dmpc) ₃](PF ₆)·½CH ₂ Cl ₂		
Fórmula	C _{19,50} H ₄₉ Cl ₄ CuF ₆ Mo ₃ NP ₇ S ₄	Sistema cristalinó	Monoclinic
Grupo espacial	P2 ₁ /n	Peso molecular	1249.79
a (Å)	12.729(7)	α (°)	
b (Å)	23.199(12)	β (°)	90.150(14)
c (Å)	16.397(8)	γ (°)	
Z	4	Vol (Å³)	4842(4)
Color	verde	Tamaño del cristal (mm)	0.16 x 0.15 x 0.15
d_{calc} (mg/m³)	1.714	λ (Å)	0.71073
Coficiente de adsorción (mm⁻¹)	1.856	F (000)	2476

Parámetros experimentales

Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.0860
Tiempo por marco (s)	30	R (σ)	0.0996
Límites θ (°)	0.88 y 25.00	Límites h, k, l (min/máx)	-15<=h<=11 -27<=k<=27 -18<=l<=19
Nº de reflexiones registradas	27808	Nº de reflexiones independientes	8536

Resolución y refinó

Nº de variables	401	G. O. F. en F²	1.195
Nº de restricciones	0	R1 (todos los datos)	0.1003
R1 final ([I>2σ(I)])	0.0539	wR2 (todos los datos)	0.1586
wR2 final ([I>2σ(I)])	0.1327	Máx. desplazam./σ	0.001
Δρ e⁻ residual (e⁻·Å⁻³)	1.30 and -1.22		

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum F_0} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 8.23 Longitudes de enlace (\AA) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo1-S2	2.321(3)	Mo2-P3	2.580(4)
Mo1-S1	2.355(3)	Mo2-Mo3	2.7695(18)
Mo1-S3	2.361(3)	Mo2-Cu1	2.842(2)
Mo1-Cl1	2.467(3)	Mo3-S3	2.331(3)
Mo1-P1	2.545(4)	Mo3-S1	2.341(3)
Mo1-P2	2.578(4)	Mo3-S4	2.350(3)
Mo1-Mo2	2.7734(17)	Mo3-Cl3	2.476(3)
Mo1-Mo3	2.7773(19)	Mo3-P5	2.551(3)
Mo1-Cu1	2.841(2)	Mo3-P6	2.582(3)
Mo2-S4	2.323(3)	Mo3-Cu1	2.844(2)
Mo2-S1	2.344(3)	Cu1-C100	1.960(12)
Mo2-S2	2.371(3)	Cu1-S3	2.294(3)
Mo2-Cl2	2.468(3)	Cu1-S2	2.304(4)
Mo2-P4	2.530(3)	Cu1-S4	2.310(4)

Tabla 8.24 *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S2-Mo1-S1	106.36(11)	S4-Mo3-P5	83.26(12)
S2-Mo1-S3	100.92(12)	Cl3-Mo3-P5	81.10(13)
S1-Mo1-S3	104.90(11)	S3-Mo3-P6	85.31(12)
S2-Mo1-Cl1	159.03(12)	S1-Mo3-P6	92.11(11)
S1-Mo1-Cl1	82.99(12)	S4-Mo3-P6	158.95(12)
S3-Mo1-Cl1	94.48(12)	Cl3-Mo3-P6	75.89(13)
S2-Mo1-P1	86.76(12)	P5-Mo3-P6	77.09(12)
S1-Mo1-P1	162.35(12)	S3-Mo3-Mo2	100.64(9)
S3-Mo1-P1	83.53(12)	S1-Mo3-Mo2	53.82(8)
Cl1-Mo1-P1	80.89(12)	S4-Mo3-Mo2	53.20(8)
S2-Mo1-P2	85.02(12)	Cl3-Mo3-Mo2	99.78(9)
S1-Mo1-P2	92.04(12)	P5-Mo3-Mo2	136.47(9)
S3-Mo1-P2	159.42(12)	P6-Mo3-Mo2	145.82(9)
Cl1-Mo1-P2	75.78(12)	S3-Mo3-Mo1	54.19(9)
P1-Mo1-P2	77.10(12)	S1-Mo3-Mo1	53.99(8)
S2-Mo1-Mo2	54.61(8)	S4-Mo3-Mo1	100.08(9)
S1-Mo1-Mo2	53.65(8)	Cl3-Mo3-Mo1	137.11(10)
S3-Mo1-Mo2	99.79(9)	P5-Mo3-Mo1	140.48(10)
Cl1-Mo1-Mo2	136.47(10)	P6-Mo3-Mo1	99.87(9)
P1-Mo1-Mo2	141.27(10)	Mo2-Mo3-Mo1	60.00(4)
P2-Mo1-Mo2	99.67(10)	S3-Mo3-Cu1	51.47(8)
S2-Mo1-Mo3	101.02(9)	S1-Mo3-Cu1	102.80(9)
S1-Mo1-Mo3	53.50(8)	S4-Mo3-Cu1	51.75(9)
S3-Mo1-Mo3	53.22(8)	Cl3-Mo3-Cu1	145.54(10)
Cl1-Mo1-Mo3	99.59(9)	P5-Mo3-Cu1	94.20(9)
P1-Mo1-Mo3	136.75(10)	P6-Mo3-Cu1	136.59(10)

Tabla 8.24 (continuación). *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

P2-Mo1-Mo3	145.44(9)	Mo2-Mo3-Cu1	60.81(4)
Mo2-Mo1-Mo3	59.86(5)	Mo1-Mo3-Cu1	60.71(5)
S2-Mo1-Cu1	51.83(9)	C100-Cu1-S3	119.8(4)
S1-Mo1-Cu1	102.49(9)	C100-Cu1-S2	113.1(4)
S3-Mo1-Cu1	51.32(8)	S3-Cu1-S2	103.48(13)
Cl1-Mo1-Cu1	145.76(10)	C100-Cu1-S4	111.6(4)
P1-Mo1-Cu1	94.88(10)	S3-Cu1-S4	103.42(13)
P2-Mo1-Cu1	136.70(10)	S2-Cu1-S4	103.86(13)
Mo2-Mo1-Cu1	60.80(5)	C100-Cu1-Mo2	140.7(4)
Mo3-Mo1-Cu1	60.80(5)	S3-Cu1-Mo2	99.50(9)
S4-Mo2-S1	105.81(11)	S2-Cu1-Mo2	53.65(9)
S4-Mo2-S2	101.39(12)	S4-Cu1-Mo2	52.37(9)
S1-Mo2-S2	105.11(11)	C100-Cu1-Mo1	148.8(4)
S4-Mo2-Cl2	159.19(12)	S3-Cu1-Mo1	53.45(9)
S1-Mo2-Cl2	83.61(11)	S2-Cu1-Mo1	52.37(8)
S2-Mo2-Cl2	93.73(12)	S4-Cu1-Mo1	99.25(9)
S4-Mo2-P4	86.85(13)	Mo2-Cu1-Mo1	58.42(4)
S1-Mo2-P4	163.41(11)	C100-Cu1-Mo3	147.1(4)
S2-Mo2-P4	82.24(12)	S3-Cu1-Mo3	52.66(9)
Cl2-Mo2-P4	81.05(12)	S2-Cu1-Mo3	99.52(9)
S4-Mo2-P3	85.05(13)	S4-Cu1-Mo3	53.03(8)
S1-Mo2-P3	92.66(12)	Mo2-Cu1-Mo3	58.30(4)
S2-Mo2-P3	158.40(12)	Mo1-Cu1-Mo3	58.48(5)
Cl2-Mo2-P3	75.86(12)	Mo3-S1-Mo2	72.48(9)
P4-Mo2-P3	77.52(13)	Mo3-S1-Mo1	72.51(9)
S4-Mo2-Mo3	54.10(8)	Mo2-S1-Mo1	72.33(9)
S1-Mo2-Mo3	53.70(8)	Cu1-S2-Mo1	75.80(10)

Tabla 8.24 (continuación). *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

S2-Mo2-Mo3	99.96(9)	Cu1-S2-Mo2	74.84(10)
Cl2-Mo2-Mo3	137.18(9)	Mo1-S2-Mo2	72.45(9)
P4-Mo2-Mo3	140.73(10)	Cu1-S3-Mo3	75.87(10)
P3-Mo2-Mo3	100.46(10)	Cu1-S3-Mo1	75.23(10)
S4-Mo2-Mo1	100.88(9)	Mo3-S3-Mo1	72.58(9)
S1-Mo2-Mo1	54.02(8)	Cu1-S4-Mo2	75.67(11)
S2-Mo2-Mo1	52.94(8)	Cu1-S4-Mo3	75.22(11)
Cl2-Mo2-Mo1	99.64(10)	Mo2-S4-Mo3	72.69(10)
P4-Mo2-Mo1	135.18(10)	C1-P1-Mo1	119.8(6)
P3-Mo2-Mo1	146.61(9)	C2-P1-Mo1	113.1(6)
Mo3-Mo2-Mo1	60.14(5)	C3-P1-Mo1	111.1(5)
S4-Mo2-Cu1	51.96(9)	C6-P2-Mo1	117.7(5)
S1-Mo2-Cu1	102.77(9)	C5-P2-Mo1	114.2(5)
S2-Mo2-Cu1	51.51(8)	C4-P2-Mo1	106.3(5)
Cl2-Mo2-Cu1	145.22(10)	C7-P3-Mo2	117.3(4)
P4-Mo2-Cu1	93.46(10)	C8-P3-Mo2	118.6(5)
P3-Mo2-Cu1	136.72(10)	C9-P3-Mo2	106.3(5)
Mo3-Mo2-Cu1	60.89(5)	C11-P4-Mo2	116.7(5)
Mo1-Mo2-Cu1	60.78(5)	C10-P4-Mo2	110.4(5)
S3-Mo3-S1	106.30(12)	C12-P4-Mo2	113.3(5)
S3-Mo3-S4	101.05(12)	C13-P5-Mo3	113.5(4)
S1-Mo3-S4	105.05(11)	C15-P5-Mo3	111.6(5)
S3-Mo3-Cl3	159.31(12)	C14-P5-Mo3	116.4(5)
S1-Mo3-Cl3	83.28(12)	C18-P6-Mo3	117.9(5)
S4-Mo3-Cl3	93.81(13)	C16-P6-Mo3	106.4(5)
S3-Mo3-P5	86.39(12)	C17-P6-Mo3	118.8(5)
S1-Mo3-P5	162.77(12)	N100-C100-Cu1	175.3(16)

8.2.3. ESTRUCTURA DE COMPLEJOS CLÚSTER DE UNIDAD CENTRAL

Mo_3FeS_4

8.2.3.1. ESTRUCTURA DE $\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (**11**)

La cristalización del compuesto $\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (**11**), se ha llevado a cabo mediante difusión lenta de éter dietílico en una disolución concentrada de este complejo en diclorometano.

El refinado de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial triclinico R3c. Todos los átomos de la unidad clúster se refinaron anisotrópicamente, excepto los átomos de hidrógeno que fueron generados en posiciones geométricas. Los parámetros de agitación térmica de los átomos de hidrógeno se fijaron a un valor proporcional al átomo de carbono al que están unidos y con rotación alrededor del mismo. En el último mapa de Fourier se localizó una molécula de diclorometano desordenada en tres posiciones que se refinó isotrópicamente como un grupo rígido. Los hidrógenos de esta molécula también se incluyeron en el refinado final.

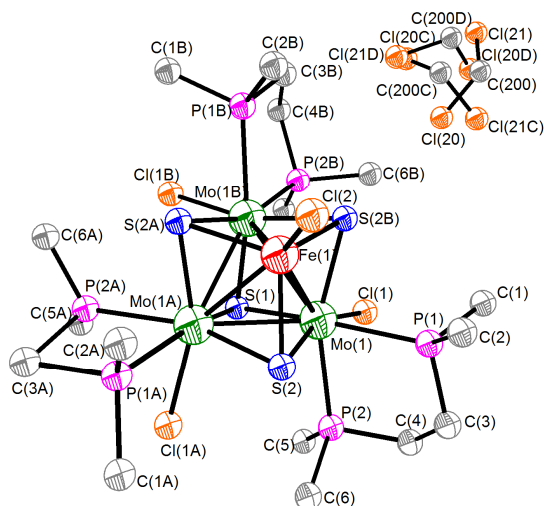


Figura 8.9

*Representación ORTEP del compuesto **11** (elipsoides al 50% de probabilidad)*

Tabla 8.25 *Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinó*

<i>Datos cristalinós</i>			
Especie	Mo ₃ (FeCl)S ₄ Cl ₃ (dmpe) ₃ ·CH ₂ Cl ₂		
Fórmula	C ₁₉ H ₅₀ Cl ₆ FeMo ₃ P ₆ S ₄	Sistema cristalinó	Triclínico
Grupo espacial	R3c	Peso molecular	1149.02
a (Å)	15.7226(15)	α (°)	90.00
b (Å)	15.7226(15)	β (°)	90.00
c (Å)	29.224(3)	γ (°)	120.00
Z	6	Vol (Å³)	6256.3(11)
Color	Marrón oscuro	Tamaño del cristal (mm)	0.18 × 0.14 × 0.13
d_{calc} (mg/m³)	1.830	λ (Å)	0.71073
Coficiente de adsorción (mm⁻¹)	2.052	F (000)	3432.0
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.0781
Tiempo por marco (s)	35	R (σ)	0.0758
Límites θ (°)	2.04 y 30.51	Límites h, k, l (min/máx)	-16 ≤ h ≤ 22 -21 ≤ k ≤ 22 -39 ≤ l ≤ 41
Nº de reflexiones registradas	16378	Nº de reflexiones independientes	4121
<i>Resolución y refinó</i>			
Nº de variables	122	G. O. F. en F²	1.044
Nº de restricciones	4	R1 (todos los datos)	0.0837
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0425	wR2 (todos los datos)	0.0937
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.0807	Máx. desplazam./σ	0.001
Δρ e⁻ residual (e⁻·Å⁻³)	0.66 y -0.79		

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum F_0}$$

$$wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 8.26 Longitudes de enlace (\AA) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo1-S2	2.3533(14)	Fe1-Cl2	2.211(3)
Mo1-S1	2.3595(17)	Fe1-S2A	2.2483(15)
Mo1-S2B	2.3931(14)	Fe1-S2	2.2483(15)
Mo1-Cl1	2.5272(14)	Fe1-S2B	2.2483(15)
Mo1-P1	2.5350(16)	Fe1-Mo1A	2.7358(12)
Mo1-P2	2.5691(16)	Fe1-Mo1B	2.7358(12)
Mo1-Fe1	2.7358(12)	S1-Mo1A	2.3595(17)
Mo1-Mo1B	2.8111(8)	S1-Mo1B	2.3595(17)
Mo1-Mo1A	2.8111(8)	S2-Mo1A	2.3931(14)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos cristalográficamente equivalentes:

A = 1-Y, +X-Y, +Z; B = 1+Y-X, 1-X, +Z; C = 1-Y, 1+X-Y, Z; D = -X+Y, 1-X, Z

Tabla 8.27 *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S2-Mo1-S1	106.04(5)	Mo1B-Mo1-Mo1A	60.0
S2-Mo1-S2B	100.29(7)	Cl2-Fe1-S2A	110.65(5)
S1-Mo1-S2B	104.77(4)	Cl2-Fe1-S2	110.65(5)
S2-Mo1-Cl1	159.69(5)	S2A-Fe1-S2	108.26(5)
S1-Mo1-Cl1	82.63(5)	Cl2-Fe1-S2B	110.65(5)
S2B-Mo1-Cl1	94.98(5)	S2A-Fe1-S2B	108.26(5)
S2-Mo1-P1	87.92(5)	S2-Fe1-S2B	108.26(5)
S1-Mo1-P1	162.66(5)	Cl2-Fe1-Mo1A	143.61(2)
S2B-Mo1-P1	82.18(5)	S2A-Fe1-Mo1A	55.31(4)
Cl1-Mo1-P1	80.93(5)	S2-Fe1-Mo1A	56.37(4)
S2-Mo1-P2	84.02(5)	S2B-Fe1-Mo1A	105.73(6)
S1-Mo1-P2	93.34(5)	Cl2-Fe1-Mo1	143.61(2)
S2B-Mo1-P2	159.23(5)	S2A-Fe1-Mo1	105.73(6)
Cl1-Mo1-P2	77.06(5)	S2-Fe1-Mo1	55.31(4)
P1-Mo1-P2	77.65(5)	S2B-Fe1-Mo1	56.37(4)
S2-Mo1-Fe1	51.77(4)	Mo1A-Fe1-Mo1	61.83(3)
S1-Mo1-Fe1	100.15(4)	Cl2-Fe1-Mo1B	143.61(2)
S2B-Mo1-Fe1	51.47(4)	S2A-Fe1-Mo1B	56.37(4)
Cl1-Mo1-Fe1	146.14(4)	S2-Fe1-Mo1B	105.73(6)
P1-Mo1-Fe1	96.57(4)	S2B-Fe1-Mo1B	55.31(4)
P2-Mo1-Fe1	135.74(4)	Mo1A-Fe1-Mo1B	61.83(3)
S2-Mo1-Mo1B	100.60(4)	Mo1-Fe1-Mo1B	61.83(3)
S1-Mo1-Mo1B	53.44(3)	Mo1A-S1-Mo1	73.13(6)
S2B-Mo1-Mo1B	53.03(4)	Mo1A-S1-Mo1B	73.13(6)
Cl1-Mo1-Mo1B	99.27(4)	Mo1-S1-Mo1B	73.13(6)

Tabla 8.27 (continuación). *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

P1-Mo1-Mo1B	135.18(4)	Fe1-S2-Mo1	72.92(5)
P2-Mo1-Mo1B	146.59(4)	Fe1-S2-Mo1A	72.16(5)
Fe1-Mo1-Mo1B	59.086(16)	Mo1-S2-Mo1A	72.63(4)
S2-Mo1-Mo1A	54.34(4)	C2-P1-Mo1	118.3(2)
S1-Mo1-Mo1A	53.44(3)	C1-P1-Mo1	116.4(2)
S2B-Mo1-Mo1A	99.61(4)	C3-P1-Mo1	110.7(2)
Cl1-Mo1-Mo1A	135.88(4)	C6-P2-Mo1	119.6(2)
P1-Mo1-Mo1A	142.09(4)	C5-P2-Mo1	118.7(3)
P2-Mo1-Mo1A	99.35(4)	C4-P2-Mo1	107.5(2)
Fe1-Mo1-Mo1A	59.086(16)		

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos cristalográficamente equivalentes:

A = 1-Y, +X-Y, +Z; B = 1+Y-X, 1-X, +Z; C = 1-Y, 1+X-Y, Z; D = -X+Y, 1-X, Z

8.2.3.2. ESTRUCTURA DE $[\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{BF}_4)$ (**11**(BF_4))

La adición lenta de una capa de éter dietílico sobre la mezcla de la reacción (diclorometano/metanol) del compuesto neutro $\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ con NOBF_4 en atmósfera inerte, rinde una mezcla de cristales de diferente coloración y morfología. La selección manual de los cristales obtenidos, permite realizar la caracterización estructural del compuesto $[\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{BF}_4)$ (**11**(BF_4)).

El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial monoclinico $\text{P}2_1/\text{n}$. Todos los átomos de la unidad clúster y del anión BF_4^- se refinaron anisotrópicamente, excepto los átomos de hidrógeno que fueron generados en posiciones geométricas. En el último mapa de Fourier se localizó una molécula de éter dietílico que se refinó isotrópicamente como un grupo rígido. Los hidrógenos de esta molécula también se incluyeron en el refinamiento final. Los parámetros de agitación térmica de los átomos de hidrógeno se fijaron a un valor proporcional al átomo de carbono al que están unidos y con rotación alrededor del mismo.

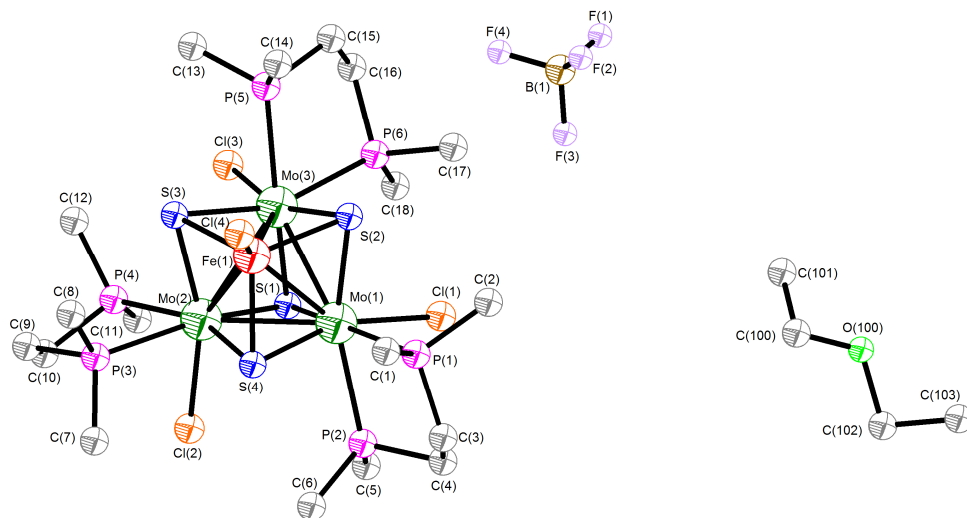


Figura 8.10

*Representación ORTEP del compuesto **11**(BF_4) (elipsoides al 50% de probabilidad).*

Tabla 8.28 *Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinio*

Datos cristalinios			
Especie	[Mo ₃ (FeCl)S ₄ Cl ₃ (dmpe) ₃](BF ₄)·(Et ₂ O)		
Fórmula	C ₂₂ H ₅₈ BCl ₄ F ₄ FeMo ₃ OP ₆ S ₄	Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n	Peso molecular	1225.02
a (Å)	12.612(4)	α (°)	90.00
b (Å)	22.213(7)	β (°)	90.629(8)
c (Å)	16.358(5)	γ (°)	90.00
Z	4	Vol (Å³)	4583(2)
Color	Marrón oscuro	Tamaño del cristal (mm)	0.17 × 0.14 × 0.14
d_{calc} (mg/m³)	1.776	λ (Å)	0.71073
Coefficiente de adsorción (mm⁻¹)	1.774	F (000)	2452.0
Parámetros experimentales			
Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.1318
Tiempo por marco (s)	35	R (σ)	0.1790
Límites θ (°)	1.55 y 25	Límites h, k, l (min/máx)	-12 ≤ h ≤ 14 -25 ≤ k ≤ 26 -19 ≤ l ≤ 15
N° de reflexiones registradas	21213	N° de reflexiones independientes	7918
Resolución y refinio			
N° de variables	375	G. O. F. en F²	0.990
N° de restricciones	0	R1 (todos los datos)	0.1721
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0726	wR2 (todos los datos)	0.1928
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.1542	Máx. desplazam./σ	0.000
Δρ e⁻ residual (e·Å⁻³)	1.18 y -1.03		

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum F_0} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 8.29 *Longitudes de enlace (Å) más relevantes*

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo1-S4	2.338(3)	Mo2-P4	2.582(4)
Mo1-S1	2.357(3)	Mo2-Fe1	2.774(2)
Mo1-S2	2.375(4)	Mo2-Mo3	2.7918(17)
Mo1-Cl1	2.489(3)	Mo3-S2	2.343(4)
Mo1-P1	2.531(4)	Mo3-S1	2.364(3)
Mo1-P2	2.569(4)	Mo3-S3	2.379(4)
Mo1-Fe1	2.759(2)	Mo3-Cl3	2.466(4)
Mo1-Mo2	2.8019(16)	Mo3-P5	2.543(4)
Mo1-Mo3	2.8133(16)	Mo3-P6	2.580(4)
Mo2-S3	2.345(4)	Mo3-Fe1	2.802(2)
Mo2-S1	2.361(3)	Fe1-Cl4	2.209(5)
Mo2-S4	2.372(3)	Fe1-S4	2.240(4)
Mo2-Cl2	2.477(4)	Fe1-S2	2.263(4)
Mo2-P3	2.543(4)	Fe1-S3	2.279(4)

Tabla 8.30 *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S4-Mo1-S1	105.77(12)	S1-Mo3-P5	163.20(13)
S4-Mo1-S2	100.73(13)	S3-Mo3-P5	82.94(13)
S1-Mo1-S2	104.63(12)	Cl3-Mo3-P5	80.74(14)
S4-Mo1-Cl1	160.44(13)	S2-Mo3-P6	85.54(13)
S1-Mo1-Cl1	83.78(12)	S1-Mo3-P6	91.95(12)
S2-Mo1-Cl1	93.04(13)	S3-Mo3-P6	159.56(13)
S4-Mo1-P1	87.39(13)	Cl3-Mo3-P6	76.21(13)
S1-Mo1-P1	162.83(12)	P5-Mo3-P6	77.60(13)
S2-Mo1-P1	83.14(13)	S2-Mo3-Mo2	100.32(10)
Cl1-Mo1-P1	80.49(13)	S1-Mo3-Mo2	53.73(8)
S4-Mo1-P2	85.75(12)	S3-Mo3-Mo2	53.20(9)
S1-Mo1-P2	92.85(13)	Cl3-Mo3-Mo2	99.59(10)
S2-Mo1-P2	158.71(13)	P5-Mo3-Mo2	136.12(11)
Cl1-Mo1-P2	76.62(12)	P6-Mo3-Mo2	145.61(10)
P1-Mo1-P2	76.88(13)	S2-Mo3-Fe1	51.23(10)
S4-Mo1-Fe1	51.32(10)	S1-Mo3-Fe1	100.34(10)
S1-Mo1-Fe1	101.77(10)	S3-Mo3-Fe1	51.39(9)
S2-Mo1-Fe1	51.64(10)	Cl3-Mo3-Fe1	145.84(11)
Cl1-Mo1-Fe1	144.63(11)	P5-Mo3-Fe1	96.25(11)
P1-Mo1-Fe1	95.05(11)	P6-Mo3-Fe1	136.74(11)
P2-Mo1-Fe1	136.88(10)	Mo2-Mo3-Fe1	59.45(5)
S4-Mo1-Mo2	54.04(9)	S2-Mo3-Mo1	53.91(9)
S1-Mo1-Mo2	53.64(8)	S1-Mo3-Mo1	53.30(9)
S2-Mo1-Mo2	99.25(10)	S3-Mo3-Mo1	99.33(9)
Cl1-Mo1-Mo2	137.36(10)	Cl3-Mo3-Mo1	137.20(10)

Tabla 8.30 (continuación). *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

P1-Mo1-Mo2	141.27(10)	P5-Mo3-Mo1	140.89(11)
P2-Mo1-Mo2	100.92(10)	P6-Mo3-Mo1	99.71(10)
Fe1-Mo1-Mo2	59.83(6)	Mo2-Mo3-Mo1	59.98(4)
S4-Mo1-Mo3	100.38(9)	Fe1-Mo3-Mo1	58.86(5)
S1-Mo1-Mo3	53.55(8)	Cl4-Fe1-S4	109.29(18)
S2-Mo1-Mo3	52.88(9)	Cl4-Fe1-S2	110.56(19)
Cl1-Mo1-Mo3	99.00(10)	S4-Fe1-S2	107.44(15)
P1-Mo1-Mo3	136.01(11)	Cl4-Fe1-S3	117.20(18)
P2-Mo1-Mo3	146.34(10)	S4-Fe1-S3	106.50(15)
Fe1-Mo1-Mo3	60.37(5)	S2-Fe1-S3	105.36(15)
Mo2-Mo1-Mo3	59.63(4)	Cl4-Fe1-Mo1	139.28(16)
S3-Mo2-S1	106.63(12)	S4-Fe1-Mo1	54.58(9)
S3-Mo2-S4	100.29(13)	S2-Fe1-Mo1	55.38(10)
S1-Mo2-S4	104.56(12)	S3-Fe1-Mo1	103.51(11)
S3-Mo2-Cl2	160.39(13)	Cl4-Fe1-Mo2	146.30(17)
S1-Mo2-Cl2	84.12(12)	S4-Fe1-Mo2	55.23(10)
S4-Mo2-Cl2	92.51(13)	S2-Fe1-Mo2	102.96(11)
S3-Mo2-P3	85.81(13)	S3-Fe1-Mo2	54.23(10)
S1-Mo2-P3	162.87(13)	Mo1-Fe1-Mo2	60.85(5)
S4-Mo2-P3	84.16(12)	Cl4-Fe1-Mo3	147.18(17)
Cl2-Mo2-P3	80.75(12)	S4-Fe1-Mo3	103.28(11)
S3-Mo2-P4	86.52(13)	S2-Fe1-Mo3	53.85(10)
S1-Mo2-P4	91.55(12)	S3-Fe1-Mo3	54.67(10)
S4-Mo2-P4	159.68(13)	Mo1-Fe1-Mo3	60.77(5)
Cl2-Mo2-P4	76.66(12)	Mo2-Fe1-Mo3	60.09(5)
P3-Mo2-P4	77.21(12)	Mo1-S1-Mo2	72.87(10)

Tabla 8.30 (continuación). *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

S3-Mo2-Fe1	52.05(10)	Mo1-S1-Mo3	73.16(10)
S1-Mo2-Fe1	101.24(10)	Mo2-S1-Mo3	72.42(10)
S4-Mo2-Fe1	50.88(10)	Fe1-S2-Mo3	74.92(12)
Cl2-Mo2-Fe1	143.31(11)	Fe1-S2-Mo1	72.98(12)
P3-Mo2-Fe1	95.70(10)	Mo3-S2-Mo1	73.21(10)
P4-Mo2-Fe1	138.53(10)	Fe1-S3-Mo2	73.72(11)
S3-Mo2-Mo3	54.34(9)	Fe1-S3-Mo3	73.94(11)
S1-Mo2-Mo3	53.84(9)	Mo2-S3-Mo3	72.46(10)
S4-Mo2-Mo3	100.15(9)	Fe1-S4-Mo1	74.10(11)
Cl2-Mo2-Mo3	137.86(10)	Fe1-S4-Mo2	73.89(11)
P3-Mo2-Mo3	140.12(10)	Mo1-S4-Mo2	73.01(10)
P4-Mo2-Mo3	99.36(10)	C2-P1-Mo1	113.9(5)
Fe1-Mo2-Mo3	60.46(5)	C3-P1-Mo1	110.2(6)
S3-Mo2-Mo1	100.51(10)	C1-P1-Mo1	117.3(5)
S1-Mo2-Mo1	53.49(9)	C5-P2-Mo1	116.3(5)
S4-Mo2-Mo1	52.94(8)	C6-P2-Mo1	117.6(5)
Cl2-Mo2-Mo1	99.06(9)	C4-P2-Mo1	107.1(5)
P3-Mo2-Mo1	137.11(10)	C7-P3-Mo2	114.7(5)
P4-Mo2-Mo1	144.98(9)	C8-P3-Mo2	117.4(5)
Fe1-Mo2-Mo1	59.32(5)	C9-P3-Mo2	110.1(5)
Mo3-Mo2-Mo1	60.39(4)	C11-P4-Mo2	116.7(5)
S2-Mo3-S1	105.38(12)	C12-P4-Mo2	119.0(5)
S2-Mo3-S3	99.79(13)	C10-P4-Mo2	106.4(5)
S1-Mo3-S3	105.42(12)	C14-P5-Mo3	117.3(6)
S2-Mo3-Cl3	159.84(13)	C15-P5-Mo3	109.7(5)
S1-Mo3-Cl3	84.03(12)	C18-P6-Mo3	117.9(5)

Tabla 8.30 (continuación). *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

S3-Mo3-Cl3	94.63(13)	C17-P6-Mo3	119.1(5)
S2-Mo3-P5	87.10(14)	C16-P6-Mo3	105.2(5)

8.2.3.3. ESTRUCTURA DE $\text{Mo}_3(\text{FeSPh})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (**12**)

La cristalización del compuesto $\text{Mo}_3(\text{FeSPh})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (**12**), se ha llevado a cabo mediante evaporación lenta de una disolución concentrada de este complejo en diclorometano.

El refinado de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial cúbico Cc. Todos los átomos de la unidad clúster se refinaron anisotrópicamente, excepto los átomos de hidrógeno que fueron generados en posiciones geométricas. Los parámetros de agitación térmica de los átomos de hidrógeno se fijaron a un valor proporcional al átomo de carbono al que están unidos y con rotación alrededor del mismo.

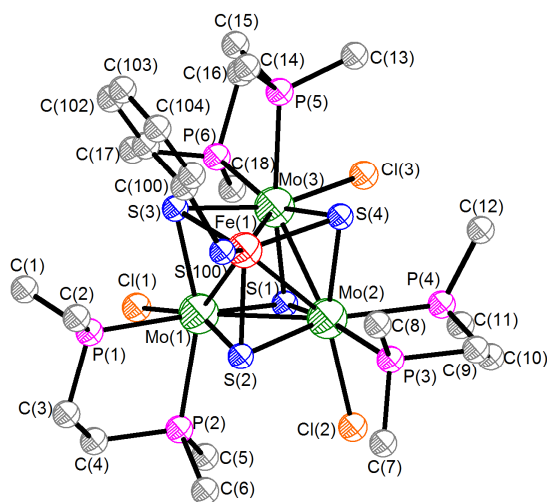


Figura 8.11

*Representación ORTEP del compuesto **12** (elipsoides al 50% de probabilidad).*

Tabla 8.31 *Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinó*

<i>Datos cristalinós</i>			
Especie	Mo ₃ (FeSPh) ₄ Cl ₃ (dmpe) ₃	Sistema cristalinó	Cúbico
Fórmula	C ₂₄ H ₅₃ Cl ₃ FeMo ₃ P ₆ S ₅	Peso molecular	1137.80
Grupo espacial	Cc	α (°)	90.00
a (Å)	20.695(4)	β (°)	100.978(4)
b (Å)	15.641(3)	γ (°)	90.00
c (Å)	13.224(3)	Vol (Å³)	4202.3(14)
Z	4	Tamaño del cristal (mm)	0.17 × 0.16 × 0.14
Color	Marrón oscuro	λ (Å)	0.71073
d_{calc} (mg/m³)	1.798	F (000)	2280.0
Coefficiente de adsorción (mm⁻¹)	1.899		
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.0967
Tiempo por marco (s)	35	R (σ)	0.1934
Límites θ (°)	1.64 y 25	Límites h, k, l (min/máx)	-22 ≤ h ≤ 24 -10 ≤ k ≤ 18 -15 ≤ l ≤ 15
Nº de reflexiones registradas	11460	Nº de reflexiones independientes	6554
<i>Resolución y refinó</i>			
Nº de variables	350	G. O. F. en F²	1.030
Nº de restricciones	5	R1 (todos los datos)	0.1614
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0804	wR2 (todos los datos)	0.1861
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.1516	Máx. desplazam./σ	0.000
Δρ e⁻ residual (e⁻ Å⁻³)	1.71 y -1.46		

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum F_0} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 8.32 Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo1-S2	2.347(6)	Mo2-P4	2.573(7)
Mo1-S1	2.368(6)	Mo2-Fe1	2.718(3)
Mo1-S3	2.391(6)	Mo2-Mo3	2.801(2)
Mo1-Cl1	2.509(6)	Mo3-S1	2.353(5)
Mo1-P1	2.531(6)	Mo3-S3	2.363(6)
Mo1-P2	2.562(7)	Mo3-S4	2.406(6)
Mo1-Fe1	2.719(3)	Mo3-P5	2.526(6)
Mo1-Mo3	2.796(3)	Mo3-Cl3	2.533(6)
Mo1-Mo2	2.814(2)	Mo3-P6	2.585(7)
Mo2-S1	2.360(6)	Mo3-Fe1	2.739(4)
Mo2-S4	2.366(6)	Fe1-S4	2.229(7)
Mo2-S2	2.388(6)	Fe1-S3	2.243(6)
Mo2-Cl2	2.536(5)	Fe1-S2	2.252(6)
Mo2-P3	2.545(6)	Fe1-S100	2.270(8)

Tabla 8.33 *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S2-Mo1-S1	105.5(2)	S4-Mo3-Cl3	94.8(2)
S2-Mo1-S3	100.8(2)	P5-Mo3-Cl3	81.0(2)
S1-Mo1-S3	105.4(2)	S1-Mo3-P6	91.7(2)
S2-Mo1-Cl1	159.2(2)	S3-Mo3-P6	85.5(2)
S1-Mo1-Cl1	82.49(19)	S4-Mo3-P6	159.9(2)
S3-Mo1-Cl1	95.36(19)	P5-Mo3-P6	77.9(2)
S2-Mo1-P1	88.6(2)	Cl3-Mo3-P6	76.9(2)
S1-Mo1-P1	162.9(2)	S1-Mo3-Fe1	100.05(16)
S3-Mo1-P1	80.9(2)	S3-Mo3-Fe1	51.51(14)
Cl1-Mo1-P1	81.0(2)	S4-Mo3-Fe1	50.85(17)
S2-Mo1-P2	83.6(2)	P5-Mo3-Fe1	97.46(18)
S1-Mo1-P2	93.7(2)	Cl3-Mo3-Fe1	145.25(16)
S3-Mo1-P2	158.3(2)	P6-Mo3-Fe1	137.06(18)
Cl1-Mo1-P2	76.68(19)	S1-Mo3-Mo1	53.93(15)
P1-Mo1-P2	77.9(2)	S3-Mo3-Mo1	54.44(15)
S2-Mo1-Fe1	52.15(16)	S4-Mo3-Mo1	99.61(17)
S1-Mo1-Fe1	100.25(16)	P5-Mo3-Mo1	141.52(17)
S3-Mo1-Fe1	51.59(14)	Cl3-Mo3-Mo1	136.24(15)
Cl1-Mo1-Fe1	146.59(16)	P6-Mo3-Mo1	98.87(17)
P1-Mo1-Fe1	96.11(17)	Fe1-Mo3-Mo1	58.83(8)
P2-Mo1-Fe1	135.61(17)	S1-Mo3-Mo2	53.64(14)
S2-Mo1-Mo3	101.15(17)	S3-Mo3-Mo2	100.59(14)
S1-Mo1-Mo3	53.44(14)	S4-Mo3-Mo2	53.40(13)
S3-Mo1-Mo3	53.52(15)	P5-Mo3-Mo2	136.15(17)
Cl1-Mo1-Mo3	99.00(15)	Cl3-Mo3-Mo2	98.64(14)

Tabla 8.33 (continuación). *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

P1-Mo1-Mo3	134.34(15)	P6-Mo3-Mo2	145.24(17)
P2-Mo1-Mo3	147.02(17)	Fe1-Mo3-Mo2	58.74(8)
Fe1-Mo1-Mo3	59.55(9)	Mo1-Mo3-Mo2	60.37(6)
S2-Mo1-Mo2	54.20(15)	S4-Fe1-S3	108.3(2)
S1-Mo1-Mo2	53.34(14)	S4-Fe1-S2	109.2(2)
S3-Mo1-Mo2	99.53(16)	S3-Fe1S2	108.6(2)
Cl1-Mo1-Mo2	135.67(15)	S4-Fe1-S100	115.7(3)
P1-Mo1-Mo2	142.43(16)	S3-Fe1-S100	120.2(3)
P2-Mo1-Mo2	100.16(15)	S2-Fe1-S100	93.3(3)
Fe1-Mo1-Mo2	58.82(8)	S4-Fe1-Mo2	56.10(16)
Mo3-Mo1-Mo2	59.91(6)	S3-Fe1-Mo2	106.41(18)
S1-Mo2-S4	106.53(19)	S2-Fe1-Mo2	56.50(17)
S1-Mo2-S2	104.5(2)	S100-Fe1-Mo2	131.2(2)
S4-Mo2-S2	100.4(2)	S4-Fe1-Mo1	106.7(2)
S1-Mo2-Cl2	83.14(18)	S3-Fe1-Mo1	56.64(16)
S4-Mo2-Cl2	160.7(2)	S2-Fe1-Mo1	55.41(16)
S2-Mo2-Cl2	93.0(2)	S100-Fe1-Mo1	134.1(3)
S1-Mo2-P3	163.23(19)	Mo2-Fe1-Mo1	62.34(8)
S4-Mo2-P3	86.8(2)	S4-Fe1-Mo3	56.82(17)
S2-Mo2-P3	82.4(2)	S3-Fe1-Mo3	55.55(16)
Cl2-Mo2-P3	81.23(19)	S2-Fe1-Mo3	105.47(19)
S1-Mo2-P4	93.4(2)	S100-Fe1-Mo3	161.2(3)
S4-Mo2-P4	84.6(2)	Mo2-Fe1-Mo3	61.76(8)
S2-Mo2-P4	159.0(2)	Mo1-Fe1-Mo3	61.62(9)
Cl2-Mo2-P4	78.0(2)	Mo3-S1-Mo2	72.94(17)
P3-Mo2-P4	77.5(2)	Mo3-S1-Mo1	72.63(16)

Tabla 8.33 (continuación). *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

S1-Mo2-Fe1	100.48(14)	Mo2-S1-Mo1	73.05(17)
S4-Mo2-Fe1	51.45(17)	Fe1-S2-Mo1	72.44(18)
S2-Mo2-Fe1	51.85(15)	Fe1-S2-Mo2	71.65(19)
Cl2-Mo2-Fe1	144.64(18)	Mo1-S2-Mo2	72.91(17)
P3-Mo2-Fe1	95.78(16)	Fe1-S3-Mo3	72.94(18)
P4-Mo2-Fe1	136.03(18)	Fe1-S3-Mo1	71.77(16)
S1-Mo2-Mo3	53.42(13)	Mo3-S3-Mo1	72.04(15)
S4-Mo2-Mo3	54.73(14)	Fe1-S4-Mo2	72.4(2)
S2-Mo2-Mo3	99.97(14)	Fe1-S4-Mo3	72.33(19)
Cl2-Mo2-Mo3	136.46(15)	Mo2-S4-Mo3	71.88(18)
P3-Mo2-Mo3	141.40(16)	C100-S100-Fe1	117.1(8)
P4-Mo2-Mo3	99.54(15)	C2-P1-Mo1	118.5(8)
Fe1-Mo2-Mo3	59.49(8)	C1-P1-Mo1	118.2(8)
S1-Mo2-Mo1	53.61(14)	C3-P1-Mo1	110.4(8)
S4-Mo2-Mo1	100.11(15)	C6-P2-Mo1	120.0(9)
S2-Mo2-Mo1	52.88(14)	C4-P2-Mo1	106.8(7)
Cl2-Mo2-Mo1	99.05(15)	C5-P2-Mo1	117.4(9)
P3-Mo2-Mo1	135.31(17)	C8-P3-Mo2	118.1(9)
P4-Mo2-Mo1	146.78(17)	C7-P3-Mo2	115.5(8)
Fe1-Mo2-Mo1	58.84(8)	C9-P3-Mo2	110.4(8)
Mo3-Mo2-Mo1	59.72(6)	C11-P4-Mo2	118.4(10)
S1-Mo3-S3	106.8(2)	C12-P4-Mo2	118.0(9)
S1-Mo3-S4	105.46(18)	C10-P4-Mo2	107.4(9)
S3-Mo3-S4	99.0(2)	C13-P5-Mo3	117.2(9)
S1-Mo3-P5	162.1(2)	C14-P5-Mo3	117.0(10)
S3-Mo3-P5	87.1(2)	C15-P5-Mo3	110.6(8)

Tabla 8.33 (continuación). *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

S4-Mo3-P5	82.8(2)	C16-P6-Mo3	106.2(8)
S1-Mo3-Cl3	82.4(2)	C17-P6-Mo3	120.2(9)
S3-Mo3-Cl3	160.54(18)	C18-P6-Mo3	117.0(8)

8.2.3.4. ESTRUCTURA DE $\text{Mo}_3(\text{FeSPh})\text{S}_4(\text{SPh})_3(\text{dmpe})_3$ (**13**)

La cristalización del compuesto $\text{Mo}_3(\text{FeSPh})\text{S}_4(\text{SPh})_3(\text{dmpe})_3$ (**13**), se ha llevado a cabo mediante difusión lenta de éter dietílico de una disolución concentrada de este complejo en diclorometano.

El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial no centrosimétrico $C2/c$. Todos los átomos de la unidad clúster se refinaron anisotrópicamente, excepto los átomos de hidrógeno que fueron generados en posiciones geométricas. Los parámetros de agitación térmica de los átomos de hidrógeno se fijaron a un valor proporcional al átomo de carbono al que están unidos y con rotación alrededor del mismo.

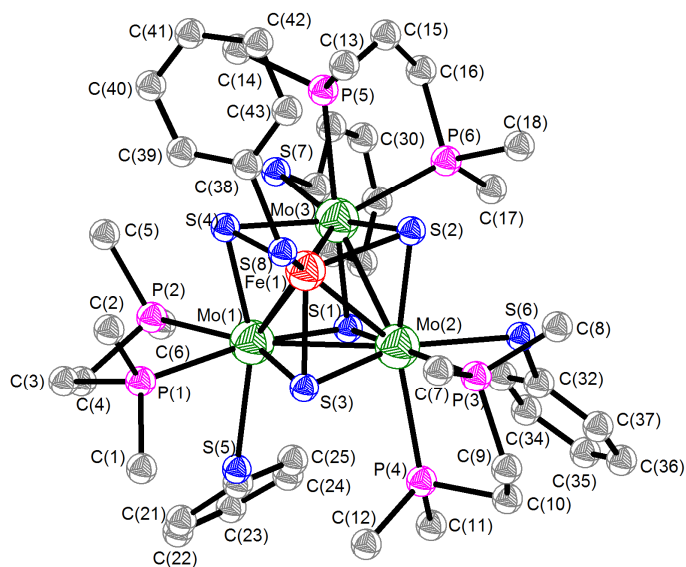


Figura 8.12

*Representación ORTEP del compuesto **13** (elipsoides al 50% de probabilidad).*

Tabla 8.34 *Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinó*

Datos cristalinós			
Especie	Mo ₃ (FeSPh) ₄ (SPh) ₃ (dmpe) ₃	Sistema cristalinó	Monoclínico
Fórmula	C ₄₂ H ₆₈ FeMo ₃ P ₆ S ₈	Peso molecular	1358.93
Grupo espacial	C2/c	α (°)	90.00
a (Å)	24.24(2)	β (°)	90.68(2)
b (Å)	12.065(11)	γ (°)	90.00
c (Å)	39.59(3)	Vol (Å³)	11577(18)
Z	8	Tamaño del cristal (mm)	0.17 × 0.16 × 0.08
Color	Rojo oscuro	λ (Å)	0.71073
d_{calc} (mg/m³)	1.559	F (000)	5520.0
Coefficiente de adsorción (mm⁻¹)	1.364		
Parámetros experimentales			
Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.1646
Tiempo por marco (s)	40	R (σ)	0.2056
Límites θ (°)	1.03 y 25	Límites h, k, l (min/máx)	-22 ≤ h ≤ 28 -14 ≤ k ≤ 13 -42 ≤ l ≤ 47
N° de reflexiones registradas	31783	N° de reflexiones independientes	10184
Resolución y refinó			
N° de variables	541	G. O. F. en F²	0.989
N° de restricciones	1	R1 (todos los datos)	0.1689
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0648	wR2 (todos los datos)	0.1677
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.1254	Máx. desplazam./σ	0.000
Δρ e⁻ residual (e·Å⁻³)	0.75 y -1.25		

$$R1 = \frac{\sum \| |F_0| - |F_c| \|}{\sum F_0} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)]^2}{\sum [w(F_0^2)]^2} \right]^{1/2}$$

Tabla 8.35 *Longitudes de enlace (\AA) más relevantes*

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo1-S4	2.378(3)	Mo2-P4	2.629(4)
Mo1-S3	2.389(4)	Mo2-Fe1	2.743(3)
Mo1-S1	2.397(4)	Mo2-Mo3	2.852(2)
Mo1-P1	2.572(4)	Mo3-S2	2.377(3)
Mo1-P2	2.602(4)	Mo3-S1	2.386(3)
Mo1-S5	2.607(4)	Mo3-S4	2.403(4)
Mo1-Fe1	2.758(3)	Mo3-P5	2.571(4)
Mo1-Mo2	2.848(2)	Mo3-S7	2.588(4)
Mo1-Mo3	2.859(2)	Mo3-P6	2.612(4)
Mo2-S3	2.372(4)	Mo3-Fe1	2.760(3)
Mo2-S1	2.378(3)	Fe1-S4	2.235(4)
Mo2-S2	2.404(4)	Fe1-S2	2.244(4)
Mo2-P3	2.551(4)	Fe1-S3	2.247(4)
Mo2-S6	2.582(4)	Fe1-S8	2.291(4)

Tabla 8.36 *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S4-Mo1-S3	99.15(11)	S2-Mo3-P6	83.81(11)
S4-Mo1-S1	105.40(10)	S1-Mo3-P6	95.95(11)
S3-Mo1-S1	104.48(10)	S4-Mo3-P6	157.27(11)
S4-Mo1-P1	86.39(11)	P5-Mo3-P6	75.47(11)
S3-Mo1-P1	80.45(10)	S7-Mo3-P6	82.02(10)
S1-Mo1-P1	166.04(10)	S2-Mo3-Fe1	51.15(9)
S4-Mo1-P2	83.33(11)	S1-Mo3-Fe1	99.48(8)
S3-Mo1-P2	156.43(11)	S4-Mo3-Fe1	50.73(9)
S1-Mo1-P2	97.32(10)	P5-Mo3-Fe1	96.38(10)
P1-Mo1-P2	76.30(10)	S7-Mo3-Fe1	140.61(9)
S4-Mo1-S5	161.12(11)	P6-Mo3-Fe1	134.77(9)
S3-Mo1-S5	90.23(10)	S2-Mo3-Mo2	53.80(9)
S1-Mo1-S5	87.85(10)	S1-Mo3-Mo2	53.10(7)
P1-Mo1-S5	79.00(10)	S4-Mo3-Mo2	98.68(8)
P2-Mo1-S5	81.64(11)	P5-Mo3-Mo2	141.54(9)
S4-Mo1-Fe1	50.94(9)	S7-Mo3-Mo2	140.53(9)
S3-Mo1-Fe1	51.15(8)	P6-Mo3-Mo2	101.01(8)
S1-Mo1-Fe1	99.24(8)	Fe1-Mo3-Mo2	58.49(6)
P1-Mo1-Fe1	94.00(9)	S2-Mo3-Mo1	99.84(8)
P2-Mo1-Fe1	134.01(9)	S1-Mo3-Mo1	53.47(9)
S5-Mo1-Fe1	141.34(10)	S4-Mo3-Mo1	52.86(8)
S4-Mo1-Mo2	99.41(9)	P5-Mo3-Mo1	134.88(10)
S3-Mo1-Mo2	52.99(9)	S7-Mo3-Mo1	98.10(8)
S1-Mo1-Mo2	53.08(8)	P6-Mo3-Mo1	149.23(8)
P1-Mo1-Mo2	133.44(9)	Fe1-Mo3-Mo1	58.77(6)

Tabla 8.36 (continuación). *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

P2-Mo1-Mo2	150.10(8)	Mo2-Mo3-Mo1	59.83(4)
S5-Mo1-Mo2	99.32(9)	S4-Fe1-S2	108.45(12)
Fe1-Mo1-Mo2	58.55(5)	S4-Fe1-S3	108.10(12)
S4-Mo1-Mo3	53.69(9)	S2-Fe1-S3	109.03(12)
S3-Mo1-Mo3	99.43(8)	S4-Fe1-S8	114.91(14)
S1-Mo1-Mo3	53.11(8)	S2-Fe1-S8	112.71(15)
P1-Mo1-Mo3	139.78(9)	S3-Fe1-S8	103.33(14)
P2-Mo1-Mo3	100.78(8)	S4-Fe1-Mo2	106.40(10)
S5-Mo1-Mo3	140.96(9)	S2-Fe1-Mo2	56.57(10)
Fe1-Mo1-Mo3	58.81(6)	S3-Fe1-Mo2	55.71(9)
Mo2-Mo1-Mo3	59.96(5)	S8-Fe1-Mo2	138.18(12)
S3-Mo2-S1	105.58(10)	S4-Fe1-Mo1	55.68(8)
S3-Mo2-S2	99.94(11)	S2-Fe1-Mo1	106.45(10)
S1-Mo2-S2	104.65(11)	S3-Fe1-Mo1	55.89(10)
S3-Mo2-P3	85.69(11)	S8-Fe1-Mo1	140.25(13)
S1-Mo2-P3	165.86(11)	Mo2-Fe1-Mo1	62.37(6)
S2-Mo2-P3	81.22(11)	S4-Fe1-Mo3	56.36(9)
S3-Mo2-S6	160.25(11)	S2-Fe1-Mo3	55.59(10)
S1-Mo2-S6	88.60(11)	S3-Fe1-Mo3	106.18(10)
S2-Mo2-S6	89.35(11)	S8-Fe1-Mo3	150.46(12)
P3-Mo2-S6	78.50(11)	Mo2-Fe1-Mo3	62.44(7)
S3-Mo2-P4	82.88(11)	Mo1-Fe1-Mo3	62.42(5)
S1-Mo2-P4	95.72(12)	Mo2-S1-Mo3	73.54(9)
S2-Mo2-P4	157.70(11)	Mo2-S1-Mo1	73.23(9)
P3-Mo2-P4	76.93(12)	Mo3-S1-Mo1	73.42(9)
S6-Mo2-P4	82.07(10)	Fe1-S2-Mo3	73.26(10)

Tabla 8.36 (continuación). *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

S3-Mo2-Fe1	51.49(9)	Fe1-S2-Mo2	72.24(10)
S1-Mo2-Fe1	100.14(9)	Mo3-S2-Mo2	73.24(9)
S2-Mo2-Fe1	51.19(9)	Fe1-S3-Mo2	72.79(9)
P3-Mo2-Fe1	93.55(10)	Fe1-S3-Mo1	72.95(10)
S6-Mo2-Fe1	140.54(9)	Mo2-S3-Mo1	73.49(9)
P4-Mo2-Fe1	134.17(9)	Fe1-S4-Mo1	73.37(10)
S3-Mo2-Mo1	53.52(8)	Fe1-S4-Mo3	72.91(10)
S1-Mo2-Mo1	53.69(9)	Mo1-S4-Mo3	73.45(9)
S2-Mo2-Mo1	99.50(8)	C20-S5-Mo1	119.4(4)
P3-Mo2-Mo1	138.93(9)	C32-S6-Mo2	119.2(4)
S6-Mo2-Mo1	142.29(9)	C26-S7-Mo3	117.7(4)
P4-Mo2-Mo1	99.84(9)	C38-S8-Fe1	105.2(4)
Fe1-Mo2-Mo1	59.08(6)	C1-P1-Mo1	116.9(5)
S3-Mo2-Mo3	100.03(8)	C2-P1-Mo1	119.1(4)
S1-Mo2-Mo3	53.35(9)	C3-P1-Mo1	111.6(4)
S2-Mo2-Mo3	52.96(7)	C5-P2-Mo1	117.2(4)
P3-Mo2-Mo3	134.17(10)	C6-P2-Mo1	124.5(4)
S6-Mo2-Mo3	99.47(8)	C4-P2-Mo1	106.6(4)
P4-Mo2-Mo3	148.76(8)	C8-P3-Mo2	117.3(4)
Fe1-Mo2-Mo3	59.07(5)	C7-P3-Mo2	117.9(4)
Mo1-Mo2-Mo3	60.21(6)	C9-P3-Mo2	111.0(4)
S2-Mo3-S1	105.23(11)	C11-P4-Mo2	124.8(4)
S2-Mo3-S4	98.96(11)	C12-P4-Mo2	118.2(4)
S1-Mo3-S4	104.93(10)	C10-P4-Mo2	105.9(4)
S2-Mo3-P5	87.93(12)	C13-P5-Mo3	116.5(5)
S1-Mo3-P5	163.62(11)	C14-P5-Mo3	117.8(5)

Tabla 8.36 (continuación). *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

S4-Mo3-P5	82.07(11)	C15-P5-Mo3	112.1(5)
S2-Mo3-S7	161.90(10)	C16-P6-Mo3	107.8(4)
S1-Mo3-S7	87.44(10)	C17-P6-Mo3	126.1(4)
S4-Mo3-S7	89.94(10)	C18-P6-Mo3	115.3(4)
P5-Mo3-S7	77.66(12)		

8.2.3.5. ESTRUCTURA DE $\text{Mo}_3(\text{FeCN})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (**14**)

La cristalización del compuesto $\text{Mo}_3(\text{FeCN})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (**14**), se ha llevado a cabo mediante difusión lenta de éter dietílico en una disolución concentrada de este complejo en diclorometano.

El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial triclinico R3c. Todos los átomos de la unidad clúster se refinaron anisotrópicamente, excepto los átomos de hidrógeno que fueron generados en posiciones geométricas. Los parámetros de agitación térmica de los átomos de hidrógeno se fijaron a un valor proporcional al átomo de carbono al que están unidos y con rotación alrededor del mismo.

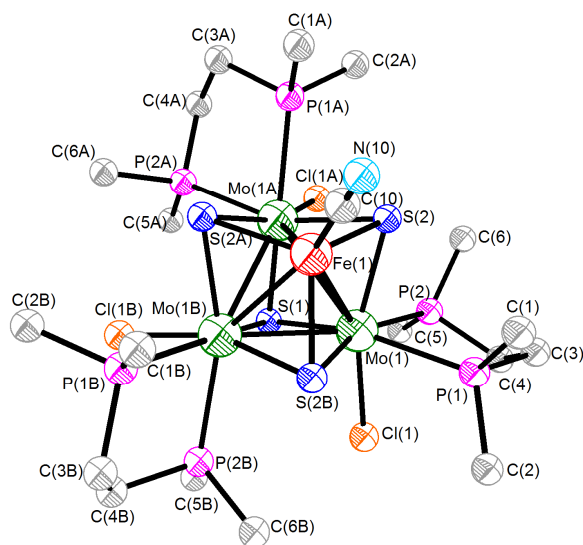


Figura 8.13

*Representación ORTEP del compuesto **14** (elipsoides al 50% de probabilidad).*

Tabla 8.37 *Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinó*

<i>Datos cristalinós</i>			
Especie	Mo ₃ (FeCN)S ₄ Cl ₃ (dmpe) ₃	Sistema cristalinó	Triclínico
Fórmula	C ₁₉ H ₄₈ Cl ₃ FeMo ₃ NP ₆ S ₄	Peso molecular	1054.66
Grupo espacial	R3c	α (°)	90.00
a (Å)	15.534(3)	β (°)	90.00
b (Å)	15.534(3)	γ (°)	120.00
c (Å)	29.177(11)	Vol (Å³)	6097(3)
Z	6	Tamaño del cristal (mm)	0.22 × 0.19 × 0.19
Color	Verde	λ (Å)	0.71073
d_{calc} (mg/m³)	1.723	F (000)	3156.0
Coefficiente de adsorción (mm⁻¹)	1.907		
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.0769
Tiempo por marco (s)	30	R (σ)	0.0692
Límites θ (°)	2.06 y 27.5	Límites h, k, l (min/máx)	-20 ≤ h ≤ 20 -20 ≤ k ≤ 14 -37 ≤ l ≤ 37
Nº de reflexiones registradas	12555	Nº de reflexiones independientes	3111
<i>Resolución y refinó</i>			
Nº de variables	113	G. O. F. en F²	1.093
Nº de restricciones	1	R1 (todos los datos)	0.0591
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0477	wR2 (todos los datos)	0.1254
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.1173	Máx. desplazam./σ	0.000
Δρ e⁻ residual (e⁻ Å⁻³)	1.35 y -1.30		

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum F_0} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 8.38 Longitudes de enlace (\AA) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo1-S2	2.3544(18)	Fe1-C10	2.088(18)
Mo1-S1	2.363(2)	Fe1-S2B	2.232(2)
Mo1-S2B	2.3934(18)	Fe1-S2	2.2324(19)
Mo1-Cl1	2.522(2)	Fe1-S2A	2.2324(19)
Mo1-P1	2.533(2)	Fe1-Mo1B	2.7077(15)
Mo1-P2	2.565(2)	Fe1-Mo1A	2.7077(15)
Mo1-Fe1	2.7077(15)	S1-Mo1A	2.363(2)
Mo1-Mo1A	2.8019(11)	S1-Mo1B	2.363(2)
Mo1-Mo1B	2.8019(11)	S2-Mo1A	2.3934(18)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos cristalográficamente equivalentes:

$$A = 2-Y, 1+X-Y, +Z; B = 1+Y-X, 2-X, +Z$$

Tabla 8.39 *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S2-Mo1-S1	106.36(6)	Mo1A-Mo1-Mo1B	60.0
S2-Mo1-S2B	100.05(9)	C10-Fe1-S2B	109.79(6)
S1-Mo1-S2B	105.11(5)	C10-Fe1-S2	109.79(6)
S2-Mo1-Cl1	159.74(7)	S2B-Fe1-S2	109.16(6)
S1-Mo1-Cl1	82.46(6)	C10-Fe1-S2A	109.79(6)
S2B-Mo1-Cl1	94.98(7)	S2B-Fe1-S2A	109.16(6)
S2-Mo1-P1	88.11(6)	S2-Fe1-S2A	109.16(6)
S1-Mo1-P1	161.99(6)	C10-Fe1-Mo1	143.31(3)
S2B-Mo1-P1	82.20(6)	S2B-Fe1-Mo1	56.99(5)
Cl1-Mo1-P1	80.49(7)	S2-Fe1-Mo1	55.93(5)
S2-Mo1-P2	84.32(7)	S2A-Fe1-Mo1	106.90(8)
S1-Mo1-P2	92.71(6)	C10-Fe1-Mo1B	143.31(3)
S2B-Mo1-P2	159.42(7)	S2B-Fe1-Mo1B	55.93(5)
Cl1-Mo1-P2	76.96(7)	S2-Fe1-Mo1B	106.90(8)
P1-Mo1-P2	77.83(7)	S2A-Fe1-Mo1B	56.99(5)
S2-Mo1-Fe1	51.76(5)	Mo1-Fe1-Mo1B	62.32(4)
S1-Mo1-Fe1	100.12(6)	C10-Fe1-Mo1A	143.31(3)
S2B-Mo1-Fe1	51.46(5)	S2B-Fe1-Mo1A	106.90(8)
Cl1-Mo1-Fe1	146.07(6)	S2-Fe1-Mo1A	56.99(5)
P1-Mo1-Fe1	97.27(5)	S2A-Fe1-Mo1A	55.93(5)
P2-Mo1-Fe1	136.07(5)	Mo1-Fe1-Mo1A	62.32(4)
S2-Mo1-Mo1A	54.48(5)	Mo1B-Fe1-Mo1A	62.32(4)
S1-Mo1-Mo1A	53.64(4)	Mo12AS1-Mo1B	72.71(8)
S2B-Mo1-Mo1A	99.66(5)	Mo1A-S1-Mo1	72.71(8)
Cl1-Mo1-Mo1A	135.94(5)	Mo1B-S1-Mo1	72.71(8)
P1-Mo1-Mo1A	142.45(5)	Fe1-S2-Mo1	72.30(6)

Tabla 8.39 (continuación). *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

P2-Mo1-Mo1A	99.19(5)	Fe1-S2-Mo1A	71.56(6)
Fe1-Mo1-Mo1A	58.84(2)	Mo1-S2-Mo1A	72.33(6)
S2-Mo1-Mo1B	100.64(5)	C2-P1-Mo1	117.4(3)
S1-Mo1-Mo1B	53.64(4)	C1-P1-Mo1	117.6(3)
S2B-Mo1-Mo1B	53.19(5)	C3-P1-Mo1	110.2(3)
Cl1-Mo1-Mo1B	99.24(5)	C6-P2-Mo1	120.0(3)
P1-Mo1-Mo1B	135.33(5)	C5-P2-Mo1	117.9(3)
P2-Mo1-Mo1B	146.17(5)	C4-P2-Mo1	107.7(3)
Fe1-Mo1-Mo1B	58.84(2)	N10-C10-Fe1	180.000(8)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos cristalográficamente equivalentes:

$$A = 2-Y, 1+X-Y, +Z; B = 1+Y-X, 2-X, +Z$$

8.2.3.6. ESTRUCTURA DE $\text{Mo}_3(\text{FeN}_3)\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (**15**)

La cristalización del compuesto $\text{Mo}_3(\text{FeN}_3)\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (**15**), se ha llevado a cabo mediante difusión lenta de éter dietílico en una disolución concentrada de este complejo en diclorometano.

El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial triclínico R3c. Todos los átomos de la unidad clúster se refinaron anisotrópicamente, excepto los átomos de hidrógeno que fueron generados en posiciones geométricas. Los parámetros de agitación térmica de los átomos de hidrógeno se fijaron a un valor proporcional al átomo de carbono al que están unidos y con rotación alrededor del mismo. El átomo de nitrógeno (N(1)) coordinado al hierro se encuentra en una posición especial, mientras que los otros dos átomos (N(2) y N(3)) residen en una posición general. El factor de ocupación de estos dos últimos átomos se refinó para mantener la relación de un grupo azida (N_3^-) por unidad clúster Mo_3FeS_4 . En el último mapa de Fourier se localizó una molécula de diclorometano que se refinó isotrópicamente como un grupo rígido, cuyo átomo de carbono (C(10)) se encuentra en una posición especial y los átomos de cloro aparecen desordenados en tres posiciones. Los hidrógenos de esta molécula no se incluyeron en el refinamiento final.

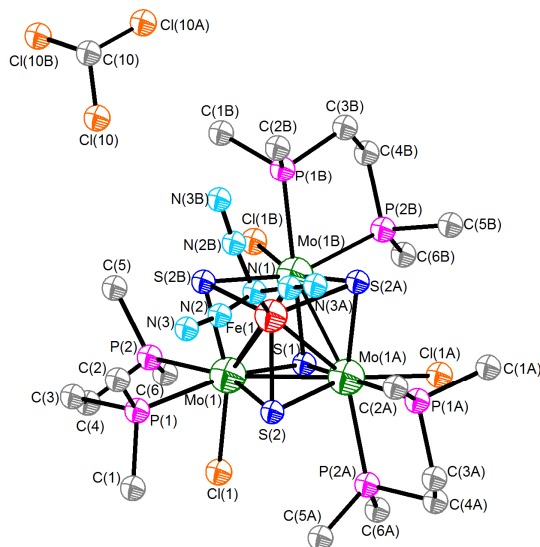


Figura 8.14

*Representación ORTEP del compuesto **15** (elipsoides al 50% de probabilidad).*

Tabla 8.40 *Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinio*

Datos cristalinos			
Especie	Mo ₃ (FeN ₃)S ₄ Cl ₃ (dmpe) ₃ ·CH ₂ Cl ₂		
Fórmula	C ₁₉ H ₅₀ Cl ₅ FeMo ₃ N ₃ P ₆ S ₄	Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	R3c	Peso molecular	1155.60
a (Å)	15.8488(5)	α (°)	90.00
b (Å)	15.8488(5)	β (°)	90.00
c (Å)	28.9890(19)	γ (°)	120.00
Z	6	Vol (Å³)	6306.0(5)
Color	Marrón oscuro	Tamaño del cristal (mm)	0.16 × 0.14 × 0.07
d_{calc} (mg/m³)	1.826	λ (Å)	0.71073
Coefficiente de adsorción (mm⁻¹)	1.977	F (000)	3456.0
Parámetros experimentales			
Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.0741
Tiempo por marco (s)	30	R (σ)	0.0791
Límites θ (°)	2.04 y 30.55	Límites h, k, l (min/máx)	-22 ≤ h ≤ 21 -12 ≤ k ≤ 22 -36 ≤ l ≤ 41
N° de reflexiones registradas	16050	N° de reflexiones independientes	4052
Resolución y refinio			
N° de variables	133	G. O. F. en F²	1.029
N° de restricciones	1	R1 (todos los datos)	0.0952
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0453	wR2 (todos los datos)	0.1119
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.0933	Máx. desplazam./σ	0.001
Δρ e⁻ residual (e·Å⁻³)	0.72 y -1.08		

$$R1 = \frac{\sum \| |F_0| - |F_c| \|}{\sum F_0} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 8.41 Longitudes de enlace (\AA) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo1-S2B	2.3571(17)	Fe1-N1	1.950(13)
Mo1-S1	2.363(2)	Fe1-S2	2.2486(19)
Mo1-S2	2.3956(17)	Fe1-S2B	2.2486(19)
Mo1-Cl1	2.5271(17)	Fe1-S2A	2.2486(19)
Mo1-P1	2.5364(19)	Fe1-Mo1A	2.7333(14)
Mo1-P2	2.576(2)	Fe1-Mo1B	2.7333(14)
Mo1-Fe1	2.7333(14)	S1-Mo1B	2.363(2)
Mo1-Mo1A	2.8131(9)	S1-Mo1A	2.363(2)
Mo1-Mo1B	2.8131(9)	S2-Mo1A	2.3571(17)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos cristalográficamente equivalentes:

$$A = 1-Y, 1+X-Y, +Z; B = +Y-X, 1-X, +Z$$

Tabla 8.42 *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S2B-Mo1-S1	106.06(6)	N1-Fe1-S2	110.48(6)
S2B-Mo1-S2	100.29(9)	N1-Fe1-S2B	110.48(6)
S1-Mo1-S2	104.83(5)	S2-Fe1-S2B	108.45(6)
S2B-Mo1-Cl1	159.67(6)	N1-Fe1-S2A	110.48(6)
S1-Mo1-Cl1	82.71(6)	S2-Fe1-S2A	108.45(6)
S2-Mo1-Cl1	94.91(6)	S21-Fe1-S2A	108.45(6)
S2B-Mo1-P1	87.84(6)	N1-Fe1-Mo1	143.54(2)
S1-Mo1-P1	162.75(6)	S2-Fe1-Mo1	56.48(5)
S2-Mo1-P1	82.06(6)	S2B-Fe1-Mo1	55.45(5)
Cl1-Mo1-P1	80.94(6)	S2A-Fe1-Mo1	105.97(7)
S2B-Mo1-P2	84.01(6)	N1-Fe1-Mo1A	143.54(2)
S1-Mo1-P2	93.35(6)	S2-Fe1-Mo1A	55.45(5)
S2-Mo1-P2	159.14(7)	S2B-Fe1-Mo1A	105.97(7)
Cl1-Mo1-P2	77.09(6)	S2A-Fe1-Mo1A	56.48(5)
P1-Mo1-P2	77.69(7)	Mo1-Fe1-Mo1A	61.94(4)
S21-Mo1-Fe1	51.79(4)	N1-Fe1-Mo1B	143.54(2)
S1-Mo1-Fe1	100.12(5)	S2-Fe1-Mo1B	105.97(7)
S2-Mo1-Fe1	51.49(4)	S2B-Fe1-Mo1B	56.48(5)
Cl1-Mo1-Fe1	146.09(5)	S2A-Fe1-Mo1B	55.45(5)
P1-Mo1-Fe1	96.52(5)	Mo1-Fe1-Mo1B	61.94(4)
P2-Mo1-Fe1	135.76(5)	Mo1A-Fe1-Mo1B	61.94(4)
S2B-Mo1-Mo1A	100.61(4)	Mo1-S1-Mo1B	73.07(7)
S1-Mo1-Mo1A	53.46(4)	Mo1-S1-Mo1A	73.07(7)
S2-Mo1-Mo1A	53.08(4)	Mo1B-S1-Mo1A	73.07(7)
Cl1-Mo1-Mo1A	99.30(5)	Fe1-S2-Mo1A	72.76(6)

Tabla 8.42 (continuación). *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

P1-Mo1-Mo1A	135.10(5)	Fe1-S2Mo1	72.03(6)
P2-Mo1-Mo1A	146.63(5)	Mo1A-S2-Mo1	72.58(5)
Fe1-Mo1-Mo1A	59.029(19)	C1-P1-Mo1	116.6(2)
S2B-Mo1-Mo1B	54.34(5)	C2-P1-Mo1	118.4(3)
S1-Mo1-Mo1B	53.46(4)	C3-P1-Mo1	110.6(3)
S2-Mo1-Mo1B	99.64(5)	C5-P2-Mo1	119.0(3)
Cl1-Mo1-Mo1B	135.99(4)	C6-P2-Mo1	119.3(3)
P1-Mo1-Mo1B	142.01(5)	C4-P2-Mo1	106.6(3)
P2-Mo1-Mo1B	99.38(5)	N2-N1-Fe1	128.5(10)
Fe1-Mo1-Mo1B	59.029(19)	N2B-N1-Fe1	128.5(10)
Mo1A-Mo1-Mo1B	60.0	N2A-N1-Fe1	128.5(10)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos cristalográficamente equivalentes:

A = 1-Y, 1+X-Y, +Z; B = +Y-X, 1-X, +Z

8.2.3.7. ESTRUCTURA DE $\text{Mo}_3(\text{FeNO})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (**16**)

La cristalización del compuesto $\text{Mo}_3(\text{FeNO})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (**16**), se ha llevado a cabo mediante difusión lenta de éter dietílico en una disolución concentrada de este complejo en diclorometano.

El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial triclínico R3c. Todos los átomos de la unidad clúster se refinaron anisotrópicamente, excepto los átomos de hidrógeno que fueron generados en posiciones geométricas. Los parámetros de agitación térmica de los átomos de hidrógeno se fijaron a un valor proporcional al átomo de carbono al que están unidos y con rotación alrededor del mismo. En el último mapa de Fourier se localizó una molécula de diclorometano que se refinó isotrópicamente como un grupo rígido, cuyo átomo de carbono (C(10)) se encuentra en una posición especial y los átomos de cloro aparecen desordenados en tres posiciones. Los hidrógenos de esta molécula no se incluyeron en el refinamiento final.

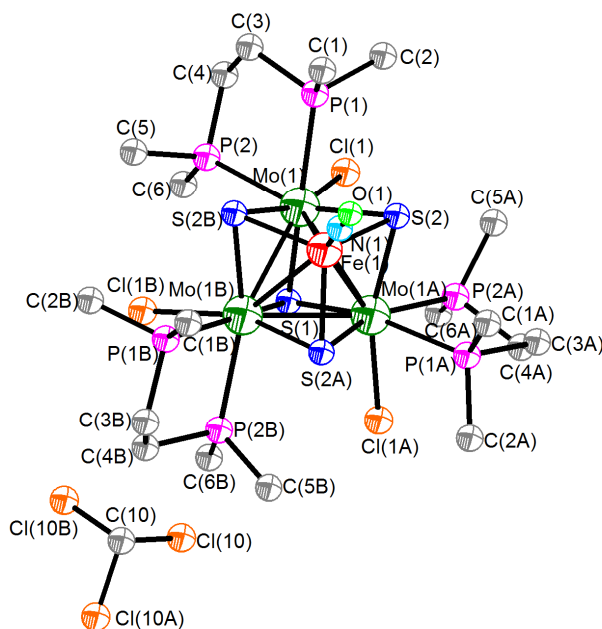


Figura 8.15

*Representación ORTEP del compuesto **16** (elipsoides al 50% de probabilidad)*

Tabla 8.43 *Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinó*

<i>Datos cristalinós</i>			
Especie	Mo ₃ (FeNO)S ₄ Cl ₃ (dmpe) ₃ ·CH ₂ Cl ₂		
Fórmula	C ₁₉ H ₅₀ Cl ₅ FeMo ₃ N ₂ P ₆ S ₄	Sistema cristalinó	Triclínico
Grupo espacial	R3c	Peso molecular	1143.58
a (Å)	15.7445(4)	α (°)	90.00
b (Å)	15.7445(4)	β (°)	90.00
c (Å)	29.2656(14)	γ (°)	120.00
Z	6	Vol (Å³)	6282.7(4)
Color	Rójo	Tamaño del cristal (mm)	0.175 × 0.15 × 0.15
d_{calc} (mg/m³)	1.814	λ (Å)	0.71073
Coficiente de adsorción (mm⁻¹)	1.984	F (000)	3420.0
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	298(2)	R(int)	0.0419
Tiempo por marco (s)	30	R (σ)	0.0403
Límites θ (°)	2.04 y 30.52	Límites h, k, l (min/máx)	-22 ≤ h ≤ 12 -22 ≤ k ≤ 22 -38 ≤ l ≤ 41
Nº de reflexiones registradas	16263	Nº de reflexiones independientes	4100
<i>Resolución y refinó</i>			
Nº de variables	118	G. O. F. en F²	1.057
Nº de restricciones	1	R1 (todos los datos)	0.0459
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0343	wR2 (todos los datos)	0.0849
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.0808	Máx. desplazam./σ	0.000
Δρ e⁻ residual (e⁻·Å⁻³)	0.76 y -0.76		

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum F_0} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 8.44 Longitudes de enlace (\AA) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo1-S2B	2.3434(10)	Fe1-N1	1.663(8)
Mo1-S1	2.3599(13)	Fe1-S2B	2.2106(11)
Mo1-S2	2.3818(10)	Fe1-S2A	2.2106(11)
Mo1-P1	2.5329(12)	Fe1-S2	2.2106(11)
Mo1-Cl1	2.5394(10)	Fe1-Mo1B	2.7496(8)
Mo1-P2	2.5631(11)	Fe1-Mo1A	2.7496(8)
Mo1-Fe1	2.7496(8)	S2-Mo1A	2.3434(10)
Mo1-Mo1A	2.8143(5)	S1-Mo1B	2.3599(13)
Mo1-Mo1B	2.8143(5)	S1-Mo1A	2.3599(13)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos cristalográficamente equivalentes:

A = 1-Y, +X-Y, +Z; B = 1+Y-X, 1-X, +Z

Tabla 8.45 *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S2B-Mo1-S1	105.99(3)	Mo1A-Mo1-Mo1B	60.0
S2B-Mo1-S2	98.33(5)	N1-Fe1-S2B	110.98(3)
S1-Mo1-S2	104.77(3)	N1-Fe1-S2A	110.98(3)
S2B-Mo1-P1	88.09(4)	S2B-Fe1-S2A	107.92(4)
S1-Mo1-P1	162.92(4)	N1-Fe1-S2	110.98(3)
S2-Mo1-P1	82.13(4)	S2B-Fe1-S2	107.92(4)
S2B-Mo1-Cl1	160.70(4)	S2A-Fe1-S2	107.92(4)
S1-Mo1-Cl1	82.68(4)	N1-Fe1-Mo1B	143.777(14)
S2-Mo1-Cl1	95.95(4)	S21-Fe1-Mo1B	56.13(3)
P1-Mo1-Cl1	81.05(4)	S22-Fe1-Mo1B	55.10(3)
S2B-Mo1-P2	84.66(4)	S2-Fe1-Mo1B	105.24(4)
S1-Mo1-P2	93.74(4)	N1-Fe1-Mo1	143.777(14)
S2-Mo1-P2	159.50(4)	S2B-Fe1-Mo1	55.10(3)
P1-Mo1-P2	77.69(4)	S2A-Fe1-Mo1	105.24(4)
Cl1-Mo1-P2	77.48(4)	S2-Fe1-Mo1	56.13(3)
S2B-Mo1-Fe1	50.68(3)	Mo1B-Fe1-Mo1	61.56(2)
S1-Mo1-Fe1	100.26(3)	N1-Fe1-Mo1A	143.777(14)
S2-Mo1-Fe1	50.41(3)	S2B-Fe1-Mo1A	105.24(4)
P1-Mo1-Fe1	96.14(3)	S2A-Fe1-Mo1A	56.13(3)
Cl1-Mo1-Fe1	146.08(3)	S2-Fe1-Mo12	55.10(3)
P2-Mo1-Fe1	135.28(3)	Mo1B-Fe1-Mo1A	61.56(2)
S2B-Mo1-Mo1A	99.74(3)	Mo1-Fe1-Mo1A	61.56(2)
S1-Mo1-Mo1A	53.40(2)	O1-N1-Fe1	180.0
S2-Mo1-Mo1A	52.82(3)	C1-P1-Mo1	118.69(19)
P1-Mo1-Mo1A	134.88(3)	C2-P1-Mo1	116.58(17)
Cl1-Mo1-Mo1A	99.23(3)	C3-P1-Mo1	110.67(17)

Tabla 8.45 (continuación). *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

P2-Mo1-Mo1A	146.92(3)	C5-P2-Mo1	119.05(17)
Fe1-Mo1-Mo1A	59.219(11)	C6-P2-Mo1	118.94(19)
S2B-Mo1-Mo1B	54.08(3)	C4-P2-Mo1	107.53(16)
S1-Mo1-Mo1B	53.40(2)	Fe1-S2-Mo1A	74.22(4)
S2-Mo1-Mo1B	98.79(3)	Fe1-S2-Mo1	73.45(4)
P1-Mo1-Mo1B	142.03(3)	Mo1A-S2-Mo1	73.10(3)
Cl1-Mo1-Mo1B	135.89(3)	Mo1B-S1-Mo1	73.21(5)
P2-Mo1-Mo1B	99.31(3)	Mo1B-S1-Mo1A	73.21(5)
Fe1-Mo1-Mo1B	59.219(11)	Mo1-S1-Mo1A	73.21(5)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos cristalográficamente equivalentes:

A = 1-Y, +X-Y, +Z; B = 1+Y-X, 1-X, +Z

8.2.3.8. ESTRUCTURA DE $[\text{Mo}_3(\text{FeNO})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)$ (**16**(BPh_4))

La obtención de cristales adecuados para su determinación estructural se ha llevado a cabo a partir de la sal de tetrafenilborato del catión **16**⁺. La reacción de intercambio iónico se llevó a cabo disolviendo el clúster **16**⁺ en metanol y precipitándolo con NaBPh_4 . Tras filtrar y lavar con abundante metanol, se obtiene el compuesto $[\text{Mo}_3(\text{FeNO})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)$ (**16**(BPh_4)). La cristalización del compuesto se ha llevado a cabo mediante difusión lenta de éter dietílico en una disolución concentrada de este complejo en diclorometano.

El refinado de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial monoclinico P2/c. Todos los átomos de la unidad clúster y del anión BPh_4^- se refinaron anisotrópicamente, excepto los átomos de hidrógeno que fueron generados en posiciones geométricas. Los parámetros de agitación térmica de los átomos de hidrógeno se fijaron a un valor proporcional al átomo de carbono al que están unidos y con rotación alrededor del mismo. En el último mapa de Fourier se localizó media molécula de metanol que se refinó isotrópicamente como un grupo rígido. Los hidrógenos de esta molécula no se incluyeron en el refinado final.

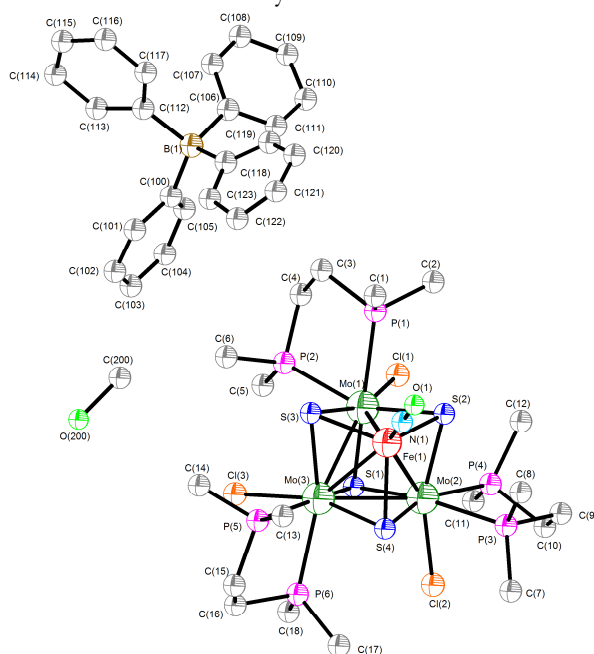


Figura 8.16

*Representación ORTEP del compuesto **16**(BPh_4) (elipsoides al 50% de probabilidad).*

Tabla 8.46 *Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento*

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	[Mo ₃ (FeNO)S ₄ Cl ₃ (dmpe) ₃](BPh ₄)· ½CH ₃ OH		
Fórmula	C _{42.5} H _{69.5} BCl ₃ FeMo ₃ NO _{1.5} P ₆	Sistema cristalinico	Monoclínico
Grupo espacial	P2/c	Peso molecular	1368.18
a (Å)	16.154(13)	α (°)	90.00
b (Å)	11.677(10)	β (°)	102.37(2)
c (Å)	32.34(3)	γ (°)	90.00
Z	4	Vol (Å³)	5959(8)
Color	Marrón	Tamaño del cristal (mm)	0.22 × 0.1 × 0.08
d_{calc} (mg/m³)	1.525	λ (Å)	0.71073
Coefficiente de adsorción (mm⁻¹)	1.323	F (000)	2722.0

Parámetros experimentales

Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.1105
Tiempo por marco (s)	35	R (σ)	0.1841
Límites θ (°)	1.29 y 25	Límites h, k, l (min/máx)	-19 ≤ h ≤ 15 -13 ≤ k ≤ 9 -35 ≤ l ≤ 38
Nº de reflexiones registradas	21072	Nº de reflexiones independientes	10036

Resolución y refinamiento

Nº de variables	561	G. O. F. en F²	0.999
Nº de restricciones	2		
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0725	R1 (todos los datos)	0.1846
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.1631	wR2 (todos los datos)	0.2102
Δρ e⁻ residual (e·Å⁻³)	1.13 y -0.80	Máx. desplazam./σ	0.000

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum F_0}$$

$$wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 8.47 *Longitudes de enlace (\AA) más relevantes*

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo1-S3	2.331(4)	Mo2-P4	2.571(4)
Mo1-S2	2.372(4)	Mo2-Mo3	2.762(2)
Mo1-S1	2.372(4)	Mo2-Fe1	2.770(3)
Mo1-Cl1	2.481(3)	Mo3-S4	2.348(4)
Mo1-P2	2.583(4)	Mo3-S1	2.355(4)
Mo1-P1	2.584(5)	Mo3-S3	2.397(5)
Mo1-Fe1	2.781(2)	Mo3-Cl3	2.491(4)
Mo1-Mo3	2.793(2)	Mo3-P5	2.534(4)
Mo1-Mo2	2.830(2)	Mo3-P6	2.583(6)
Mo2-S2	2.355(4)	Mo3-Fe1	2.771(3)
Mo2-S1	2.373(4)	Fe1-N1	1.634(12)
Mo2-S4	2.374(3)	Fe1-S2	2.218(4)
Mo2-Cl2	2.483(5)	Fe1-S3	2.219(4)
Mo2-P3	2.565(4)	Fe1-S4	2.241(5)

Tabla 8.48 *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S3-Mo1-S2	98.11(13)	S3-Mo3-P5	82.6(2)
S3-Mo1-S1	106.87(15)	Cl3-Mo3-P5	80.41(16)
S2-Mo1-S1	104.58(13)	S4-Mo3-P6	85.81(15)
S3-Mo1-Cl1	159.78(14)	S1-Mo3-P6	93.08(17)
S2-Mo1-Cl1	95.34(11)	S3-Mo3-P6	158.71(18)
S1-Mo1-Cl1	84.08(12)	Cl3-Mo3-P6	77.24(19)
S3-Mo1-P2	85.31(12)	P5-Mo3-P6	76.8(2)
S2-Mo1-P2	157.68(15)	S4-Mo3-Mo2	54.64(9)
S1-Mo1-P2	95.37(15)	S1-Mo3-Mo2	54.56(9)
Cl1-Mo1-P2	76.62(11)	S3-Mo3-Mo2	99.50(10)
S3-Mo1-P1	86.20(16)	Cl3-Mo3-Mo2	137.60(13)
S2-Mo1-P1	81.09(13)	P5-Mo3-Mo2	140.93(12)
S1-Mo1-P1	164.53(12)	P6-Mo3-Mo2	99.94(16)
Cl1-Mo1-P1	81.04(13)	S4-Mo3-Fe1	51.12(11)
P2-Mo1-P1	77.13(15)	S1-Mo3-Fe1	101.82(10)
S3-Mo1-Fe1	50.53(11)	S3-Mo3-Fe1	50.22(11)
S2-Mo1-Fe1	50.23(9)	Cl3-Mo3-Fe1	144.15(17)
S1-Mo1-Fe1	101.11(10)	P5-Mo3-Fe1	95.45(16)
Cl1-Mo1-Fe1	145.51(10)	P6-Mo3-Fe1	136.84(13)
P2-Mo1-Fe1	135.61(10)	Mo2-Mo3-Fe1	60.09(7)
P1-Mo1-Fe1	93.57(10)	S4-Mo3-Mo1	101.16(9)
S3-Mo1-Mo3	54.90(13)	S1-Mo3-Mo1	54.07(10)
S2-Mo1-Mo3	98.36(9)	S3-Mo3-Mo1	52.71(10)
S1-Mo1-Mo3	53.52(10)	Cl3-Mo3-Mo1	98.36(11)
Cl1-Mo1-Mo3	137.46(10)	P5-Mo3-Mo1	135.3(2)

Tabla 8.48 (continuación). *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

P2-Mo1-Mo3	101.55(11)	P6-Mo3-Mo1	147.08(14)
P1-Mo1-Mo3	140.81(11)	Mo2-Mo3-Mo1	61.26(4)
Fe1-Mo1-Mo3	59.63(6)	Fe1-Mo3-Mo1	59.98(6)
S3-Mo1-Mo2	99.23(11)	N1-Fe1-S2	109.8(5)
S2-Mo1-Mo2	52.93(10)	N1-Fe1-S3	111.6(5)
S1-Mo1-Mo2	53.40(10)	S2-Fe1-S3	106.36(14)
Cl1-Mo1-Mo2	100.92(9)	N1-Fe1-S4	114.1(5)
P2-Mo1-Mo2	148.53(13)	S2-Fe1-S4	107.34(15)
P1-Mo1-Mo2	134.02(12)	S3-Fe1-S4	107.35(17)
Fe1-Mo1-Mo2	59.16(6)	N1-Fe1-Mo2	144.4(5)
Mo3-Mo1-Mo2	58.84(6)	S2-Fe1-Mo2	54.99(11)
S2-Mo2-S1	105.10(13)	S3-Fe1-Mo2	103.94(12)
S2-Mo2-S4	98.91(13)	S4-Fe1-Mo2	55.34(10)
S1-Mo2-S4	106.26(12)	N1-Fe1-Mo3	147.3(5)
S2-Mo2-Cl2	159.33(16)	S2-Fe1-Mo3	102.93(11)
S1-Mo2-Cl2	86.24(16)	S3-Fe1-Mo3	56.11(14)
S4-Mo2-Cl2	94.24(15)	S4-Fe1-Mo3	54.62(10)
S2-Mo2-P3	85.39(13)	Mo2-Fe1-Mo3	59.79(6)
S1-Mo2-P3	165.19(15)	N1-Fe1-Mo1	141.5(5)
S4-Mo2-P3	81.87(12)	S2-Fe1-Mo1	55.27(10)
Cl2-Mo2-P3	80.75(17)	S3-Fe1-Mo1	54.17(9)
S2-Mo2-P4	85.65(14)	S4-Fe1-Mo1	104.35(11)
S1-Mo2-P4	91.84(14)	Mo2-Fe1-Mo1	61.31(6)
S4-Mo2-P4	159.28(14)	Mo3-Fe1-Mo1	60.39(6)
Cl2-Mo2-P4	76.62(16)	Mo3-S1-Mo1	72.41(11)
P3-Mo2-P4	78.35(14)	Mo3-S1-Mo2	71.48(9)

Tabla 8.48 (continuación). *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

S2-Mo2-Mo3	99.64(9)	Mo1-S1-Mo2	73.23(10)
S1-Mo2-Mo3	53.96(10)	Fe1-S2-Mo2	74.50(11)
S4-Mo2-Mo3	53.76(9)	Fe1-S2-Mo1	74.49(11)
Cl2-Mo2-Mo3	100.99(14)	Mo2-S2-Mo1	73.57(10)
P3-Mo2-Mo3	135.63(10)	Fe1-S3-Mo1	75.31(12)
P4-Mo2-Mo3	145.70(11)	Fe1-S3-Mo3	73.67(14)
S2-Mo2-Fe1	50.51(9)	Mo1-S3-Mo3	72.39(12)
S1-Mo2-Fe1	101.40(11)	Fe1-S4-Mo3	74.26(12)
S4-Mo2-Fe1	50.95(12)	Fe1-S4-Mo2	73.71(11)
Cl2-Mo2-Fe1	145.18(12)	Mo3-S4-Mo2	71.60(9)
P3-Mo2-Fe1	93.34(11)	C2-P1-Mo1	115.0(6)
P4-Mo2-Fe1	136.06(13)	C1-P1-Mo1	116.8(6)
Mo3-Mo2-Fe1	60.12(6)	C3-P1-Mo1	111.8(7)
S2-Mo2-Mo1	53.50(10)	C6-P2-Mo1	117.6(5)
S1-Mo2-Mo1	53.37(10)	C5-P2-Mo1	118.7(6)
S4-Mo2-Mo1	99.44(10)	C4-P2-Mo1	107.0(5)
Cl2-Mo2-Mo1	139.50(13)	C7-P3-Mo2	117.2(7)
P3-Mo2-Mo1	138.73(12)	C8-P3-Mo2	115.8(5)
P4-Mo2-Mo1	99.47(11)	C9-P3-Mo2	109.3(6)
Mo3-Mo2-Mo1	59.90(5)	C11-P4-Mo2	117.8(7)
Fe1-Mo2-Mo1	59.54(6)	C12-P4-Mo2	119.9(5)
S4-Mo3-S1	107.69(13)	C10-P4-Mo2	105.9(6)
S4-Mo3-S3	98.47(14)	C14-P5-Mo3	114.9(7)
S1-Mo3-S3	105.28(13)	C15-P5-Mo3	115.0(11)
S4-Mo3-Cl3	160.46(14)	C13-P5-Mo3	117.1(6)
S1-Mo3-Cl3	83.15(14)	C18-P6-Mo3	115.7(6)

Tabla 8.48 (continuación). *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

S3-Mo3-Cl3	94.05(19)	C17-P6-Mo3	120.1(6)
S4-Mo3-P5	86.35(15)	C16-P6-Mo3	104.4(9)
S1-Mo3-P5	162.24(17)	O1-N1-Fe1	176.8(15)

8.2.4. ESTRUCTURA DE COMPLEJOS CLÚSTER Mo_3S_4 COORDINADOS A FOSFINAS ELECTROACTIVAS

8.2.4.1. ESTRUCTURA DE $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{o-P}_2)_3](\text{PF}_6)$ (**17**(PF_6))

La cristalización del compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{o-P}_2)_3](\text{PF}_6)$ (**17**(PF_6)), se ha llevado a cabo mediante difusión lenta de éter dietílico en una disolución concentrada de este complejo en diclorometano.

El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial triclínico P-1. Todos los átomos de la unidad clúster y del anión PF_6^- se refinaron anisotrópicamente, excepto los átomos de hidrógeno que fueron generados en posiciones geométricas. Los parámetros de agitación térmica de los átomos de hidrógeno se fijaron a un valor proporcional al átomo de carbono al que están unidos y con rotación alrededor del mismo. En el último mapa de Fourier se detectaron cuatro moléculas de diclorometano con un elevado grado de desorden, las cuales se refinaron isotrópicamente como grupos rígidos. Su factor de ocupación fue también refinado, obteniéndose una ocupación de 0.75 para las moléculas de diclorometano que contienen los C(100) y C(200), y una ocupación de 0.25 para las dos restantes con C(300) y C(400). Los hidrógenos de estas cuatro moléculas no se incluyeron en el refinamiento final.

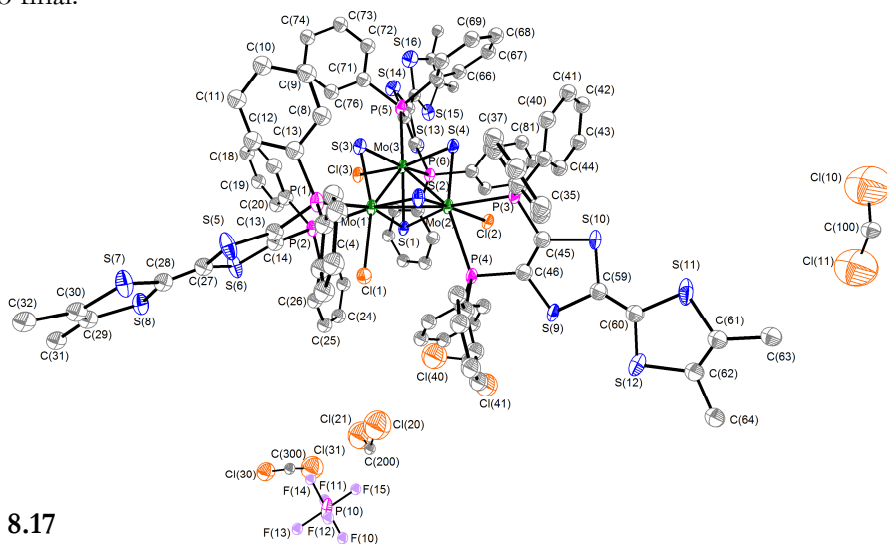


Figura 8.17

*Representación ORTEP del compuesto **17**(PF_6) (elipsoides al 50% de probabilidad)*

Tabla 8.49 *Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinó*

<i>Datos cristalinós</i>			
Especie	[Mo ₃ S ₄ Cl ₃ (O-P ₂) ₃](PF ₆)·2CH ₂ Cl ₂		
Fórmula	C ₉₈ H ₈₂ Cl ₇ F ₆ Mo ₃ P ₇ S ₁₆	Sistema cristalinó	Triclínico
Grupo espacial	P-1	Peso molecular	2639.36
a (Å)	14.068(3)	α (°)	96.714(5)
b (Å)	17.676(4)	β (°)	105.056(4)
c (Å)	26.844(6)	γ (°)	112.660(4)
Z	2	Vol (Å³)	5770(2)
Color	Marrón	Tamaño del cristal (mm)	0.20 × 0.19 × 0.07
d_{calc} (mg/m³)	1.519	λ (Å)	0.71073
Coficiente de adsorción (mm⁻¹)	0.923	F (000)	2660.0
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	223(2)	R(int)	0.0602
Tiempo por marco (s)	45	R (σ)	0.1265
Límites θ (°)	0.81 y 25	Límites h, k, l (min/máx)	-16 ≤ h ≤ 11 -19 ≤ k ≤ 21 -31 ≤ l ≤ 31
Nº de reflexiones registradas	32176	Nº de reflexiones independientes	20297
<i>Resolución y refinó</i>			
Nº de variables	1192	G. O. F. en F²	1.186
Nº de restricciones	3	R1 (todos los datos)	0.1449
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0778	wR2 (todos los datos)	0.2387
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.2030	Máx. desplazam./σ	0.001
Δρ e⁻ residual (e⁻·Å⁻³)	2.76 y -1.86		

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum F_0} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 8.50 *Longitudes de enlace (\AA) más relevantes*

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo1-S3	2.277(3)	Mo2-Cl2	2.470(2)
Mo1-S2	2.308(2)	Mo2-P3	2.576(2)
Mo1-S1	2.343(3)	Mo2-P4	2.657(3)
Mo1-Cl1	2.474(3)	Mo2-Mo3	2.7751(11)
Mo1-P1	2.572(3)	Mo3-S4	2.277(2)
Mo1-P2	2.639(3)	Mo3-S3	2.314(3)
Mo1-Mo2	2.7731(12)	Mo3-S1	2.354(3)
Mo1-Mo3	2.7753(12)	Mo3-Cl3	2.470(2)
Mo2-S2	2.280(3)	Mo3-P5	2.583(3)
Mo2-S4	2.298(3)	Mo3-P6	2.648(3)
Mo2-S1	2.351(2)		

Tabla 8.51 *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S3-Mo1-S2	97.34(9)	P4-Mo2-Mo3	144.61(7)
S3-Mo1-S1	105.97(9)	Mo1-Mo2-Mo3	60.03(3)
S2-Mo1-S1	104.83(9)	S4-Mo3-S3	97.43(9)
S3-Mo1-Cl1	162.69(9)	S4-Mo3-S1	105.40(9)
S2-Mo1-Cl1	90.40(9)	S3-Mo3-S1	104.42(9)
S1-Mo1-Cl1	86.80(9)	S4-Mo3-Cl3	163.15(9)
S3-Mo1-P1	86.90(9)	S3-Mo3-Cl3	89.69(8)
S2-Mo1-P1	86.01(9)	S1-Mo3-Cl3	87.42(8)
S1-Mo1-P1	161.62(9)	S4-Mo3-P5	84.38(9)
Cl1-Mo1-P1	78.18(9)	S3-Mo3-P5	87.98(9)
S3-Mo1-P2	92.42(9)	S1-Mo3-P5	162.76(9)
S2-Mo1-P2	160.51(9)	Cl3-Mo3-P5	80.61(8)
S1-Mo1-P2	88.50(8)	S4-Mo3-P6	95.61(9)
Cl1-Mo1-P2	75.97(8)	S3-Mo3-P6	158.85(9)
P1-Mo1-P2	77.69(8)	S1-Mo3-P6	87.99(9)
S3-Mo1-Mo2	98.83(7)	Cl3-Mo3-P6	73.57(8)
S2-Mo1-Mo2	52.35(6)	P5-Mo3-P6	76.79(8)
S1-Mo1-Mo2	53.93(6)	S4-Mo3-Mo2	53.00(7)
Cl1-Mo1-Mo2	98.15(6)	S3-Mo3-Mo2	97.86(7)
P1-Mo1-Mo2	138.32(6)	S1-Mo3-Mo2	53.81(6)
P2-Mo1-Mo2	142.40(7)	Cl3-Mo3-Mo2	141.20(7)
S3-Mo1-Mo3	53.42(7)	P5-Mo3-Mo2	137.36(7)
S2-Mo1-Mo3	98.16(7)	P6-Mo3-Mo2	103.29(6)
S1-Mo1-Mo3	53.97(7)	S4-Mo3-Mo1	98.63(7)
Cl1-Mo1-Mo3	140.75(7)	S3-Mo3-Mo1	52.19(7)

Tabla 8.51 (continuación). *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

P1-Mo1-Mo3	140.33(7)	S1-Mo3-Mo1	53.61(6)
P2-Mo1-Mo3	101.20(6)	Cl3-Mo3-Mo1	97.80(6)
Mo2-Mo1-Mo3	60.02(3)	P5-Mo3-Mo1	140.17(7)
S2-Mo2-S4	97.62(10)	P6-Mo3-Mo1	141.34(7)
S2-Mo2-S1	105.47(9)	Mo2-Mo3-Mo1	59.95(3)
S4-Mo2-S1	104.83(9)	Mo1-S1-Mo2	72.41(8)
S2-Mo2-Cl2	164.09(8)	Mo1-S1-Mo3	72.43(8)
S4-Mo2-Cl2	89.85(9)	Mo2-S1-Mo3	72.28(8)
S1-Mo2-Cl2	85.98(8)	Mo2-S2-Mo1	74.37(8)
S2-Mo2-P3	86.86(9)	Mo1-S3-Mo3	74.38(8)
S4-Mo2-P3	84.28(9)	Mo3-S4-Mo2	74.69(8)
S1-Mo2-P3	163.21(9)	C7-P1-Mo1	115.8(4)
Cl2-Mo2-P3	79.89(8)	C13-P1-Mo1	107.0(3)
S2-Mo2-P4	94.25(9)	C1-P1-Mo1	120.2(3)
S4-Mo2-P4	156.85(8)	C21-P2-Mo1	113.4(3)
S1-Mo2-P4	90.95(9)	C14-P2-Mo1	105.6(3)
Cl2-Mo2-P4	74.21(8)	C15-P2-Mo1	123.0(4)
P3-Mo2-P4	76.57(8)	C45-P3-Mo2	107.5(3)
S2-Mo2-Mo1	53.28(6)	C39-P3-Mo2	116.6(3)
S4-Mo2-Mo1	98.18(7)	C33-P3-Mo2	116.0(3)
S1-Mo2-Mo1	53.66(6)	C46-P4-Mo2	104.3(3)
Cl2-Mo2-Mo1	139.60(7)	C53-P4-Mo2	114.5(3)
P3-Mo2-Mo1	140.12(7)	C47-P4-Mo2	127.0(4)
P4-Mo2-Mo1	104.84(6)	C77-P5-Mo3	106.2(3)
S2-Mo2-Mo3	98.86(7)	C71-P5-Mo3	121.8(3)
S4-Mo2-Mo3	52.32(6)	C65-P5-Mo3	115.8(3)

Tabla 8.51 (continuación). *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

S1-Mo2-Mo3	53.91(6)	C85-P6-Mo3	114.4(3)
Cl2-Mo2-Mo3	96.83(6)	C78-P6-Mo3	105.3(3)
P3-Mo2-Mo3	136.58(7)	C79-P6-Mo3	123.6(3)

8.2.4.2. ESTRUCTURA DE $[\text{Mo}_3\text{Se}_4\text{Cl}_3(\text{o-P}_2)_3](\text{PF}_6)$ (**18**(PF_6))

La cristalización del compuesto $[\text{Mo}_3\text{Se}_4\text{Cl}_3(\text{o-P}_2)_3](\text{PF}_6)$ (**18**(PF_6)), se ha llevado a cabo mediante difusión lenta de éter dietílico en una disolución concentrada de este complejo en diclorometano.

El refinado de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial triclinico P-1. Todos los átomos de la unidad clúster y del anión PF_6^- se refinaron anisotrópicamente, excepto los átomos de hidrógeno que fueron generados en posiciones geométricas. Los parámetros de agitación térmica de los átomos de hidrógeno se fijaron a un valor proporcional al átomo de carbono al que están unidos y con rotación alrededor del mismo. En el último mapa de Fourier se detectaron dos moléculas de diclorometano y una de éter dietílico. Ésta última se refinó anisotrópicamente, y los hidrógenos generados en posiciones geométricas también se incluyeron en el refinado final. Las dos moléculas de diclorometano se refinaron isotrópicamente como grupos rígidos. Su factor de ocupación también se refinó, obteniéndose una ocupación de 0.75 para la molécula que contiene el átomo C(300) y una ocupación de 0.25 para la que contiene a C(400). Los hidrógenos de estas dos moléculas no se incluyeron en el refinado final.

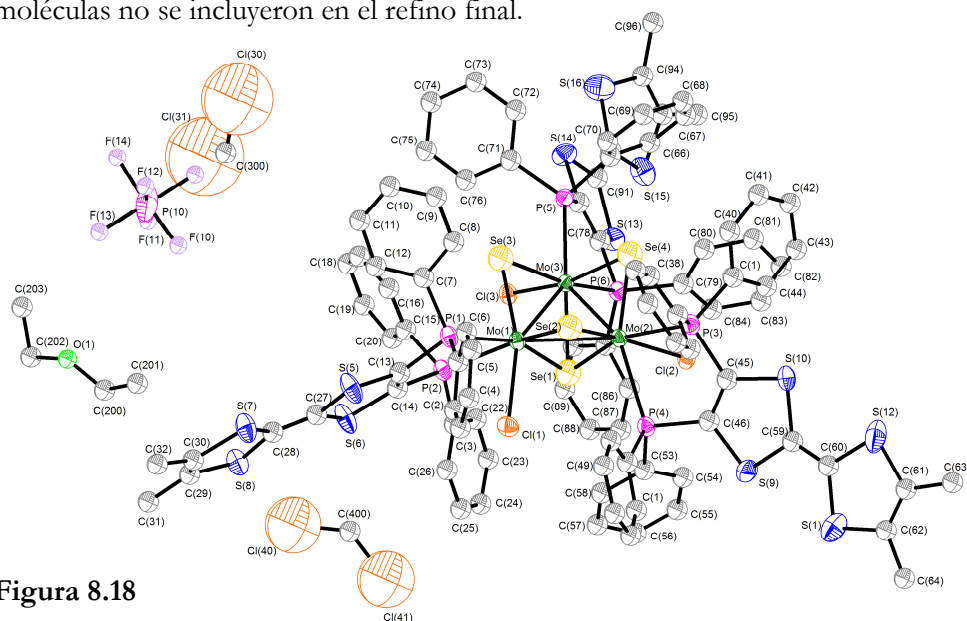


Figura 8.18

Representación ORTEP del compuesto **18**(PF_6) (elipsoides al 50% de probabilidad)

Tabla 8.52 *Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinó*

<i>Datos cristalinós</i>			
Especie	[Mo ₃ Se ₄ Cl ₃ (o-P ₂) ₃](PF ₆)·CH ₂ Cl ₂ ·(Et ₂ O)		
Fórmula	C ₁₀₁ H ₉₀ Cl ₅ F ₆ Mo ₃ OP ₇ S ₁₂ Se ₄	Sistema cristalinó	Triclínico
Grupo espacial	P-1	Peso molecular	2816.15
a (Å)	14.126(2)	α (°)	97.207(3)
b (Å)	17.742(3)	β (°)	104.872(3)
c (Å)	27.004(4)	γ (°)	112.674(3)
Z	2	Vol (Å³)	5841.3(15)
Color	Marrón	Tamaño del cristal (mm)	0.25 × 0.22 × 0.16
d_{calc} (mg/m³)	1.601	λ (Å)	0.71073
Coficiente de adsorción (mm⁻¹)	2.042	F (000)	2804.0

Parámetros experimentales

Temperatura (°K)	223(2)	R(int)	0.0305
Tiempo por marco (s)	30	R (σ)	0.0604
Límites θ (°)	0.81 y 25	Límites h, k, l (min/máx)	-16 ≤ h ≤ 10 -20 ≤ k ≤ 21 -32 ≤ l ≤ 31
Nº de reflexiones registradas	33031	Nº de reflexiones independientes	20542

Resolución y refinó

Nº de variables	1191	G. O. F. en F²	1.159
Nº de restricciones	0	R1 (todos los datos)	0.0775
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0500	wR2 (todos los datos)	0.1609
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.1453	Máx. desplazam./σ	0.001
Δρ e⁻ residual (e⁻·Å⁻³)	1.29 y -0.86		

$$R1 = \sum \|F_0\| - |F_c| / \sum F_0$$

$$wR2 = \left[\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)^2] \right]^{1/2}$$

Tabla 8.53 *Longitudes de enlace (\AA) más relevantes*

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo1-Se3	2.3996(8)	Mo2-Cl2	2.4832(16)
Mo1-Se2	2.4319(8)	Mo2-P3	2.5714(17)
Mo1-Se1	2.4692(8)	Mo2-P4	2.6481(17)
Mo1-Cl1	2.4764(16)	Mo2-Mo3	2.8552(8)
Mo1-P1	2.5729(17)	Mo3-Se4	2.3966(8)
Mo1-P2	2.6342(17)	Mo3-Se3	2.4392(8)
Mo1-Mo2	2.8464(8)	Mo3-Cl3	2.4767(16)
Mo1-Mo3	2.8527(8)	Mo3-Se1	2.4801(8)
Mo2-Se2	2.4042(9)	Mo3-P5	2.5794(17)
Mo2-Se4	2.4227(8)	Mo3-P6	2.6511(17)
Mo2-Se1	2.4733(8)		

Tabla 8.54 *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
Se3-Mo1-Se2	96.81(3)	P4-Mo2-Mo3	143.79(4)
Se3-Mo1-Se1	107.94(3)	Mo1-Mo2-Mo3	60.044(18)
Se2-Mo1-Se1	106.71(3)	Se4-Mo3-Se3	96.50(3)
Se3-Mo1-Cl1	162.41(5)	Se4-Mo3-Cl3	162.89(4)
Se2-Mo1-Cl1	90.25(5)	Se3-Mo3-Cl3	89.89(4)
Se1-Mo1-Cl1	85.20(4)	Se4-Mo3-Se1	107.19(3)
Se3-Mo1-P1	86.76(5)	Se3-Mo3-Se1	106.35(3)
Se2-Mo1-P1	84.58(4)	Cl3-Mo3-Se1	86.02(4)
Se1-Mo1-P1	159.76(5)	Se4-Mo3-P5	84.50(4)
Cl1-Mo1-P1	77.86(6)	Se3-Mo3-P5	86.84(4)
Se3-Mo1-P2	92.23(4)	Cl3-Mo3-P5	80.01(5)
Se2-Mo1-P2	159.84(4)	Se1-Mo3-P5	160.81(5)
Se1-Mo1-P2	87.40(4)	Se4-Mo3-P6	95.60(4)
Cl1-Mo1-P2	76.38(5)	Se3-Mo3-P6	158.78(4)
P1-Mo1-P2	77.97(5)	Cl3-Mo3-P6	73.93(5)
Se3-Mo1-Mo2	99.49(3)	Se1-Mo3-P6	86.52(4)
Se2-Mo1-Mo2	53.49(2)	P5-Mo3-P6	77.04(5)
Se1-Mo1-Mo2	54.90(2)	Se4-Mo3-Mo1	99.13(3)
Cl1-Mo1-Mo2	97.66(4)	Se3-Mo3-Mo1	53.24(2)
P1-Mo1-Mo2	137.98(4)	Cl3-Mo3-Mo1	97.41(4)
P2-Mo1-Mo2	142.30(4)	Se1-Mo3-Mo1	54.62(2)
Se3-Mo1-Mo3	54.52(2)	P5-Mo3-Mo1	140.07(4)
Se2-Mo1-Mo3	99.11(3)	P6-Mo3-Mo1	140.98(4)
Se1-Mo1-Mo3	54.98(2)	Se4-Mo3-Mo2	54.09(2)
Cl1-Mo1-Mo3	140.15(4)	Se3-Mo3-Mo2	98.30(3)

Tabla 8.54 (continuación). *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

P1-Mo1-Mo3	141.28(5)	Cl3-Mo3-Mo2	140.63(4)
P2-Mo1-Mo3	100.82(4)	Se1-Mo3-Mo2	54.69(2)
Mo2-Mo1-Mo3	60.130(19)	P5-Mo3-Mo2	138.56(4)
Se2-Mo2-Se4	97.11(3)	P6-Mo3-Mo2	102.92(4)
Se2-Mo2-Se1	107.46(3)	Mo1-Mo3-Mo2	59.83(2)
Se4-Mo2-Se1	106.59(3)	Mo1-Se1-Mo2	70.33(2)
Se2-Mo2-Cl2	163.83(5)	Mo1-Se1-Mo3	70.39(2)
Se4-Mo2-Cl2	89.44(4)	Mo2-Se1-Mo3	70.40(3)
Se1-Mo2-Cl2	84.59(4)	Mo2-Se2-Mo1	72.11(3)
Se2-Mo2-P3	86.37(5)	Mo1-Se3-Mo3	72.25(2)
Se4-Mo2-P3	83.77(4)	Mo3-Se4-Mo2	72.66(3)
Se1-Mo2-P3	161.07(5)	C7-P1-Mo1	116.3(2)
Cl2-Mo2-P3	79.63(6)	C13-P1-Mo1	107.1(2)
Se2-Mo2-P4	94.87(4)	C1-P1-Mo1	120.2(2)
Se4-Mo2-P4	156.24(4)	C14-P2-Mo1	105.7(2)
Se1-Mo2-P4	89.13(4)	C15-P2-Mo1	123.4(2)
Cl2-Mo2-P4	74.12(5)	C21-P2-Mo1	114.0(2)
P3-Mo2-P4	76.59(5)	C45-P3-Mo2	107.6(2)
Se2-Mo2-Mo1	54.40(2)	C33-P3-Mo2	117.0(2)
Se4-Mo2-Mo1	98.68(3)	C39-P3-Mo2	116.3(2)
Se1-Mo2-Mo1	54.77(2)	C46-P4-Mo2	105.0(2)
Cl2-Mo2-Mo1	139.24(4)	C53-P4-Mo2	114.6(2)
P3-Mo2-Mo1	140.76(5)	C47-P4-Mo2	127.4(2)
P4-Mo2-Mo1	104.98(4)	C77-P5-Mo3	106.9(2)
Se2-Mo2-Mo3	99.71(3)	C65-P5-Mo3	116.6(2)
Se4-Mo2-Mo3	53.25(2)	C71-P5-Mo3	122.9(2)

Tabla 8.54 (continuación). *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

Se1-Mo2-Mo3	54.91(2)	C85-P6-Mo3	114.5(2)
Cl2-Mo2-Mo3	96.06(4)	C78-P6-Mo3	105.5(2)
P3-Mo2-Mo3	136.96(4)	C79-P6-Mo3	124.7(2)

8.2.5. ESTRUCTURA DE COMPLEJOS CLÚSTER Mo_3S_4 CON LIGANDOS HIDRURO

8.2.5.1. ESTRUCTURA DE $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)$ (**20**(BPh_4))

La cristalización del compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)$ (**20**(BPh_4)), se ha llevado a cabo en atmósfera inerte mediante difusión lenta de éter dietílico en una disolución concentrada de este complejo en diclorometano.

El refinado de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial triclinico P-1. Todos los átomos de la unidad clúster y del anión BPh_4^- se refinaron anisotrópicamente, excepto los átomos de hidrógeno que fueron generados en posiciones geométricas. Los parámetros de agitación térmica de los átomos de hidrógeno se fijaron a un valor proporcional al átomo de carbono al que están unidos y con rotación alrededor del mismo. En el último mapa de Fourier se localizó media molécula de diclorometano que se refinó isotrópicamente como un grupo rígido. Los hidrógenos de esta molécula también se incluyeron en el refinado final.

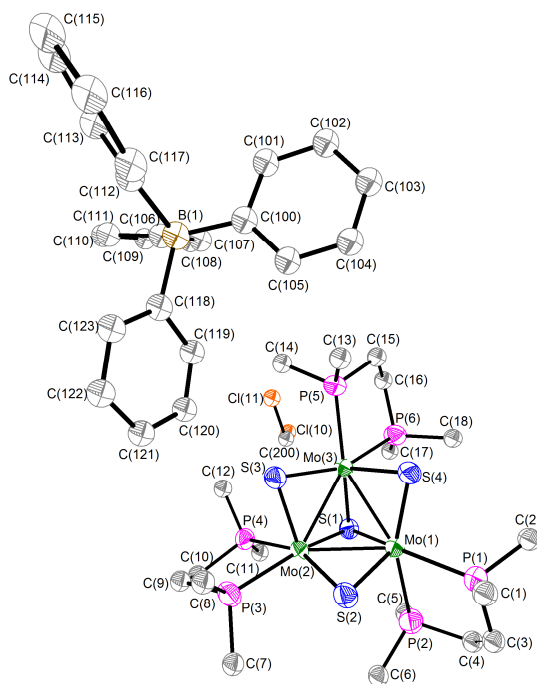


Figura 8.19

*Representación ORTEP del compuesto **20**(BPh_4) (elipsoides al 50% de probabilidad)*

Tabla 8.55 *Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinó*

<i>Datos cristalinós</i>			
Especie	[Mo ₃ S ₄ H ₃ (dmp _e) ₃](BPh ₄) · ½CH ₂ Cl ₂		
Fórmula	C _{42.5} H ₆₉ BClMo ₃ P ₆ S ₄	Sistema cristalinó	Triclínico
Grupo espacial	P-1	Peso molecular	1228.12
a (Å)	15.2759(17)	α (°)	119.268(2)
b (Å)	15.9639(18)	β (°)	105.991(3)
c (Å)	16.1002(18)	γ (°)	98.261(3)
Z	2	Vol (Å³)	3105.8(6)
Color	Rójo	Tamaño del cristal (mm)	0.2 × 0.15 × 0.15
d_{calc} (mg/m³)	1.313	λ (Å)	0.71073
Cóeficiente de adsorción (mm⁻¹)	0.953	F (000)	1252.0
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.0338
Tiempo por marco (s)	30	R (σ)	0.0640
Límites θ (°)	1.47 y 25	Límites h, k, l (min/máx)	-17 ≤ h ≤ 17 -18 ≤ k ≤ 9 -18 ≤ l ≤ 19
Nº de reflexiones registradas	16886	Nº de reflexiones independientes	10441
<i>Resolución y refinó</i>			
Nº de variables	508	G. O. F. en F²	1.125
Nº de restricciones	0	R1 (todos los datos)	0.1010
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0745	wR2 (todos los datos)	0.2459
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.2252	Máx. desplazam./σ	0.000
Δρ e⁻ residual (e⁻ Å⁻³)	3.06 y -0.66		

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum F_0} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 8.56 Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo1-S4	2.321(3)	Mo2-S1	2.342(3)
Mo1-S2	2.325(3)	Mo2-P3	2.457(3)
Mo1-S1	2.349(3)	Mo2-P4	2.526(3)
Mo1-P1	2.481(3)	Mo2-Mo3	2.7461(13)
Mo1-P2	2.514(3)	Mo3-S3	2.325(3)
Mo1-Mo2	2.7378(12)	Mo3-S4	2.330(3)
Mo1-Mo3	2.7472(12)	Mo3-S1	2.346(3)
Mo2-S2	2.325(3)	Mo3-P5	2.464(3)
Mo2-S3	2.333(3)	Mo3-P6	2.531(3)

Tabla 8.57 *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S4-Mo1-S2	104.86(11)	S4-Mo3-S1	105.36(10)
S4-Mo1-S1	105.57(10)	S3-Mo3-P5	84.70(10)
S2-Mo1-S1	105.58(10)	S4-Mo3-P5	89.41(10)
S4-Mo1-P1	84.59(10)	S1-Mo3-P5	158.79(10)
S2-Mo1-P1	90.75(10)	S3-Mo3-P6	159.42(11)
S1-Mo1-P1	157.37(11)	S4-Mo3-P6	86.72(10)
S4-Mo1-P2	159.55(11)	S1-Mo3-P6	86.41(10)
S2-Mo1-P2	87.47(11)	P5-Mo3-P6	79.20(10)
S1-Mo1-P2	86.16(11)	S3-Mo3-Mo2	54.02(7)
P1-Mo1-P2	78.90(11)	S4-Mo3-Mo2	101.35(8)
S4-Mo1-Mo2	101.82(7)	S1-Mo3-Mo2	54.07(7)
S2-Mo1-Mo2	53.93(7)	P5-Mo3-Mo2	138.72(8)
S1-Mo1-Mo2	54.17(7)	P6-Mo3-Mo2	140.46(9)
P1-Mo1-Mo2	144.66(8)	S3-Mo3-Mo1	102.41(8)
P2-Mo1-Mo2	98.63(8)	S4-Mo3-Mo1	53.65(7)
S4-Mo1-Mo3	53.94(7)	S1-Mo3-Mo1	54.23(7)
S2-Mo1-Mo3	101.84(8)	P5-Mo3-Mo1	143.02(8)
S1-Mo1-Mo3	54.15(7)	P6-Mo3-Mo1	98.16(8)
P1-Mo1-Mo3	138.42(9)	Mo2-Mo3-Mo1	59.79(3)
P2-Mo1-Mo3	140.31(9)	Mo2-S1-Mo3	71.71(8)
Mo2-Mo1-Mo3	60.09(3)	Mo2-S1-Mo1	71.42(8)
S2-Mo2-S3	106.14(11)	Mo3-S1-Mo1	71.62(8)
S2-Mo2-S1	105.79(10)	Mo1-S2-Mo2	72.15(8)
S3-Mo2-S1	104.98(10)	Mo3-S3-Mo2	72.25(8)
S2-Mo2-P3	83.74(10)	Mo1-S4-Mo3	72.41(8)

Tabla 8.57 (continuación). *Ángulos de enlace (°) más relevantes*

S3-Mo2-P3	90.06(11)	C2-P1-Mo1	115.0(5)
S1-Mo2-P3	158.70(11)	C1-P1-Mo1	118.8(5)
S2-Mo2-P4	156.83(11)	C3-P1-Mo1	110.1(5)
S3-Mo2-P4	89.14(10)	C5-P2-Mo1	116.8(6)
S1-Mo2-P4	86.27(9)	C4-P2-Mo1	107.8(5)
P3-Mo2-P4	78.83(10)	C6-P2-Mo1	120.2(6)
S2-Mo2-Mo1	53.92(7)	C8-P3-Mo2	118.5(6)
S3-Mo2-Mo1	102.45(8)	C7-P3-Mo2	114.6(5)
S1-Mo2-Mo1	54.41(7)	C9-P3-Mo2	111.0(4)
P3-Mo2-Mo1	137.61(8)	C12-P4-Mo2	118.5(5)
P4-Mo2-Mo1	140.59(8)	C11-P4-Mo2	119.6(5)
S2-Mo2-Mo3	101.86(8)	C10-P4-Mo2	107.7(4)
S3-Mo2-Mo3	53.73(7)	C14-P5-Mo3	115.6(6)
S1-Mo2-Mo3	54.22(7)	C13-P5-Mo3	118.6(5)
P3-Mo2-Mo3	143.65(9)	C15-P5-Mo3	109.7(5)
P4-Mo2-Mo3	101.23(8)	C18-P6-Mo3	118.9(5)
Mo1-Mo2-Mo3	60.13(3)	C16-P6-Mo3	107.0(5)
S3-Mo3-S4	105.98(10)	C17-P6-Mo3	119.5(5)
S3-Mo3-S1	105.11(10)		

8.3. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Feliz, R. Llusar, S. Uriel, C. Vicent, E. Coronado, C. J. Gómez-García, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4308-4314.
- [2] Moicromass, M. 3.2, **1998**.
- [3] F. A. Cotton, P. A. Kibala, M. Matusz, C. S. McCaleb, R. B. W. Sandor, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2623-2630.
- [4] V. P. Fedin, M. N. Sokolov, O. A. Gerasko, A. V. Virovets, N. V. Podberezskaya, V. Y. Fedorov, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *187*, 81-90.
- [5] A. Muller, S. Sarkar, R. G. Bhattacharyya, S. Pohl, M. Dartmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 535-535.
- [6] V. P. Fedin, M. N. Sokolov, Y. V. Mironov, B. A. Kolesov, S. V. Tkachev, V. Y. Fedorov, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *167*, 39-45.
- [7] F. Estevan, M. Feliz, R. Llusar, J. A. Mata, S. Uriel, *Polyhedron* **2001**, *20*, 527-535.
- [8] M. Feliz, R. Llusar, S. Uriel, C. Vicent, M. G. Humphrey, N. T. Lucas, M. Samoc, B. Luther-Davies, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *349*, 69-77.
- [9] M. Feliz, J. M. Garriga, R. Llusar, S. Uriel, M. G. Humphrey, N. T. Lucas, M. Samoc, B. Luther-Davies, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6132-6138.
- [10] G. J. Kubas, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 68-70.
- [11] Á. Berenguer-Murcia, J. García-Martínez, D. Cazorla-Amorós, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, Á. Linares-Solano, in *Stud. Surf. Sci. Catal., About the exclusive mesoporous character of MCM-41*, Vol. 144, Elsevier, **2002**, 83-90.
- [12] *SAIINT 5.0, Bruker Analytical X-Ray System, Madison, WI*, **1996**.
- [13] G. M. Sheldrick, *SADABS Empirical Absorption Program University of Göttingen*, **1996**.
- [14] Agilent Ltd (2010) CrysAllis version 171.35.11-release 16-05-2011, compiled May 16 2011.
- [15] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica Section A* **2008**, *64*, 112-122.

- [16] G. M. Sheldrick, *SHELXTL vs. 5.1*, Bruker Analytical X-Ray Systems, Madison, WI, **1997**.
- [17] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339-341.
- [18] A. L. Spek, PLATON. A Multipurpose Crystallographic Tool, **1999**.



Conclusions

From the experimental and theoretical studies carried out in the present work, the following conclusions can be extracted:

- (i) The substitutional reactivity of Mo-Cl functional groups in $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ towards a series of bidentate ligands has allowed us to prepare new clusters of general formula $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{L}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$, ($\text{L} = \text{H}_4\text{C}_5\text{NS}$, NCS , N_3 , CN y dca). For $\text{L} = \text{dca}$, a unique series of asymmetrically-substituted $[\text{Mo}_3\text{S}_4]^{4+}$ clusters namely $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_2(\text{dca})(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ and $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}(\text{dca})_2(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ has been obtained and fully characterized.
- (ii) Structural, spectroscopic and electrochemical trends along the new prepared $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{L}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$, ($\text{L} = \text{H}_4\text{C}_5\text{NS}$, NCS , N_3 , CN y dca) compounds have been drawn. The most salient feature is a significant variation of the redox potentials upon ligand substitution at the Mo sites, which has allowed us to modulate the half-wave potential ($E_{1/2}$) from -0.24 V to -0.75 V along the series.
- (iii) Clusters $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{L}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$, ($\text{L} = \text{H}_4\text{C}_5\text{NS}$, NCS , N_3 , CN y dca) and $[\text{Mo}_3(\text{CuCN})_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ have been used as building blocks in combination with molybdenum carbonyls. Only those compounds with CN-terminated ligands were reactive towards $\text{Mo}(\text{CO})_5$ and the nature of the interaction through the CN bridge was strongly dependent on the sterical hindrance at the metal CN-coordinated site.
- (iv) The building block [3 + 1] strategy starting from $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ and FeCl_2 in the presence of NaBH_4 is a general route to access heterobimetallic clusters with a central $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4]^{4+}$ cluster core in moderate yield. A combined theoretical and experimental approach has been used to elucidate the intrinsic reactivity of Mo-Cl and Fe-Cl functional groups towards thiofenolate. Ligand substitution proceeds faster at the Fe-Cl site than that at Mo-Cl sites and is affected by the presence of acid in the reaction media. This effect is opposite to that

typically observed in closely related substitution reactions occurring in biologically relevant MoFeS_4 y Fe_4S_4 clusters.

- (v) Selective substitution reactions at the Fe site in $\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ by X groups, such as X = SPh, CN, N_3 has been performed in excellent yields using $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{X}$ salts. Chemical oxidation reactions of these $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4]^{4+}$ clusters have been investigated. In particular, oxidation of the $\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ with NOBF_4 has allowed us to crystallographically characterize the $[\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]^+$ and $\text{Mo}_3(\text{FeNO})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ clusters with an unprecedented $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4]^{5+}$ and $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4]^{2+}$ cluster cores, respectively. Moreover, the redox $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4]^{n+}$ ($n = 2 - 5$) series has been completed with the isolation of a salt of the $[\text{Mo}_3(\text{FeNO})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]^+$ cluster cation ($n = 3$) by oxidation the neutral $\text{Mo}_3(\text{FeNO})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ compound with iodine.
- (vi) The electronic structures of the $\text{Mo}_3(\text{FeX})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (X = Cl, SPh, CN, N_3) series have been investigated on the basis of a panoply of magnetic susceptibility measurements, EPR, cyclic voltammetry, ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and DFT calculations. For the $\text{Mo}_3(\text{FeX})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3$ (X = Cl, SPh, CN, N_3) clusters, spin density is mainly located at the Fe site whereas for the $[\text{Mo}_3(\text{FeNO})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]^{0,+}$ derivatives, spin density is confined in the trimetallic Mo_3 cluster entity.
- (vii) Coordination of the TTF-decorated diphosphane ligands o- P_2 proceeds in high yield in a two-step procedure starting from $[\text{Mo}_3\text{Q}_7\text{Cl}_6]^{2-}$ and PPh_3 followed by addition of o- P_2 to afford $[\text{Mo}_3\text{Q}_4\text{Cl}_3(\text{o-}\text{P}_2)_3](\text{PF}_6)$ (Q = S, Se) complexes. Both compounds have been thoroughly characterized and DFT calculations reveal the lack of electronic communication between the TTF moieties through the cluster core. This is also reflected by the presence of two oxidation processes centered on three independent TTF fragments. Highly charged $[\text{Mo}_3\text{Q}_4\text{Cl}_3(\text{o-}\text{P}_2)_3]^{4+}$ species have been obtained by chemical oxidation of the corresponding monocationic

clusters with the $\text{NO}(\text{PF}_6)$ salt, and the solid samples of the resulting salts have been characterized using the UV-vis and Raman spectroscopy techniques.

- (viii) The substitutional reactivity of Mo-Cl functional groups in $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ towards S-donor ligands bearing trialkoxysilane groups has allowed us to obtain the molecular $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{MP TES})_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ cluster. Incorporation of this complex via covalent attachment into mesoporous silica has been achieved using two different methodologies, post-grafting and in-situ. In the first case, the resulting hybrid materials show an ordered mesoporous silica structure containing the $[\text{Mo}_3\text{S}_4]^{4+}$ cluster unit anchored in the surface of the MCM-41 type silica. On the other hand, hybrid silica materials obtained using the in-situ approach present a disordered silica structure, attributed to the use of methanol as co-solvent. In this case, $[\text{Mo}_3\text{S}_4]^{4+}$ cluster units are anchored into the walls of the silica materials.
- (ix) The reaction of the mesoporous silica anchored $[\text{Mo}_3\text{S}_4]^{4+}$ clusters with the CuCl salt affords hybrid silica materials that contain $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4]^{5+}$ cluster units. The catalytic activity of these materials have been evaluated in the intermolecular cyclopropanation reaction of styrene with ethyl diazoacetate.
- (x) The $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)$ cluster hydride has been prepared by adapting previously reported synthetic approaches for the tungsten homologues. This process essentially relies on the chlorine substitution in the cluster $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)$ by hydride ligands using NaBH_4 in THF and has allowed us to crystallographically characterize the first trinuclear $[\text{Mo}_3\text{S}_4]^{4+}$ cluster featuring hydride ligands.
- (xi) Trimetallic $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{X}_3](\text{BPh}_4)$ clusters have been established for the first time as excellent catalysts ($\text{X} = \text{H}$) or precatalysts ($\text{X} = \text{Cl}$) for the transfer hydrogenation of functionalized nitroarenes using

HCOOH/Et₃N (5:2) mixtures as a reducing agent. The procedure is highly chemoselective in the presence of other reducible functional groups, obtaining the corresponding functionalized anilines in 89-99% yield.

- (xii) Reaction monitoring using a pressurized sample infusion (PSI) ESI mass spectrometric technique has allowed us to demonstrate that cluster catalysis is actually taking place without fragmentation of the catalytically active [Mo₃S₄(dmpc)₃H₃]⁺ cationic cluster, obtaining crucial insights on the identity of the cluster species involved during the turnover. Moreover, the use of different substrates in reduction reactions gave important information about the preferred pathway for the formation of aniline.

10

Publicaciones

- “Mixed-Metal Assemblies Based on Cyanide Bridged Cubane-Type $\text{Mo}_3\text{CuS}_4/\text{Mo}_3\text{S}_4$ Clusters and Molybdenum Carbonyls”. Rosa Llusar, Iván Sorribes, Cristian Vicent, *Inorganic Chemistry*, **2009**, *48*, 4837-4846. 385
- “Hybrid Organic/Inorganic Complexes Based on Electroactive Tetrathiafulvalene-Functionalized Diphosphanes Tethered to C_3 -Symmetrized Mo_3Q_4 (Q = S, Se) Clusters”. Narcis Avarvari, Kaplan Kiracki, Rosa Llusar, Victor Polo, Iván Sorribes, Cristian Vicent, *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 1894-1904. 395
- “Site Specific Ligand Substitution in Cubane-Type $\text{Mo}_3\text{FeS}_4^{4+}$ Clusters Bearing Diphosphane Ligands: Kinetics and Mechanism of Reaction and Isolation of Mixed Ligand Cl/SPh Complexes”. Andrés G. Algarra, Manuel G. Basallote, M. J. Fernandez-Trujillo, Rosa Llusar, Jose A. Pino-Chamorro, Ivan Sorribes, Cristian Vicent, *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 3725-3735. 407
- “Chiral $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{diphosphine})_3]^+$ Hydrido Clusters and Study of the Effect of the Metal Atom on the Kinetics of Proton Transfer to the Coordinated Hydride: Mo *vs* W”. Andrés G. Algarra, Manuel G. Basallote, M. J. Fernandez-Trujillo, Marta Feliz, Eva Guillamón, Rosa Llusar, Iván Sorribes, Cristian Vicent., *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 5935-5942. 419
- “Incorporation of Cubane-Type Mo_3S_4 Molybdenum Cluster Sulfides in the Framework of Mesoporous Silica”. Adela I. Carrillo, Javier Garcia-Martínez, Rosa Llusar, Elena Serrano, Iván Sorribes, Cristian Vicent, Cristian, J. Alejandro Vidal-Moya, *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *151*, 380-389. 427

- “Chemoselective Transfer Hydrogenation to Nitroarenes Mediated by Cubane-Type Mo_3S_4 Cluster Catalysts”. Iván Sorribes, Gerrit Wienhoefer, Cristian Vicent, Kathrin Junge, Rosa Llusar and Matthias Beller, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, doi: 10.1002/anie.201202584. 437
- “Cubane-Type $\text{Mo}_3\text{FeS}_4^{4+,5+}$ Complexes Containing Outer Diphosphane Ligands: Ligand Substitution Reactions, Spectroscopic Studies and Electronic Structure”. Iván Sorribes, Francesc Lloret, Joao C. Waerenborgh, Víctor Polo, Rosa Llusar, Cristian Vicent, *Inorganic Chemistry* **2012**, manuscript submitted. 443
- “Asymmetrically-Substituted $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ Clusters Bearing Diphosphane Ligands”. Iván Sorribes, Rosa Llusar, Cristian Vicent, *Dalton Transactions* **2012**, manuscript submitted. 473

Mixed-Metal Assemblies Based on Cyanide-Bridged Cubane-Type $\text{Mo}_3\text{CuS}_4/\text{Mo}_3\text{S}_4$ Clusters and Molybdenum Carbonyls

Rosa Llusar,^{*,†} Ivan Sorribes,[†] and Cristian Vicent^{*,†}

[†] *Departament de Química Física i Analítica, Universitat Jaume I, Avenida Sos Baynat s/n, 12071 Castelló, Spain, and* ^{*} *Serveis Centrals d'Instrumentació Científica, Universitat Jaume I, Avenida Sos Baynat s/n, 12071 Castelló, Spain*

Received February 4, 2009

The substitutional lability of Mo–Cl and Cu–Cl bonds in cubane-type Mo_3CuS_4 and incomplete cubane-type Mo_3S_4 clusters is exploited in an attempt to prepare cyanide-terminated complexes, namely $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CuCN})(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]\text{PF}_6$ (**[2]** PF_6) and $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{CN})_3]\text{PF}_6$ (**[5]** PF_6), and to subsequently use them as precursors in low-dimensional linking reactions. Mixed-metal assemblies formulated as $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Cu}-\mu\text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5)]$ (**[3]** $^+$) and $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\mu\text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5)_3]^+$ (**[6]** $^+$) are obtained by reaction of tetrahydrofuran solutions of **[2]** PF_6 and **[5]** PF_6 with the complex $(\text{THF})\text{Mo}(\text{CO})_5$. The intrinsic stability of the $(\text{M}'-\mu\text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5)$ linkages ($\text{M}' = \text{Cu}$ in **[3]** $^+$ and Mo in **[6]** $^+$) in solution and in the gas phase is investigated through a combination of variable-temperature ^{31}P NMR, IR, UV–vis spectroscopies, and electrospray ionization tandem mass spectrometry. The spectroscopic and electrochemical consequences of CN coordination as well as $\text{Mo}(\text{CO})_5$ ligation either at the Cu or the Mo site in Mo_3CuS_4 and Mo_3S_4 clusters are reported. Replacement of Cl by CN or $\text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5$ at the Cu site does not affect the redox potentials, whereas analogous substitution at Mo sites exerts a profound anodic shift of 220 and 500 mV upon Cl to CN and Cl to $\text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5$ replacement, respectively.

Introduction

Cyanide-coordinated metal complexes have been extensively used as building blocks of mixed-metal assemblies,^{1,2} because of the ability of the CN ligand to act as an efficient charge transfer mediator,³ or to allow magnetic exchange interactions.⁴ The simplest way of constructing such aggregates is the attachment of metalocyanides to metal centers of mono- or polynuclear entities in an attempt to combine the physicochemical properties of both components. This idea of using high nuclearity compounds as central units was pioneered by Shriver, who demonstrated that several mononuclear cyanomanganese units can be

attached to the Mo_6Cl_8 and $\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}$ clusters acting as central metal ions.⁵ Other examples include the linkage of mononuclear Mn or Cr metalocyanides to metal–carbonyl clusters,⁶ Mo_2 ,⁷ Re_2 ,⁸ Ru_2 , Co_3 , Ni_5 ,⁹ or Fe_4S_4 entities.¹⁰ Inspired by the success of using mononuclear metalocyanides as building units to construct functional solids, several groups are currently exploring the use of their expanded CN-coordinated cluster analogues on the basis of the rationale that their large size combined with structural and electronic diversity of these multinuclear species may lead to novel structural and physicochemical properties. This is illustrated with the use of octahedral face-capped

*To whom correspondence should be addressed. E-mail: barrera@sg.uji.es (C.V.); Rosa.llusar@qfa.uji.es (R.L.).

(1) (a) Fehlhammer, W. P.; Fritz, M. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1243. (b) Dunbar, K. R.; Heintz, R. A. *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *45*, 283.

(2) Vahrenkamp, H.; Geib, A.; Richardson, G. N. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3643.

(3) (a) Bernhardt, P. V.; Bozoglián, F.; Macpherson, B. P.; Martínez, M. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1902. (b) Chang, C. C.; Pfening, B.; Boarsly, A. B. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *208*, 33. (c) D'Alessandro, D. M.; Keene, F. D. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2270.

(4) (a) Ohba, M.; Okawa, H. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *198*, 313. (b) Beltran, L. M. C.; Long, J. R. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 325. (c) Lescouëzec, R.; Toma, L. M.; Vaissermann, J.; Verdager, M.; Delgado, F. S.; Ruiz-Peréz, C.; Lloret, F.; Julve, M. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2691. (d) Tanase, S.; Reedijk, J. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2501.

(5) (a) Johnston, D. H.; Stern, C. L.; Shriver, D. F. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5170. (b) Kennedy, V. O.; Stern, C. L.; Shriver, D. F. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5967.

(6) (a) Lavigne, G.; Lugan, N.; Bonnet, J. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 957. (b) Zhu, N.; Hauser, P.; Heinze, J.; Vahrenkamp, H. *J. Cluster Sci.* **1995**, *6*, 147.

(7) Xue, W. M.; Kühn, F. E.; Zhang, G. F.; Herdtweck, E.; Raudaschl-Sieber, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 4103.

(8) Kühn, F. E.; Goncalves, I. S.; Lopes, A. D.; Lopes, J. P.; Romao, C. C.; Wachter, W.; Mink, J.; Hajba, L.; Parola, A. J.; Pina, F.; Sotomayor, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 295.

(9) Sheng, T.; Appelt, R.; Comte, V.; Vahrenkamp, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3731.

(10) (a) Zhu, N.; Pebler, J.; Vahrenkamp, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 894. (b) Zhu, N.; Appelt, R.; Vahrenkamp, H. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *565*, 187.



Figure 1. Schematic representation with designations of Mo_3CuS_4 and Mo_3S_4 clusters.

$[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]^{4-}$ ($Q = \text{S, Se, Te}$)^{11,12} and $[\text{W}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{6-13}$ or edge-bridged $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]^{4-14}$ cluster units in linking reactions with transition metals. CN-coordinated cubane-type clusters, namely $[\text{M}_4\text{Te}_4(\text{CN})_{12}]^{n-}$ ($M = \text{W, Re}$)^{12,16} have also proved to be versatile building blocks in the preparation of larger discrete or extended solids.

A challenge remaining in this direction is that insoluble products are typically formed whose intimate structure is difficult to anticipate, mainly because of the large number of potential CN-bridged species. One way to direct and/or control the formation of low-dimensional extended networks consists of making clusters with mixed ligands that have different binding energies or labilities, so that one can selectively coordinate bidentate ligands by replacing the thermodynamically less favorable or labile ligands while leaving the thermodynamically more favorable or inert ligands unaffected. As illustrated for the series of site-differentiated hexanuclear $[\text{Re}_6(\mu\text{-Se})_8(\text{PEt})_6\text{I}_{6-n}]^{(n-4)+}$ ($n = 4-6$) clusters, the remarkable stability of phosphane ligands is very suited for this purpose because it allows one to selectively

replace iodide by solvent or bidentate ligands.¹⁷ This might not only offer us a variety of extended structures but also help to circumvent the insolubility problem mentioned above.

Recently, our group have been involved in the preparation of cubane-type Mo_3CuS_4 and Mo_3S_4 complexes bearing diphosphane ligands and the study of their non linear optical,¹⁸ electrochemical, and catalytic properties.¹⁹ The two Mo_3CuS_4 and Mo_3S_4 moieties are topologically related. The trinuclear cluster core in Mo_3S_4 is formed by three molybdenum atoms defining an equilateral triangle, one capping sulfur and three bridging sulfur ligands, which can be regarded as an incomplete-cuboidal structure (see Figure 1). The vacant corner of the cube can be occupied by a copper atom leading to the cubane-type Mo_3CuS_4 arrangement in which the four chalcogen atoms are capping each face of the tetrahedra defined by the Mo_3Cu core (see Figure 1). The coordination environment around the Mo sites is filled by halide and diphosphane ligands, the latter being substitutionally inert so that they can lock the desired ligand configurations onto the clusters, retain the overall C_3 symmetry of the complex, and in our experience, promote the stability and crystallinity of the new Mo_3CuS_4 and Mo_3S_4 formed products.^{18,20}

The use of these Mo_3CuS_4 and Mo_3S_4 clusters as building blocks of larger mixed-metal assemblies remains largely unexplored. In this sense, for cubane-type Mo_3CuS_4 and Mo_3S_4 cluster complexes to serve as molecular building blocks, it must be possible to connect things together with them. This implies complete control of substitution reactions in the labile Cu-Cl and Mo-Cl positions by bidentate ligands to subsequently explore their assembly. Herein, we describe such a study in which we have used cyanide ligands that have the capability of bridging to other metal centers and thereby enable, in principle, the assembly of mixed-metal complexes retaining the Mo_3CuS_4 and Mo_3S_4 clusters. The pentacarbonyl molybdenum $\text{Mo}(\text{CO})_5$ fragment is chosen because of its great spectroscopic utility because of the fact that the carbonyl infrared stretching frequencies are extremely sensitive probes of the electronic structure of the complex. A combination of experimental techniques are used to investigate the intrinsic stability of the $M'-\mu\text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5$ ($M' = \text{Cu, Mo}$) linkages as well as the spectroscopic and electrochemical consequences of CN coordination as well as $\text{Mo}(\text{CO})_5$ ligation either on the Mo or the Cu site in Mo_3CuS_4 and Mo_3S_4 clusters.

(11) (a) Mironov, Y. V.; Cody, J. A.; Albrecht-Schmitt, T. E.; Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 493. (b) Beauvais, L. G.; Shores, M. P.; Long, J. R. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3783. (c) Naumov, N. G.; Virovets, A. V.; Sokolov, M. N.; Artemkina, S. B.; Fedorov, V. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 1943. (d) Naumov, N. G.; Artemkina, S. B.; Virovets, A. V.; Fedorov, V. E. *Solid State Sci.* **1999**, *1*, 473. (e) Beauvais, L. G.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 775. (f) Shores, M. P.; Beauvais, L. G.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 775. (g) Magliocchi, C.; Xie, X.; Hughbanks, T. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5000. (h) Beauvais, L. G.; Shores, M. P.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2763. (i) Bennet, M. V.; Shores, M. P.; Beauvais, L. G.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6664. (j) Naumov, N. G.; Artemkina, S. B.; Virovets, A. V.; Fedorov, V. E. *J. Solid State Chem.* **2000**, *153*, 195. (k) Naumov, N. G.; Virovets, A. V.; Fedorov, V. E. *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 71. (l) Naumov, N. G.; Soldatov, D. V.; Ripmeester, J. A.; Artemkina, S. B.; Fedorov, V. E. *Chem. Commun.* **2001**, 571. (m) Bennet, M. V.; Beauvais, L. G.; Shores, M. P.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8022. (n) Jin, S.; DiSalvo, F. *Chem. Commun.* **2001**, 1586. (o) Kim, Y.; Park, S. M.; Nam, W.; Kim, S. *J. Chem. Commun.* **2001**, 1470. (p) Kim, Y.; Park, S. M.; Kim, S. *J. Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 592. (q) Artemkina, S. B.; Naumov, N. G.; Virovets, A. V.; Oeckler, O.; Simon, A.; Erenburg, S. B.; Bausk, N. V.; Fedorov, V. E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1198.

(12) Mironov, Y. V.; Fedorov, V. E.; Ijjaali, I.; Ibers, J. A. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6320.

(13) (a) Jin, S.; DiSalvo, F. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3448. (b) Jin, S.; Venkataraman, D.; DiSalvo, F. *Inorg. Chem.* **2000**, *37*, 2747.

(14) (a) Yan, B.; Zhou, H.; Lachgar, A. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8818. (b) Zhou, H.; Lachgar, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1053. (c) Zhang, J.; Lachgar, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 250.

(15) (a) Fedin, V. P.; Virovets, A. V.; Kalinina, I. V.; Ikorskii, V. N.; Elsegood, M. R. J.; Clegg, W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2341. (b) Fedin, V. P.; Kalinina, I. V.; Gerasimenko, A.; Virovets, A. V. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *331*, 48. (c) Fedin, V. P.; Kalinina, I. V.; Virovets, A. V.; Fenske, D. *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52*, 123. (d) Kalinina, I. V.; Virovets, A. V.; Dolgushin, V. M.; Antipin, M. Y.; Llusar, R.; Fedin, V. P. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 3390.

(16) (a) Mironov, Y. V.; Efremova, O. A.; Naumov, D. Y.; Scheldrick, W. S.; Fedorov, V. E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2591. (b) Brylev, K. A.; Mironov, Y. V.; Naumov, N. G.; Fedorov, V. E.; Ibers, J. A. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4833. (c) Efremova, O. A.; Mironov, Y. V.; Fedorov, V. E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2533.

(17) (a) Zheng, Z.; Long, J. R.; Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2163. (b) Gray, T. G.; Holm, R. H. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4211. (c) Selby, H. D.; Roland, B. K.; Zheng, Z. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 933.

(18) Feliz, M.; Garriga, J. M.; Llusar, R.; Uriel, S.; Humphrey, M. G.; Lucas, N. T.; Samoc, M.; Luther-Davies, B. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6132.

(19) (a) Feliz, M.; Guillaumon, E.; Llusar, R.; Vicent, C.; Striba, S. E.; Perez-Prieto, J.; Barberis, M. *Chem.—Eur. J.* **2006**, *12*, 1486. (b) Guillaumon, E.; Llusar, R.; Perez-Prieto, J.; Striba, S. E. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1723.

(20) Llusar, R.; Uriel, S.; Vicent, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2813.

Article

Inorg. Chem., Vol. 48, No. 11, 2009 4839

Experimental Section

General Procedures. In the sections that follow, clusters are designated as $1^+ - 6^+$ according to Figure 1. All reactions were carried out under a nitrogen atmosphere using standard Schlenk techniques. Compound $\text{Na}[\text{NCMo}(\text{CO})_5]$ and tetra- and trinuclear $[\text{Mo}_3(\text{CuCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{Cl}_3]\text{PF}_6$ ($[\text{I}]\text{PF}_6$) and $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{Cl}_3]\text{PF}_6$ ($[\text{4}]\text{PF}_6$) clusters were prepared according to literature methods.²¹ The general procedure for metathesis of PF_6^- by BPh_4^- was carried out by addition of an excess of NaBPh_4 to methanol solutions of a given $[\text{M}]\text{PF}_6$ complex precipitating the desired $[\text{M}]\text{BPh}_4$ compound.²² $(\text{THF})\text{Mo}(\text{CO})_5$ was generated in situ by UV light irradiating a suspension of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in THF for 1 h. The remaining reactants were obtained from commercial sources and used as received. Solvents for synthesis were dried and degassed by standard methods before use.

Physical Measurements. Elemental analyses were performed on an EA 1108 CHN microanalyzer. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ and ^1H NMR spectra were recorded on Varian MERCURY 300 MHz spectrometer, using CD_2Cl_2 as solvent and are referenced to external 85% H_3PO_4 and to the residual solvent signal for ^{31}P and ^1H , respectively. IR spectra were recorded on a JASCO FTIR 6200 in the 300–3000 cm^{-1} range using CH_2Cl_2 as solvent. Electronic spectra (250–800 nm) were recorded with a VARIAN UV/vis spectrophotometer (model CARY 500 SCAN) using different solvents. Cyclic voltammetry experiments were performed with a Echochemie Pstat 20 electrochemical analyzer. All measurements were carried out with a conventional three-electrode configuration consisting of platinum working and auxiliary electrodes and a Ag/AgCl reference electrode containing aqueous 3 M KCl. The solvent used in all experiments was CH_2Cl_2 (Merck HPLC grade). The supporting electrolyte was 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate. $E_{1/2}$ values were determined as $1/2(E_a + E_c)$, where E_a and E_c are the anodic and cathodic peak potentials, respectively.

Electrospray Ionization (ESI) Mass Spectrometry and Energy-Dependent ESI Tandem Mass Spectrometry. Electrospray ionization (ESI) mass spectra were recorded on a Q-TOF Premier (quadrupole-T-wave-time-of-flight) instrument using $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{OH}$ mixtures as solvent. A capillary voltage of 3.5 kV was used in the positive scan mode and the cone voltage (U_c) was set to 20 V to control the extent of fragmentation of the identified ions. For ESI-MS reaction monitoring, after mixing cluster $[\text{2}]\text{BPh}_4$ or $[\text{5}]\text{BPh}_4$ and tetrahydrofuran solutions of $(\text{THF})\text{Mo}(\text{CO})_5$, a drop of the solution was extracted and diluted in THF and a positive-ion mass spectrum collected. The reaction solution was reexamined at 15 min intervals until no change in solution speciation was observed. The chemical composition of each peak was assigned by comparison of the isotope experimental pattern with that calculated using the MassLynx 4.1 program. ESI-MS/MS spectra were recorded in a convenient way to obtain energy dependent ESI-MS/MS (EDESI-MS/MS) representations as previously reported.²³ Typically, the cations of interest were mass-selected using the first quadrupole (Q1) and interacted with argon in the T-wave collision cell at variable collision energies (stepped by increments of 2 eV after 40 scans in the $E_{\text{laboratory}} = 0 - 70$ eV range) while mass analyzing the

products with the time-of-flight analyzer (TOF). The isolation was ca. 1 Da and argon was used as a collision gas to produce a pressure of 9×10^{-4} mbar in the T-wave collision cell. EDESI-MS/MS representations were carried out with the aid of the EEdit computer program.²⁴

Syntheses. $[\text{Mo}_3(\text{CuCN})\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{Cl}_3]\text{PF}_6$ ($[\text{2}]\text{PF}_6$). To a green solution of $[\text{4}](\text{PF}_6)$ (0.095 g, 0.085 mmol) in CH_3CN (25 mL) was added an excess of CuCN (0.114 g, 1.270 mmol) under nitrogen. The solution color turned brown within 5 min. After the mixture was stirred for 1 h, it was filtered to eliminate the excess of CuCN. The filtrate was concentrated and the desired product precipitated with diethyl ether (20 mL). The precipitate was washed with water, isopropanol, and diethyl ether. Finally, the precipitate was redissolved in CH_3CN and an air stable microcrystalline brown solid was obtained by slow diffusion of diethyl ether (0.066 g, 64%). (Found: C, 18.78; H, 4.06; N, 1.05. $\text{Mo}_3\text{S}_4\text{C}_{19}\text{H}_{48}\text{Cl}_3\text{N}_7\text{P}_6\text{F}_6$ requires: C, 18.90; H, 4.01; N, 1.16%). IR (CH_2Cl_2) ν_{max} (cm^{-1}): 2140m (CN). ^{31}P NMR ($T = 30^\circ\text{C}$): δ 31.40 (d, $J_{\text{P-P}} = 11$ Hz), 26.35 (d, $J_{\text{P-P}} = 11$ Hz). ^1H NMR ($T = 30^\circ\text{C}$): δ 1.04 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{\text{HP}} = 12.8$ Hz), 1.62 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{\text{HP}} = 12.5$ Hz), 1.88 (m, 3H), 1.91 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{\text{HP}} = 13.6$ Hz), 2.09 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{\text{HP}} = 12.1$ Hz), 2.08 (m, 3H), 2.32 (m, 3H), 2.71 (m, 3H). ESI-MS(+) m/z : 1061.7 $[\text{M}]^+$.

$\text{Mo}_3(\text{Cu-}\mu\text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5)\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{Cl}_3\text{BPh}_4$ ($[\text{3}]\text{BPh}_4$). To a brown solution of $[\text{2}](\text{BPh}_4)$ (0.05 g, 0.036 mmol) at $T = 0^\circ\text{C}$ in THF (8 mL) was added a 10-fold excess of $(\text{THF})\text{Mo}(\text{CO})_5$ under nitrogen. The solution color turned red immediately. After the mixture was stirred for 1 h, the red solution was taken to dryness, redissolved in CH_2Cl_2 and adsorbed onto a silica gel column. A very concentrated brown solution was eluted with CH_2Cl_2 . This solution was taken to dryness to yield an air-stable brown solid characterized as $[\text{3}](\text{BPh}_4)$ (0.021 g, 36%). (Found: C, 34.92; H, 4.36; N, 0.91. $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{C}_{43}\text{H}_{68}\text{N}_7\text{P}_6\text{O}_2\text{Cu}$ requires: C, 35.64; H, 4.24; N, 0.87). IR (CH_2Cl_2) ν_{max} (cm^{-1}): 2151w (CN); 2066m, 1984m, 1939s, 1901m (CO). ^{31}P NMR ($T = 30^\circ\text{C}$): δ 29.85 (d, $J_{\text{P-P}} = 10$ Hz), 25.67 (d, $J_{\text{P-P}} = 10$ Hz). ^1H NMR ($T = 30^\circ\text{C}$): δ 1.03 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{\text{HP}} = 9.3$ Hz), 1.69 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{\text{HP}} = 11.2$ Hz), 1.97 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{\text{HP}} = 9.8$ Hz), 2.02 (m, 3H), 2.08 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{\text{HP}} = 10.3$ Hz), 2.12 (m, 3H), 2.32 (m, 3H), 2.72 (m, 3H). ESI-MS(+) m/z : 1299.5 $[\text{M}]^+$.

$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2(\text{CN})_3]\text{PF}_6$ ($[\text{5}]\text{PF}_6$). To a green solution of $[\text{4}](\text{PF}_6)$ (0.090 g, 0.081 mmol) in MeOH (15 mL) was added an excess of KCN (0.026 g, 0.400 mmol) under nitrogen and the reaction mixture was refluxed for 2 h, without any apparent color change. After the mixture was cooled to room temperature, the resulting solution was taken to dryness, redissolved in CH_2Cl_2 , and filtered in order to eliminate the insoluble KCN inorganic salt. The resulting green solution was adsorbed onto a silica gel column. After washing the column with $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{acetone}$ mixtures (4:1), elution with a KPF_6 solution in acetone (10 mg mL^{-1}) afforded a very concentrated green solution. This solution was taken to dryness, redissolved in CH_2Cl_2 , and filtered in order to eliminate the insoluble KPF_6 inorganic salt. Finally, an air-stable microcrystalline green solid was obtained by slow diffusion of diethyl ether into the filtrate (0.044 g, 50%). (Found: C, 23.62; H, 4.96; N, 3.91. $\text{Mo}_3\text{S}_4\text{C}_{21}\text{H}_{48}\text{N}_7\text{P}_7\text{F}_6$ requires: C, 23.15; H, 4.44; N, 3.86). IR (CH_2Cl_2) ν_{max} (cm^{-1}): 2118m, 2098m (CN). ^{31}P NMR ($T = 30^\circ\text{C}$): δ 31.15 (d, $J_{\text{P-P}} = 11$ Hz), 16.50 (d, $J_{\text{P-P}} = 11$ Hz). ^1H NMR ($T = 30^\circ\text{C}$): δ 0.78 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{\text{HP}} = 14.5$ Hz), 1.53 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{\text{HP}} = 12.1$ Hz), 1.95 (m, 3H), 2.06 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{\text{HP}} = 12.6$ Hz), 2.17 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{\text{HP}} = 13.5$ Hz), 2.31 (m, 3H), 2.41 (m, 3H), 2.85 (m, 3H). ESI-MS(+) m/z : 943.8 $[\text{M}]^+$.

$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2(\mu\text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5)]\text{BPh}_4$ ($[\text{6}]\text{BPh}_4$). To a green solution of $[\text{5}](\text{BPh}_4)$ (0.02 g, 0.015 mmol) at $T = 0^\circ\text{C}$ in THF (10 mL) was added a solution of $(\text{THF})\text{Mo}(\text{CO})_5$

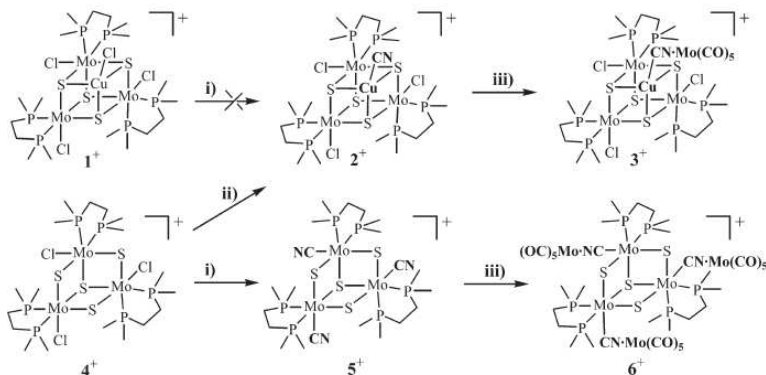
(21) Estevan, F.; Feliz, M.; Llusar, R.; Mata, J. A.; Uriel, S. *Polyhedron* **2001**, *20*, 527–535.

(22) (a) Feliz, M.; Llusar, R.; Uriel, S.; Vicent, C.; Coronado, E.; Gómez-García, C. *Chem.—Eur. J.* **2004**, *10*, 4308. (b) Algarra, A. G.; Basallote, M. G.; Feliz, M.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Guillamon, E.; Llusar, R.; Vicent, C. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5576.

(23) (a) Dyson, P. J.; Johnson, B. F. G.; McIndoe, J. S.; Langridge-Smith, R. R. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2000**, *14*, 311. (b) Dyson, P. J.; Hearley, A.; Johnson, B. F. G.; McIndoe, J. S.; Langridge-Smith, R. R.; Whyte, C. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2001**, *15*, 895. (c) Butcher, C. P. G.; Dyson, P. J.; Johnson, B. F. G.; Langridge-Smith, P. R. R.; McIndoe, J. S.; Whyte, C. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2002**, *16*, 1595.

(24) Husheer, S. L. G.; Forest, O.; Henderson, M.; McIndoe, J. S. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2005**, *19*, 1352–1354.

Scheme 1.



(i) KCN in CH₃OH; (ii) CuCN in CH₃CN; (iii) (THF)Mo(CO)₅ in THF.

(0.025 mg, 0.091 mmol) in THF (7 mL) under nitrogen, producing a color change to dark red within 5 min. After the mixture was stirred for 30 min, it was taken to dryness to afford an air-stable dark red solid characterized as **[6](BPh₄)** (0.03 g, 99%). (Found: C, 36.62; H, 3.26; N, 1.91. Mo₆S₄C₆₀H₆₈N₃P₆O₁₅ requires: C, 36.45; H, 3.48; N, 2.13). IR (cm⁻¹): ν_{max} (cm⁻¹): 2124w, 2104w (CN); 2070m, 1984m 1941s, 1908m (CO). ³¹P NMR (*T* = 0 °C): δ 35.79 (d, *J*_{P-P} = 10 Hz), 20.85 (d, *J*_{P-P} = 10 Hz). ¹H NMR (*T* = 0 °C): δ 0.81 (d, 9H, CH₃, ²*J*_{HP} = 10.5 Hz), 1.73 (d, 9H, CH₃, ²*J*_{HP} = 10.1 Hz), 1.95 (m, 3H), 2.04 (d, 9H, CH₃, ²*J*_{HP} = 11.6 Hz), 2.20 (d, 9H, CH₃, ²*J*_{HP} = 11.3 Hz), 2.25 (m, 3H), 2.40 (m, 3H), 3.06 (m, 3H). ESI-MS(+) *m/z*: 1653.5 [M]⁺.

X-ray Crystallographic Study. Suitable crystals for X-ray studies for compounds **[2]PF₆·1/2CH₂Cl₂** and **[5]PF₆** were grown by slow diffusion of diethyl ether into dichloromethane sample solutions. X-ray diffraction experiments were carried out on a Bruker SMART CCD diffractometer using Mo K α radiation (λ = 0.71073 Å) at room temperature. Data were collected with a frame width of 0.3° in ω and a counting time of 30 s per frame for both compounds at a crystal to detector distance of 4 cm. The diffraction frames were integrated using the SAINT package and corrected for absorption with SADABS.²⁵ The structures were solved by direct methods and refined by the full-matrix method based on F² using the SHELXTL software package.²⁶ Compound **[2]PF₆·1/2CH₂Cl₂**; despite all angles being close to 90°, the structure was successfully refined in the monoclinic space group *P2(1)/n* considering a merohedral twinning. All cluster atoms were refined anisotropically and the positions of all hydrogen atoms were generated geometrically, assigned isotropic thermal parameters, and allowed to ride on their respective parent carbon atoms. One PF₆⁻ anion was found in a general position compatible with the 1+ charge of the cluster. Half a molecule of dichloromethane was found in the last Fourier map and was refined isotropically as rigid group. Hydrogen atoms in this molecule were not included in the refinement. Empirical formula C_{19.50}H₄₉Cl₄CuF₆Mo₃NP₇S₄; FW = 1249.79; crystal system, monoclinic; unit-cell dimensions *a* = 12.729(7) Å; *b* = 23.199(12) Å, *c* = 16.397(8) Å, β = 90.150(14)°, *V* = 4842(4) Å³, *T* = 293(2) K; space group *P2(1)/n*; *Z* = 4; no. of reflns collected = 27808; no. of independent reflns = 8536 [*R*(int) = 0.0860];

final *R* indices [*I* > 2 σ (*I*)] *R*₁ = 0.0539, *wR*₂ = 0.1327; *R* indices (all data) *R*₁ = 0.1003, *wR*₂ = 0.1586. Compound **[5]PF₆**; The structure was successfully solved in the *I23* space group considering a merohedral twinning. All cluster atoms were refined anisotropically, whereas the positions of the hydrogen atoms were generated geometrically, assigned isotropic thermal parameters, and allowed to ride on their respective parent carbon atoms. One of the PF₆⁻ anion lies on a special position (intersection of three 2-fold axis), and its atoms were also refined anisotropically. This accounts for six out of the eight negative charges within the unit cell. The other set of independent PF₆⁻ ions, revealed in the Fourier map as highly disordered, were refined as a rigid group with perfect octahedral geometry, placing the phosphorus atom on the highest electron density peak. The site occupancies of the highly disordered PF₆⁻ anions were assigned to ensure a cluster:PF₆⁻ ratio of 1, compatible with the observed cluster charge. This kind of disorder is often observed in isostructural tungsten [W₃Q₄(dmpc)₃]PF₆ (Q = S, Se; X = OH, Br) complexes that crystallize in the cubic space group *I23*.^{20,27} Empirical formula C₂₁H₄₈F₆Mo₃N₃P₇S₄; FW = 1089.47; crystal system, cubic; unit-cell dimensions *a* = 21.039 (7) Å; *V* = 9304.6(5) Å³; *T* = 293(2) K; space group *I23*; *Z* = 8; no. of reflns collected = 20 215; no. of independent reflns = 2729 [*R*(int) = 0.1089]; final *R* indices [*I* > 2 σ (*I*)] *R*₁ = 0.0599, *wR*₂ = 0.1659; *R* indices (all data) *R*₁ = 0.1015, *wR*₂ = 0.1923.

Results and Discussion

Cyanide-Terminated Clusters. The present study focused primarily on two aspects of the reactivity of Mo₃CuS₄ and Mo₃S₄ complexes. First, the substitutional lability of the chloride ligands attached to the Cu or Mo sites toward cyanide ligands is investigated. Second, we explore the use of the resulting cyanide-terminated complexes to generate mixed-metal assemblies that retain the cubane-type Mo₃CuS₄ and Mo₃S₄ cores. The previously reported clusters [Mo₃(CuCl)S₄(dmpc)₃]PF₆ (**[1]PF₆**) and [Mo₃S₄(dmpc)₃]PF₆ (**[4]PF₆**) are tested as convenient starting materials.¹⁸ Cyano-terminated [Mo₃(CuCN)S₄(dmpc)₃]PF₆ (**[2]PF₆**) and [Mo₃S₄(dmpc)₃(CN)₃]PF₆ (**[5]PF₆**) compounds are accessible by reactions summarized in scheme 1 and were isolated as air-stable PF₆⁻ salts.

(25) (a) *SAINT 5.0*; Bruker Analytical X-ray Systems; Madison, WI, 1996. (b) Sheldrick, G. M. SADABS Empirical Absorption Program; University of Göttingen Göttingen, Germany, 1996.

(26) Sheldrick, G. M. *SHELXTL 5.1*; Bruker Analytical X-ray Systems; Madison, WI, 1997.

(27) Algarra, A. G.; Basallote, M. G.; Fernández-Trujillo, M. J.; Llusar, R.; Safont, V. S.; Vicent, C. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5774.

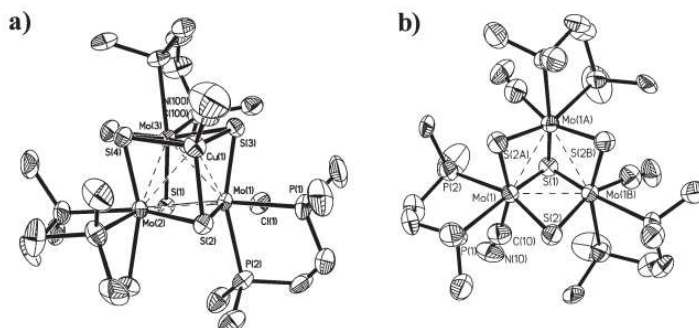


Figure 2. ORTEP representation (50% probability level ellipsoids) of the cationic cluster (a) 2^+ and (b) 5^+ .

Reaction of methanol solutions of $[1]PF_6$ with 1 equiv. of KCN was investigated aimed at obtaining cluster 2^+ . This reaction invariably leads to cluster degradation to afford Mo_3S_4 clusters, the trinuclear $[Mo_3S_4(dmpc)_3Cl_3]PF_6$ ($[4]PF_6$) complex being the only characterizable product as judged by ESI-MS. These results suggest that the presence of free CN^- in the reaction media is not compatible with compounds featuring a Mo_3CuS_4 cluster core. Thus, an alternative strategy was necessary to selectively obtain the desired Mo_3CuS_4 complex with Mo–Cl and Cu–CN groups. For this purpose, we use the trinuclear $[4]PF_6$ complex and CuCN as a source of copper. This approach is so-called [3 + 1] building block strategy and has proven to be the most efficient route to construct cuboidal complexes with a $Mo_3M'S_4$ (M' = transition metal) core both in aqueous and organic media.²⁸ In these reactions, the preassembled Mo_3 trinuclear complex is typically reacted with a second M' -containing reagent to afford the desired compound. The reaction of complex $[4]PF_6$ with a 3-fold excess of CuCN cleanly affords $[Mo_3(CuCN)S_4(dmpc)_3Cl_3]PF_6$ ($[2]PF_6$) in 64% yield. We believe that the low solubility of CuCN in the reaction media and the short reaction time avoid possible Mo_3CuS_4 cluster degradation because of the presence of free CN^- . Regarding the Mo_3S_4 clusters, reaction of methanol solutions of $[4]PF_6$ and a 5-fold excess of KCN affords $[5]PF_6$ in 50% yield. Clusters $[2]PF_6$ and $[5]PF_6$ exhibit characteristic $\nu(CN)$ stretching frequencies in their IR spectra. An IR spectrum of dichloromethane solutions of $[2]PF_6$ shows a $\nu(CN)$ stretching frequency at 2140 cm^{-1} . Compound $[5]PF_6$ displays two stretching frequencies at 2111 and 2094 cm^{-1} which are comparable to those found for other sulfur-rich molybdenum complexes featuring terminal CN ligands, namely the trinuclear $K_5[Mo_3S_4(CN)_9]$ ($\nu(CN) = 2122$ and 2118 cm^{-1}),²⁹ and the hexanuclear $K_7[Mo_6S_8(CN)_6]$ ($\nu(CN) = 2095\text{ cm}^{-1}$) complex.³⁰ Suitable single crystals for X-ray analysis were obtained for compounds $[2]PF_6$

and $[5]PF_6$. ORTEP representations for both 2^+ and 5^+ cations are shown in structures a and b in Figure 2.

The metal cluster core in the 2^+ cation consists of a slightly distorted tetrahedral arrangement of one copper and three molybdenum atoms from which the essential cubane-type motif is readily inferred. The coordination sphere on the copper atom appears in a tetrahedral environment defined by three bridging sulfur atoms and one cyanide ligand whereas the coordination sphere around each molybdenum atom is octahedral with three sulfurs, one chlorine and two phosphorus atoms of the diphosphane ligand. For the trinuclear 5^+ cation, ligand distribution around the molybdenum sites is essentially the same as that found in 2^+ except that the chlorine atoms are replaced by cyanide ligands. In general, cation 5^+ shares the main geometric features with other incomplete cubane-type Mo_3S_4 complexes bearing diphosphane ligands.³¹ Cations 2^+ and 5^+ preserve the stereochemistry of their 1^+ and 4^+ precursors, possess an idealized C_3 symmetry and are conveniently identified in solution by $^{31}P\{^1H\}$ and 1H NMR spectroscopy. Two phosphorus resonances (typical $^2J_{P-P}$ values of 11 Hz) are observed for the 2^+ and 5^+ cations, as expected for three equivalent diphosphane ligands, whereas 1H NMR spectra comprise four doublets (corresponding to the four nonequivalent methyl groups of the diphosphane coupled with the neighbouring P atoms) together with four strongly coupled diastereotopic H atoms from the ethylene bridged backbone. Further support on the integrity of compounds $[2]PF_6$ and $[5]PF_6$ in solution is provided by ESI mass spectrometry where the 2^+ ($m/z = 1061.7$) and 5^+ ($m/z = 943.7$) cations are observed as the base peaks in their respective spectra.

Cyanide-Bridged Mixed-Metal Clusters. Once selective cyanide coordination is achieved at the Cu site in $[2]PF_6$ or Mo sites in $[5]PF_6$, it is now possible to use them as secondary building units to clusters of higher nuclearities. Hence, the reaction of complexes 2^+ and 5^+ with $(THF)Mo(CO)_5$ in tetrahydrofuran (THF) was investigated. Because of the limited solubility of the PF_6^- salts in THF, we use as precursors the corresponding tetraphenylborate salts, namely $[2]BPh_4$ and $[5]BPh_4$ (see Experimental Section).

(28) (a) Hidai, M.; Kuwata, S.; Mizobe, Y. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 46. (b) Hernandez-Molina, R.; Sokolov, M. N.; Sykes, A. G. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 223. (c) Llusar, R.; Uriel, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1271.

(29) Müller, A.; Jostes, R.; Eltzner, W.; Nie, C. S.; Diemann, E.; Bogge, H.; Zimmermann, M.; Dartmann, M.; Reinsch-Vogel, U.; Che, S.; Cyvin, S. J.; Cyvin, B. N. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2872.

(30) Brylev, K. A.; Virovets, A. V.; Naumov, N. G.; Mironov, Y. V.; Fenske, D.; Fedorov, V. E. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2001**, *50*, 1140.

(31) (a) Cotton, F. A.; Llusar, R. *Polyhedron* **1987**, *6*, 1741. (b) Algarra, A. G.; Basallote, M. G.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Guillamon, E.; Llusar, R.; Segarra, M. D.; Vicent, C. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7668.

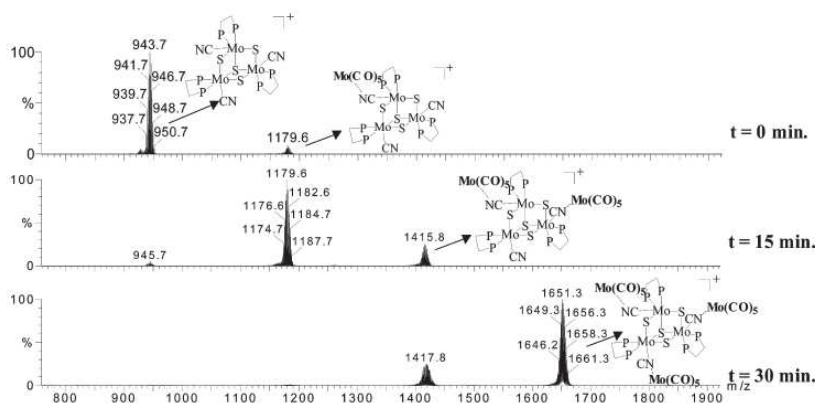


Figure 3. ESI mass spectra of the reaction of compound **[5]BPh₄** with a 6-fold excess of (THF)Mo(CO)₅ in tetrahydrofuran at different reaction times.

Reaction of complexes **[2]BPh₄** and **[5]BPh₄** with (THF)Mo(CO)₅ was monitored by electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS). ESI mass spectra of the reaction of complex **[2]BPh₄** with (THF)Mo(CO)₅ reveal a progressive decrease of the signal of the **2⁺** cation ($m/z = 1061.7$) concomitant with the formation of cation **3⁺** ($m/z = 1299.5$). Completion of the reaction was achieved within 1 h. Both the mass-to-charge ratio and the isotopic pattern of **3⁺** confirm that incorporation of a Mo(CO)₅ fragment has occurred. Even though ESI mass spectra suggest a clean incorporation of Mo(CO)₅ fragments into **2⁺**, chromatographic workup was necessary to obtain **[3]BPh₄** in analytically pure form. Treatment of THF solutions of **[5]BPh₄** with a 6-fold excess of (THF)Mo(CO)₅ at 0 °C produces a gradual color change from green to dark violet. The temporal evolution of this reaction was also monitored using ESI-MS and representative spectra are shown in Figure 3.

At the early stages of the reaction, the solution mostly consists of the starting **5⁺** cation at $m/z = 943.7$ together with a small amount of **[5 + Mo(CO)₅]⁺** cation centered at $m/z = 1180.7$. After 15 min, the **5⁺** cation signal has considerably diminished and new signals due to higher nuclearity species are observed; these include the **[5 + 2Mo(CO)₅]⁺** cation centered at $m/z = 1417.6$ and the **6⁺** species at $m/z = 1653.5$ (formally corresponding to the **[5 + 3Mo(CO)₅]⁺** cation). After half an hour, changes are essentially in intensity rather than speciation and complete coordination of Mo(CO)₅ fragments to the three Mo₃S₄-cyanide groups can be inferred (see Figure 3 bottom). All attempts to grow diffraction-quality crystals of complexes **[3]BPh₄** and **[6]BPh₄** were unsuccessful; however, the presence of Mo(CO)₅ fragments in **[3]BPh₄** and **[6]BPh₄** was further supported by elemental analysis, IR, UV-vis, and ³¹P{¹H} NMR spectroscopies.

IR and UV-Vis Spectroscopies. The characteristic $\nu(\text{CN})$ stretching vibration shifts from 2140 cm⁻¹ (for **2⁺**) to 2151 cm⁻¹ (in cluster **3⁺**) upon coordination of one Mo(CO)₅ fragment. On going from compound **5⁺** to **6⁺**, $\nu(\text{CN})$ stretching frequencies also shift from 2111/2094 cm⁻¹ to 2124/2104 cm⁻¹ as expected on going from terminal to bridged CN ligands.² Both compounds **3⁺** and **6⁺** exhibit the expected three-band pattern

(two A₁ and one E vibration mode) in the $\nu(\text{CO})$ region of the infrared spectra, consistent with the presence of a monosubstituted molybdenum hexacarbonyl moiety.³² These $\nu(\text{CO})$ stretching frequencies are sensitive probes of the electronic nature of metalloligands Mo₃S₄Cu and Mo₃S₄ in complexes **3⁺** and **6⁺**. Specifically, the lower A₁ frequency band (which derives most of its character from the CO vibration trans to the CN group) can be used as a probe of the electronic nature of the substituted ligand in hexacarbonyl derivatives. Hence, an inherently richer electron donor (or poorer electron acceptor) metalloligand coordinated to the Mo(CO)₅ fragment should cause a greater amount of the charge to be displaced into the vacant antibonding π -orbital of the trans-carbonyl, thus decreasing the stretching frequency. In the present case, the lower A₁ band frequency remains almost unchanged for **3⁺** and **6⁺** (1901 and 1908 cm⁻¹, respectively), therefore suggesting similar electron donor (acceptor) abilities for the metalloligands Mo₃S₄Cu and Mo₃S₄. This experimental evidence indicate that a similar intrinsic stability of the Cu- $\mu\text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5$ and Mo- $\mu\text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5$ linkages is expected on the basis of electronic considerations, although the distinctive steric hindrance for the Cu-CN and Mo-CN groups in **2⁺** and **4⁺** also play an important role as we will discuss below.

UV-visible spectra of compounds **1⁺**–**6⁺** are dominated by intense bands at high energy (below 360 nm), less intense bands in the 380–490 nm range, and weak bands at lower energy in the 530–640 nm range. Absorption bands in the visible are ubiquitous in Mo₃S₄ and Mo₃S₄Cu clusters and are typically associated to transitions involving predominantly metal-based molecular orbitals (1e → 2a₁ for Mo₃S₄ clusters and 3e → 4e for Mo₃S₄Cu clusters) whereas higher energy bands are associated with metal to ligand charge transfer or intraligand transitions.³³ Table 1 collects absorption maxima positions and intensities in the UV-visible spectra for the series **1⁺**–**6⁺**.

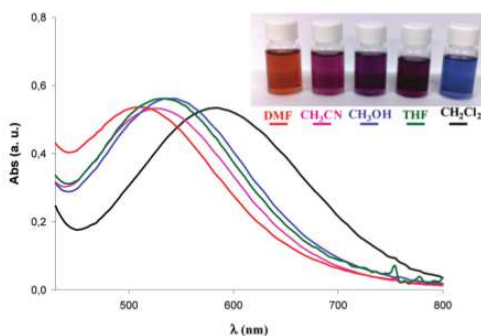
(32) Stolz, I. W.; Dobson, G. R.; Sheline, R. K. *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 323.

(33) (a) Müller, A.; Fedin, V. P.; Diemann, E.; Boegge, H.; Krickemeyer, E.; Soelter, D.; Giuliani, A. M.; Barbieri, R.; Adler, P. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2243. (b) Bahn, C. S.; Tan, A.; Harris, S. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2770.

Table 1. Spectroscopic Data in CH₃CN (ca. 1 × 10⁻⁵ M) and Redox Potentials of Mo₃CuS₄ and Mo₃S₄ Clusters 1⁺–6⁺ in Dichloromethane^a

compd	λ _{abs} (nm) (ε × 10 ³ dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)	oxidation E _c ^b (V)	reduction E _{1/2} (ΔE ^c) (V)
[1]PF ₆	364(5.4), 493 (2.4), 649 (0.42)		–0.36 (57)
[2]PF ₆	360(5.9), 470 (3.1), 621 (0.49)		–0.34 (70)
[3]BPh ₄ ^d	355(5.8), 485 (2.0), 612 (0.49)	0.95	–0.32 (137)
[4]PF ₆	341(6.0), 398 (4.6), 634 (0.42)		–0.75 (89)
[5]PF ₆	328(5.8), 400 (4.1), 590 (0.62)		–0.52 (68)
[6]BPh ₄ ^d	290(6.2), 380 (2.85), 529 (0.55)	0.91	–0.24 (131)

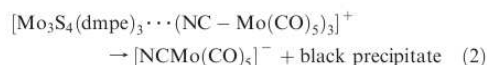
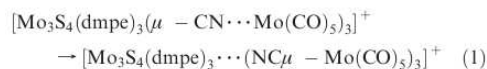
^a Referenced to Fc/Fc⁺ at E_{1/2} = 0.44 V (vs Ag/AgCl). ^b Potentials measured at 100 mV/s. ^c ΔE = |E_a – E_c|. ^d An irreversible oxidation wave corresponding to the BPh₄ anion was observed at E_a = 1.05 V.

**Figure 4.** UV-vis spectra of solutions of compound [6]BPh₄ in CH₂Cl₂, THF, CH₃OH, CH₃CN, and DMF.

Selective substitution of halide by cyanide ligands at the Cu or Mo sites has allowed us to investigate the spectroscopic consequences of sequential replacing at both the Cu and Mo sites in Mo₃CuS₄ and Mo₃S₄ complexes. For cubane-type Mo₃CuS₄ clusters, replacement of Cl by CN at the Cu site in proceeding from 1⁺ to 2⁺ results in a blue shift of 28 cm⁻¹. An analogous blue shift (44 cm⁻¹) is observed upon Cl by CN replacement at the Mo sites in proceeding from 4⁺ to 5⁺. Introduction of Mo(CO)₅ fragments in proceeding from 2⁺ to 3⁺ results in a blue-shift in the absorption maximum of 9 cm⁻¹, whereas a more significant blue-shift (61 cm⁻¹) is observed on going from 5⁺ to 6⁺. Within the whole 1⁺–6⁺ series, only the lowest energy absorption band in the absorption spectrum of 6⁺ is strongly dependent on the solvent used. The absorption spectra in five different solvents shifts from λ = 510 nm in dimethylformamide to 585 nm in CH₂Cl₂. This is also evidenced by a color change of the solution from dark red to dark violet on going from DMF to dichloromethane solutions (see Figure 4). This lowest energy band displays significant negative solvatochromism (ca. 75 nm) with increasing solvent polarity, which means that a change in the solvent polarity leads to differential stabilization of the ground and excited states involved in this electronic transition. Because of the absence of solvatochromism for the whole series 1⁺–5⁺, we hypothesize a prominent involvement of the Mo₃S₄ to Mo(CO)₅ moieties in the HOMO–LUMO orbitals of the ground and excited states.

Solution vs Gas-Phase Stability of the M⁺–μCN···Mo(CO)₅ Linkage (M⁺ = Cu, Mo) in Mo₃CuS₄ and Mo₃S₄ Clusters. Unlike extended solids based on cyanide-bridged complexes, discrete mixed-metal assemblies 3⁺ and 6⁺ offer the opportunity to study in detail the fundamental properties of both terminal Cu–CN and

Mo–CN functional groups. Understanding of interactions between both cyanide-terminated Mo₃CuS₄ or Mo₃S₄ clusters and the Mo(CO)₅ fragment is of fundamental importance in developing further discrete or extended materials based on these clusters. In particular, the strength of the interaction of both entities as well as the tendency toward cyanide/isocyanide isomerization can be easily addressed by solution or gas-phase techniques such as NMR or ESI tandem mass spectrometry. In this context, cyanide/isocyanide conversion involving group 6 pentacarbonyls is not common,³⁴ the only example reported to date being the isomerization of [(PPh₃)₃Cu–μ–CN···W(CO)₅] to [(PPh₃)₃Cu···NCμ–W(CO)₅].³⁵ In the present study, we observe that compound 3⁺ was stable in common organic solvents at room temperature for days. Solutions of 6⁺ were also stable for days at low temperature (typically below T = 0 °C); however, after allowing to stand THF solutions of 6⁺ at room temperature for hours, gradual rearrangement of the CN bridge was observed as evidenced by the presence of the free anion [(NC)Mo(CO)₅][–] in solution (a prominent species centered at m/z = 262 is observed in the ESI(–) mass spectrum) accompanied by the appearance of a black precipitate, characteristic of cluster decomposition. For compound 6⁺, we did not observe direct evidence (neither IR spectrum nor color change) of the presence of the linkage isomer of compound 6⁺, that is, the putative [Mo₃S₄(dmpc)₃···(NCμ–Mo(CO)₅)₃]⁺ species, which is believed to irreversibly undergo rapid [(NC)Mo(CO)₅][–] liberation once formed, according to reactions 1 and 2. In agreement with this hypothesis, all attempts to coordinate the anion [(NC)Mo(CO)₅][–] to Mo₃S₄ clusters by reacting Na[(NC)Mo(CO)₅] and [3]PF₆ were unsuccessful.



The higher ability of C-bound cyanide to accept electron density from the electron richer Mo(CO)₅ fragments rather than from the Mo₃S₄ cluster is likely the driving force of

(34) (a) Zhu, N.; Vahrenkamp, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 2090. (b) Calhorda, M. J.; Costa, P. J.; Drew, M. G. D.; Felix, V.; Gamelas, C. A.; Goncalves, I. S.; Pereira, C. C. L.; Romao, C. C. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *356*, 297. (c) Palazzi, A.; Sabatino, P.; Stagni, S.; Bordoni, S.; Albano, V. G.; Castellari, C. J. *Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2324.

(35) Darensbourg, D. J.; Yoder, J. C.; Holtcamp, M. W.; Klausmeyer, K. K.; Reibenspies, J. H. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4764.

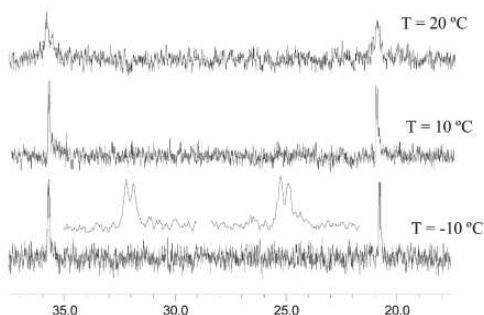


Figure 5. VT- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra in the $T = -10$ to $T = 20$ °C range of compound $[\mathbf{6}]\text{BPPh}_4$ in CD_2Cl_2 . The insets show the expanded regions in the $\delta = 35\text{--}36$ and $20\text{--}21$ range.

such isomerization process in compound $\mathbf{6}^+$. This would also apply for compound $\mathbf{3}^+$ featuring a $\text{Cu}-\mu\text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5$ linkage; however, no isomerization was observed in this latter case, therefore suggesting that besides electronic considerations, steric factors may also play an important role at triggering cyanide/isocyanide conversion. In particular, the environment provided by diphosphane ligands around each Mo-CN group (in compound $\mathbf{6}^+$) is more congested than that in Cu-CN groups (in compound $\mathbf{3}^+$) and may preclude an effective approximation of the $\text{Mo}(\text{CO})_5$ fragment, thus yielding labile $\text{Mo}-\mu\text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5$ linkages that would permit facile rearrangement of the cyanide bridge. This is also manifested in the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of compounds $[\mathbf{3}]\text{BPPh}_4$ and $[\mathbf{6}]\text{BPPh}_4$. CD_2Cl_2 solutions of compound $[\mathbf{3}]\text{BPPh}_4$ display a $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR pattern identical to that registered for the $[\mathbf{2}]\text{PF}_6$ precursor with two doublets at 29.85 and 25.67 ppm, in agreement with preservation of the C_2 symmetry upon $\text{Mo}(\text{CO})_5$ coordination. Conversely, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of CD_2Cl_2 solutions of $[\mathbf{6}]\text{BPPh}_4$ were broad with unresolved $^2J_{\text{P-P}}$ coupling at room temperature in contrast to the sharp signals observed for the starting $[\mathbf{5}]\text{BPPh}_4$. On cooling from 30 to -40 °C, the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of $[\mathbf{6}]\text{BPPh}_4$ progressively narrow and $^2J_{\text{P-P}}$ coupling is evident at near 0 °C. This dynamic behavior confirms that the C_3 symmetry of $[\mathbf{6}]\text{BPPh}_4$ is frozen on the NMR time scale. Representative VT- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra are shown in figure 5 in the 20 to -10 °C range.

Solvent-mediated fluxionality has been invoked to account for the line broadening in cyanide mixed-metal assemblies involving group 6 pentacarbonyl groups. For example, compound $[(\text{PPh}_3)_3\text{Cu}\cdots\text{NC}\mu\text{-W}(\text{CO})_5]$ undergoes a rapid exchange reaction that involves the insertion of a solvent molecule into the cyanide-bridging unit to yield the putative $[(\text{PPh}_3)_3\text{Cu}\cdots\text{CH}_2\text{Cl}_2\cdots\text{NC}\mu\text{-W}(\text{CO})_5]$ species, which causes the ^{13}C resonances to broaden; however, no solvent insertion was observed, and consequently, narrow ^{13}C resonances were registered for its linkage isomer $[(\text{PPh}_3)_3\text{Cu}-\mu\text{-CN}\cdots\text{W}(\text{CO})_5]$.³⁵ For compound $[\mathbf{6}]\text{BPPh}_4$, VT- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra were identical regardless of the solvent used, thus suggesting that solvent insertion on the CN bridging unit is unlikely. Moreover, this temperature-dependent behavior is reproducible over different temperature cycles from -40 to 20 °C with the same sample (above $T = 40$ °C, cluster

decomposition is accelerated), in agreement with a thermally driven dynamic process. On the basis of this experimental evidence, we tentatively propose that ^{31}P NMR line broadening is caused by thermally induced lability of the $\text{Mo}(\text{CO})_5$ fragments attached to the Mo-CN groups.

To obtain further details on the fundamental features of the $M'-\mu\text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5$ linkages ($M' = \text{Cu}, \text{Mo}$) in clusters $\mathbf{3}^+$ and $\mathbf{6}^+$, we investigate their intrinsic stability in the gas phase. As shown above on the basis of IR spectra, electron donor abilities of metalloligands Mo_3 , CuS_4 (in $\mathbf{3}^+$) and Mo_3S_4 $\mathbf{6}^+$ (in $\mathbf{6}^+$) are similar, whereas the distinctive steric hindrance at the Cu-CN or Mo-CN sites in complexes $\mathbf{3}^+$ and $\mathbf{6}^+$ seem to play an important role on the intrinsic stability of the $M'-\mu\text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5$ linkages ($M' = \text{Cu}, \text{Mo}$) in solution. In this regard, gas phase studies provide valuable complementary information in the absence of solvent or counterion effects, which can be easily obtained from tandem mass spectrometric techniques such as collision-induced dissociation (CID) experiments. In the particular case of carbonyl cluster compounds, CID typically causes progressive stripping of all CO ligands down to the metal core.³⁶ Because of their rich dissociation patterns, such compounds can be studied in detail using energy-dependent ESI tandem mass spectrometry (EDESI-MS/MS) methodologies, to afford the complete fragmentation pattern as a two-dimensional map.²³ EDESI-MS/MS is essentially a two-dimensional projection (collision energy vs m/z) of a three-dimensional surface (ion intensity). Each crosspeak on the map represents different product ions generated as the collision energy is increased. EDESI-MS/MS representations of cations $\mathbf{3}^+$ and $\mathbf{6}^+$ are shown in Figure 6.

Each series of peaks (namely X, Y, or Z) correspond to singly charged species, and each peak in their respective series is 28 mass units apart, corresponding to the sequential loss of carbonyl ligands. For cation $\mathbf{3}^+$, upon increasing the collision energy (thus moving up the y axis, see Figure 6 a), up to five carbonyl ligands are stripped from the metal core denoted as X_i ($i = 1\text{--}5$) species. At higher collision energies (typically above collision energy = 30 eV), EDESI-MS/MS of $\mathbf{3}^+$ is dominated by the liberation of neutral diphosphane,³⁷ and further increasing the energy (near $E_{\text{laboratory}} = 40$ eV) results in the formal expulsion of Mo fragments. These results indicate a remarkable stability of the $\text{Cu}-\mu\text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5$ linkage in the gas phase, which is comparable to that of the Mo-diphosphane dissociation energy.

EDESI-MS/MS map of cation $\mathbf{6}^+$ is shown in Figure 6b, revealing the presence of the precursor $\mathbf{6}^+$ ion ($m/z = 1653$, appears in the bottom right-hand corner of the map) at low collision energy. At a collision energy of 5 eV, the first CO ligand is lost, and as the $E_{\text{laboratory}}$ is further increased (moving up the y axis), CO stripping continues, producing the series of ions marked with X_i in

(36) (a) Butcher, C. P. G.; Dyson, P. J.; Johnson, B. F. G.; Khimyak, T.; McIndoe, J. S. *Chem.—Eur. J.* **2003**, *9*, 944. (b) Butcher, C. P. G.; Dinca, A.; Dyson, P. J.; Johnson, B. F. G.; Langridge-Smith, P. R. R.; McIndoe, J. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 5752.

(37) (a) Guillamon, E.; Llusar, R.; Pozo, O.; Vicent, C. *Int. J. Mass Spectrom.* **2006**, *254*, 28. (b) Vicent, C.; Feliz, M.; Llusar, R. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 12550.

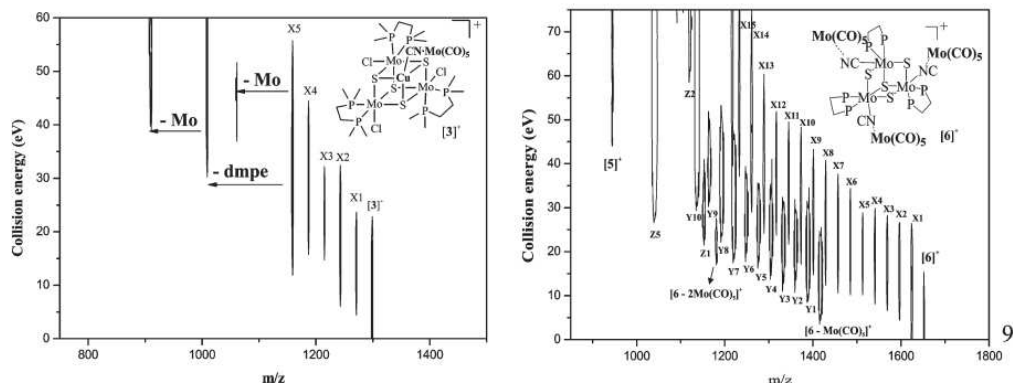


Figure 6. EDESI-MSMS representations of cations 3^+ (left) and 6^+ (right) in the $E_{\text{laboratory}} = 0-70$ eV range. Product ions labeled as Xi denote sequential iCO losses; Product ions labeled as Yi and Zi refer to species of general formula $[6-\text{Mo}(\text{CO})_5-i\text{CO}]^+$ and $[6-2\text{Mo}(\text{CO})_5-i\text{CO}]^+$, respectively.

Figure 6 ($i = 1-15$; formally corresponding to $[6-i\text{CO}]^+$). However, it is immediately evident that unlike to 3^+ , the loss of CO ligands does not occur in a regular fashion. These discontinuities are caused by a second type of dissociation that consist in the formal liberation of neutral $\text{Mo}(\text{CO})_5$ fragments. Once a $\text{Mo}(\text{CO})_5$ fragment is liberated, a similarly steady CO loss pattern is seen to produce the series of the metal cluster $[6-(\text{CO})_5\text{Mo}-i\text{CO}]^+$ ($i = 0-10$) and $[6-2(\text{CO})_5\text{Mo}-i\text{CO}]^+$ ($i = 0-5$) cations denoted as the series of Yi and Zi species, respectively. As can be inferred in Figure 6, the series of species Y and Z are significantly broader than that of X as a consequence of the polyisotopic nature of Mo.

This characteristic dissociation in turn provides information about the molecular organization of cation 6^+ , confirming the presence of up to 15 CO groups as expected for the coordination of three $\text{Mo}(\text{CO})_5$ fragments. From the distinctive dissociation patterns of cations 3^+ and 6^+ , it is possible to qualitatively compare the strength of $\text{Mo}-\mu\text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5$ linkage in 6^+ versus that found in 3^+ . The absence of breaking for the $\text{Cu}-\mu\text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5$ linkage in 3^+ at low collision energies contrasts with the easiness of $\text{Mo}(\text{CO})_5$ liberation in 6^+ , thus clearly proving that the $\text{Mo}-\text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5$ linkage is inherently less stable than $\text{Cu}-\mu\text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5$ in the gas phase. This experimental results closely parallel those found in solution on the basis of VT- ^{31}P NMR and once again suggest a less robust $\text{Mo}-\mu\text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5$ linkage in 6^+ than that of $\text{Cu}-\mu\text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5$ in compound 3^+ .

Electrochemistry. Electrochemical properties of the series of cubane-type 1^+-3^+ and incomplete cubane-type 4^+-6^+ complexes have been investigated by cyclic voltammetry (CV). The trinuclear molybdenum (IV) $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ clusters are electron precise with six electron available for the formation of three single metal-metal bonds. Copper insertion into the $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ affords cubane-type $\text{Mo}_3\text{CuS}_4^{5+}$ compounds with 16 metal electrons and a formal oxidation of +1 for the copper atoms where the molybdenum oxidation state remains unchanged. In the case of the trinuclear $[\text{M}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{dmpe})_3]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{halide}$) clusters, the most common behavior for the

first reduction process corresponds to a quasireversible two electron reduction attributed to $\text{Mo}_3^{\text{IV}} \leftrightarrow \text{Mo}_3^{\text{IV}}\text{Mo}_2^{\text{III}}$, although under certain experimental conditions (solvent, counterion, etc.), this process is seen as two one electron reduction waves.³⁸ Previous studies in our group have shown that insertion of Cu(I) into the Mo_3S_4 units produces a significant anodic shift in the first reduction potential, which was tentatively assigned to the $\text{Mo}_3^{\text{IV}}\text{Cu}^1 \leftrightarrow \text{Mo}_3^{\text{IV}}\text{Mo}^{\text{III}}\text{Cu}^1$ process. Table 1 lists relevant electrochemical data for the Mo_3CuS_4 and Mo_3S_4 cluster cations 1^+-6^+ (for sake of comparison, all measurements were done in dichloromethane).

A comparison of the first reduction potential of Mo_3CuS_4 cluster cations 1^+-2^+ reveals minor differences regardless of the X ($\text{X} = \text{Cl}$ or CN) ligand attached at the Cu site. Coordination of the neutral $\text{Mo}(\text{CO})_5$ unit does not have any significant effect on the redox potential of the Mo_3CuS_4 clusters, the most remarkable feature being the presence of an irreversible oxidation wave at $E_{1/2} = 0.95$ V that is characteristic of the $\text{Mo}(\text{CO})_5$ fragment. Incorporation of CuCl and CuCN fragments to compound 4^+ shows comparable anodic shift already reported when inserting CuCl to 4^+ .¹⁸ Cyclic voltammograms of trinuclear complexes $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{X})_3]^+$ where ($\text{X} = \text{Cl}, \text{CN}, \text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5$), numbered as $4^+, 5^+$, and 6^+ , are shown in Figure 7.

The trinuclear Mo_3S_4 clusters $4^+, 5^+$, and 6^+ reveal a unique reduction wave displaying features of chemical reversibility in the cyclic voltammetric time scale at $E_{1/2} = -0.74, -0.52,$ and -0.24 V, respectively. Replacement of Cl by CN produces a strong anodic shift (ca. 220 mV) which is further pronounced upon coordination of $\text{Mo}(\text{CO})_5$ fragments (ca. 500 mV). These experimental evidence essentially means that CN and $\text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5$ fragment exert a dramatic electron-withdrawing effect on the Mo_3S_4 cluster core as compared to Cl, whereas minor differences are found upon ligand substitution at the Cu site. Like compound 3^+ , cyclic voltammograms of complexes $[\mathbf{6}]\text{BPh}_4$ display an irreversible oxidation wave at

(38) Cotton, F. A.; Llusar, R.; Eagle, C. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4332.

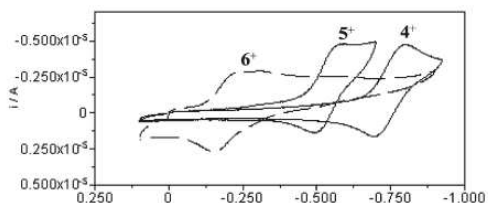


Figure 7. Cyclic voltammogram of compounds 4^+ , 5^+ , and 6^+ recorded in CH_2Cl_2 at 250 mV/s scan rate.

$E_{1/2} = 0.91$ V, which is attributed to the presence of the three $\text{Mo}(\text{CO})_5$ fragments. The observation of a single reduction step is indicative of negligible electronic communication between $\text{Mo}(\text{CO})_5$ fragments through the Mo_3S_4 cluster core.

Conclusions

Synthetic procedures have been explored to facilitate the replacement of terminal chlorine ligands in cubane-type Mo_3CuS_4 and Mo_3S_4 cluster complexes to afford the cyanide-terminated complexes at the Cu or Mo site, namely $[2]\text{PF}_6$ and $[5]\text{PF}_6$, respectively, for ultimate use in the preparation of mixed-metal assemblies. Clean replacement of terminal CuCl by CuCN groups in compound $[1]\text{PF}_6$ is not generally possible in a direct ligand substitution reaction, but can be done by $[3 + 1]$ building block synthesis starting from the trinuclear $[4]\text{PF}_6$ and CuCN . The present study represents the first in which cubane-type Mo_3CuS_4 and Mo_3S_4 complexes have been incorporated into mixed-metal assemblies in which $\text{Mo}(\text{CO})_5$ fragments are bound to the Mo_3CuS_4 and Mo_3S_4 cores through CN-containing linkages. Electronic features of Cu-CN and Mo-CN groups in 3^+ and 6^+ are similar while Mo-CN groups in 6^+ are more sterically crowded than Cu-CN sites in 3^+ . Consequently one may expect differences in the strength of the interaction between the molybdenum carbonyl fragments at both the Cu or the Mo sites. This is clearly demonstrated in solution where thermal cyanide/isocyanide isomerization is observed for 6^+ . Fundamental information about the intrinsic stability of cations 3^+ and 6^+ in the gas phase is provided by energy-dependent electrospray ionization tandem mass spectrometry (EDESI-MS/MS). EDESI-MS/MS representations present, besides the progressive loss of carbonyl ligands as

CO , ease disruption of the $\text{Mo}-\mu\text{CN}-\text{Mo}(\text{CO})_5$ linkages. These results suggest a stronger interaction for the $\text{Cu}-\text{CN}-\text{Mo}(\text{CO})_5$ than the $\text{Mo}-\text{CN}-\text{Mo}(\text{CO})_5$ linkage. The electrochemical measurements reported herein further complete the knowledge gathered on the effect of ancillary ligands on the redox characteristics of $\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4$ ($\text{M}' = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$) and Mo_3S_4 clusters. For example, we have previously reported that the S/Se exchange in their $[\text{Mo}_3\text{M}'\text{Q}_4]^+$ ($\text{M}' = \text{Cu}, \text{Co}; \text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) and $[\text{Mo}_3\text{Q}_4]^+$ starting materials does not significantly affect the redox behavior.³⁹ In the present work, we demonstrate that for the cubane-type Mo_3CuS_4 and Mo_3S_4 complexes, redox variations are strongly affected upon CN ligation at the Mo site, whereas CN coordination to the Cu site produces only a moderate effect on the redox potentials as compared with their Cl counterparts. An identical effect has been previously reported for other cubane-type clusters. For example, redox potentials of cubane-type Fe_4S_4 clusters can be increased by means of cyanide ligation, facilitating the isolation of the first synthetic cluster in the all-ferrous $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^0$ oxidation state.⁴⁰ Likewise, cyanide coordination at the iron sites in cubane-type clusters MFe_3S_4 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{V}$) produce a profound influence on the redox potentials.⁴¹

Acknowledgment. This work was supported by the Spanish Ministerio de Educación y Ciencia (MEC) (Project CTQ2005-09270-C02-01), Ministerio de Ciencia e Innovación (Projects CTQ2008-02670/BQU), and Fundació Bancaixa-Universitat Jaume I (Projects P1.1B2007-12). The authors are also grateful to the Serveis Centrals d'Instrumentació Científica (SCIC) of the Universitat Jaume I for providing us with mass spectrometry, NMR, and X-ray facilities.

Supporting Information Available: Crystallographic data (excluding structure factors) for the structures reported in this paper. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

(39) (a) Feliz, M.; Llusar, R.; Uriel, S.; Vicent, C.; Humphrey, M. G.; Lucas, N. T.; Samoc, M.; Luther-Davies, B. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *349*, 69. (b) Alberola, A.; Llusar, R.; Vicent, C.; Andrés, J.; Polo, V.; Gómez-García, C. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3661.

(40) (a) Scott, T. A.; Zhou, H. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 5628. (b) Scott, T. A.; Berlinguette, C. P.; Holm, R. H.; Zhou, H. C. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2005**, *102*, 9741.

(41) (a) Pesavento, R. P.; Berlinguette, C. P.; Holm, R. H. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 510. (b) Scott, T. A.; Holm, R. H. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3426.

1894 *Inorg. Chem.* 2010, 49, 1894–1904
DOI: 10.1021/ic902244m

Inorganic Chemistry
Article

Hybrid Organic/Inorganic Complexes Based on Electroactive Tetrathiafulvalene-Functionalized Diphosphanes Tethered to C₃-Symmetrized Mo₃Q₄ (Q = S, Se) Clusters

Narcis Avarvari,[†] Kaplan Kiracki,[‡] Rosa Llusar,^{*‡} Victor Polo,^{§||} Ivan Sorribes,[‡] and Cristian Vicent^{*-||}

[†]Université d'Angers, CNRS, Laboratoire de Chimie et Ingénierie Moléculaire, CIMA UMR 6200, UFR Sciences, Bât. K, 2 Bd. Lavoisier, 49045 Angers, France, [‡]Departament de Química Física i Analítica, Universitat Jaume I, Av. Sos Baynat s/n, 12071 Castelló, Spain, [§]Instituto de Biocomputación y Física de los Sistemas Complejos (BIFI), Edificio Cervantes, Corona de Aragón 42, Zaragoza 50009, Spain, ^{||}Departamento de Química Orgánica y Química Física, Universidad de Zaragoza, c) Pedro Cerbuna s/n, 50009 Zaragoza, Spain, and ^{*}Serveis Centrals d'Instrumentació Científica, Universitat Jaume I, Av. Sos Baynat s/n, 12071 Castelló, Spain

Received November 13, 2009

A two-step procedure for the preparation of hybrid complexes based on electroactive tetrathiafulvalene (TTF)-functionalized α -P₂ diphosphanes (α -P₂ = 3,4-dimethyl-3,4-bis(diphenylphosphino)tetrathiafulvalene) and inorganic C₃-symmetrized Mo₃Q₄ (Q = S, Se) clusters, namely, [Mo₃S₄Cl₃(α -P₂)₃]PF₆ (**1**]PF₆) and [Mo₃Se₄Cl₃(α -P₂)₃]PF₆ (**2**]PF₆), is reported. Their molecular and electronic structures are also described on the basis of X-ray diffraction experiments and density functional theory (DFT) calculations aimed at understanding the interactions established between both the organic and the inorganic parts. Cyclic voltammograms of compounds **1**]PF₆ and **2**]PF₆ display reduction features associated to the Mo₃Q₄ core and oxidation characteristics due to the TTF skeleton. The oxidation chemistry of **1**]PF₆ and **2**]PF₆ in solution is also investigated by means of in situ electrospray ionization (ESI) mass spectrometry, UV–vis, and electron paramagnetic resonance (EPR) measurements. Upon addition of increasing amounts of NOPF₆ (less than 3 equiv), the sequential formation of 1ⁿ⁺ (n = 1–4) species was observed whereas addition of a 3-fold excess of NOPF₆ allows to access the three-electron oxidized [Mo₃S₄Cl₃(α -P₂)₃]⁴⁺ (1⁴⁺) and [Mo₃Se₄Cl₃(α -P₂)₃]⁴⁺ (2⁴⁺) cations. These 1⁴⁺ and 2⁴⁺ cations represent still rare examples of complexes with oxidized TTF-ligands that are remarkably stable either toward diphosphane dissociation or phosphane oxidation. Polycrystalline samples of compound **1**]PF₆ were obtained by oxidation of compound **1**]PF₆ using NOPF₆ which were analyzed by solid state absorption, UV–vis, and Raman spectroscopies.

Introduction

The co-assembly of cationic donor tetrathiafulvalene (TTF) derivatives and metal-containing anions has been extensively investigated aimed at preparing hybrid inorganic/organic materials which can introduce multifunctionality (for example by combining a conducting organic network

with an inorganic magnetic component) in the resulting molecular compound.¹ Another way to construct molecular organic–inorganic hybrids based on organic TTF donors and inorganic moieties relies on the covalent association of both components in one building block.² This goal can be accomplished through the functionalization of the TTF core with substituents capable of coordinating a metallic center, such as thiolates,³ phosphanes,^{4–11} acetylacetonates,¹² or

*To whom correspondence should be addressed. E-mail: barrera@sq.uji.es (C.V.), rosa.llusar@qfa.uji.es (R.L.).

(1) (a) Ouahab, L.; Batail, P.; Perrin, C.; Garrigou-Lagrange, C. *Mater. Chem. Bull.* **1986**, *21*, 1223. (b) Penicaud, A.; Batail, P.; Davidson, P.; Leclut, A. M.; Coulon, C.; Perrin, C. *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 117. (c) Kurmoo, M.; Graham, A. W.; Day, P.; Coles, S. J.; Hursthouse, M. B.; Caulfield, J. L.; Singleton, J.; Pratt, F. L.; Hayes, W.; Ducasse, L.; Guionneau, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12209. (d) Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Gómez-García, C.; Laukhin, V. *Nature* **2000**, *408*, 447. (e) Rashid, S.; Turner, S. S.; Day, P.; Howard, J. A. K.; Guionneau, P.; McInnes, E. J. L.; Mabbs, F. E.; Clark, R. J. H.; Firth, S.; Biggs, T. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2095. (f) Gabriel, J. C. P.; Boubekur, K.; Uriel, S.; Batail, P. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2037. (g) Deluzet, A.; Rousseau, R.; Guilbaud, C.; Granger, I.; Boubekur, K.; Batail, P.; Candell, E.; Auban-Senzier, P.; Jerome, D. *Chem.—Eur. J.* **2002**, *8*, 3884. (h) Coronado, E.; Day, P. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5419. (i) Fourmigue, M.; Batail, P. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5379.

(2) Lorcy, D.; Bellec, N.; Fourmigue, M.; Avarvari, N. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 1398.

(3) Kobayashi, H.; Fujiwara, H.; Kobayashi, A. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5243.

(4) Fourmigue, M.; Uzelmeier, C. E.; Boubekur, K.; Bartley, S. L.; Dunbar, K. R. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 343.

(5) Uzelmeier, C. E.; Bartley, S. L.; Fourmigue, M.; Rogers, R.; Grandinetti, G.; Dunbar, K. R. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6706.

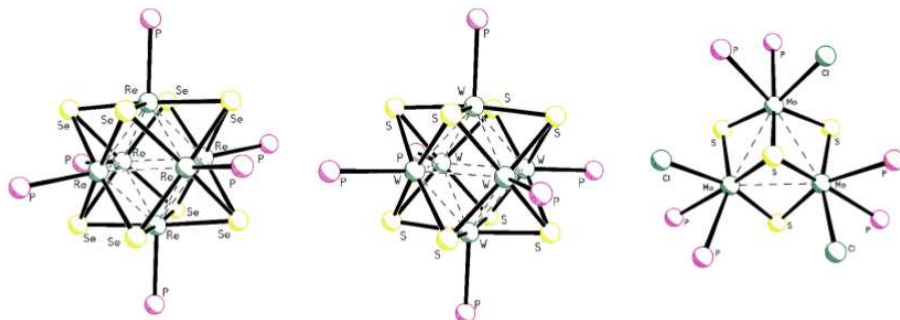
(6) Avarvari, N.; Martin, D.; Fourmigue, M. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643–644*, 292.

(7) Devic, T.; Batail, P.; Fourmigue, M.; Avarvari, N. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3136.

(8) Avarvari, N.; Fourmigue, M. *Chem. Commun.* **2004**, 1300.

Article

Scheme 1. Schematic Drawn at Approximately the Same Scale of Re_6Se_8 , W_6S_8 , and Mo_3S_4 Clusters Together with the Phosphane Coordination Mode (Mono- or Diphosphane)



pyridines.^{13,14} The role of the inorganic part is important in directing the orientation and assembly of its coordinated TTF-functionalized ligands in a predetermined way as dictated by its coordination number and inherent geometry. In this context, besides the use of mononuclear metal centers, the use of molecular metal clusters as platforms for the assembly of electroactive TTF units represents a promising alternative because of their large size combined with their rich coordination chemistry and structural and electronic diversity, which may produce novel synergistic effects between the organic and the inorganic parts, leading to new physicochemical properties.

TTF-functionalized phosphanes represent a family of electroactive TTF-based ligands which possess the ability to coordinate to a large variety of metal centers. From a synthetic point of view, the coordination chemistry of the TTF-functionalized phosphanes to either mono- or polynuclear species is expected to be easily paralleled from that previously reported for the non-TTF-functionalized phosphanes. For example, precedence for mononuclear compounds containing TTF (or dithiafulvalene)-functionalized mono- (P) or diphosphanes (P–P) exists in the form of $[\text{M}(\text{P}-\text{P})\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Ni},^{15} \text{Pd}, \text{Pt}^7$), $[\text{M}(\text{P}-\text{P})_2]^{+2+}$ ($\text{M} = \text{Rh},^4 \text{Cu}, \text{Ag},^9,16 \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Pd}$ and Pt^{16}) complexes as well as

some low-valent metal carbonyl compounds of Mo and W,^{11,17,18} Mn,¹⁸ Ru,¹⁹ Fe,^{6,19} and Re^6 by adaptation of the synthetic procedure developed for the non-TTF-functionalized phosphanes. Regarding cluster-based complexes, octahedral chalcogen face-capped Re_6Se_8 ²⁰ and W_6S_8 ²¹ cluster units with terminal phosphane ligands are known. To the best of our knowledge, Re_6Se_8 and W_6S_8 units have been the first cluster cores used as coordination sites for TTF-containing phosphane ligands.

These octahedrally symmetrized Re_6Se_8 and W_6S_8 clusters display several structural and electronic features different from that found in mononuclear complexes; among them, the wide orientation possibilities of the TTF ligands, the high overall number of electrons delivered upon TTF-based oxidation, as well as the rich electrochemistry displayed by the cluster cores. Hence, the octahedrally symmetrized W_6S_8 - $(\text{TTF})_2\text{PEt}_2$ ₆ and Re_6Se_8 - $(\text{Me}_2\text{TTF})\text{PPh}_2$ ₆ clusters may incorporate at least six electron donor moieties delivering up to 12 electrons (or twelve donor units in W_6S_8 - $(\text{TTF})_2\text{PEt}_2$ ₆, and Re_6Se_8 - $(\text{Me}_2\text{TTF})\text{PPh}_2$ ₆, delivering up to 24 electrons) accompanied by electrochemical features associated to the cluster cores (for example, one oxidation and two reduction waves at $E_{1/2} = 0.12, -0.9$, and -1.0 (vs Ag/AgCl) typically found in W_6S_8 clusters).²² These examples illustrate that the use of molecular forms of metallic clusters as platforms for the assembly of several TTF units holds much promise for the straightforward access toward multidimensional precursors and prompted us to seek new cluster topologies for TTF-based ligand coordination.

In the past years, our group has been involved in the preparation of group VI chalcogenides featuring a Mo_3Q_4 ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) core decorated with diphosphanes.^{23–25} The trinuclear Mo_3Q_4 cluster unit is formed by three molybdenum atoms defining an equilateral triangle, one capping and three bridging

(9) Smucker, B. W.; Dunbar, K. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1309.

(10) Cerrada, E.; Diaz, C.; Diaz, M. C.; Hursthouse, M. B.; Laguna, M.; Light, M. E. *Dalton Trans.* **2002**, 1104.

(11) Pellon, P.; Gachot, G.; Le Bris, J.; Marchin, S.; Carlier, R.; Lorey, D. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2056.

(12) Massue, J.; Bellec, N.; Chopin, S.; Levillain, E.; Roisnel, T.; Clérac, R.; Lorey, D. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8740.

(13) (a) Iwahori, F.; Gohlen, S.; Ouahab, L.; Carlier, R.; Sutter, J.-P. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6541. (b) Setifi, F.; Ouahab, L.; Gohlen, S.; Yoshida, Y.; Saito, G. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1791.

(14) (a) Liu, S.-X.; Dolder, S.; Franz, P.; Neels, A.; Stoekli-Evans, H.; Decurtins, S. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4801. (b) Devic, T.; Avarvari, N.; Batail, P. *Chem.—Eur. J.* **2004**, *10*, 3697.

(15) Fourmigue, M.; Batail, P. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1992**, *129*, 829.

(16) Uzelmeier, C. E.; Smucker, B. W.; Reinheimer, E. W.; Shatruck, M.; O'Neal, A. W.; Fourmigue, M.; Dunbar, K. R. *Dalton Trans.* **2006**, 5259.

(17) (a) Guerro, M.; Roisnel, T.; Pellon, P.; Lorey, D. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3347. (b) Gachot, G.; Pellon, P.; Roisnel, T.; Lorey, D. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2604.

(18) Guerro, M.; Di Piazza, E.; Jiang, X.; Roisnel, T.; Lorey, D. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2345.

(19) Gouverd, C.; Biaso, F.; Cataldo, L.; Berdaz, T.; Geoffroy, M.; Levillain, E.; Avarvari, N.; Fourmigue, M.; Sauvage, F. X.; Wartelle, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 85.

(20) Perruchas, S.; Avarvari, N.; Rondeau, D.; Levillain, E.; Batail, P. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3459.

(21) Yuan, M.; Ulgut, B.; McGuire, M.; Takada, K.; DiSalvo, F. J.; Lee, S.-K.; Abruña, H. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4296.

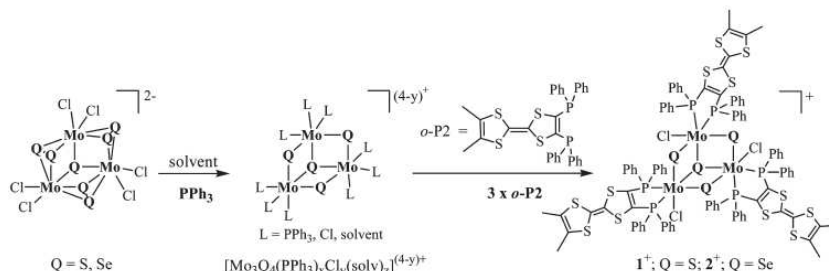
(22) (a) Saito, T.; Yoshikawa, A.; Yamagata, T.; Imoto, H.; Unoura, K. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3588. (b) Venkataraman, D.; Rayburn, L. L.; Hill, L. I.; Jin, S.; Malik, A.-S.; Turneau, K. J.; DiSalvo, F. J. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 828.

(23) Estevan, F.; Feliz, M.; Llusar, R.; Mata, J. A.; Uriel, S. *Polyhedron* **2001**, *20*, 527.

(24) Llusar, R.; Uriel, S.; Vicent, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2813.

(25) Feliz, M.; Llusar, R.; Uriel, S.; Vicent, C.; Humphrey, M. G.; Lucas, N. T.; Samoc, M.; Luther-Davies, B. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *349*, 69.

Scheme 2



chalcogen ligands. For comparative purposes, Scheme 1 shows a schematic representation of the Re_6Se_8 and W_6S_8 clusters for which TTF-phosphanes have been coordinated, together with Mo_3Q_4 clusters investigated herein.

Chelating diphosphanes such as bis(dimethylphosphino)ethane (dmpe) or bis(diphenylphosphino)ethane (dppe) are widely used for the stabilization of Mo_3Q_4 (Q = S, Se) cluster complexes.^{23,24} With regard to TTF-functionalized ligands that parallel dmpe or dppe chemistry, the phosphorus substituted tetrathiafulvalene molecule, *o*-(CH_3)₂(PPh_2)₂TTF (*o*-P₂, see Scheme 2)¹⁵ is a rational choice. However, *o*-P₂ coordination chemistry to polynuclear complexes has been scarcely explored, the only example reported to date being the reaction of $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ with *o*-P₂ in refluxing ethanol to yield the mixed-nuclearity salt $[\text{ReCl}_2(\text{o-P}_2)]_2[\text{Re}_2\text{Cl}_6(\text{o-P}_2)]$.⁵ By analogy with Mo_3Q_4 clusters featuring dmpe or dppe ligands (see Scheme 1), coordination of *o*-P₂ to Mo_3Q_4 clusters would necessarily imply the bidentate coordination of these TTF-based diphosphanes at the outer positions of the Mo sites, thus generating hybrid organic/inorganic C₃-symmetrized Mo_3Q_4 clusters that offers an alternative to the purely organic C₃-symmetrized multi-TTF donor molecules.²⁶ Herein, we investigate the covalent association of the electroactive TTF-based diphosphane ligand *o*-P₂ to the inorganic Mo_3Q_4 cluster cores and the structural, electronic, electrochemical properties as well as oxidation chemistry of the new hybrid molecular complexes both in solution and in solid state.

Experimental Section

Physical Measurements. ³¹P{¹H} NMR spectra were recorded on Varian MERCURY 300 MHz spectrometer, using CD₂Cl₂ as a solvent and are referenced to external 85% H₃PO₄. Raman spectra were recorded on polycrystalline samples with a JASCO NRS 3100 Laser Raman using a He-Ne laser source at 632.8 nm. The laser beam was focused by a microscope equipped with a 20× lens and a spot diameter of 0.2 mm. The power at the surface sample was set to about 50 mW. For the Se-containing sample, namely, [2]PF₆, the power at the surface sample was carefully adjusted at about 1 mW to avoid overheating or burning up processes. Elemental analyses were carried out on a EuroEA3000 Eurovector Analyzer. Electrospray mass spectra

were recorded on a Q-TOF I instrument (Waters, Manchester) using CH₂Cl₂:CH₃CN as solvent. A capillary voltage of 3.5 KV was used in the positive scan mode, and the cone voltage (*U_c*) was set to 15 V to control the extent of fragmentation of the identified ions. Oxidation reactions of compounds [1]PF₆ and [2]PF₆ using different oxidants were monitored by electrospray ionization-mass spectrometry (ESI-MS). Typically, after mixing acetonitrile solutions of clusters [1]PF₆ or [2]PF₆ and dichloromethane methanol solutions of NOPF₆, a drop of the solution was extracted, diluted in acetonitrile, and a positive-ion mass spectrum collected. The oxidation reaction immediately reached the equilibrium since variations in chemical speciation were not observed after the addition of the oxidant. The chemical composition of each peak was assigned by comparison of the isotope experimental pattern with that calculated using the MassLynx 4.1 program. Cyclic voltammetry experiments were performed with a Echochemie Pgst 20 electrochemical analyzer. All measurements were carried out with a conventional three-electrode configuration consisting of platinum working and auxiliary electrodes and a Ag/AgCl reference electrode containing aqueous 3 M KCl. The solvent used in all experiments was CH₂Cl₂ (Merck HPLC grade). The supporting electrolyte was 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate. *E*_{1/2} values were determined as 1/2 (*E_a* + *E_c*), where *E_a* and *E_c* are the anodic and cathodic peak potentials, respectively. EPR spectra have been recorded on a Bruker 300 spectrometer (X-band). Electrochemical oxidations were carried out in situ in the EPR cavity using a two-electrodes cell; solutions in tetrahydrofuran (THF, 10⁻⁶ M) were carefully dried and degassed, and ammonium hexafluorophosphate (0.1 M) was used as supporting electrolyte. Sample tubes for the study of chemical oxidation products were prepared inside a glovebox.

General Procedures. All reactions were carried out under a nitrogen atmosphere using standard Schlenck techniques. The polymeric phases { $\text{Mo}_3\text{Q}_4\text{Cl}_6$ }_{*n*} (Q = S, Se),^{27,28} molecular (*n*-Bu₄N)₂[$\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6$]²⁹ and (PPh₄)₂[$\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Cl}_6$],²⁸ and the *o*-P₂ ligand were prepared according to literature methods.¹⁵ The remaining reactants were obtained from commercial sources and used as received. Solvents for synthesis were dried and degassed by standard methods before use.

Synthesis. [$\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{o-P}_2)_3$]PF₆ ([1]PF₆). To an orange suspension of (Bu₄N)₂[$\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6$] (47 mg, 0.039 mmol) in CH₃OH (10 mL) was added a 5-fold-excess of PPh₃ (51 mg, 0.195 mmol) under nitrogen. The color of the solution turns green immediately. After 2 h, *o*-P₂ (117 mg, 0.195 mmol) was added, and the solution was stirred overnight at room temperature

(26) (a) Fourniguet, M.; Johansen, I.; Boubekeur, K.; Nelson, C.; Batail, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3752. (b) Blanchart, P.; Svenstrup, N.; Rault-Berthelot, J.; Riou, A.; Becher, J. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1743. (c) Gonzalez, A.; Segura, J. L.; Martin, N. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3083. (d) Hasegawa, M.; Takano, J.-i.; Enozawa, H.; Kuwatani, Y.; Iyoda, M. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 4109. (e) Danila, I.; Riobé, F.; Puigmarç-Luis, J.; Pérez del Pino, A.; Wallis, J. D.; Amabilino, D.; Avarvari, N. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4495.

(27) Fedin, V. P.; Sokolov, M. N.; Gerasko, O.; Kolesov, B. A.; Fedorov, V. Y.; Mironov, Y. V.; Yufit, D. S.; Slovohotov, Y. L.; Struchkov, Y. T. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *175*, 217.

(28) Fedin, V. P.; Sokolov, M. N.; Gerasko, A. O.; Virovets, A. V.; Podbereskaya, N. V.; Fedorov, V. Y. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *187*, 81.

(29) Fedin, V. P.; Sokolov, M. N.; Fedorov, V. Y.; Yufit, D. S.; Struchkov, Y. T. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *179*, 35.

Article

Table 1. Crystallographic Data for *o*-P₂S, [Mo₃Se₄Cl₃(*o*-P₂)₃]PF₆·2CH₂Cl₂ (1·2CH₂Cl₂) and [Mo₃Se₄Cl₃(*o*-P₂)₃]·CH₂Cl₂·C₄H₁₀O (2·CH₂Cl₂·C₄H₁₀O)

compound	<i>o</i> -P ₂ S	1·2CH ₂ Cl ₂	2·CH ₂ Cl ₂ ·C ₄ H ₁₀ O
empirical formula	C ₃₂ H ₂₆ P ₂ S ₅	C ₉₈ H ₈₂ C ₁₇ F ₆ Mo ₃ P ₇ S ₁₆	C ₁₀₁ H ₉₀ Cl ₂ F ₆ Mo ₃ OP ₇ S ₁₂ Se ₄
formula weight	632.77	2639.36	2816.15
crystal system	triclinic	triclinic	triclinic
<i>a</i> , Å	10.604(2)	14.068(3)	14.126(2)
<i>b</i> , Å	12.096(3)	17.676(4)	17.742(3)
<i>c</i> , Å	14.241(3)	26.844(6)	27.004(4)
α, deg	65.76(2)	96.714(5)	97.207(3)
β, deg	71.15(2)	105.056(4)	104.872(3)
γ, deg	70.89(2)	112.660(4)	112.674(3)
<i>V</i> , Å ³	1535.6(5)	5770(2)	5841.3(15)
<i>T</i> , K	293(2)	223(2)	223(2)
space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>Z</i>	2	2	2
μ(Mo Kα), mm ⁻¹	0.503	0.923	2.042
reflections collected	10387	32176	33031
φ range for data collection	1.90 to 22.50	0.81 to 25.00	0.81 to 25.00
unique reflections/ <i>R</i> (int)	3816 [<i>R</i> (int) = 0.1822]	20297 [<i>R</i> (int) = 0.0602]	20542 [<i>R</i> (int) = 0.0305]
goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.810	1.186	1.159
<i>R</i> 1 ^a / <i>wR</i> 2 ^b	<i>R</i> 1 = 0.0644 <i>wR</i> 2 = 0.1240 <i>R</i> 1 = 0.1865 <i>wR</i> 2 = 0.1580	<i>R</i> 1 = 0.0778 <i>wR</i> 2 = 0.2030 <i>R</i> 1 = 0.1449 <i>wR</i> 2 = 0.2387	<i>R</i> 1 = 0.0500 <i>wR</i> 2 = 0.1453 <i>R</i> 1 = 0.0775 <i>wR</i> 2 = 0.1609
residual ρ/e Å ⁻³	0.445 and -0.317	2.761 and -1.861	1.289 and -0.863

$$^a R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, \quad ^b wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}.$$

to give an orange slurry. After evaporation of the solvent, the resulting orange precipitate was redissolved in CH₂Cl₂, filtered and adsorbed onto a silica gel column. After washing of the column with acetone, elution with a KPF₆ solution in acetone (1 mg/mL) afforded a very concentrated orange solution. This solution was taken to dryness, redissolved in CH₂Cl₂, and filtered to remove the insoluble KCl or KPF₆ inorganic salts. Finally, an air stable microcrystalline orange-brown solid, characterized as [Mo₃Se₄Cl₃(*o*-P₂)₃]PF₆ ([1]PF₆), was obtained by slow diffusion of diethyl ether into the filtrate (90 mg, 94%). (Found: C 46.56, H 2.80, C₉₆H₇₈F₆P₇Cl₃S₁₆Mo₃ required C 46.48, H 2.95); ³¹P{¹H} NMR (121.49 MHz, CD₂Cl₂): δ = 31.4 (s), 27.3 (s), -143.9 (sept, ¹J_{P-F} = 706 Hz); ESI(+)-MS *m/z* = 2324, 1⁺.

[Mo₃Se₄Cl₃(*o*-P₂)₃]PF₆ ([2]PF₆). To a brown solution of (PPh₄)₂[Mo₃Se₄Cl₃] (25 mg, 0.015 mmol) in CH₃CN (5 mL) was added a 5-fold-excess of PPh₃ (20 mg, 0.075 mmol) under nitrogen without apparent color change. After 2 h, *o*-P₂ (45 mg, 0.075 mmol) was added, and the solution was stirred overnight at room temperature to give a brown precipitate. After evaporation of the solvent, the resulting brown precipitate was redissolved in CH₂Cl₂, filtered and adsorbed onto a silica gel column. After washing of the column with acetone, elution with a KPF₆ solution in acetone (1 mg/mL) afforded a very concentrated brown solution. This solution was taken to dryness, redissolved in CH₂Cl₂, and filtered to remove the insoluble KCl or KPF₆ inorganic salts. Finally, an air stable microcrystalline brown solid, characterized as [Mo₃Se₄Cl₃(*o*-P₂)₃]PF₆ ([1]PF₆), was obtained by slow diffusion of diethyl ether into the filtrate (25 mg, 63%). (Found: C 45.56, H 3.06, C₉₆H₇₈F₆P₇Cl₃S₁₂Se₄Mo₃ required C 45.20, H 3.08); Raman IR *ν*_{max}/cm⁻¹; ³¹P{¹H} NMR (121.49 MHz, CD₂Cl₂): δ = 35.5 (s), 21.5 (s), -143.9 (sept, ¹J_{P-F} = 706 Hz); ESI(+)-MS *m/z* = 2510, 2⁺.

[Mo₃Se₄Cl₃(*o*-P₂)₃](PF₆)₄ ([1](PF₆)₄). To a brown-orange solution of [1]PF₆ (8 mg, 0.003 mmol) in CH₂Cl₂ (3 mL) at 0 °C was added a CH₂Cl₂/MeOH (7:3) solution of NOPF₆ (2.3 mg, 0.013 mmol) under nitrogen. The solution is completely dark green in 5 min, indicative of the presence of the I⁴⁺ cation. The resulting solution was taken to dryness to yield a green polycrystalline product characterized as [1](PF₆)₄ (9.3 mg, 99%); (Found: C 38.35, H 2.60, C₉₆H₇₈F₂₄P₁₀Cl₃S₁₆Mo₃ required C 38.62, H 2.63); ESI(+)-MS *m/z* = 581.2, 1⁺; 823.2 {[I⁴⁺ + PF₆]}³⁺.

X-ray Crystallographic Study. The crystals were mounted on the tip of a glass fiber with the use of epoxy cement. X-ray

diffraction experiments were carried out on a Bruker SMART CCD diffractometer for [1]PF₆·2CH₂Cl₂ and [2]PF₆·C₄H₁₀O·CH₂Cl₂, using Mo-Kα radiation (λ = 0.71073 Å) at 223 K. Data were collected with a frame width of 0.3° in *ω* and a counting time of 25 sec per frame at a crystal to detector distance of 4 cm.

X-ray diffraction experiments for *o*-P₂S were carried out on a Stoe Imaging Plate System using Mo-Kα radiation (λ = 0.71073 Å) at 293 K. The diffraction frames were integrated using the SAINT package and corrected for absorption with SADABS.³⁰ The structures were solved by direct methods and refined by the full-matrix method based on *F*² using the SHELXTL software package.³¹ The crystal parameters and basic information relating data collection and structure refinement for monosulfurized *o*-P₂S and compounds [1]PF₆·2CH₂Cl₂ and [2]PF₆·C₄H₁₀O·CH₂Cl₂ are summarized in Table 1.

Compound *o*-P₂S crystallizes in the triclinic space group *P* $\bar{1}$, with one independent molecule in a general position in the unit cell. All non-H atoms were refined anisotropically, and hydrogen atoms were introduced at calculated positions (riding model), included in structure factor calculations but not refined. Compounds [1]PF₆·2CH₂Cl₂, and [2]PF₆·C₄H₁₀O·CH₂Cl₂ are isostructural and crystallize in the *P*1 space group. All cluster and PF₆⁻ atoms were refined anisotropically while the positions of hydrogen from methyl and phenyl groups in the diphosphate ligands were generated geometrically, assigned isotropic thermal parameters, and allowed to ride on their respective parent carbon atoms. A number of highly disordered solvent molecules were found which were modeled as follows: for compound [1]PF₆·2CH₂Cl₂, four independent dichloromethane molecules were found and refined isotropically as rigid groups. Their occupancies were also refined yielding a 0.75 occupancy for CH₂Cl₂ molecules centered at C(100) and C(200) and 0.25 for those centered at C(300) and C(400). Hydrogen atoms of CH₂Cl₂ molecules were not included in the refinement. For compound [2]PF₆·C₄H₁₀O·CH₂Cl₂, one diethylether molecule was located, refined isotropically under rigid conditions, and its hydrogen atoms geometrically generated. Additionally, two independent dichloromethane molecules were found and refined

(30) (a) SAINT 5.0; Bruker Analytical X-Ray Systems: Madison, WI, 1996; (b) Sheldrick, G. M. SADABS, empirical absorption program, University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1996.

(31) Sheldrick, G. M. SHELXTL, 5.1; Bruker Analytical X-Ray Systems: Madison, WI, 1997.

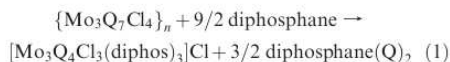
isotropically as rigid groups. Their occupancies were also refined yielding a 0.75 occupancy for CH₂Cl₂ molecules centered at C(300) and 0.25 for those centered at C(400). Hydrogen atoms of CH₂Cl₂ molecules were not included in the refinement.

Computational Methods

All calculations were carried out using the ADF 2005 program.³² All species studied were optimized starting from the X-ray structure using DFT calculations, in particular the BP86 generalized gradient approximation, triple- ξ plus polarization Slater-type orbital basis sets,³³ (BP86/VTZP), and a fine mesh for numerical integration of the matrix elements. Large frozen cores (Mo·4p, Cl·2p, S·2p, P·2p, C·1s) were employed. Relativistic effects are considered using the ZORA formalism.³⁴

Results and Discussion

***o*-P₂ Coordination to Mo₃Q₄ (Q = S, Se) Clusters: Synthesis and Crystal structure of [1]PF₆ and [2]PF₆.** The most convenient and rational approach to obtain Mo₃(μ_3 -Q)(μ -Q)₃ (hereafter named as Mo₃Q₄; Q = S, Se) clusters bearing diphosphane ligands consists in the reaction of Mo₃(μ_3 -Q)(μ -Q)₃-based clusters (hereafter named as Mo₃Q₇), typically starting from the polymeric phases {Mo₃Q₇Cl₄}_n or the molecular [Mo₃Q₇Cl₆]²⁻ dianions, with the appropriate phosphane ligand. This process implies the reduction of the Q₂²⁻ dichalcogenide bridges present in Mo₃Q₇ clusters to Q²⁻ chalcogenides in Mo₃Q₄. Fedin et al. first reported the synthesis of diphosphane-containing [Mo₃Se₄Cl₃(dpp)₃]Cl and [W₃Se₄Br₃(dpp)₃]Br complexes by reaction of the polymeric {Mo₃Se₇Cl₄}_n phase or the molecular [W₃Se₇Br₆]²⁻ dianion, respectively with an excess of dpp.^{28,33} Later on, we comprehensively investigated this synthetic methodology pointing out that the solvent plays a crucial role in the excision of polymeric {Mo₃Q₇Cl₄}_n (Q = S, Se) phases with diphosphanes, the reaction in boiling acetonitrile with reaction times close to 48 h being a general route for the preparation of complexes with formula [Mo₃Q₄Cl₃(diphos)₃]⁺ according to reaction 1.^{23,24} The generality of this procedure has been further illustrated by using different diphosphanes decorated with functional groups furnishing chirality or water solubility to the Mo₃Q₄ clusters.³⁶



Initially, we attempted to extend this general route to the coordination of the TTF-functionalized *o*-P₂ diphosphane,

although all attempts to coordinate this ligand to the trinuclear Mo₃S₄ unit starting from the polymeric {Mo₃S₇Cl₄}_n or the [Mo₃S₇Cl₆]²⁻ dianion in boiling acetonitrile were unsuccessful as evidenced by the dominant presence of the initial cluster and the *o*-P₂ ligand in the reaction media. Besides the starting materials, the only characterizable product was the monosulfurized *o*-P₂=S diphosphane isolated by silica-gel chromatography and characterized spectroscopically and by single crystal X-ray diffraction methods (see Supporting Information, Figure S1). A similar sulfurized dithiafulvenylphosphane ligand has been prepared by oxidation with S₈ in dichloromethane and structurally characterized.¹⁸ We believe that the low basicity of the *o*-P₂ ligand prevents bridging S₂²⁻ disulfide reduction in Mo₃S₇ clusters to afford S²⁻ sulfides, thus avoiding the formation of Mo₃S₄ phosphane clusters. Thus, an alternative strategy was necessary to coordinate *o*-P₂ to these Mo₃S₄ cluster units. We decided to first reduce the S₂²⁻ ligands in [Mo₃S₇Cl₆]²⁻ to afford soluble forms of the molecular Mo₃S₄ complexes and subsequently coordinate the *o*-P₂ ligand. For this purpose, we reacted the [Mo₃S₇Cl₆]²⁻ dianion with a 5-fold excess of PPh₃, the progressive formation of a green solution characteristic of Mo₃S₄ complexes being observed.²⁹ It has been previously reported that the interaction of {Mo₃Se₇Cl₄}_n with PEt₃ in methanol most likely produces a mixture of Mo₃Se₄ complexes with coordinated methanol, PEt₃, and halide ligands based on its subsequent reactivity.³⁷ By analogy with these results, we postulate that a mixture of complexes of general formula [Mo₃Q₄(PPh₃)₃Cl₃(solv)₂]^{(4-y)+} is obtained after treatment of [Mo₃S₇Cl₆]²⁻ with PPh₃. Addition of *o*-P₂ to this solution yields after chromatographic workup, the corresponding hybrid molecular complex [Mo₃S₄Cl₃(*o*-P₂)₃]PF₆ ([1]PF₆) (see Scheme 2). Taking advantage of the easy availability of the selenium [Mo₃Se₇Cl₆]²⁻ dianion, we have adapted the synthesis of [1]PF₆ to prepare the Se homologue, namely, [Mo₃Se₄Cl₃(*o*-P₂)₃]PF₆ ([2]PF₆), by reacting [Mo₃Se₇Cl₆]²⁻ with PPh₃ and *o*-P₂ according to Scheme 2.

Both [1]PF₆ and [2]PF₆ were obtained in moderate yields (94% for [1]PF₆ and 63% for [2]PF₆). Compounds [1]PF₆ and [2]PF₆ are conveniently identified in solution by ³¹P{¹H} where two phosphorus resonances at about $\delta = 28$ and 24 ppm for [1]PF₆ and 31 and 21 ppm for [2]PF₆ are observed in agreement with a C₃-symmetrized cluster environment.^{24,38} Further support on the integrity of compounds [1]PF₆ and [2]PF₆ is provided by ESI mass spectrometry where the 1⁺ ($m/z = 2324$) and 2⁺ ($m/z = 2510$) cations are observed as the base peaks in their respective spectra.

Single crystal X-ray diffraction studies reveal that compounds [1]PF₆ and [2]PF₆ are isostructural and crystallize in the triclinic *P*1 space group. This space group does not have crystallographically imposed C₃ symmetry; however, the small deviations in the intermetallic distances for [1]PF₆ and [2]PF₆ are indicative of C₃ symmetrized complexes. The molecular structure of the 1⁺

(32) Velde, G. T.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Guerra, C. F.; Van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931.

(33) (a) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098. (b) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.

(34) (a) Vanlenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597. (b) Vanlenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9783. (c) Vanlenthe, E.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 6505.

(35) Fedin, V. P.; Sokolov, M. N.; Myakishev, M. N.; Gerasko, A. O.; Fedorov, V. Y. *Polyhedron* **1991**, *10*, 1311.

(36) (a) Feliz, M.; Guillamon, E.; Llusar, R.; Vicent, C.; Stiriba, S. E.; Perez-Prieto, J.; Barberis, M. *Chem.—Eur. J.* **2006**, *12*, 1486. (b) Algara, A. G.; Basallote, M. G.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Guillamon, E.; Llusar, R.; Segarra, M. D.; Vicent, C. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7668.

(37) Saito, T.; Kajitani, Y.; Yamagata, T.; Imoto, H. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2951.

(38) Cotton, F. A.; Llusar, R.; Eagle, C. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4332.

Article

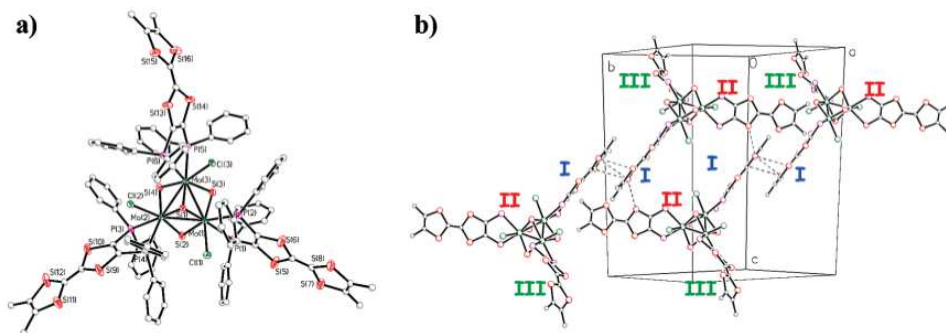


Figure 1. (a) ORTEP plot (50% thermal probability ellipsoids) of the $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(o\text{-P}_2)_3]^+$ (1^+) cation; carbon atoms are drawn as spheres for clarity; (b) crystal packing of compound **1** $[\text{PF}_6]$ with the $o\text{-P}_2$ -numbering (I, II, and III) scheme and TTF close contacts ($\text{S}\cdots\text{S}$ below 4 Å); phenyl groups are omitted for clarity.

Table 2. Selected Bond Distances and Folding Angles for $[\text{Mo}_3\text{S}_4(o\text{-P}_2)_3\text{Cl}_3]\text{PF}_6 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($1 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$) and $[\text{Mo}_3\text{Se}_4(o\text{-P}_2)_3\text{Cl}_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ($2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$)^a

dist. (Å) and angles (deg)	$1 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$
Mo–Mo range	2.7731(12)–2.7753(12)	2.8464(8)–2.8552(8)
Mo–($\mu_3\text{-Q}$) range	2.343(3)–2.354(3)	2.4692(8)–2.4801(8)
Mo–($\mu\text{-Q}$) ^b range	2.298(3)–2.314(3)	2.4227(8)–2.4392(8)
Mo–($\mu\text{-Q}$) ^c range	2.277(3)–2.280(3)	2.3966(8)–2.4042(9)
Mo–Cl range	2.470(2)–2.474(3)	2.4764(16)–2.4832(16)
folding along the P···P hinge (θ_1)	$o\text{-P}_2(\text{I})$ 20.5(3)– $o\text{-P}_2(\text{II})$ 26.8(3)– $o\text{-P}_2(\text{III})$ 23.6(3)	$o\text{-P}_2(\text{I})$ 20.2(2)– $o\text{-P}_2(\text{II})$ 26.0(2)– $o\text{-P}_2(\text{III})$ 24.3(2)
folding along the S···S hinge (θ_2)	$o\text{-P}_2(\text{I})$ 5.39(7)– $o\text{-P}_2(\text{II})$ 15.79(6)– $o\text{-P}_2(\text{III})$ 23.06(7)	$o\text{-P}_2(\text{I})$ 4.61(13)– $o\text{-P}_2(\text{II})$ 16.71(14)– $o\text{-P}_2(\text{III})$ 28.81(11)

^a Mo– $\mu\text{-Q}$ distance *trans* to Mo–P(2) bond. ^b Mo– $\mu\text{-Q}$ distance *trans* to Mo–Cl. ^c Mo– $\mu\text{-Q}$ distance *trans* to Mo– $\mu\text{-S}$.

cation is depicted in Figure 1a. Table 2 summarizes the most relevant bond distances for these complexes.

Each molybdenum atom in 1^+ (also applicable to 2^+) presents a pseudooctahedral coordination environment, with two out of three external positions being occupied by the phosphorus atoms of the $o\text{-P}_2$ ligand, one *trans* to the ($\mu_3\text{-Q}$), and another *trans* to the ($\mu\text{-Q}$). The third position is occupied by a chlorine atom, which is situated *trans* to the remaining ($\mu\text{-Q}$). The replacement of sulfur by selenium mainly affects the bond distances within the Mo_3Q_4 cuboidal core, the most significant variation being an increase of about 0.08 Å in the Mo–Mo bond distance, ascribed to the increased atomic radius of selenium.

Incomplete cubane-type Mo_3Q_4 clusters featuring alkyl or aryl diphosphane (dmpe or dppe) ligands appears as discrete entities in the solid state;^{24,25,38,39} however, the nature of the outer TTF-functionalized ligands in **1** $[\text{PF}_6]$ and **2** $[\text{PF}_6]$ may play an important structural role because of the potential formation of short interligand $\text{S}\cdots\text{S}$ or ligand-cluster $\text{S}\cdots\text{Q}$ contacts between neighboring clusters. The involvement of sulfur atoms from the cluster core and the peripheral ligands in the formation of supramolecular structures in the solid state has also been previously observed for the C_3 -symmetrized Mo_3S_7 clusters.⁴⁰

The crystal packing of **1** $[\text{PF}_6]$ and **2** $[\text{PF}_6]$ can be rationalized by considering the distinctive participation of the three non-crystallographically equivalent $o\text{-P}_2$ ligands in short contacts with neighboring clusters. Hence, dimerization between coplanar crystallographically equivalent $o\text{-P}_2(\text{I})$ ligands (those defined by the phosphorus P1–P2) occurs in the solid state through short $\text{S}\cdots\text{S}$ contacts (typically below 4.0 Å) between the sulfur atoms from the outer five-membered ring of one $o\text{-P}_2(\text{I})$ ligand and its crystallographically equivalent ligand belonging to a neighbor cluster. These interactions, (illustrated in Figure 1b for the 1^+ cation) formally result in dimers or trimers in the solid state with a minimum plane-to-plane distance of 3.595(6) Å (for 1^+) and 3.509(5) (for 2^+). These dimers are further connected through intermolecular $\text{S}\cdots\text{S}$ contacts between non-coplanar $o\text{-P}_2(\text{I})$ and $o\text{-P}_2(\text{II})$ (those defined by the phosphorus P3–P4) ligands (angle between the plane defined by the TTF skeleton 85.6(5)° for 1^+ and 87.4(3)° for 2^+) defining a two-dimensional (2D) network across the *bc* plane. The $o\text{-P}_2(\text{III})$ ligands (those defined by the phosphorus P5–P6) remain non-interacting in the solid state. We believe that the significant steric hindrance provided by the phenyl groups prevents a closer stacking of the TTF units.

Another structural feature of cations 1^+ and 2^+ is that the MoP_2C_2 metallacycle is folded along the P···P hinge (θ_1) in the 20.5(3)–26.8(3) range for 1^+ and 20.2(2)–26.0(2) range for 2^+ with no clear tendencies on these values on going from $o\text{-P}_2(\text{I})$ to $o\text{-P}_2(\text{III})$. The five-membered ring of the TTF core directly linked to the P atoms is also folded along the S···S hinge (θ_2) by 5.39(7) (for 1^+) and 4.61(13) (for 2^+) for the dimerized $o\text{-P}_2(\text{I})$ ligand. This value is significantly increased for $o\text{-P}_2(\text{II})$ 15.79(6)

(39) Llusar, R.; Sorribes, I.; Vicent, C. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4837.

(40) (a) Garriga, J. M.; Llusar, R.; Uriel, S.; Vicent, C.; Usher, A. J.; Lucas, N. T.; Humphrey, M. G.; Samoc, M. *Dalton Trans.* **2003**, 4546. (b) Llusar, R.; Uriel, S.; Vicent, C.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Gómez-García, C. J.; Braida, B.; Canadell, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12076. (c) Alberola, A.; Llusar, R.; Triguero, S.; Vicent, C.; Sokolov, M. N.; Gomez-Garcia, C. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3440.

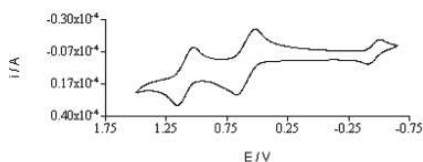


Figure 2. Cyclic voltammogram for compounds [1]PF₆ in CH₂Cl₂ at a scan rate of 500 mV s⁻¹.

(for **1**⁺) and 16.71(14) (for **2**⁺) and the non-interacting *o*-P₂(**III**) 23.06(3) (for **1**⁺) and 28.11(11) (for **2**⁺). Such folding angles (θ_1 and θ_2) are not unprecedented in the solid state for metal coordinated *o*-P₂ ligands and TTF donors and have already been observed in a number of transition metal complexes bearing TTF-functionalized diphosphane ligands,^{4,15} thus illustrating the flexibility of the TTF core.

Electrochemistry

Mo₃Q₄ clusters are electron precise with six metal electrons, a formal +4 oxidation state for the molybdenum atoms, and are known to undergo rich electrochemical activity upon reduction. For example, the electrochemical behavior of the complexes [Mo₃Q₄(dippe)₃Cl₃]PF₆ (where formally the TTF framework of the *o*-P₂ ligand has been replaced by an ethylene bridge at parity of phenyl groups at the P atoms) exhibits a reversible process centered at about $E_{1/2} = -0.5$ V (vs Ag/AgCl). This process has been tentatively assigned to the two-electron reduction of the cluster core involving the couple Mo^{IV}₃Q₄/Mo^{IV-2}₃Q₄.²⁵ Regarding the TTF-based ligands, two reversible one-electron redox processes are observed for the free *o*-P₂ ligand at $E_{1/2} = 0.46$ and 0.91 V (vs Ag/AgCl). To investigate the effect of covalently associating *o*-P₂ ligands to the Mo₃Q₄ cluster cores, the redox properties of clusters [1]PF₆ and [2]PF₆ have been studied by cyclic voltammetry. Cyclic voltammograms of [1]PF₆ and [2]PF₆ performed in dichloromethane (see Figure 2) exhibit a reduction wave at $E_{1/2} = -0.46$ V (for **1**⁺) and $E_{1/2} = -0.48$ V (for **2**⁺) (vs Ag/AgCl) which is associated to the reduction of the Mo₃Q₄ cluster core. Two oxidation waves are also observed that correspond to the generation of the radical cation and the dication involving the TTF skeleton at $E_{1/2} = 0.58$ V and $E_{1/2} = 1.05$ V, respectively. A comparison of the peak currents for both waves suggests that the first and the second oxidation involve identical oxidation process that can be assigned to the couples [Mo₃Q₄Cl₃(*o*-P₂)₃]^{+/+} and then [Mo₃Q₄Cl₃(*o*-P₂)₃]^{4+/7+}. Non-appreciable broadening of these oxidation waves indicated the absence of sizable intramolecular or intermolecular interactions between TTF moieties.

Upon *o*-P₂ complexation to Mo₃Q₄ clusters, the *o*-P₂ donors experience a significant anodic shift (115 and 220 mV for the first and second oxidation process, respectively) as compared with the free phosphanes oxidation potentials, a common observation for related *o*-P₂-containing metal complexes.² This implies a prominent interaction through space or through bond between the TTF core and the metallic fragment. To investigate in more detail the electronic structures of these species, DFT calculations are reported in the next section.

Theoretical Analysis of the Molecular Orbital Diagram.

To provide a better understanding on the nature of the active orbitals, DFT calculations at the BP86/VTZP level have been carried out on a model system of cation **1**⁺ where phenyl substituents and terminal methyl groups are replaced by hydrogen atoms, **1a**⁺. Full geometry optimization of **1a**⁺ yields bond distances and angles in reasonable agreement with X-ray results although bond distances are systematically enlarged because of the absence of the crystal environment. However, despite the overall C₃-symmetry of the model **1a**⁺ cluster, a low energetic cost is expected to be required for the folding of the MoP₂C₂ metallacycle along the P · · · P hinge (θ_1) of the diphosphane unit thus lowering such symmetry as it has been analyzed in other similar structures.⁴¹ For this reason, folding angles of the ligands were not well reproduced most likely because of their strong dependence on three effects, namely, the bulky phenyl groups not considered in the calculation, on the specific intercluster interactions, and crystal packing forces. Inspection of the molecular orbital diagram (see Figure 3) reveals that the highest occupied molecular orbitals (HOMOs) are threefold-degenerate, corresponding to the π -system of individual (and isolated) TTF ligands. This picture is in contrast with previous analysis of molecular orbitals of dithiolate Mo₃S₇ clusters,⁴² in which the π -systems of the three dithiolate ligands are combined through the metallic fragment. For the **1a**⁺ complex, the connection of TTF ligands to the metallic core through σ bonds of the phosphorus atoms avoids all possible bonding/antibonding combination with d-type orbitals available at molybdenum atoms, leading to well isolated TTF ligands with an excess of electronic charge in the π -system, a behavior already observed, for example, in [(*o*-P₂)M(CO)₄] (M = Mo, W) complexes.¹⁹

Chemical and Electrochemical Oxidation of Compounds [1]PF₆ and [2]PF₆. The two-step chemical or electrochemical oxidation of TTF and its derivatives offers the possibility of controlling the production of neutral, radical cation, or dication in solution with the aim of developing new molecular materials with applications such as molecular switches, non linear optical materials, or the preparation of supramolecular systems.⁴³ Moreover, solid state chemistry of TTF-based donors have also attracted much interest, especially for the development of new organic metals and superconductors.⁴⁴ An interesting class of TTF-based materials is that comprising compounds featuring multiple TTF moieties arranged in highly symmetrical environments by using different platforms. For example, the study of hexakis-TTF

(41) Frantz, R.; Guillaumon, E.; Lacour, J.; Llusar, R.; Polo, V.; Vicent, C. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10717.

(42) Llusar, R.; Triguero, S.; Polo, V.; Vicent, C.; Gomez-Garcia, C.; Jeannin, O.; Fournigue, M. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9400.

(43) (a) Jorgensen, T.; Hansen, T. K.; Becher, J. *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 41. (b) Batail, P.; Boubekur, K.; Fournigue, M.; Gabriel, J.-C. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3005. (c) Bryce, M. R.; Devonport, W.; Goldenberg, L. M.; Wang, C. *Chem. Commun.* **1998**, 945. (d) Bryce, M. R. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 589. (e) Nielsen, M. B.; Lomholt, C.; Becher, J. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 153. (f) Segura, J. L.; Martin, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 1372.

(44) (a) Williams, J. M.; Ferraro, J. R.; Thorn, R. J.; Carlson, K. D.; Geiser, U.; Wang, H. H.; Kini, A. M.; Whangbo, M. H., *Organic Superconductors*. Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ, 1992; (b) Day, P.; Kummo, M. *J. Mater. Chem.* **1997**, *8*, 1291. (c) Batail, P. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4887.

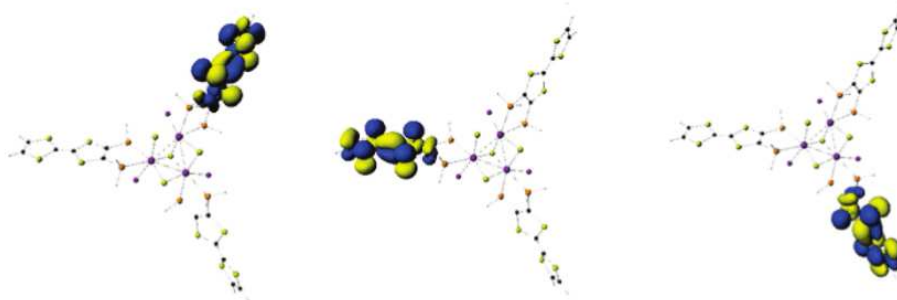


Figure 3. Representation of the three HOMOs of $1a^+$ complex calculated at the DFT level.

donors with hexagonal symmetry relies on the use of all-functionalized benzene as platform,⁴⁵ whereas C_3 -symmetrized TTF trimers typically relies on the use of 1,3,5 substituted benzene moieties,²⁶ or tris-annulated macrocycles.⁴⁶ Another interesting example has been recently reported by Coulon and Batail with the preparation of the (EDT-TTF-CONH₂)₂[Re₆Se₈(CN)₆] salt, an organic–inorganic system where the amide-functionalized TTF donor expresses the 3-fold symmetry of the inorganic cluster anion.⁴⁷

The interest of these highly symmetrical molecules is 2-fold: (i) on one side, they inherently possess degenerate frontier orbitals, and (ii) on the other side, they may be involved in distinctive intra- or intermolecular interactions modulated by their molecular symmetry, leading to highly symmetrized networks in the solid state. Regarding cluster based platforms, correlations between molecular geometry and network symmetry have been recently highlighted by DiSalvo's group for the octahedrally symmetrized W₆S₈((TTF)PEt₂)₆ complex which assembles in closest packings in the solid state, where each molecule maintains good intermolecular contacts with multiple closest neighbors mainly dictated by the O_h symmetry of the molecular cluster.²¹ In this context, we believe that cations 1^+ and 2^+ , with TTF "arms" around a C_3 -symmetrized Mo₃Q₄ platform held together by phosphorus linkage, are interesting targets for the study of their oxidation chemistry. For this purpose we have undertaken an investigation of the chemical or electrochemical oxidation of compounds 1^+ and 2^+ both in solution and in the solid state.

Solution Speciation upon Oxidation. Oxidation reactions of compounds [1]PF₆ and [2]PF₆ using NOPF₆ as oxidant were monitored in situ by ESI-MS. This technique has proved to be a convenient tool for the characterization of Mo₃Q₄ clusters featuring diphosphanes,⁴⁸ and also to confirm the presence of each of the inter-

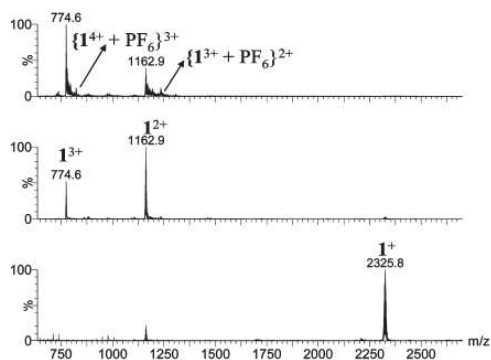


Figure 4. ESI mass spectrum of a acetonitrile solutions of [1]PF₆ (bottom) and ESI mass spectra of the reaction of compound [1]PF₆ with an increasing amounts of NOPF₆ (middle and top).

mediates during the oxidation of multi TTF-containing compounds.⁴⁹ ESI mass spectra (see Figure 4) of the reaction of complex [1]PF₆ with NOPF₆ reveal an immediate decrease of the signal of the 1^+ cation ($m/z = 2324.7$) concomitant with the formation of doubly and triply charged species and a color change from orange to green. These multiply charged species were identified as 1^{2+} ($m/z = 1162.4$), 1^{3+} ($m/z = 774.6$), $[1^{3+} + PF_6]^{2+}$ ($m/z = 1234.8$), $[1^{4+} + PF_6]^{3+}$ ($m/z = 823.2$), and minor signals of the 1^{4+} cation ($m/z = 581.2$) as judged by both the mass-to-charge ratio and the isotopic pattern (see Supporting Information, Figure S2). The identity of these cations gives support to the sequential formation of the oxidized 1^{2+} , 1^{3+} , and 1^{4+} species in solution as the amount of oxidant is increased.

The presence of higher aggregates (dimers or trimers) based on Mo₃Q₄ clusters in solution was not evidenced as judged by ESI-MS, even after using different Mo₃Q₄ cluster concentrations for the ESI-MS analysis (at concentrations up to 1×10^{-3} M); however, ESI-MS analysis revealed a slow side reaction associated to the oxidation with NOPF₆ that consists in the partial Cl to F replacement in the Mo₃Q₄ cluster core most likely from halide scrambling of the PF₆⁻ counteranion as previously found

(45) (a) Christiansen, C. A.; Bryce, M. R.; Batsanov, A. S.; Becher, J. *Chem. Commun.* **2000**, 331. (b) Hasegawa, M.; Enozawa, H.; Kawabata, Y.; Iyoda, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3072.

(46) Akutagawa, T.; Abe, Y.; Hasegawa, T.; Nakamura, T.; Inabe, T.; Sugiura, K.-I.; Christiansen, C. A.; Lau, J.; Becher, J. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2737.

(47) Baudron, S. A.; Batail, P.; Coulon, C.; Clerac, R.; Canadell, E.; Laukhin, V.; Melzi, R.; Wzietek, P.; Jerome, D.; Auban-Senzier, P.; Ravy, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11785.

(48) Guillaumon, E.; Llusar, R.; Pozo, O.; Vicent, C. *Int. J. Mass Spectrom.* **2006**, *254*, 28.

(49) Chiang, P.-T.; Chen, N.-C.; Lai, C.-C.; Chiu, S.-H. *Chem.—Eur. J.* **2008**, *14*, 6546.

Table 3. Redox Potentials and Spectroscopic Data in CH_2Cl_2 (ca. 5×10^{-4} M) of $o\text{-P}_2$, [1]PF₆, [2]PF₆, and Their Oxidized Counterparts $o\text{-P}_2(\text{PF}_6)$, [1](PF₆)₄ and [2](PF₆)₄^a

compound	$\lambda_{\text{abs}}/\text{nm}$ ($\epsilon/10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	oxidation $E_{1/2}$ (ΔE°)/V	oxidation $E_{1/2}$ (ΔE°)/V	reduction $E_{1/2}$ (ΔE°)/V
$o\text{-P}_2$	273(10.7), 322(6.8), 424(0.8)	0.91(65)	0.46(69)	
$o\text{-P}_2(\text{PF}_6)$	263(6.3), 339(2.3), 447(1.8), 622 (0.9)			
[1]PF ₆	271(30.2), 319(22.4), 415(5.5), 628(0.6)	1.14(65)	0.58(68)	-0.46(64)
[2]PF ₆	271(27.6), 317(15.8), 372(5.4), 654(0.6)	1.12(67)	0.55(70)	-0.48(67)
[Mo ₃ S ₄ (dppe) ₃ Cl ₃]PF ₆	279(16), 357(8.5), 409(7.9), 643 (0.6)			-0.50(68)
[Mo ₃ Se ₄ (dppe) ₃ Cl ₃]PF ₆	292(8.0), 375(5.4), 445(5.1), 693 (0.6)			-0.52(78)
[1](PF ₆) ₄	264(30.0), 324(12.1), 400(4.7), 634(0.6)			
[2](PF ₆) ₄	268(28.9), 331(10.8), 452(4.0), 645 (0.7)			

^aReferenced to Fc/Fc^+ at $E_{1/2} = 0.44$ V (vs Ag/AgCl). ^b $\Delta E = |E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}|$ in mV.

for W_3S_4 closely related complexes.⁵⁰ Nevertheless, the identity of the Mo_3Q_4 core featuring $o\text{-P}_2$ diphosphanes remains unchanged, thus suggesting a remarkable stability. The addition of more than 4 equiv of NOPF_6 leads to diphosphane decoordination as evidenced by the presence of a prominent peak at $m/z = 600$ corresponding to the free $o\text{-P}_2$.

To evaluate the influence of the coordination on the electronic properties of the $o\text{-P}_2$ ligand and the Mo_3Q_4 cluster core, the absorption UV-vis spectra of the ligand $o\text{-P}_2$ and compounds [1]PF₆ and [2]PF₆ were compared. The electronic spectra of compounds $o\text{-P}_2$, [1]PF₆ and [2]PF₆ are very much alike in the high energy region (typically below $\lambda = 400$ nm) and reveal two intense high energy bands, with maxima at about 270 and 320 nm, respectively, consistent with absorptions from neutral TTF moieties. Additional low energy bands are observed for [1]PF₆ and [2]PF₆ at $\lambda = 628$ and 654 nm, respectively, which are characteristic of the Mo_3Q_4 chromophore. For comparative purposes, the absorption UV-vis spectra of the $[\text{Mo}_3\text{Q}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3]\text{PF}_6$ homologues, lacking of TTF-based ligands, were also studied (see Table 3). In general, the anchorage of the ligands onto the Mo_3Q_4 cluster core does not lead to new bands, as can be anticipated from DFT calculations. As illustrated in Figure 5a, complex **1**⁺ absorbs similarly to that of $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3]\text{PF}_6$ and the free ligand, thus affording a characteristic UV-vis spectrum that can be interpreted in terms of simple superposition of the electronic transitions of the two constituents.

Upon oxidation of the $o\text{-P}_2$ ligand with 0.5 or 1 equiv of NOPF_6 , we noticed minor shifts of the two highest energy absorptions but significant variations in their relative intensities (see Table 3). Moreover, we observed the emergence of two bands assigned to isolated (non-interacting) TTF cation radicals (λ_{max} 447 and 622 nm) and the lack of neither the low energy absorption band of interacting TTF cation radicals ($\pi\text{-}\pi$ dimers)^{51,52} at about λ_{max} 850 nm nor mixed valence bands typically observed at 2000 nm for pairs of stacked TTF units.^{51,53} UV-visible-near-infrared (UV-vis-NIR) investigation was also carried out for complexes [1]PF₆ and [2]PF₆ by a successive aliquot addition of NOPF_6 . Chemical oxidation of [1]PF₆ by increasing (up to three) equivalents of

NOPF_6 was accompanied by a color change from orange to green. The UV-vis spectrum clearly changed, the original high energy absorptions being slightly shifted accompanied by a large change in their relative intensity in a similar way to that found for the couple $o\text{-P}_2/o\text{-P}_2^+$. The appearance of new bands assigned to isolated (non-interacting) TTF cation radicals (λ_{max} 447 and 622 nm) was not clearly observed because of the overlapping with those bands due to the cluster core. A broadening of the low energy absorption of the Mo_3Q_4 core ($\lambda_{\text{max}} = 628$ for [1]PF₆ and 654 for [2]PF₆) evidenced the characteristic absorption at $\lambda_{\text{max}} = 622$ typical of the isolated TTF cation radical. As expected, the maximum broadening for this band is obtained with 3 equiv of the oxidizing agent. Like the couple $o\text{-P}_2/o\text{-P}_2^+$, absorption UV-vis spectroscopy suggests the absence of sizable intermolecular mixed-valence species in solution for [1]PF₆ and [2]PF₆ during the addition of 1 or 2 equiv of NOPF_6 . These observations are further supported by EPR studies on chemically or electrochemically oxidized samples of [1]PF₆, which showed only a very broad and intense signal, centered at $g = 2.0079$, characteristic of the isolated TTF radical cations (see Supporting Information, Figure S3). The absence of any hyperfine structure very likely indicates a dynamic behavior in solution of the oxidized species, thus precluding any observation of the coupling of the unpaired electrons with the Me groups protons and the phosphorus nuclei. Moreover, no variation of the signal with the amount of added oxidant was observed.

Solid State Characterization of Oxidation Products from [1]PF₆ and [2]PF₆. As pointed out above, oxidation of the molecular [1]PF₆ and [2]PF₆ hybrids with increasing amounts of NOPF_6 produces the multiply charged [1]^{*n*+} and [2]^{*n*+} ($n = 1-4$) species in solution. We face the preparation and isolation of salts of general formula [1](PF₆)₄ and [2](PF₆)₄ by adding a 3-fold excess of NOPF_6 to dichloromethane solutions of the corresponding [1]PF₆ and [2]PF₆ cations (see Experimental Section), leading to a microcrystalline green powder. All attempts to obtain single crystals of both [1](PF₆)₄ and [2](PF₆)₄ were unsuccessful. Experimental evidence of the preparation and isolation in analytically pure form of compound [1](PF₆)₄ (and also applicable to [2](PF₆)₄) was obtained by elemental analysis and Raman and solid state UV-vis spectroscopies. In general, Raman spectra of the TTF-based donors are known to reveal essential information on their oxidation state (for example for the BEDT-TTF⁵⁴ or BEDO-TTF),⁵⁵ the vibrational

(50) Vicent, C.; Feliz, M.; Llusar, R. J. *Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 12550.

(51) Torrance, J. B.; Scott, B. A.; Welber, F. B. *Phys. Rev. B* **1979**, *19*, 730.

(52) Khodorovskiy, V.; Shapiro, L.; Krief, P.; Shames, A.; Mabon, G.; Gorgues, A.; Giffard, M. *Chem. Commun.* **2001**, 2736.

(53) (a) Ziganshina, A. Y.; Ko, Y. H.; Jeon, W. S.; Kim, K. *Chem. Commun.* **2004**, 806. (b) Yoshizawa, M.; Kumazawa, K.; Fujita, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13456. (c) Rosokha, S. V.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 828. (d) Kitahara, T.; Shirakawa, M.; Kawano, S.-I.; Beginn, U.; Fujita, N.; Shinkai, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14980.

(54) Wang, H. H.; Ferraro, J. R.; Williams, J. M.; Geiser, U.; Schlueter, J. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1893.

(55) Drozdova, O.; Yamochi, H.; Yakushi, K.; Uruichi, M.; Horiuchi, S.; Saito, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4436.

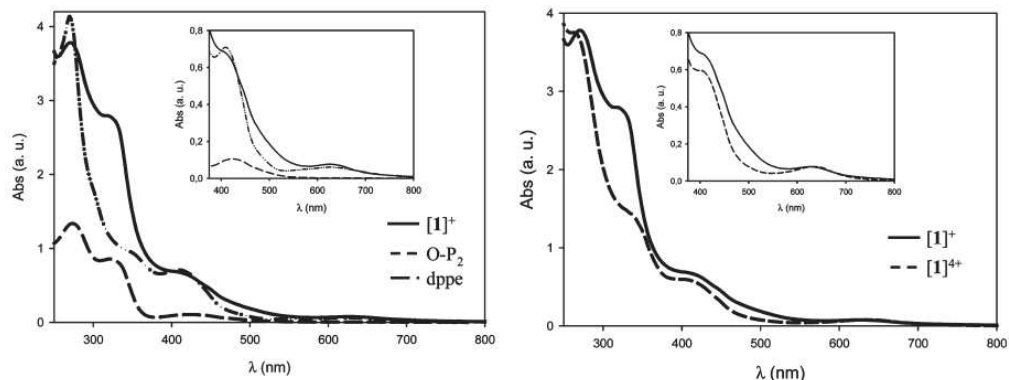


Figure 5. Absorption UV-vis spectra of 1×10^{-4} M dichloromethane solutions of compounds *o*-P₂, [1]PF₆, and [Mo₃S₄Cl₃(dppe)₃]PF₆ (left) and [1]PF₆ and [1](PF₆)₄ (right).

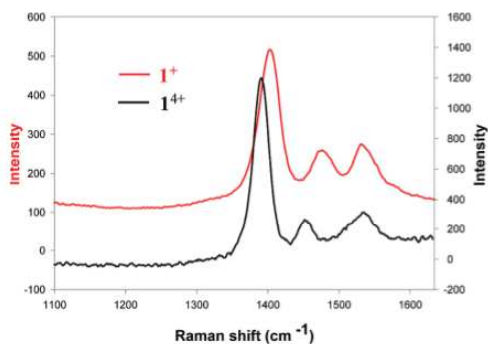


Figure 6. Raman spectrum of the redox couples 1^+ and 1^{4+} in the 1100 to 1630 cm^{-1} range.

frequencies of the C=C and C-S bands being sensitive probes for the oxidation state of the molecule. When electrons are removed from the HOMO, which has bonding characteristics with respect to the C=C bond, the C=C vibration frequencies decrease. Since the HOMO has antibonding characteristics with respect to the C-S bands, the effect of oxidation is strengthening of the C-S bonds and increase of the C-S frequencies.⁵⁴ The Raman spectrum for pure *o*-P₂ show three strong bands in the 1350–1600 cm^{-1} (1478, 1522, and 1568 cm^{-1}) range. An identical pattern is observed in the Raman spectrum of compounds [1](PF₆) and [2](PF₆), all bands being slightly shifted to lower wavenumbers as compared with the free *o*-P₂ (see Figure 6, bands at 1417, 1479, and 1546 cm^{-1}). The two lowest wavenumber are associated with the two C=C double bonds of the five-membered rings and the central C=C double bond, respectively (those at 1417 and 1479 cm^{-1}) of the TTF framework. The band at 1546 cm^{-1} remains almost unchanged on going from 1^+ to its oxidized form, and this band is also present in [Mo₃S₄Cl₃(dppe)₃]PF₆, thus suggesting that it involves the dppe backbone.⁵⁶ For compound

1^{4+} , the two lower wavenumber bands (see Figure 6) are shifted to lower values, which is a common observation on going from neutral to oxidized TTF-based donors.

UV-vis spectra also proved that oxidized *o*-P₂ ligands are present in solid state samples of [1](PF₆)₄. A weak band centered at 650 nm was evidenced in a similar way to that observed in solution that corresponds to electron transfers between donor molecules with an integer charge. Two additional high energy bands are observed in the 250 to 350 nm range which are identical to those observed in the NIR-vis spectra of pure cluster [1](PF₆)₄ and [2](PF₆)₄ in solution.

Conclusions

The TTF-diphosphane [Mo₃S₄Cl₃(*o*-P₂)₃]PF₆ ([1]PF₆) complex was prepared in a two-step procedure starting from the molecular [Mo₃S₇Cl₆]²⁻ dianion. In a first stage, the S₂²⁻ disulfide ligands in (*n*-Bu₄N)₂[Mo₃S₇Cl₆] are reduced with PPh₃ to yield an intermediate featuring a Mo₃S₄ cluster core followed by in situ addition of the *o*-P₂ ligand that affords [1]PF₆ in high yield. The preparation of the selenium homologue, namely, [Mo₃Se₄Cl₃(*o*-P₂)₃]PF₆ ([2]PF₆), has been carried out analogously to that reported for the sulfur homologue, starting from [Mo₃Se₇Cl₆]²⁻. Both [1]PF₆ and [2]PF₆ were characterized by ³¹P{¹H} NMR, ESI mass spectrometry, and single-crystal X-ray crystallography. Regarding the electronic characteristics of [1]PF₆ and [2]PF₆, electrochemical studies and DFT calculations reveal the presence of two reversible oxidations associated with the three independent TTF ligands which further supports previous observations regarding a lack of TTF communication through the phosphane atoms in TTF-diphosphane ligands. The oxidation chemistry in solution indicates that the cationic 1^{n+} ($n = 1-4$) species can be readily accessed by increasing the amounts of NOPF₆ (up to 3 equiv). Of particular interest is the solid state spectroscopic UV-vis and Raman characterization of the oxidized species formulated as [1](PF₆)₄ which provide an input for spectroscopic signature of oxidized species in the still rare stable 1^{4+} and 2^{4+} species featuring TTF-oxidized ligands. For example, among TTF-pyridines, only one acetylacetonate metal complex has been successfully oxidized to afford cation radical salts,¹³

(56) Píkl, R.; Duschek, F.; Fickert, C.; Finsterer, R.; Kiefer, W. *Vib. Spectrosc.* **1997**, *14*, 189.

while only one example of TTF-phosphane metal complexes has been so far oxidized to the corresponding radical cation salts, namely, $[\text{Mo}(\text{CO})_4(o\text{-P}_2)_2(\text{Mo}_6\text{O}_{19})]_8^+$.

It has to be pointed out that the coordination by covalent bonding of TTF-based diphosphanes to the Mo_3Q_4 cores constitutes an interesting class of hybrid organic–inorganic systems lying at the crossing of two research avenues: the advantages of TTF-based materials with those of inorganic clusters with possible synergetic effects between them. In our design, we wished to exploit building units of C_3 -symmetrized Mo_3Q_4 clusters featuring three TTF ligands to promote intermolecular π – π interactions through TTF cofacial stacking with the aim of creating systems whose geometric shape favors orbital interactions in more than one dimension. In this sense, work is in progress aimed at obtaining detailed structural information by X-ray diffraction methods of the oxidized $\mathbf{1}^{4+}$ and $\mathbf{2}^{2+}$ or partially $\mathbf{1}^{n+}$ and $\mathbf{2}^{n+}$ species as well as the effect of the counterions in the solid state ordering which ultimately will determine their physicochemical properties.

Acknowledgment. This work was supported by the Spanish Ministerio de Educación y Ciencia (MEC) (Project CTQ2005-09270-C02-01), Ministerio de Ciencia e

Innovación (Projects CTQ2008-02670/BQU), and Fundació Bancaixa-Universitat Jaume I (Projects P1.1B2007-12). The authors also are grateful to the Serveis Centrals d'Instrumentació Científica (SCIC) of the Universitat Jaume I for providing us with mass spectrometry, NMR, and X-ray facilities, and a generous allotment of computer time. I.S. thanks the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) for a doctoral fellowship (FPU). Support from the CNRS and University of Angers is also acknowledged. The authors thank Prof. M. Geoffroy and Dr. P. Grosshans (University of Geneva, Switzerland) for EPR measurements.

Supporting Information Available: Crystallographic data (excluding structure factors) for the structures reported in this paper. Molecular structure of the monosulfurized *o*- $\text{P}_2=\text{S}$ ligand (Figure S1); observed and theoretical isotopic pattern for the multiply charged $\mathbf{1}^{2+}$, $\mathbf{1}^{3+}$, $[\mathbf{1}^{3+} + \text{PF}_6]^{2+}$, $[\mathbf{1}^{4+} + \text{PF}_6]^{3+}$, and $\mathbf{1}^{4+}$ (Figure S2) and EPR spectrum of $\mathbf{1}^{4+}$ (Figure S3). View of the optimized geometry for structure $\mathbf{1a}^+$ (Figure S4), selected bond distances and folding angles for $\mathbf{1a}^+$ BP86/VTZP optimized geometry (Table S1), and list of Cartesian coordinates (in Angstroms) for the BP86/VTZP optimized structure of $\mathbf{1a}^+$. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

Site specific ligand substitution in cubane-type $\text{Mo}_3\text{FeS}_4^{4+}$ clusters: Kinetics and mechanism of reaction and isolation of mixed ligand Cl/Sph complexes†

Andrés G. Algarra,^a Manuel G. Basallote,^{*a} M. J. Fernandez-Trujillo,^a Rosa Llusar,^{*b} Jose A. Pino-Chamorro,^a Ivan Sorribes^b and Cristian Vicent^{*c}

Received 25th November 2009, Accepted 9th February 2010

First published as an Advance Article on the web 9th March 2010

DOI: 10.1039/b924801c

The synthesis, crystal structure and solution characterization of the cubane-type $[\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$ (**1**) ($\text{dmpe} = 1,2$ -bis(dimethylphosphane-ethane)) cluster are reported and the ligand substitution processes of chloride by thiophenolate investigated. The kinetics and the intimate mechanism of these substitutions reveal that compound **1** undergoes a number of Fe and Mo site specific ligand substitution reactions in acetonitrile solutions. In particular, PhS^- coordination at the tetrahedral Fe site proceeds in a single resolved kinetic step whereas such substitutions at the Mo sites proceed more slowly. The effect of the presence of acids in the reaction media is also investigated and reveals that an acid excess hinders substitution reactions both at the Fe and Mo sites; however, an acid-promoted solvolysis of the Fe–Cl bonds is observed. Electrospray ionization (ESI) and tandem (ESI-MS/MS) mass spectrometry allow the identification of all the reaction intermediates proposed on the basis of stopped-flow measurements. The distinctive site specific reactivity made it possible to isolate two new clusters of the $\text{Mo}_3\text{FeS}_4^{4+}$ family featuring mixed chlorine/thiophenolate ligands, namely $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{FeSPh})(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$ (**2**) and $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{FeSPh})(\text{dmpe})_3(\text{SPh})_3]$ (**3**). A detailed computational study has also been carried out to understand the details of the mechanism of substitution at the M–Cl (M = Mo and Fe) bonds as well as the solvolysis at the Fe–Cl sites, with particular emphasis on the role of acids on the substitution process. The results of the calculations are in agreement with the experimental observations, thus justifying the non-existence of an accelerating effect of acids on the thiophenolate substitution reaction, which differs from previous proposals for the Fe_3S_4 and MoFe_2S_4 clusters and some related compounds.

Introduction

Heterobimetallic cubane-type $\text{Mo}_x\text{Fe}_{4-x}\text{S}_4$ ($x = 1$ – 3) clusters have provided exciting new developments which relate to catalysis,¹ and most significantly to metalloprotein systems.^{2,3} In the latter, the synthesis and study of compositional and/or topological analogues of enzyme Mo/Fe/S clusters have made available a large amount of basic chemistry, mainly focused on the synthesis of cubane-type MoFe_2S_4 clusters because the coordination sphere of the molybdenum atom in these compounds is structurally closely related to that in the nitrogenase MoFe protein (that is the nitrogen-fixing Fe–Mo cofactor that contains a MoFe_2S_4

core).^{3,4} For example, numerous MoFe_2S_4 complexes decorated with cyclopentadienyl,⁵ 1,2-dioxolene,⁶ citrate,⁷ diphosphane,⁸ methylimido diacetate,^{7,9} or hydrotris(pyrazolyl)borate,¹⁰ ligands at the Mo sites and halide or sulfur donor ligands at the Fe site have been reported. In contrast, the chemistry of the next iron-poorer members of the family, namely $\text{Mo}_2\text{Fe}_2\text{S}_4$ and Mo_3FeS_4 remains less developed. For $\text{Mo}_2\text{Fe}_2\text{S}_4$, the only examples known are the cyclopentadienyl-coordinated $[\text{Cp}'_2\text{Mo}_2(\text{FeX})_2\text{S}_4]$ ($X = \text{Cl}, \text{NO}$) and the cyclic tricubane $[\{\text{Cp}'_2\text{Mo}_2\text{Fe}\}_3(\mu_3\text{-S}_4)]$ clusters as well as the dithiocarbamate $[(\text{dtc})_2\text{Mo}_2(\text{Fedtc})_2\text{S}_4(\mu\text{-dtc})]$ ($\text{dtc} =$ diethyldithiocarbamate) complex.¹¹ A few Mo_3FeS_4 derivatives have also been reported, namely $[\text{Mo}_3(\text{FeH}_2\text{O})\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_6(\text{pts})_3]$,¹² $[\text{Mo}_3(\text{FeH}_2\text{O})\text{S}_4(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$,¹³ and $[\text{Mo}_3(\text{FeX})\text{S}_4\text{Tp}]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) ($\text{Tp} =$ hydrotris(pyrazolyl)borate),¹⁴ $[\text{Cp}'_3\text{Mo}_3(\text{FeSH})\text{S}_4]$ ($\text{Cp}' =$ MeCp),¹⁵ or the $[\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_8\text{Cl}]^{2-}$ dication, isolated as the cucurbit[6]uril adduct.¹⁶

A structural feature of most of these $\text{MoFe}_{4-x}\text{S}_4$ clusters is the coexistence of six-coordinate molybdenum sites alongside tetrahedrally coordinated iron atoms, both sites being susceptible to ligand substitution reactions. Such substitution reactions in $\text{Mo}_x\text{Fe}_{4-x}\text{S}_4$ complexes represent a major focus of attention with a view to gathering detailed knowledge on the substrate-binding and activation. For example, N₂-binding and activation in the MoFe nitrogenase protein can occur at molybdenum or at the approximately trigonal prism array formed by the six central iron atoms of the MoFe_2S_4 core.¹⁷ In this context, establishing

^aDepartamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Universidad de Cádiz, 11510, Puerto Real, Cádiz, Spain. E-mail: manuel.basallote@uca.es

^bDepartament de Química Física i Analítica, Universitat Jaume I, Av. Sos Baynat s/n, 12071, Castelló, Spain. E-mail: Rosa.Llusar@qfa.uji.es

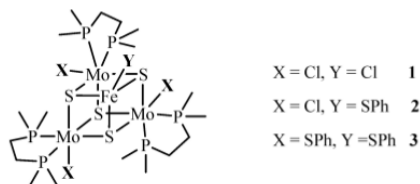
^cServeis Centrals d'Instrumentació Científica, Universitat Jaume I, Av. Sos Baynat s/n, 12071, Castelló, Spain. E-mail: barrera@sg.uji.es

† Electronic Supplementary Information (ESI) available: ¹H NMR spectrum of compound **1** (figure S1) and electrospray ionization mass spectra of the reaction monitoring of **1** and NaSPh (figure S2). Optimized geometries for the $[\text{Mo}_3(\text{FeX})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$ cluster ($X = \text{Cl}^-$ (**1**), CH_3CN and PhS^- (**2**) (figure S3), kinetic data (table S1) and Cartesian coordinates and solution energies (acetonitrile, CPCM method) of the species discussed in the text. CCDC reference numbers for **1**: CH₃Cl, **2** and **3**: 755398, 755399 and 755400; For ESI and crystallographic data files in CIF or other electronic format, see DOI: 10.1039/b924801c/

the order that substrates and protons bind to Mo/Fe/S-based clusters is crucial in understanding the reactivity of nitrogenases. Such studies dealing with the intimate mechanism of substitution, protonation and molecule binding reactions of natural¹⁸ and synthetic Fe-S-based clusters^{19,20} has been extensively studied by Henderson's group. One reaction, common to essentially all Fe-S-based clusters, is the substitution of terminal halide ligands on the Fe sites, which is accelerated in the presence of acids, indicating protonation at the cluster core (presumably μ -S).

The existence of the foregoing $\text{Mo}_x\text{Fe}_{3-x}\text{S}_4$ ($x = 1-3$) series with different metal compositions raises several basic issues. These include the distinctive reaction kinetics and intimate mechanism operating for their ligand substitution chemistry as well as their structural trends as the Mo-content is increased on going from the all-iron Fe_3S_4 to the Mo_3FeS_4 clusters. It is well documented that the presence of Mo atoms in the MoFe_2S_4 cluster of nitrogenase plays a pivotal biological role. For example, it has been proposed that the presence of Mo atoms in synthetic MoFe_2S_4 clusters (reminiscent to that found in the MoFe_2S_4 cluster of nitrogenase) facilitates efficient nitrogen fixation and minimizes hydrogenase activity, thus directing the enzyme towards nitrogenase activity.²¹ On the other hand, even though the Mo sites in the synthetic dicubane $\{\text{MoFe}_2\text{S}_4\text{X}_2\}_2(\mu\text{-SR})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{SR}; \text{R} = \text{alkyl or aryl}$) clusters are substitutionally inert, they dramatically affect the electronic properties of the neighbouring Fe sites.²⁰

We report herein a synthetic exploration of Mo/Fe/S clusters, directed primarily at discovering accessible Mo_3FeS_4 types that can serve as a comparative group to Fe_3S_4 and MoFe_2S_4 clusters. For the Mo_3FeS_4 clusters investigated in the present work, the coordination environment around the Mo sites is filled by halide and diphosphane ligands, the latter being substitutionally inert, so that they can lock the desired ligand configurations onto the clusters and retain the overall C_3 symmetry of the complex. Scheme 1 depicts the molecular formula of the compounds prepared in this work.



Scheme 1

The substitutional lability of the M-Cl ($\text{M} = \text{Mo}$ and Fe) bonds in compound **1** towards thiophenolate is investigated both in the absence and the presence of acids in the reaction media. The results reveal contrasting reactivity patterns which are interpreted on the basis of a multilateral approach that involves experimental data and DFT calculations.

Experimental section

General procedures

All reactions were carried out under a nitrogen atmosphere using standard Schlenk techniques. The trinuclear

$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]\text{BPh}_4$ cluster was prepared according to literature methods.^{22,23} The remaining reactants were obtained from commercial sources and used as received. Solvents for synthesis were dried and degassed by standard methods before use.

Physical measurements

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ and ^1H NMR spectra were recorded on Varian Unity 500 MHz spectrometer, using CD_2Cl_2 as solvent and are referenced to the residual solvent signal (referenced to TMS). Elemental analyses were carried out on a EuroEA3000 Eurovector Analyzer. Electrospray ionization (ESI) mass spectra were recorded on a Q-TOF Premier (quadrupole-T-wave-time of flight) instrument. A capillary voltage of 3.5 KV was used in the positive scan mode and the cone voltage (U_c) was set to 15 V to control the extent of fragmentation of the identified ions. For real time ESI-MS reaction monitoring, to CH_2Cl_2 - CH_3CN solutions of cluster **1**, increasing amounts of CH_3CN solutions of HBF_4 or CH_3OH solutions of NaPhS were added, a drop of the solution was immediately extracted, diluted in CH_3CN and a positive-ion mass spectrum collected. The chemical composition of each peak was assigned by comparison of the isotope experimental pattern with that calculated using the MassLynx 4.1 program. For ESI-MS/MS tandem spectra, the cations of interest were mass-selected using the first quadrupole (Q1) and interacted with argon in the T-wave collision cell at variable collision energies (typically in the $E_{\text{laboratory}} = 5-50$ eV range) while mass analyzing the products with the time of flight analyzer (TOF). The isolation width was *ca.* 1 Da and argon was used as a collision gas to produce a pressure of 8×10^{-3} mbar in the T-wave collision cell.

Syntheses

$\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3$ (1). To a green solution $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]\text{BPh}_4$ (150 mg, 0.12 mmol) in THF (16 mL) was added an excess of FeCl_2 (60 mg, 0.47 mmol) dissolved in THF (8 mL). Immediately NaBH_4 (27 mg, 0.71 mmol) was added and the reaction mixture was stirred for 2 h at room temperature. The solution turns brown and a suspension is formed after 30 min. Addition of 30 mL of ether caused the complete precipitation of a brown solid in the reaction mixture, which was filtered and the precipitate was washed with THF (5×2 mL) and diethylether. The resulting solid was redissolved in CH_2Cl_2 and filtered in order to eliminate the inorganic salts from NaBH_4 . Diethyl ether was layered on this solution to afford brown cubic crystals of the title compound (79 mg, 64%). (Found: C, 20.47; H, 4.46, $\text{Mo}_3\text{S}_4\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{FeCl}_4$ requires C, 20.32; H, 4.55; ESI-MS(+) m/z : 1063.6 $[\text{M}]^+$).

$\text{Mo}_3(\text{FeSPh})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3$ (2). $[\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$ (21 mg, 0.02 mmol) was dissolved in 8 mL of CH_2Cl_2 and a CH_2Cl_2 - MeOH (10:1) solution of NaSPh (1.3 mg, 0.001 mmol) was added. The reaction mixture was stirred at room temperature for 5 min. The solution was taken to dryness, redissolved in CH_2Cl_2 and filtered in order to eliminate the insoluble NaSPh and NaCl salts. Finally, an air stable microcrystalline brown-yellow solid was obtained by slow evaporation (22 mg, 99%). ESI-MS(+) m/z : 1137.7 $[\text{M}]^+$.

$\text{Mo}_3(\text{FeSPh})\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{SPh})_3$ (3). $[\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$ (20 mg, 0.02 mmol) was dissolved in 8 mL of CH_2Cl_2 and

a solution of NaSPh (50 mg, 0.38 mmol) in MeOH (8 mL) was added. The color of the solution turned brown-red after 5 min. After stirring for 2 h the reaction mixture was taken to dryness, redissolved in CH_2Cl_2 and filtered in order to eliminate the insoluble NaSPh and NaCl salts. Finally, an air stable microcrystalline brown-red solid was obtained by slow diffusion of diethyl ether into the filtrate (25 mg, 99%). ESI-MS(+) m/z : 1359.8 $[\text{M}]^+$.

X-ray crystallographic study

Suitable crystals for X-ray studies for compounds **1**- CH_2Cl_2 , and **3** were grown by slow diffusion of diethyl ether into dichloromethane sample solutions, while crystals of compound **2** were grown by slow evaporation from dichloromethane solution. X-ray diffraction experiments were carried out on a Bruker SMART CCD diffractometer using Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) at room temperature. Data were collected with a frame width of 0.3° in ω at a crystal to detector distance of 4 cm. The diffraction frames were integrated using the SAINT package and corrected for absorption with SADABS.²⁴ The structures were solved by direct methods and refined by the full-matrix method based on F^2 using the SHELXTL software package.²⁵ The crystal parameters and basic information relating the data collection and the structure refinement for the three compounds are summarized in Table 1.

All cluster atoms in crystal structures **1**- CH_2Cl_2 , **2** and **3** were refined anisotropically and the positions of all hydrogen atoms were generated geometrically, assigned isotropic thermal parameters and allowed to ride on their respective parent carbon atoms. A molecule of dichloromethane was found in the last Fourier map of compound **1**- CH_2Cl_2 which was refined isotropically with constrained C-Cl bond distances. Hydrogen atoms in this molecule were also included in the refinement.

Kinetic studies

The kinetics of reaction of cluster **1** with PhS^- and acids were studied using an Applied Photophysics SX-17MV spectrometer provided with a PDA.1 photodiode array detector. Some complementary experiments were carried out using a conventional UV-Vis spectrophotometer (Cary 50Bio). All experiments were carried out in acetonitrile solution at 25.0°C under an atmosphere of argon. The kinetic experiments were started by mixing a solution of cluster **1** with another solution containing an excess of the other reagents: $(\text{Et}_3\text{N})\text{PhS}$, HCl , $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, $(\text{Hlut})\text{BPh}_4$ or PhSH . In all cases the spectral changes were measured over a wide wavelength range and analyzed with program Specfit using the kinetic models indicated in the Results and discussion section.²⁶

Theoretical calculations

All calculations were performed with the Gaussian03 package²⁷ at the B3LYP level.²⁸ All atoms were represented by the relativistic core potential (LanL2) from Los Alamos with an associated double- ζ pseudo-orbital basis set.²⁹ This hybrid density functional B3LYP/LanL2DZ has proved to be a reliable tool for describing geometric, electronic structures and energy profiles for M_3S_4 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) cluster complexes closely related to those studied in this work.³⁰⁻³² The geometry optimizations for each intermediate were performed without any symmetry constraint followed by

analytical frequency calculations to confirm that a minimum had been reached. The potential energy surface scan calculations were done by increasing the selected reaction coordinate with a 0.10–0.20 step size. The energies of all systems studied at the B3LYP level in the gas phase were recomputed with single point calculations by inclusion of solvent effects for acetonitrile ($\epsilon = 36.64$) according to the CPCM scheme, as implemented in Gaussian03.

Results and discussion

The present study focused primarily on three aspects of the cubane-type Mo/Fe/S cluster chemistry. First, the ability of the previously reported cluster $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{Cl}_2]\text{BPh}_4$ to act as a metalloligand towards Fe to produce $[\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{Cl}_2]$ (**1**) is investigated. Second, the kinetics and mechanism of ligand substitution of M-Cl bonds ($\text{M} = \text{Mo}$ or Fe) toward thiophenolate ligands and the influence of the presence of acids (HBF_4 , HCl , lutidineH^+) is investigated using stopped-flow, ESI-MS and ESI-MS/MS techniques. We take advantage of the site specific ligand substitution reaction at both the Mo and Fe sites to efficiently access $\text{Mo}_3\text{FeS}_4^{4+}$ clusters with mixed Cl/SPh ligands, namely $[\text{Mo}_3(\text{FeSPh})\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{Cl}_2]$ (**2**) and $[\text{Mo}_3(\text{FeSPh})\text{S}_4(\text{dmpe})_2(\text{SPh})_2]$ (**3**). Finally, computational studies have also been carried out gathering very rich information on the intimate mechanism operating for the substitution reactions at the Fe site.

Synthesis and solution characterization of

$[\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{Cl}_2]$ (**1**)

The reaction of tetrahydrofuran solutions of $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{Cl}_2]\text{BPh}_4$ with anhydrous FeCl_2 in the presence of an excess of sodium borohydride affords the neutral 14 metal electron cluster $[\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{Cl}_2]$ (**1**) in moderate 64% yield. As pointed out by Harris *et al.*,³³ oxidation state assignment in cubane type $\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4$ complexes is a task of great complexity because of the strong electron delocalization. This synthetic approach (so-called [3+1] building block strategy)³⁴ follows from earlier demonstrations of the versatility of cluster $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{Cl}_2]^+$ to act as metalloligand towards divalent transition metals in the presence of a reducing agent, both in organic,^{23,35} or aqueous media.³⁶ Compound **1** is characterized by single-crystal X-ray diffraction methods as the hexagonal solvated **1**- CH_2Cl_2 form (the structural analysis is described in detail below). The structural integrity of **1** in solution was proved by electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) and NMR spectroscopy. The neutral compound **1** is readily ionized under ESI conditions (see Fig. 1) to yield four different singly-charged cluster cations according to the four different ionization mechanisms summarized in eqn (1–4).

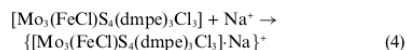
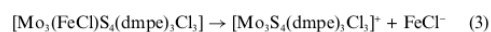
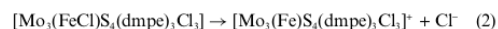
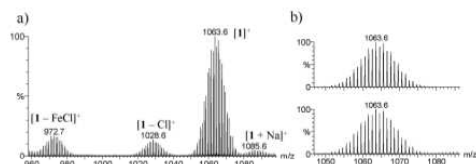


Table 1 Crystallographic data for $[\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**1-CH₂Cl₂**), $[\text{Mo}_3(\text{FeSPh})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$ (**2**) and $[\text{Mo}_3(\text{FeSPh})_4(\text{dmpe})_3(\text{SPh})_3]$ (**3**)

	1-CH₂Cl₂	2	3
Empirical formula	$\text{C}_{19}\text{H}_{40}\text{Cl}_6\text{FeMo}_3\text{P}_6\text{S}_4$	$\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{Cl}_3\text{FeMo}_3\text{P}_6\text{S}_4$	$\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{FeMo}_3\text{P}_6\text{S}_4$
Formula weight	1149.02	1137.80	1356.92
Crystal system	Hexagonal	Monoclinic	Monoclinic
<i>a</i> /Å	15.7226(15)	20.695(4)	24.24(2)
<i>b</i> /Å		15.641(3)	12.065(11)
<i>c</i> /Å	29.224(3)	13.224(3)	39.59(3)
β (°)		100.978(4)	90.68(2)
<i>V</i> /Å ³	6256.3(11)	4202.3(14)	11577(18)
<i>T</i> /K	293(2)	293(2)	293(2)
Space group	<i>R</i> 3 <i>c</i>	<i>C</i> <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>Z</i>	6	4	8
μ (Mo-K α)/mm ⁻¹	2.052	1.899	1.363
Reflections collected	16378	11460	31783
ϕ range for data collection	2.04 to 30.51	1.64 to 25.00	1.03 to 25.00
Unique reflections/ <i>R</i> (int)	4121 [<i>R</i> (int) = 0.0781]	6554 [<i>R</i> (int) = 0.0967]	10184 [<i>R</i> (int) = 0.1646]
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.044	1.030	0.993
Structure Flack factor	0.49 (4)	0.19(9)	
<i>R</i> ₁ ^a / <i>wR</i> ₂ ^a	<i>R</i> ₁ = 0.0425, <i>wR</i> ₂ = 0.0807	<i>R</i> ₁ = 0.0804, <i>wR</i> ₂ = 0.1516	<i>R</i> ₁ = 0.0648, <i>wR</i> ₂ = 0.1254
<i>R</i> ₁ ^a / <i>wR</i> ₂ ^b (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0837, <i>wR</i> ₂ = 0.0937	<i>R</i> ₁ = 0.1614, <i>wR</i> ₂ = 0.1861	<i>R</i> ₁ = 0.1689, <i>wR</i> ₂ = 0.1677
Residual ρ /e Å ⁻³	0.661 and -0.788	1.714 and -1.459	0.752 and -1.252

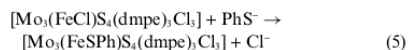
$$^a R_1 = \sum \|F_o\| - |F_c| / \sum F_o, \quad ^b wR_2 = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2))^2 / \sum (w(F_o^2))^2]^{1/2}$$

**Fig. 1** (a) ESI(+) mass spectrum of CH_2Cl_2 - CH_2OH solutions of **1** recorded at a cone voltage $U_c = 15$ V; (b) Comparison of the simulated (top) and experimental (bottom) isotopic pattern of cation **1*** at $m/z = 1063.6$.

The base peak in the ESI mass spectrum corresponds to the molecular ion **1*** ($m/z = 1063.6$) (eqn (1)). Minor signals centered at $m/z = 1028.6$ and 972.7 are assigned to the removal of anionic Cl^- or FeCl^- fragments from neutral **1** (eqn (2) and 3). The formation of sodium adducts is a common ionization mechanism both for organic and inorganic species (typically from traces of this cation in solvents), and in the present case it is also observed as evidenced by the presence of a singly-charged species at $m/z = 1085.6$ (eqn (4)). Compound **1** is $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR silent whereas its ^1H NMR spectrum reveals isotropically shifted ^1H NMR signals (see figure S1†), as expected for open-shell 14 metal electrons cubane-type $\text{Mo}_3\text{Fe}_3\text{S}_4^{4+}$ clusters.^{36,37} The expected eight resonances corresponding to the four non-equivalent CH_3 groups as well as the four diastereotopic CH_2 ethylene bridged groups, support the overall C_3 symmetry of cluster **1**; however, most of them are broadened by cluster paramagnetism and appear in some cases as a barely detectable broad feature just upfield of the resonances in the 15–19 ppm region. Complete signal assignment of both ^{31}P and ^1H resonances has been reported for closely C_3 -symmetrized Mo_3S_4 clusters using multidimensional NMR experiments.³¹ For the open-shell **1** cluster, all attempts to assign these resonances on the basis of multidimensional NMR experiments failed because of the rapid relaxation times.

Reactivity of **1** towards PhS^- and acids: kinetics of reaction and nature of intermediates

Motivated primarily by interest in the accelerating effect of acids on substitution reactions involving chloride by thiolates in Fe_4S_4 and MoFe_3S_4 clusters and its implications for proton coupled electron transfer processes,²⁹ we decided to examine the possible effect of acids on the substitution reactions of the Mo_3FeS_4 cluster **1** depicted in eqn (5) and 6. For that purpose, kinetic experiments using thiophenolate salts both in the presence and absence of a slight excess of acid (HCl , HBF_4 or lutidine H^+) were carried out. In the absence of acids, the kinetics of reaction of cluster **1** with thiophenolate were studied in acetonitrile solution under pseudo first order conditions of excess PhS^- by using stopped-flow. In all cases the first spectrum recorded immediately after mixing coincides with that observed upon dilution of cluster **1**, thus showing that no rapid spectral changes occur within the stopped-flow mixing time. On the other hand, experiments using conventional UV-Vis spectrophotometry were also carried out in an attempt to study the process at longer reaction times. Unfortunately, those experiments showed irreproducible spectral changes that most likely correspond to oxidation processes and so, they must be ignored in the context of the present work. Typical stopped-flow spectral changes associated with the reaction of **1** with an excess of PhS^- are illustrated in Fig. 2 (left). The analysis of these spectral changes reveals polyphasic kinetics with three consecutive reaction steps. The spectra calculated for the species involved in the different steps are shown in Fig. 2 (right), which reveals that the spectral changes associated with the first step are significantly smaller than those corresponding to the next steps. The rate constants derived for the three steps do not show any change with the concentration of thiophenolate, and their numerical values at 25.0 °C are $k_1 = 0.06 \pm 0.01 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = (3.6 \pm 0.5) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and $k_3 = (9 \pm 1) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.



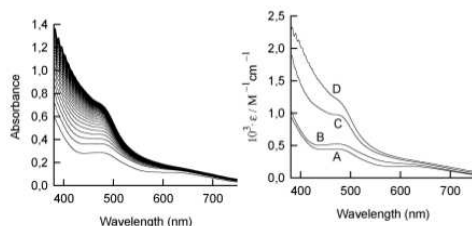
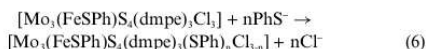


Fig. 2 Left: typical spectral changes observed during the reaction of complex **1** with $[\text{Et}_4\text{N}][\text{SPh}]$ in acetonitrile solution at $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ (Displayed spectra correspond to an experiment using $[\mathbf{1}] = 4.3 \times 10^{-4}\text{ M}$, $[\text{Et}_4\text{NSPh}] = 0.03\text{ M}$, time base of 2000 s). Right: spectra calculated from the fit of the spectral changes on the left to a model with three consecutive exponentials (A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D).



In order to identify the reaction intermediates involved in these substitution reactions, the reaction was monitored in real time by ESI mass spectrometry. Hence, treatment of a brown CH_3CN solution of **1** with one equivalent of PhS^- does not lead to large colour changes and the ESI mass spectrum reveals the rapid replacement of one Cl by one PhS ligand as judged by the disappearance of cation $\mathbf{1}^+$ ($m/z = 1063.7$) and the concomitant formation of $\mathbf{2}^+$ ($m/z = 1137.7$). Such replacement is associated with the ligand substitution at the iron site (eqn (5)) on the basis of the isolation of $[\text{Mo}_3(\text{FeSPh})_4(\text{dmpe})_2\text{Cl}_2]$ (**2**) in analytically pure form under these experimental conditions (see below). All this evidence favours the interpretation that the first resolved kinetic step in the reaction of **1** with thiophenolate corresponds to the substitution of the Fe-coordinated chloride by PhS^- according to eqn (5). On the other hand, treatment of a brown CH_3CN solution of **1** with a larger (six-fold) excess of PhS^- causes a progressive colour change from brown to red. At the early stages of the reaction, the solution mostly consists of the single-substituted $\mathbf{2}^+$ cation at ($m/z = 1137.7$) together with a small amount of $[\mathbf{2} - \text{Cl} + \text{SPh}]^+$ cation centered at $m/z = 1211.7$, in agreement with a rapid substitution of only one chlorine ligand. At longer reaction times, the intensity of the signal for **2** decreases and new signals due to further Cl^- to PhS^- replacements are observed (eqn (6)); these include the $[\mathbf{2} - 2\text{Cl} + 2\text{SPh}]^+$ cation centered at $m/z = 1285.8$ and the $[\mathbf{2} - 3\text{Cl} + 3\text{SPh}]^+$ cation at $m/z = 1359.8$ (formally corresponding to the $\mathbf{3}^+$ cation). Both, the mass-to-charge ratio as well as the characteristic isotopic distribution of the $\mathbf{2}^+$ and $\mathbf{3}^+$ cations, confirm the sequential replacement of chloride ligands by thiophenolate. The changes in the intensity of the signals at longer reaction times are consistent with complete replacement of all four Cl by SPh ligands. By making use of the ESI-MS results, it must be concluded that the three resolved kinetic steps correspond to substitution at the Fe-Cl site and the first two substitutions at the Mo-Cl sites, the last of the latter processes remaining unmeasured because the corresponding spectral changes are slower and their result masked by the oxidation processes. In any case, the observation of separate kinetic steps for substitution at different Mo centres indicates that the kinetics of reaction deviates significantly from the statistical predictions. Although statistical

kinetics has been repeatedly observed by Sykes and co-workers in substitution processes of the aqua clusters in water solution,³⁸ several examples of deviations have been reported more recently for reactions both in aqueous and organic solutions.^{32,39,40}

Once established, the kinetic features of the reaction with thiophenolate, experiments were performed to determine the effect of added acid in the kinetics of reaction. However, during preliminary control experiments in the absence excess of thiophenolate, it was observed that in the presence of a large excess of acid (pseudo-first order conditions) solutions of complex **1** show small but reproducible spectral changes. These changes can be satisfactorily fitted by a single exponential, yielding the final spectrum in Fig. 3, which was found to be independent within errors of the nature of the acid used (HCl , HBF_4 , or protonated lutidine). For a given acid, the values derived for the observed rate constant are also independent of the acid concentration, but some changes are observed with the nature of the acid. The values of k_{obs} are $(2.8 \pm 0.2) \times 10^{-4}$, $(3.6 \pm 0.3) \times 10^{-4}$, and $(2.5 \pm 0.9) \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ for HCl , HBF_4 and Hlut^+ , respectively.

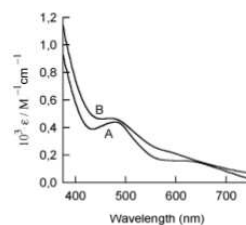


Fig. 3 Spectra calculated for the starting reagent (A) and the reaction product (B) in the reaction of cluster **1** with $[\text{Hlut}]\text{BPh}_4$ in acetonitrile solution. The spectra were calculated from the fit of spectral changes during the reaction to a model with a single exponential. (Displayed spectra correspond to an experiment using $[\mathbf{1}] = 4.3 \cdot 10^{-4}\text{ M}$, $[\text{Hlut}]\text{BPh}_4 = 0.04\text{ M}$, time base of 524 s).

In order to determine the identity of the species involved in the reaction of **1** with acids, ESI mass spectrometry techniques were also used. ESI mass spectra of acetonitrile solutions of **1** containing an excess of HBF_4 provided support of the replacement of one chlorine ligand by one acetonitrile molecule (eqn (7)). Such replacement is manifested in the ESI mass spectrum as a slight shift of the peak centered at $m/z = 1063.7$ (corresponding to $\mathbf{1}^+$) to higher m/z values ($m/z = 1069.7$ corresponding to $[\mathbf{1} - \text{Cl} + \text{CH}_3\text{CN}]^+$) (see Fig. 4a). However, owing to the characteristic wide isotopic pattern of $\mathbf{1}^+$ and $[\mathbf{1} - \text{Cl} + \text{CH}_3\text{CN}]^+$, both species are partially overlapped in the ESI mass spectrum. Unambiguous identification of acetonitrile coordination is provided by ESI-MS/MS tandem mass spectrometry. Mass selection of the isotopomer of $\mathbf{1}^+$ at $m/z = 1063.7$ (generated from CH_3CN solutions of **1**) and subsequent dissociation reveal diphosphane dissociation (species at $m/z = 913.6$ in Fig. 4b) concurrent with FeCl_2 liberation (species at $m/z = 787.7$ in Fig. 4b);⁴¹ however, mass selection of the isotopomer of $[\text{Mo}_3(\text{FeNCCH}_3)_4(\text{dmpe})_2\text{Cl}_3]^+$ at $m/z = 1069.7$ (generated from $\text{CH}_3\text{CN}:\text{HBF}_4$ solutions of cluster **1**) showed, besides the diphosphane and FeCl_2 dissociation, a third fragmentation channel that consists of the loss of one acetonitrile

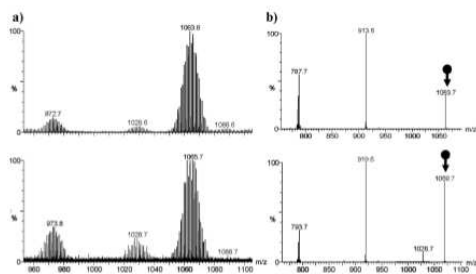
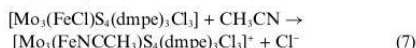


Fig. 4 a) ESI mass spectrum of CH_3CN solutions of **1** (top) and $\text{CH}_3\text{CN}/\text{HBF}_4$ ($\times 10$ eq.) (bottom) and b) Product ion spectrum of mass-selected 1^+ ($m/z = 1063.7$) (top) and $[1 - \text{Cl} + \text{CH}_3\text{CN}]^+$ ($m/z = 1069.7$) (bottom).

molecule (species at $m/z = 1028.7$ in Fig. 4b), thus corroborating that Cl to CH_3CN replacement has occurred.



At this point, it is important to note that the reaction in eqn (7) does not occur when **1** is dissolved in acetonitrile, the process requiring the presence of an acid excess. To check if there is a similar effect in the reaction of **1** with thiophenolate, kinetic experiments of substitution reactions with this anion were attempted in the presence of acid (HCl , HBF_4). In order to ensure the presence of acid in the solutions, a slight excess of acid with respect to thiophenolate was used. Those experiments revealed that no spectral changes similar to those in Fig. 2 are observed in the presence of acid excess.

Although some changes in the UV part of the spectrum are observed after several days, they occur with irreproducible kinetics, which strongly suggests that they correspond to oxidation processes with traces of oxygen coming into the cuvettes. The oxidation process with adventitious oxygen probably occurs with Fe decoordination, as complete Fe decoordination has been reported for the aqua $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Fe}]^{4+}$ clusters in the presence of air.^{36,42} Additional kinetic experiments of reaction of cluster **1** with PhSH did not show any spectral changes beyond the irreproducible ones commented on above for the reaction with PhS^- in the presence of added acid, thus supporting the interpretation that thiophenolate is converted to thiophenol in the presence of acid excess, and that this latter species is unreactive towards cluster **1**. Under those conditions, no substitution with thiophenolate is observed and the acid-promoted solvolysis becomes evident. This behavior contrasts with that observed for related complexes containing tetrahedral Fe(II) as FeCl_4^{2-} , $[\text{Fe}_2\text{S}_2\text{Cl}_4]^{2-}$, $[\text{Fe}_2\text{S}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ and $[\text{Fe}_2\text{S}_2\text{Cl}_4]^{2-}$, for which the predominant pathway in nucleophilic substitutions is associative and an acid-catalyzed pathway is operative for substitution of Cl^- by PhS^- .⁴³

Isolation and crystal structure of $\text{Mo}_3\text{FeS}_4^{4+}$ clusters featuring mixed Cl/SPh ligands

On the basis of the above described reactivity studies of the cubane-type cluster **1** towards thiophenolate, we turned our attention to the possibility of isolating $\text{Mo}_3\text{FeS}_4^{4+}$ clusters featuring mixed Cl^-/PhS^- ligands. These synthetic procedures rely on the distinc-

tive rate of Cl by SPh ligand substitution at the Fe and Mo sites of cluster **1**. Hence, reaction of **1** with only one equivalent of thiophenolate was investigated, aimed at obtaining the thiolate-containing member of the series Mo_3FeS_4 substituted only at the Fe site. After allowing this mixture to react for 5 min, addition of ether causes precipitation of a brown solid which was washed with cold MeOH and ether to yield compound $[\text{Mo}_3(\text{FeSPh})\text{S}_4(\text{dmpe})\text{Cl}_3]$ (**2**) in an almost quantitative yield. On the other side, prolonged reaction of a ten-fold excess of NaSPh and compound **1**, produces complete Cl to SPh replacement at both the Fe and Mo sites from which the all-thiophenolate cluster formulated as $[\text{Mo}_3(\text{FeSPh})\text{S}_4(\text{dmpe})(\text{SPh})_3]$ (**3**) could be readily isolated also in quantitative yield. Like compound **1**, compounds **2** and **3** are $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR silent whereas their ^1H NMR spectra present broad proton resonances encompassing from $\delta = -2$ to 25 ppm in agreement with the expected cluster paramagnetism. Further support for the integrity of compounds **2** and **3** in solution is provided by ESI mass spectrometry where the molecular 2^+ ($m/z = 1137.7$) and 3^+ ($m/z = 1359.8$) ions are observed as the base peak in their respective ESI mass spectra. Structural proof of clusters **1**-**3** is provided by X-ray structures (see Fig. 5), which contain the cubane-type Mo_3FeS_4 core. The metal Mo_3FeS_4 cluster core in all three structures consists of a slightly distorted tetrahedral arrangement of one iron and three molybdenum atoms from which the essential cubane-type motif is readily inferred. The coordination sphere on the iron atom appears in a tetrahedral environment defined by three bridging sulfur atoms and one Cl^- or PhS^- ligand whereas the coordination sphere around each molybdenum atom is octahedral with three sulfurs, two phosphorous atoms of the diphosphane ligand and one Cl^- or PhS^- ligand.

DFT studies

The kinetic studies described above indicate that treatment of complex **1** with acids in acetonitrile solution promotes substitution of the iron coordinated chloride by a solvent molecule, whereas all the four coordinated chlorides can be substituted by thiophenolate in the presence of an excess of this latter reagent. Although reaction occurs at both types of metal centres, reaction is faster at the Fe sites. All the resolved rate constants for both the acid-promoted solvolysis and the PhS^- substitution are independent of the concentration of acid or thiophenolate, which can be interpreted in terms of a dissociative mechanism in which the rate of the process is controlled by dissociation of the leaving ligand. The fact that the resulting intermediate with a vacant coordination site has not been isolated appears to indicate that it would react rapidly with the large excess of acetonitrile present as solvent. To complement these kinetic studies DFT calculations were made aimed mainly at obtaining insight into the effect of acids on the kinetics of substitution at cluster **1**, which clearly differs from literature reports showing an acid-accelerated pathway for substitutions in closely related Fe-S clusters.^{19,20} In this sense, it was also expected that understanding the mechanistic details of the promoting effect of acids on the solvolysis reaction could provide information about the actual protonation sites at the cluster and the possible role of the protonated species in the substitution of chloride by thiophenolate. Calculations were made at the B3LYP level in the gas phase followed by single point determination of

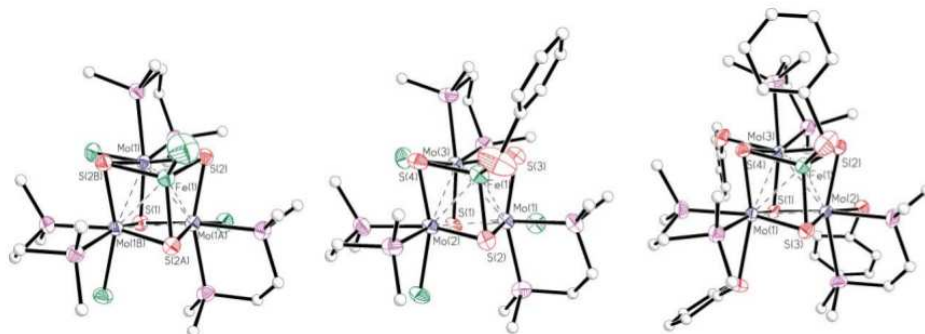


Fig. 5 ORTEP representation (50% probability ellipsoids) of the neutral clusters **1**, **2** and **3**. Carbon atoms are drawn as spheres and hydrogen atoms are omitted for clarity.

the energy in acetonitrile solution by using the CPCM method. HCl was used as the acid when required. It is important to note that HCl behaves as a weak acid in acetonitrile ($pK_a = 8.9$), and that formation of the homoconjugated HCl_2^- species from HCl and Cl^- is also favoured in this solvent.⁴⁴ For simplification, only substitutions at the Fe centre were considered in the calculations.

The starting point of the calculations was the optimization of the geometries for complexes **1** and $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{FeCH}_3\text{CN})(\text{dmpe})_2\text{Cl}_3]^-$, and the corresponding energies indicated that substitution of the Fe-coordinated chloride by acetonitrile is not favoured, although the energy change is not large ($+3.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ in acetonitrile solution, see geometries in figure S3†). This small value makes a simple justification of the promoting effect of acid possible by considering that the released chloride forms HCl_2^- . The introduction of this species makes the process in eqn (8) thermodynamically favoured ($-9.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ in acetonitrile solution). However, this conclusion must be drawn with care because eqn (8) ignores other possible interactions. Especially relevant are the interactions of HCl with the cluster, which were considered by including one HCl molecule in the calculations and optimizing the 1-HCl system for different sites of approach. The resulting geometries are included in Fig. 6, and the relative energies in acetonitrile solution are shown in Fig. 7.

The most stable species is the one with the HCl molecule forming a hydrogen bond with the chloride coordinated to Fe, which has stabilization energy of $-8.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ in acetonitrile solution with respect to the separated components. The stabilization achieved in the adduct with HCl hydrogen-bonded to one of the Mo-coordinated chlorides is only of $-4.8 \text{ kcal mol}^{-1}$, and the stability of adducts with the acid interacting with the bridging S^{2-} ligands is even lower. We are aware that there are not experimental data available to test the accuracy of the method used to account for the energy of these hydrogen bonds; however, it can be anticipated that the conclusions derived about the relative stability of the different interactions must be valid on the basis of previous calculations on the several possible interactions of HCl with hydride clusters that have allowed us to rationalize the experimental findings.³² From these values it can be concluded that a mixture of adducts with different geometries will be presumably formed in acetonitrile, although the major species in solution will be the thermodynamically favoured one, which is the adduct with

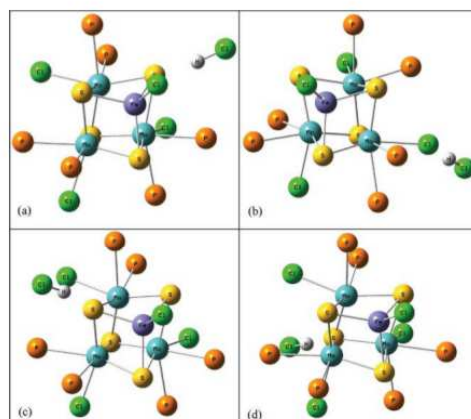
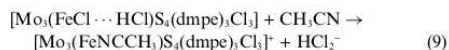
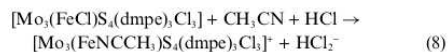


Fig. 6 Optimized geometries for the 1-HCl adducts with the HCl approaching the metal complex at different sites: Fe-Cl...HCl (a), Mo-Cl...HCl (b), $\mu_2(2\text{Mo-Fe})\text{-S}\cdots\text{HCl}$ (c) and $\mu_3(3\text{Mo})\text{-S}\cdots\text{HCl}$ (d). For clarity, the C and H atoms of the diphosphines are not shown.

the acid interacting with the Fe-coordinated Cl^- . Consideration of this interaction reduces the stabilization energy associated to the solvolysis process (eqn (9)) to $-0.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ in acetonitrile solution, although comparison with the value corresponding to eqn (8) still shows that consideration of the interaction of HCl with the coordinated and free chloride makes the solvolysis process $4.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ more favourable from the thermodynamic point of view when acid is added, in agreement with the experimental observation that the substitution of Cl^- by acetonitrile requires acid.



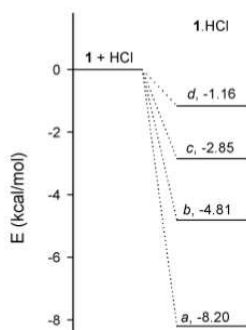
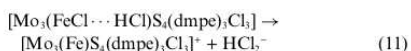
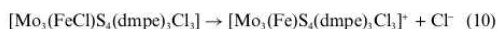


Fig. 7 Relative energies in acetonitrile solution for the 1-HCl species with the acid interacting at different sites of the cluster (*a*, *b*, *c* and *d* refer to the geometries shown in Fig. 6).

With regard to the kinetic and mechanistic aspects of the solvolysis process, as the zero order with respect to the acid observed in the kinetic studies can be interpreted in terms of a dissociative (D) mechanism, the geometry of the hypothetical intermediate with a vacant coordination site at the Fe centre was also optimized (see Supporting Information†). In this way, an estimation of the energy barrier for rate-limiting chloride dissociation could be estimated both in the absence and in the presence of one HCl molecule (eqn (10–11)). The results indicated that the introduction of the acid molecule in the calculations decreases the barrier from 28.5 to 24.4 kcal mol⁻¹ in acetonitrile solution. In addition, scan calculations in which the Fe...Cl distance was changed showed that chloride dissociation from both species occurs without additional energy barrier, *i.e.* the energy of the system increases gradually as the Fe–Cl distance is increased.



The results of DFT calculations described above indicate that the presence of acid has a double thermodynamic and kinetic effect on the solvolysis process: formation of an adduct with an HCl molecule hydrogen-bonded to the coordinated chloride makes the reaction more favorable from the thermodynamic point of view and it also makes it faster. The easier dissociation of chloride can be related to the fact that formation of a hydrogen bond with an external HCl molecule reduces the strength of the Fe–Cl bond, as revealed in the optimized geometries by a change in the Fe–Cl distance from 2.26 to 2.30 Å when the Fe–Cl...H–Cl adduct is formed. No such change occurs when the interaction occurs at other sites, the distance remaining about 2.26 Å for adducts *b*, *c* and *d* in Fig. 6. According to the dissociative mechanism assumed in those calculations, the rate of the process should be independent of the acid concentration (provided that there is acid enough to form the adduct quantitatively), and changing HCl to other acids is expected to lead to some change in the rate of the process because of the different strength of the Fe–Cl...H–X interactions, as observed experimentally.

As for related Fe₂S₄ and Fe₃MoS₄ clusters there is experimental evidence of the existence of an acid-accelerated pathway for substitution that has been proposed to result from protonation of the sulfides,²⁰ the energy barrier for a dissociative pathway was also estimated for adducts *b*, *c* and *d* in Fig. 6. The results did not reveal any decrease in the energy barrier but an increase to 33.2, 33.6 and 33.7 kcal mol⁻¹ for the three adducts, respectively. Thus, the results in the present work do not provide any experimental or DFT evidence pointing towards an acid catalyzed pathway resulting from protonation of a bridging sulfide in the case of cluster 1.

Despite the satisfactory explanation of the experimental findings with a limiting D mechanism, some alternative explanations must be considered given the recent proposal for reactions of this kind of cluster, in which the associative attack of a solvent molecule (or another entering ligand) promotes reorganizations of the cluster core that lead to intermediates that provide efficient reaction pathways.³² To check the possible operation of this kind of mechanism in the solvolysis reaction, some additional calculations were made. Species 1...MeCN with a Fe–Cl...MeCN interaction was optimized as a model of solvated 1 and it was found that it is stabilized 12.1 kcal mol⁻¹ in acetonitrile solution with respect to 1 and MeCN. However, it was also possible to optimize a related 1-MeCN species in which the acetonitrile molecule is coordinated to the Fe centre without release of the already coordinated chloride (see the optimized geometry in Fig. 8). This species with both the MeCN and Cl⁻ ligands coordinated simultaneously is 4.6 kcal mol⁻¹ more stable in acetonitrile solution than 1...MeCN, whereas the final species containing coordinated acetonitrile and interacting with the chloride placed outside the first coordination sphere is 2.9 kcal mol⁻¹ less stable than 1...MeCN. The energy barriers for acetonitrile addition and chloride dissociation were estimated to be 9.2 and 10.0 kcal mol⁻¹ in acetonitrile from scan calculations in which the Fe–N(acetonitrile) and Fe–Cl distances were changed. The resulting energy profile for this pathway involving associative acetonitrile attack to the Fe centre in 1 is represented in Fig. 9 with the energy of 1...MeCN taken as zero for reference.

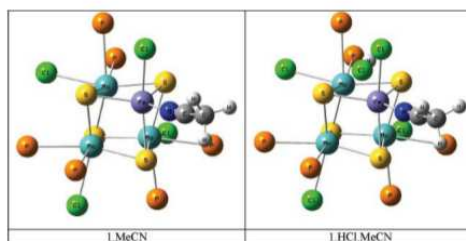


Fig. 8 Optimized geometries for the 1-MeCN and 1-HCl-MeCN adducts resulting from associative attack of acetonitrile at the Fe centre both in the absence and in the presence of an HCl molecule interacting with the Fe-coordinated chloride. For clarity, the C and H atoms of the diphosphines are not shown.

Similar calculations were made in the presence of an HCl molecule interacting with the Fe–Cl bond, and the optimized geometry for the intermediate resulting from acetonitrile attack

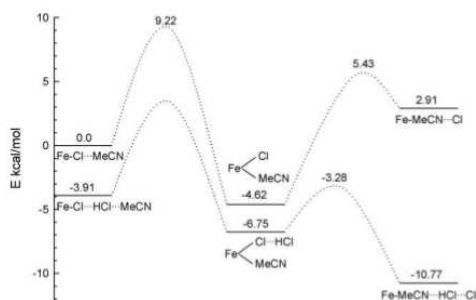


Fig. 9 Energy profiles for the pathway involving associative acetonitrile attack at the Fe centre of cluster **1** both in the absence and in the presence of an HCl molecule interacting with the Fe-coordinated chloride. All energy values are expressed relative to that of the $\text{I} \cdots \text{MeCN}$ species with a $\text{Fe-Cl} \cdots \text{MeCN}$ interaction.

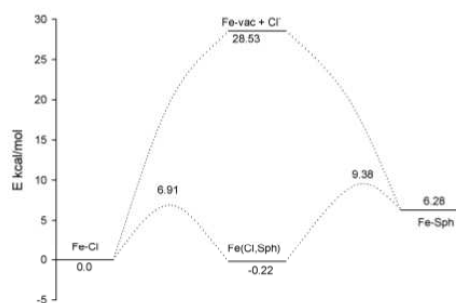


Fig. 10 Energy profile for the substitution of the Fe-coordinated Cl^- by thiophenolate assuming a D mechanism (upper pathway) and a mechanism involving an associative thiophenolate attack with cluster reorganization.

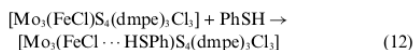
and the energy profile are also included in Fig. 8 and 9, respectively. It is interesting to note that the presence of HCl does not significantly affect the energy barrier for associative attack of acetonitrile, which is now $7.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ in acetonitrile, but the barrier for the release of HCl_2^- ($3.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ in acetonitrile) is clearly smaller than that corresponding to Cl^- release in the absence of HCl. In addition, the final product is now more stable than the intermediate resulting from associative attack, so that the results of these DFT calculations indicate that the introduction of an HCl molecule interacting with the coordinated chloride also favors solvolysis from the thermodynamic point of view if the reaction is assumed to occur through this mechanistic pathway. Moreover, the small barrier for HCl_2^- release in the presence of acid would make the reaction occur in a single resolvable kinetic step where the intermediate containing both coordinated Cl^- and acetonitrile would be formed under steady state conditions, in agreement with the experimental observations. More importantly, as the energy barriers in Fig. 9 are clearly lower than those corresponding to the dissociative mechanism (24.4 or $28.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ depending on the inclusion or not of the HCl molecule), the calculations clearly favor the operation of a mechanism involving associative acetonitrile attack with cluster

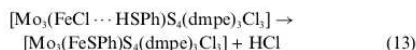
reorganization to accommodate the excess of electron density on the Fe centre.

The conclusions in the previous paragraph receive additional support from the DFT results for the substitution of coordinated Cl^- by thiophenolate in acetonitrile solution. The substitution process in eqn (6) is thermodynamically favored by $-13.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, again in agreement with the experimental results. As kinetic experiments indicate that the process occurs in a single step with a rate constant of 0.06 s^{-1} and independent of the thiophenolate concentration, if a dissociative mechanism is assumed the process would occur with rate-limiting chloride dissociation (eqn (10)) at rates close to, but somewhat slower than, that of the acid-promoted solvolysis process. However, the experimental results indicate just the opposite, solvolysis being about one order of magnitude slower. Although such results would probably be accepted as a limitation caused by the simplifications involved in the calculations, we decided to check also in this case the possibility of a mechanism involving associative attack of the entering ligand. Optimizations led to an intermediate, $[\text{Mo}_3(\text{FeClSPh})\text{S}_4(\text{dmpe}),\text{Cl}_3]^-$, with a stability in acetonitrile solution close to that of the starting reagents and in which Cl^- and PhS^- are coordinated simultaneously to the Fe centre. In previous studies with $\text{M}_3\text{M}'\text{S}_4$ clusters ($\text{M} = \text{Mo}$, W , $\text{M}' = \text{Pd}$, Cu), it has been shown that the excess of electron density is accommodated by undergoing structural changes in the cluster core.^{46,45} In the present case the major structural changes upon associative thiophenolate attack consist of an increase in the Fe-Cl distance from 2.26 to 2.35 \AA , and two of the Fe-S^{2-} distances from 2.29 and 2.30 \AA to 2.46 and 2.52 \AA . The operation of an associative pathway for thiophenolate coordination at tetrahedral Fe sites of synthetic Fe-S clusters has been also proposed previously.⁴⁶

The energy barriers for thiophenolate attack on the starting complex and for chloride dissociation from the $[\text{Mo}_3(\text{FeClSPh})\text{S}_4(\text{dmpe}),\text{Cl}_3]^-$ intermediate were estimated from scan calculations and the resulting energy profile is compared in Fig. 10 with that corresponding to the D mechanism. The figure clearly shows that the pathway involving reorganization of the cluster core is also in this case less energetically demanding than the simple chloride dissociation.

Another experimental finding that can be rationalized with the help of the DFT calculations is the lack of reaction when PhS^- is substituted by PhSH , which does not only occur when PhSH is used but also when compound **1** reacts with PhS^- in the presence of acid excess because the estimated stabilization energy for the $\text{PhS}^- + \text{HCl} \rightarrow \text{PhSH} + \text{Cl}^-$ transformation is -19.5 kcal in acetonitrile. The interaction of the thiol with the Fe-coordinated chloride leads to an adduct (eqn (12)) that is $-4.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ more stable than the separate components, but the subsequent conversion to the thiophenolate complex with HCl release is not thermodynamically favoured, the energy corresponding to eqn (13) being $+10.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ in acetonitrile solution. The energy barrier for the process in eqn (13) was estimated from scan calculations to be $15.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ in acetonitrile solution. Thus, DFT calculations are in agreement with the experimental observations in the sense that replacing PhS^- with PhSH hinders the substitution process.





Conclusions

Iron incorporation into the incomplete-cuboidal $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2]^+$ cluster has been accomplished by using the trinuclear precursor and FeCl_2 in the presence of NaBH_4 to yield compound $[\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4\text{Cl}_2(\text{dmpe})_2]$ (**1**). Its substitutional lability towards thiophenolate has been investigated through stopped-flow techniques. The whole set of experimental findings in the present work suggest a markedly distinctive reactivity at the Fe and Mo sites, the former displaying rapid Cl to SPh replacement whereas the latter displays much slower reaction kinetics. Moreover, ligand substitution at the Fe sites occurs with minimal spectroscopic changes, thus complicating reaction monitoring. This major obstacle in investigating the mechanism of binding substrates to Mo/Fe/S-based clusters was previously highlighted by Henderson.⁴³ For that reason, the use of alternative experimental techniques such as ESI-MS and ESI-MS/MS represent a major breakthrough for the detection and characterization of reaction intermediates in real time, although it requires an adequate selection of the experimental conditions, as evidenced in the present work. It has to be pointed out that this technique furnishes valuable information on the nature of the species present in solution even though they are formed in very small amounts or even formed as transient species. In this sense, we expect that the utility of the ESI-MS and its tandem ESI-MS/MS version will become more apparent to obtain mechanistic insights on the ligand substitution chemistry of cubane-type Mo/Fe/S clusters as additional examples are investigated.

A contrasting observation of the present contribution is the effect of the acid on the ligand substitution reaction on compound **1**. Unlike other closely related cubane-type Fe_3S_4 and MoFe_2S_4 compounds, the substitutional lability of compound **1** in the presence of acid is decreased while for compounds featuring a Fe_3S_4 and MoFe_2S_4 core there is an accelerating effect on the ligand substitution process that has been ascribed to an increased lability of species with protonated bridging sulfides.⁴⁷ The results of the DFT studies carried out for cluster **1** indicate that acids interact preferentially with the Cl^- ligand coordinated to the Fe centre, the interaction with S^{2-} being significantly weaker. Whereas the $\text{Fe}-\text{Cl} \cdots \text{H}-\text{Cl}$ interaction promotes Cl^- dissociation, the interaction of the acid with the bridging sulfides does not facilitate it, and it even increases the energy barrier for chloride dissociation. With regards to the reaction with PhS^- and PhSH , another important difference between **1** and related clusters is that **1** does not react with PhSH , as evidenced by reactivity experiments and confirmed by DFT calculations, whereas related compounds as FeCl_4^{2-} and $[\text{Fe}_3\text{S}_4(\text{SPh})_6]^{3-}$ have been proposed to form complexes containing coordinated thiol.⁴⁸ When taken together with previous literature reports for related compounds, the results in the present paper confirm the complex mechanistic features of Mo/Fe/S clusters, the actual reaction pathways available being strongly dependent on the actual nature of the cluster and the reaction conditions. In addition, the DFT calculations carried out for **1** provide further support to the operation in this kind of cluster of mechanisms

involving structural rearrangements in the cluster core that allow for associative attack by the solvent or the entering ligand.

Acknowledgements

This work was supported by the Spanish Ministerio de Educación y Ciencia (MEC) (Projects CTQ2005-09270-C02-01 and CTQ2006-14909-C02-01), Ministerio de Ciencia e Innovación (Projects CTQ2008-02670/BQU), Junta de Andalucía (Grupo FQM-137 and P07-FQM-02734) and Fundació Bancaixa-Universitat Jaume I (Projects P1.1B2007-12). I.S. thanks the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) for a doctoral fellowship (FPU). The authors also are grateful to the Serveis Centrals d'Instrumentació Científica (SCIC) of the Universitat Jaume I for providing us with mass spectrometry, NMR and X-ray facilities.

Notes and references

- (a) L. J. Laughlin and D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 3118; (b) S. M. Malinak, A. M. Simeonov, P. E. Mosier, C. E. McKenna and D. Coucouvanis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 1662; (c) M. D. Curtis and S. H. Druker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 1027.
- (a) D. H. Flint and R. M. Allen, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 2315; (b) R. H. Holm, P. Kennepohl and E. I. Solomon, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 2239.
- S. C. Lee and R. H. Holm, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 1135.
- (a) D. Coucouvanis, *Acc. Chem. Res.*, 1991, **24**, 1; (b) R. H. Holm, *Adv. Inorg. Chem.*, 1992, **38**, 1.
- T. Komuro, H. Kawaguchi, J. Lang, T. Nagasawa and K. Tatsumi, *J. Organomet. Chem.*, 2007, **692**, 1–9.
- (a) R. E. Palermo and R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 4310; (b) P. K. Mascharak, W. H. Armstrong and Y. Mizobe, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 475; (c) R. E. Palermo, R. Singh, J. K. Bashkin and R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 2600; (d) W. H. Armstrong, P. K. Mascharak and R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 1699; (e) F. Osterloh, B. M. Segal, C. Achim and R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 980.
- D. K. Demadis and D. Coucouvanis, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 436.
- Y. P. Zhang, J. K. Bashkin and R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 694.
- J. Huang, S. Mukerjee, B. M. Segal, H. Akashi, J. Zhou and R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 8662.
- (a) D. V. Fomitchev, C. C. McLauchlan and R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 958; (b) R. P. Pesavento, C. P. Berlinguette and R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 510.
- (a) H. Kawaguchi, K. Yamada, S. Ohnishi and K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 10871; (b) M. A. Mansour, M. D. Curtis and J. Kampf, *Organometallics*, 1997, **16**, 275; (c) H. Brunner, N. Janietz, J. Wächter, T. Zahn and M. L. Ziegler, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1985, **24**, 133.
- T. Shibahara, G. Sakane, Y. Naruse, K. Taya, H. Akashi, A. Ichimura and H. Adachi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1995, **68**, 2769.
- T. Shibahara, H. Akashi and H. Kuroya, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 1342.
- T. Yamauchi, H. Takagi, T. Shibahara and H. Akashi, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 5429.
- M. D. Curtis, U. Riaz, O. J. Curnow and J. W. Kampf, *Organometallics*, 1995, **14**, 5337.
- R. Hernandez-Molina, I. Kalinina, M. N. Sokolov, G. Peris and R. Llusar, *Synth. React. Inorg., Metal-organic and nano-metal Chemistry*, 2007, **37**, 765.
- (a) F. Barrière, *Coord. Chem. Rev.*, 2003, **236**, 71; (b) B. M. Hoffman, D. R. Dean and L. C. Seefeldt, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 609.
- (a) Z. Cui, A. J. Dunford, M. C. Durrant, R. A. Henderson and B. E. Smith, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 6252; (b) K. Bates, L. Johnson and R. A. Henderson, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 9423.
- (a) A. J. Dunford and R. A. Henderson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 2837; (b) A. J. Dunford and R. A. Henderson, *Chem. Commun.*, 2002, 360; (c) A. J. Dunford and R. A. Henderson, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 5487.

- 20 R. A. Henderson, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 1841.
- 21 J. Bell, A. J. Dunford, E. Hollis and R. A. Henderson, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 1149.
- 22 F. Estevan, M. Feliz, R. Llusar, I. A. Mata and S. Uriel, *Polyhedron*, 2001, **20**, 527.
- 23 M. Feliz, R. Llusar, S. Uriel, C. Vicent, E. Coronado and C. Gómez-García, *Chem.–Eur. J.*, 2004, **10**, 4308.
- 24 (a) *S.AINT 6.2*. Bruker Analytical X-Ray Systems, Madison, WI, 2001; (b) G. M. Sheldrick, *SADABS*, University of Göttingen, 1996.
- 25 G. M. Sheldrick, *SHELXTL 5.1* Bruker Analytical X-Ray Systems, Madison, WI, 1997.
- 26 R. A. Binstead, B. Jung and A. D. Zuberbühler, Chapel Hill, 2000, p. Spectrum Software Associates.
- 27 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. J. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, in *Gaussian, Inc.*, Pittsburgh PA, 2003.
- 28 (a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648; (b) C. T. Lee, W. T. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1988, **37**, 785.
- 29 P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 299.
- 30 M. Feliz, R. Llusar, J. Andres, S. Berski and B. Silvi, *New J. Chem.*, 2002, **26**, 844.
- 31 A. G. Algarra, M. G. Basallote, M. J. Fernandez-Trujillo, R. Llusar, V. S. Safont and C. Vicent, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 5774.
- 32 A. G. Algarra, M. G. Basallote, M. Feliz, M. J. Fernandez-Trujillo, R. Llusar and V. S. Safont, *Chem.–Eur. J.*, 2006, **12**, 1413.
- 33 C. S. Bahn, A. Tan and S. Harris, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 2770.
- 34 (a) M. Hidai, S. Kuwata and Y. Mizobe, *Acc. Chem. Res.*, 2000, **33**, 46; (b) R. Hernandez-Molina, M. N. Sokolov and A. G. Sykes, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 223; (c) R. Llusar and S. Uriel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 1271.
- 35 A. Alberola, V. Polo, C. Gomez-Garcia, J. Andres, R. Llusar and C. Vicent, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 3661.
- 36 P. W. Dimmock, D. P. E. Dickson and A. G. Sykes, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 5120.
- 37 *Preliminary magnetic susceptibility measurements indicate a magnetic S = 1 ground state for 1*.
- 38 (a) C. D. Borman, V. P. Fedin, M. C. Hong, G. J. Lamprecht, C. H. Kwak, C. A. Routledge, D. M. Sayers and A. G. Sykes, *Pure Appl. Chem.*, 1995, **67**, 305; (b) R. Hernandez-Molina and A. G. Sykes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 3137.
- 39 (a) M. G. Basallote, M. Feliz, M. J. Fernandez-Trujillo, R. Llusar, V. S. Safont and S. Uriel, *Chem.–Eur. J.*, 2004, **10**, 1463; (b) A. G. Algarra, M. G. Basallote, M. J. Fernandez-Trujillo, E. Guillaumon, R. Llusar, M. D. Segarra and C. Vicent, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 7668; (c) A. G. Algarra, M. G. Basallote, C. E. Castillo, C. Corao, R. Llusar, M. J. Fernandez-Trujillo and C. Vicent, *Dalton Trans.*, 2006, 5725.
- 40 A. G. Algarra, M. Feliz, M. J. Fernandez-Trujillo, R. Llusar, V. S. Safont, C. Vicent and M. G. Basallote, *Chem.–Eur. J.*, 2009, **15**, 4582.
- 41 (a) E. Guillaumon, R. Llusar, O. Pozo and C. Vicent, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2006, **254**, 28; (b) C. Vicent, M. Feliz and R. Llusar, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 12550.
- 42 P. W. Dimmock and A. G. Sykes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 3101.
- 43 R. A. Henderson, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 2365.
- 44 K. Izutsu, *Acid–Base Dissociation Constants in Bipolar Aprotic Solvents*, ed. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1990.
- 45 A. G. Algarra, M. G. Basallote, M. Feliz, M. J. Fernandez-Trujillo, E. Guillaumon, R. Llusar and C. Vicent, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 5576.
- 46 B. Garrett and R. A. Henderson, *Dalton Trans.*, 2007, 3435.
- 47 K. Bates, B. Garrett and R. A. Henderson, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 11145.
- 48 K. L. Grönberg, R. A. Henderson and K. E. Oglive, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 3093; B. Garrett and R. A. Henderson, *Dalton Trans.*, 2005, 2395.

Chiral $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{diphosphine})_3]^+$ Hydrido Clusters and Study of the Effect of the Metal Atom on the Kinetics of the Acid-Assisted Substitution of the Coordinated Hydride: Mo vs W

Andrés G. Algarra,[†] Manuel G. Basallote,^{*,†} M. Jesús Fernández-Trujillo,[†] Marta Feliz,[‡] Eva Guillamón,[‡] Rosa Llusar,^{*,‡} Ivan Sorribes,[‡] and Cristian Vicent[§]

[†]Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Apartado 40, Puerto Real, 11510 Cádiz, Spain, [‡]Departament de Química Física i Analítica, Universitat Jaume I, Av. Sos Baynat s/n, 12071 Castelló de la Plana, Spain, and [§]Serveis Centrals d'Instrumentació Científica, Universitat Jaume I, Av. Sos Baynat s/n, 12071 Castelló de la Plana, Spain

Received February 25, 2010

The molybdenum(IV) cluster hydrides of formula $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{diphosphine})_3]^+$ with diphosphine = 1,2-(bis)dimethylphosphinoethane (dmpe) or (+)-1,2-bis-(2*R*,5*R*)-2,5-(dimethylphospholan-1-yl)ethane ((*R,R*)-Me-BPE) have been isolated in moderate to high yields by reacting their halide precursors with borohydride. Complex $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ as well as its tungsten analogue are obtained in optically pure forms. Reaction of the incomplete cuboidal $[\text{M}_3\text{S}_4\text{H}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ (M = Mo, W) complex with acids in CH_2Cl_2 solution shows kinetic features similar to those observed for the related incomplete cuboidal $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ cluster. However, there is a decrease in the value of the rate constants that is explained as a result of the higher steric effect of the diphosphine. The rate constants for the reaction of both clusters $[\text{M}_3\text{S}_4\text{H}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ (M = Mo, W) with HCl have similar values, thus indicating a negligible effect of the metal center on the kinetics of reaction of the hydrides coordinated to any of both transition metals.

Introduction

Molybdenum and tungsten are essential elements in biological systems with oxidation numbers in the range from +4 to +6 in their reaction cycles.¹ The aqueous chemistry of these elements in their +4 oxidation state is dominated by the presence of trinuclear species, such as the incomplete cuboidal $\text{M}_3\text{O}_4^{4+}$ aquo ion, for which their sulfides analogues exist.^{2,3} The motivation for studying these M_3S_4 complexes has come in part from their structural relation to the mixed metal sulfido clusters present in nitrogenase.^{4,5} Detailed studies by Sykes and Hernandez-Molina on the kinetics and reaction mechanism of the substitution of the terminal water ligands in the $[\text{M}_3\text{Q}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ aquo ions (M = Mo, W and Q = S, Se) show a similar behavior for Mo and W.⁶ In the recent past, our groups have carried out a complete investigation on the kinetics and reaction mechanism of the reaction of trinuclear cluster hydrides

of formula $[\text{W}_3\text{Q}_4\text{H}_3(\text{diphosphine})_3]^+$ with acids.^{7–9} These studies include aspects such as solvent effects, ion pairing, phosphine basicity, and chalcogen substitution. However, the effect of the nature of the metal atom, Mo versus W, remains an open question because the corresponding molybdenum hydride complexes could not be isolated in pure form. The only evidence of the existence of an incomplete cubane-type Mo_3Q_4 hydride cluster comes from Cotton's group and goes back to the late 1980s.¹⁰ The formulation of the $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{diphosphine})_3]^+$ complex obtained by reaction of its halide precursor with borohydride is only based on spectroscopic evidence. In this work, we report the isolation of two $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{diphosphine})_3]^+$ cluster salts, one of them in its optically pure form, a circumstance that has allowed us to investigate the influence of the group 6 metal atoms on the kinetics of acid-assisted substitutions in these trinuclear cluster hydrides.

The reaction of transition metal hydrides with acids is a complex process that may involve different reaction

*To whom correspondence should be addressed. Tel.: +34964 728086 (R.L.). Fax: +34964 728066 (R.L.). E-mail: manuel.basallote@uca.es (M.G.B.), Rosa.Llusar@qfa.uji.es (R.L.).

(1) Sugimoto, H.; Tsukube, H. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2609–2619.
(2) Bino, A.; Cotton, F. A.; Doñ, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5252–5253.
(3) Llusar, R.; Uriel, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1271–1290.
(4) Georgiadis, M. M.; Komiya, H.; Chakrabarti, P.; Woo, D.; Kurnuc, J. J.; Rees, D. C. *Science* **1992**, *257*, 1653–1659.
(5) Kim, J.; Rees, D. C. *Science* **1992**, *257*, 1677–1682.
(6) Hernandez-Molina, R.; Sykes, A. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3137–3148.

(7) Basallote, M. G.; Feliz, M.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Llusar, R.; Safont, V. S.; Uriel, S. *Chem.—Eur. J.* **2004**, *10*, 1463–1471.
(8) Basallote, M. G.; Estevan, F.; Feliz, M.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Hoyos, D. A.; Llusar, R.; Uriel, S.; Vicent, C. *Dalton Trans.* **2004**, 530–536.
(9) Algarra, A. G.; Basallote, M. G.; Feliz, M.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Llusar, R.; Safont, V. S. *Chem.—Eur. J.* **2006**, *12*, 1413–1426.
(10) Cotton, F. A.; Kibala, P. A.; Matusz, M.; McCaleb, C. S.; Sandor, R. B. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2623–2630.

intermediates because the actual reaction pathway depends not only on the nature of the proton donor and acceptor but also on the solvent and the presence and identity of the counterion.^{11,12} In spite of the existing chemical analogies between molybdenum and tungsten, differences arise regarding bonding energies, acidity/basicity, and stability. An increase in the homolytic M–H dissociation energies in mononuclear cationic L_nM-H^+ complexes when descending within group 6 has been estimated.¹³ Relativistic effects are considered to be the key factor responsible for the stronger bond in the tungsten complex.

Lledos et al. have compared basicity, hydrogen bonding, and the mechanism of reaction with acids for two homologues, Mo(IV) and W(IV) metal hydrides of formula $[Cp^*M(dppe)H_3]$.¹⁴ Both experimental and theoretical results show a greater metal basicity for the tungsten system, although the two compounds are reversibly protonated to yield an identical classical tetrahydride product, $[Cp^*M(dppe)H_4]^+$, without the detection of a dihydrogen intermediate. Contrary to the molybdenum system, a direct proton transfer to the metal assisted by the hydride ligand has been invoked for the reaction of $[Cp^*W(dppe)H_3]$ with acids. Regarding stability, the molybdenum hydride complex loses H_2 in coordinating solvents or in the presence of co-ordinating anions, while its tungsten counterpart is stable under the same conditions.¹¹ Recent experiments by the same authors indicate that the reaction of $[Mo(CO)Cp^*H(PMe_3)_2]$ with $Et_2O \cdot HBF_4$ leads to a dihydrogen complex in tetrahydrofuran and to a classical dihydride in dichloromethane, thus showing again the important role of the solvent in this kind of reaction.¹⁵ An essentially identical mechanism has been found for the reaction between the Mo(IV) and W(IV) hydrides $[Cp_2MH_2]$ with acids.¹⁶ For both Mo and W complexes, acid attack occurs in this case at the hydride site to generate dihydrogen species; however, for the molybdenum product, the subsequent cleavage of the dihydrogen ligand yields to the formation of dinuclear species. Again, the higher instability of the Mo(IV) hydrides in front of their tungsten homologues is evidenced.

Despite the precedents above, systematic knowledge on the kinetics of reaction with acids of transition metal hydrides of the same stoichiometry for metals within the same group is still scarce. With the isolation of the $[Mo_3S_4H_3(diphosphine)_3]^+$ cluster salts with two different diphosphines, dmpe or (*R,R*)-Me-BPE, the limitation that precluded such systematic study has been overcome. In this work, we report not only the isolation of the first Mo_3S_4 cluster hydrides but also a complete study on the kinetics of their reaction with acids (HCl) in dichloromethane. The kinetics of the reaction are compared with data obtained for their tungsten counterparts. The study is also extended to the analysis of the phosphine nature on the reaction kinetics and mechanism.

Experimental Section

General Remarks. $[Mo_3S_4Cl_3(dmpe)_3](BPh_4)$ and $[Mo_3S_4Cl_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]Br$ were prepared according to literature

(11) Besora, M.; Lledos, A.; Maseras, F. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 957–966.

(12) Algarra, A. S. G.; Basallote, M. G.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Llusar, R.; Safont, V. S.; Vicent, C. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5774–5784.

(13) Wang, D. M.; Angelici, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 935–942.

(14) Belkova, N. V.; Besora, M.; Baya, M.; Dub, P. A.; Epstein, L. M.; Lledos, A.; Poli, R.; Revin, P. O.; Shubina, E. S. *Chem.—Eur. J.* **2008**, *14*, 9921–9934.

(15) Dub, P. A.; Belkova, N. V.; Filippov, O. A.; Daran, J.-C.; Epstein, L. M.; Lledos, A.; Shubina, E. S.; Poli, R. *Chem.—Eur. J.* **2010**, *16*, 189–201.

(16) Henderson, R. A.; Oglieve, K. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 3431–3439.

methods.^{17,18} Diphosphine (*R,R*)-Me-BPE was purchased from Strem Chemicals. Solvents for synthesis and electrochemical measurements were dried and degassed by standard methods before use.

Physical Measurements. Elemental analyses were performed on an EA 1108 CHNS microanalyzer at the Universidad de La Laguna. $^{31}P\{^1H\}$ NMR spectra were recorded on a Varian Mercury 300 MHz apparatus and were referenced to external 85% H_3PO_4 . 1H , $^{13}C\{^1H\}$, and $^1H-^{13}C$ gHSQC spectra were recorded on a Varian INOVA 500 MHz apparatus using CD_2Cl_2 or acetone- d_6 as the solvent. Chemical shifts are reported in ppm from tetramethylsilane with the solvent resonance as the internal standard. IR spectra were recorded on a Perkin-Elmer System 2000 FT-IR using KBr pellets. Signal intensities are denoted as s = strong, m = medium, and w = weak. Electronic absorption spectra were obtained on a Perkin-Elmer Lambda-19 spectrophotometer in dichloromethane. Circular dichroism measurements were recorded on a JASCO J-810 spectropolarimeter. Electrospray mass spectra were recorded with a Quattro LC (quadrupole-hexapole-quadrupole) mass spectrometer with an orthogonal Z-spray electrospray interface (Micromass, Manchester, U.K.). The cone voltage was set at 20 V unless otherwise stated using CH_3CN as the mobile phase solvent. Nitrogen was employed as a drying and nebulizing gas. Isotope experimental patterns were compared with theoretical patterns obtained using the MassLynx 4.0 program.¹⁹

Synthesis. $[Mo_3S_4H_3(dmpe)_3](BPh_4)$, $[1](BPh_4)$. To a green solution of $[Mo_3S_4Cl_3(dmpe)_3](BPh_4)$ (0.168 g, 0.130 mmol) in THF (20 mL) was added an excess of $NaBH_4$ (0.044 g, 1.164 mmol) under nitrogen. The solution color turned purple within 30 min. After the mixture was stirred for 2.5 h, it was taken to dryness, redissolved in CH_2Cl_2 , and filtered in order to eliminate the excess of $NaBH_4$ and other inorganic salts. Finally, a microcrystalline purple solid was obtained by slow diffusion of diethyl ether into the filtrate (0.124 g, yield: 80%). Found $Mo_3S_4P_6C_{40}H_{71}B$ (%): S, 10.71; C, 42.26; H, 5.93. Requires (%): S, 10.79; C, 42.44; H, 6.02%. RMN $^{31}P\{^1H\}$: δ : –144.00 (sept, $^1J(P-F)$ 710.58 Hz), 24.00 (d, $^2J(P-P)$ 15.9 Hz) and 41.12 (d, $^2J(P-P)$ 15.9 Hz). RMN 1H : δ : –2.95 (3H *hydride*, dd, $^2J(P-H)$ 62.8, $^2J(P'-H)$ 36.5 Hz), 0.40 (9H, CH_3 , d, $^2J(P-H)$ 8.5 Hz), 1.51 (9H, CH_3 , d, $^2J(P-H)$ 8.5 Hz), 1.89 (3H, CH_2 , m), 2.00 (9H, CH_3 , d, $^2J(P-H)$ 8.5 Hz), 2.07 (3H, CH_2 , m), 2.19 (9H, CH_3 , d, $^2J(P-H)$ 8.5 Hz), 2.51 (3H, CH_2 , m), 2.60 (3H, CH_2 , m). RMN $^{13}C\{^1H\}$: δ : 14.71 (CH_3 , d, $^1J(C-P)$ 66.5 Hz), 20.66 (CH_3 , d, $^1J(C-P)$ 136.5 Hz), 21.60 (CH_3 , d, $^1J(C-P)$ 78.0 Hz), 21.82 (CH_3 , d, $^1J(C-P)$ 62.0 Hz), 28.59 (CH_2 , m), 28.86 ppm (CH_2 , m). ESI-MS (CH_3CN , 20 V): m/z (%) 868.9 (100) $[M]^+$.

$[Mo_3S_4H_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]Cl$ ($[2]Cl$). To a suspension of $[Mo_3S_4Cl_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]Cl$ (0.150 g, 0.112 mmol) in dry THF (15 mL) was added $LiBH_4$ (0.074 g, 3.398 mmol), and then the mixture was stirred under a nitrogen atmosphere. After 48 h, the reaction mixture was filtered to remove the excess reducing agent and inorganic salts formed. Then, solvent was removed under a vacuum, and the solid was recrystallized from CH_2Cl_2 /ether mixtures. The resulting solid was washed with water, isopropanol, and ether to yield 78 mg of the hydride product (yield: 56.4%). Found $Mo_3S_4Cl_3P_6C_{42}H_{87}$ (%): C, 41.03; H, 7.15. Requires (%): C, 40.70; H, 6.91%. RMN $^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 121 MHz): δ : 59.56 (dd, 3P), 86.84 ppm (d, 3P). RMN 1H (CD_2Cl_2 , 300 MHz): δ : –2.37 (dd, 3H *hydride*, $^2J(P-H)$ 36.44, $^2J(P'-H)$ 63.37 Hz), RMN $^{13}C\{^1H\}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz): δ : 13.19 (CH_3 , d), 14.73 (CH_3 , d), 17.87 (CH_3 , d), 18.04 (CH_3 , d), 24.98 (CH , d), 25.12 (CH , d), 26.03 (CH , d), 26.13 (CH , d), 35.12 (CH_2 , d), 35.75 (CH_2 , d), 38.37 (CH_2 , d), 39.0 (CH_2 , d), 40.14 (CH_2 , d), 41.87 ppm (CH_2 , d). IR (KBr) cm^{-1} : 2923 (i), 2862 (i), 1450 (i), 1407 (m), 1369 (m), 1068 (m), 696 (m),

(17) Estevan, F.; Feliz, M.; Llusar, R.; Mata, J. A.; Uriel, S. *Polyhedron* **2001**, *20*, 527–535.

(18) Feliz, M.; Guillamon, E.; Llusar, R.; Vicent, C.; Stririba, S. E.; Perez-Prieto, J.; Barberis, M. *Chem.—Eur. J.* **2006**, *12*, 1486–1492.

(19) MASSLYNX 4.0 ed.; Waters Ltd.: Milford, MA, 2005.

Table 1. Crystallographic Data for $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpc})_3]\text{[BP}(\text{h}_4)] \cdot 1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**[1]**), $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{R},\text{R})\text{-Me-BPE}]_3\text{[Br}] \cdot 1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**[3]**), $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{R},\text{R})\text{-Me-BPE}]_3\text{[Br}] \cdot 1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**[4]**) and $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{R},\text{R})\text{-Me-BPE}]_3\text{[Br}]$ (**[4]**)

compound	[1] (BP(h ₄))·1/2CH ₂ Cl ₂	[3] Br·1/2CH ₂ Cl ₂	[4] Br
empirical formula	C _{42.50} H ₆₀ BClMo ₃ P ₆ S ₄	C _{42.50} H ₈₅ Br ₄ ClP ₆ S ₄ W ₃	C ₄₂ H ₈₇ W ₃ S ₄ P ₆ Br
fw	1228.12	1816.81	1534.61
cryst syst	triclinic	monoclinic	trigonal
a, Å	15.2759(17)	12.0152(9)	14.9636(10)
b, Å	15.9639(18)	19.7370(15)	
c, Å	16.1002(18)	15.0015(12)	23.254(3)
α, deg	119.268(2)		
β, deg	105.991(3)	98.948(2)	
γ, deg	98.261(3)		
V, Å ³	3105.8(6)	3520.7(5)	4509.2(7)
T, K	293(2)	293(2)	293(2)
space group	P1̄	P2(1)	R3
Z	2	2	3
μ(Mo Kα), mm ⁻¹	0.953	7.476	6.714
reflns collected	16886	19168	8163
φ range for data collection	1.47 to 25.00	1.37 to 25.00	1.80 and 26.00
unique reflns/R _{int}	10441 [R(int) = 0.0338]	11606 [R(int) = 0.0544]	3780 [R(int) = 0.0275]
Goodness-of-fit on F ²	1.125	0.960	1.056
R ¹ /wR ² ^b	R1 = 0.0745, wR2 = 0.2252	R1 = 0.0564, wR2 = 0.1484	R1 = 0.0301, wR2 = 0.0820
R ¹ /wR ² ^b (all data)	R1 = 0.1010, wR2 = 0.2459	R1 = 0.0815, wR2 = 0.1684	R1 = 0.0350, wR2 = 0.0863
residual ρ/e Å ⁻³	3.063 (0.99 Å from Mo) and -0.662	3.943 (0.96 Å from W) and -1.502	1.646 and -1.041

$$^a R1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum F_o, \quad ^b wR2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}$$

635 (m), 458 (d), CD (1.15×10^{-4} M, CH₂Cl₂) λ nm (mdeg): 531 (-36), 347 (-9), 288 (53), 240 (-74), 231 (43). UV-vis (CH₂Cl₂): λ (ε) 548 (1414), 436 (3545), 387 (3975.41), 244 nm (40 540 mol⁻¹ m³ cm⁻¹). ESI-MS (CH₃CN, 20 V): m/z (%) 1193 (100) [M⁺].

[W₃S₄Br₃(R,R)-Me-BPE]₃[Br] (**[3]**)Br. This compound was prepared by an excision reaction of the polymer (W₃S₇Br₄)_n (0.200 g, 0.183 mmol with (R,R)-Me-BPE (0.212 g, 0.821 mmol)) in 20 mL of dried CH₃CN under reflux. After 24 h, the reaction mixture was filtered, the filtrate was taken to dryness under a vacuum, and the solid was dissolved in dichloromethane. The addition of ether (30 mL) caused the complete precipitation of a blue solid, which was recrystallized from CH₂Cl₂/ether mixtures and washed with toluene/acetone (95:5) mixtures to afford 307 mg of the desired product (yield: 95%). Found W₃Br₃S₄P₆C₁₈H₄₈ (%): S, 7.22; C, 28.43; H, 4.78. Requires (%): S, 6.93; C, 28.37; H, 4.72. RMN ³¹P{¹H} (CD₂Cl₂, 121 MHz) δ: 31.69 (dd, 3P, ²J_{P-Pgen} = 2.56 Hz, ³J_{P-trans} = 3.70 Hz), 35.90 (dd, 3P, ²J_{P-Pgen} = 2.64 Hz, ³J_{P-trans} = 3.45 Hz) (AA'A'BB'B' system). RMN ¹³C{¹H} (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ: 15.41 (CH₃, d), 16.85 (CH₃, d), 19.12 (CH₃, d), 20.79 (CH₃, d), 25.47 (CH, d), 25.61 (CH, d), 27.81 (CH, d), 27.99 (CH, d), 32.60 (CH₂, d), 35.5 (CH₂, s), 35.5 (CH₂, d), 39.75 (CH₂, d), 41.96 (CH₂, d), 43.10 ppm (CH₂, d). IR (KBr) cm⁻¹: 2923 (i), 2858 (i), 2130 (d), 1453 (i), 1410 (m), 1066 (m), 924 (i), 730 (d), 630 (m), 453 (m). CD (1.13×10^{-4} M, CH₂Cl₂) λ nm (mdeg): 543 (-33), 405 (-62), 326 (89), 292 (-28), 271 (143), 248 (175). UV-vis (CH₂Cl₂): λ (ε) 325 (13 360), 278 (20 190), 238 nm (31 580 mol⁻¹ m³ cm⁻¹). ESI-MS (CH₂Cl₂, 20 V): m/z (%) = 1694 (100) [M⁺].

[W₃S₄H₃(R,R)-Me-BPE]₃[Br] (**[4]**)Br. This compound was prepared following the same procedure for **[2]**Cl but in this case using P-[W₃S₄Br₃(R,R)-Me-BPE]₃Br (0.060 g, 0.034 mmol) as a starting material and LiBH₄ (0.022 g, 0.101 mmol) in 10 mL of dry THF. The reaction occurred with a color change from blue to pink, and after 6 h the mixture was filtered. The filtrate was taken to dryness and then was dissolved in a minimum of dichloromethane. The addition of ether caused the complete precipitation of the pink product, which was then washed with water, isopropanol, and ether successively to afford 39 mg of P-[W₃S₄H₃(R,R)-Me-BPE]₃Br (yield: 75%). Found W₃S₄P₆C₄₈H₈₇Br (%): S, 8.32; C, 32.80; H, 5.71. Requires (%): S, 7.82; C, 32.45; H, 5.63. RMN ³¹P{¹H} (CD₂Cl₂, 121 MHz) δ: 27.04 (s, 3P), 56.58 (s, 3P). RMN ¹H (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ: -0.408 (dd, 3H *hydride*), ²J(P-H) 29.91, ²J(P-H) 47.65 Hz). RMN ¹³C{¹H} (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ: 12.48 (CH₃, d), 14.01 (CH₃, d), 16.99 (CH₃, d), 18.66 (CH₃, d), 25.88 (2 CH, c), 27.03 (2 CH, c), 34.79 (CH₂, d), 35.05 (CH₂, s), 37.91 (CH₂, d), 39.61 (CH₂, d), 40.25 (CH₂, d), 43.17 ppm (CH₂, d). IR (KBr) cm⁻¹: 1709 (m,

W-H), 953 (i), 940 (i), 848 (i), 557 (d), 439 (d, W-μ₂S), 423 (d, W-μ₂S), 355 (d). CD (1.18×10^{-4} M, CH₂Cl₂) λ nm (mdeg): 482 (-52), 394 (28), 308 (-45), 269 (+11), 235 nm (-47). UV-vis (CH₂Cl₂): λ (ε) 502 (1654), 311 (8426), 236 nm (27891 mol⁻¹ m³ cm⁻¹). ESI-MS (CH₃CN, 10 V) m/z (%): 1457 (100) [M⁺].

Kinetic Experiments. The kinetics of reaction of the 2⁺ and 4⁺ clusters with acids were studied at 25.0 °C using an Applied Photo-physics SX17MV stopped-flow instrument provided with a PDA1 diode-array detector, and the results were analyzed with the SPECIFIT program.²⁰ All experiments were carried out in dichloromethane solutions of the cluster salt and the acid. The complex solutions were prepared at concentrations $(0.8-9.0) \times 10^{-4}$ mol·dm⁻³, and preliminary experiments at two or three different concentrations were carried out in all cases to confirm the first order dependence of the observed rate constants with respect to the complex concentration. Solutions of HCl in dichloromethane were prepared by mixing the required amounts of chlorotrimethylsilane and methanol. The acid solutions were used within 2-3 h from preparation, and their concentrations were determined by titration with KOH (phenolphthalein indicator) of solutions resulting from adding an aliquot (3 mL) to 50 mL of water and stirring vigorously for 20 min. Most experiments were carried out under pseudo-first-order conditions of acid excess, and the analysis required the use of a multistep kinetic model.

X-Ray Studies. The crystals are air stable and were mounted on the tip of a glass fiber with the use of epoxy cement. X-ray diffraction experiments were carried out on a Bruker SMART CCD diffractometer using Mo Kα radiation (λ = 0.71073 Å) at room temperature. The data were collected with a frame width of 0.3° in ω and a counting time of 10 s per frame. The diffraction frames were integrated using the SAINT package and corrected for absorption with SADABS.^{21,22} The structures were solved by direct methods and refined by the full-matrix method based on F² using the SHELXTL software package.²³ The crystal parameters and basic information relating data collection and structure refinement for compounds **[1]**(BP(h₄))·1/2CH₂Cl₂, **[3]**Br·1/2CH₂Cl₂ and **[4]**Br are summarized in Table 1.

(20) Binstead, R. A.; Jung, B.; Zuberbühler, A. D. *SPECIFIT*; Spectrum Software Associates: Chappel Hill, NC, 2000.

(21) *SAINT*, version 6.2; Bruker Analytical X-Ray Systems: Madison, WI, 2001.

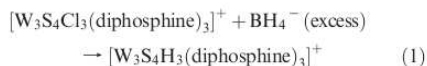
(22) Sheldrick, G. M. *SADABS*; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1996.

(23) Sheldrick, G. M. *SHELXTL*, version 5.1; Bruker Analytical X-Ray Systems: Madison, WI, 1997.

For compound $[1](\text{BPh}_4) \cdot 1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, all atoms in the I^+ cluster cation and the BPh_4^- anion were refined anisotropically. The positions of all hydrogen atoms in the diphosphine ligands and BPh_4^- anion were generated geometrically, assigned isotropic thermal parameters, and allowed to ride on their respective parent carbon atoms. In the last stages of the refinement, half a molecule of CH_2Cl_2 was located and refined isotropically as a rigid group. Hydrogen atoms from this CH_2Cl_2 molecule were fixed at calculated positions and included in the refinement. For compound $[3]\text{Br} \cdot 1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$, all atoms in the 3^+ cluster cation and the bromine anion were refined anisotropically. Several C–C bond distances of the noncrystallographically equivalent five-membered rings of the Me–BPE ligands (C(7)–C(8), C(9)–C(10), C(11)–C(12), C(13)–C(14), C(18)–C(19), C(24)–C(25), C(26)–C(27), and C(29)–C(30)) were constrained to a fixed value (typically 1.48 Å). The positions of all hydrogen atoms in the diphosphine ligands were generated geometrically, assigned isotropic thermal parameters, and allowed to ride on their respective parent carbon atoms. In the last stages of the refinement, half a molecule of CH_2Cl_2 was located and refined isotropically as a rigid group. Hydrogen atoms from this CH_2Cl_2 molecule were fixed at calculated positions and included in the refinement. For compound $[4]\text{Br}$, all atoms in the 4^+ cluster cation and the bromine anion were refined anisotropically. The C(3)–C(4) bond distance of one five-membered ring of the Me–BPE ligands was constrained to a fixed value (typically 1.48 Å). The positions of all hydrogen atoms in the diphosphine ligands were generated geometrically, assigned isotropic thermal parameters, and allowed to ride on their respective parent carbon atoms. A high electronic positive residual density ca. $3.0 \text{ e}/\text{Å}^3$ for $[1]\text{BPh}_4$ and ca. $3.9 \text{ e}/\text{Å}^3$ for $[3]\text{Br}$ stage remained in the last refinement, and in both cases these residual peaks were located at distances below 1 Å from the Mo(3) atom and W(1), respectively. A common feature of all three crystal structures is a moderate to high difference of the thermal parameters between neighbor atoms in the diphosphane backbone, dmpe for I^+ and Me-BPE for 3^+ and 4^+ . Such differences are attributed to the commonly found solid state disorder in diphosphane–ethane complexes, which exists with two limit configurations: one with the two diphosphane backbone carbon located on different sides of the MoP(1)P(2) plane and the other with one of these two carbon atoms situated essentially in the MoP(1)P(2) plane.²⁴

Results and Discussion

Synthesis, Structure, and Reactivity. Molybdenum hydride complexes are proved more difficult to isolate than their tungsten congeners as a result of their inherent instability.²⁵ The first reported synthesis of a cuboidal W_3S_4 trinuclear cluster hydride appeared in 1989 by conversion of the chloro $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{diphosphine})_3]^+$ (diphosphine = dmpe, depe) species to hydrido species according to eq 1.²⁶



Attempts to extend this procedure to the analogous molybdenum system have not provided a definite proof of the existence of these molybdenum hydrides, although spectroscopic evidence of the formation of $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ (I^+) cations using $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR has been pointed out.¹⁰ We have now been able to isolate the $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)$ salt in 80% yields by reacting its chloro precursor

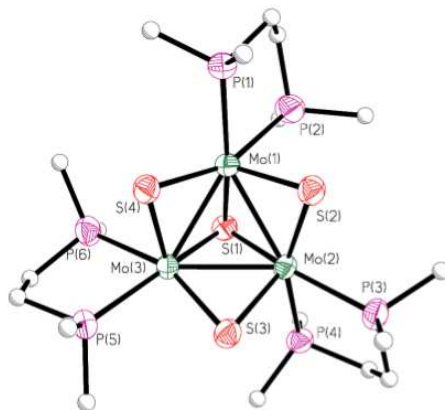


Figure 1. ORTEP representation of the cationic cluster $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ (I^+).

Table 2. Selected Averaged Bond Distances (Å) for Compounds $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4) \cdot 1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($[\text{I}]\text{BPh}_4 \cdot 1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$), $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{R,R-Me-BPE})_3]\text{Br} \cdot 1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($[3]\text{Br} \cdot 1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$), and $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{R,R-Me-BPE})_3]\text{Br}$ ($[4]\text{Br}$)

dist. (Å) ^a	$[\text{I}](\text{BPh}_4)$	$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)_3^b$	$[3]\text{Br}$	$[4]\text{Br}$
M–M	2.744[5]	2.766(4)	2.793[4]	2.7753(5)
M–(μ_3 -S)	2.346[4]	2.360(9)	2.371[4]	2.364(3)
M–(μ -S) ^c	2.329[4]	2.336(7)	2.289[5]	2.350(2)
M–(μ -S) ^d	2.324[2]	2.290(7)	2.311[6]	2.334(2)
M–P(1) ^e	2.467[12]	2.534(8)	2.559[3]	2.491(2)
M–P(2) ^f	2.524[9]	2.605(8)	2.633[7]	2.548(2)

^aStandard deviations for averaged values are given in brackets. ^bData taken from ref 26. ^cDistance *trans* to the Mo–P bond. ^dDistance *trans* to the Mo–X bond. ^eDistance *trans* to the M–(μ_3 -S) bond. ^fDistance *trans* to the M–(μ -S) bond.

with a 9-fold excess of NaBH_4 in THF. An ORTEP drawing of the I^+ cation is represented in Figure 1.

The molybdenum and sulfur atoms in I^+ occupy adjacent vertices in a cube with a metal position missing, which results in an incomplete cubane-type structure. The three metal atoms define an approximately equilateral triangle with Mo–Mo bond distances of 2.744 [5] Å in agreement with the presence of a single metal–metal bond and a +4 oxidation state for the metal. The nature of the $\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3$ core in I^+ is such that the bridging and capping sulfur atoms occupy a set of facial positions around the octahedrally coordinated metal atoms, leaving the three outer facial sites available for the two phosphorous atoms of the diphosphine and an apparently empty site occupied by a hydrogen atom. The existence of three hydride ligands, one on each Mo atom, has been fully supported by ^1H NMR spectroscopy. The proton spectrum of $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ shows a doublet of doublets in the hydride region centered at $\delta = -2.95$ ppm, attributed to the splitting of the two nonequivalent phosphorous atoms bonded to the same metal with $^2\text{J}(\text{P-H})$ coupling constants of 62.8 and 36.5 Hz. Table 2 contains a list of important bond distances and angles. The metal–metal and metal–sulfur distances within the Mo_3S_4 cluster core follow the tendencies observed for other trinuclear M_3Q_4 (M = Mo, W; Q = S, Se) species. The Mo–(μ_3 -S) distance in I^+ is approximately 0.02 Å

(24) Zhang, Y. P.; Bashkin, J. K.; Holm, R. H. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 694–702.

(25) Minato, M.; Ito, T. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1613–1629.

(26) Cotton, F. A.; Llusar, R.; Eagle, C. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4332–4338.

Article

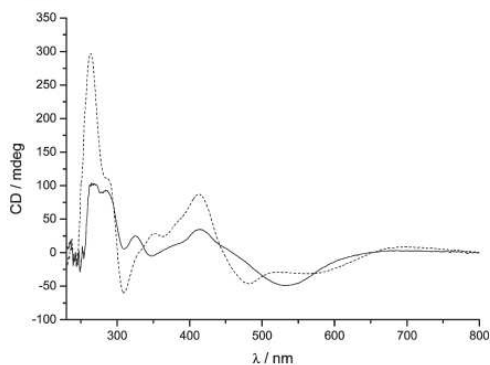


Figure 2. Circular dichroism spectra of $P\text{-}[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]\text{-Cl}$ (---) and $P\text{-}[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]\text{Cl}$ ($P\text{-}[\mathbf{2}]\text{Cl}$; —) in dichloromethane at 25 °C.

longer than the average Mo–(μ -S) bond lengths, and there are two kinds of Mo–(μ -S) distances. The substitution of a chloride ligand in the $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]^+$ starting material by hydrogen is reflected in the Mo–(μ -S) distance *trans* to that position that increases by approximately 0.034 Å in the hydrido cluster due to the higher *trans* influence of the hydride versus the chloride ligand. The specific coordination of the diphosphine ligand in $\mathbf{1}^+$, with one phosphorous atom *trans* to the capping sulfur atom and the other *trans* to the bridging sulfur atom, results in cubane-type sulfido clusters with backbone chirality. In this case, complex $\mathbf{1}^+$ is obtained as a racemic mixture of the P and M enantiomers. The P and M symbols refer to the rotation of the H atom around the C_3 axis, with the capping sulfur atom pointing toward the viewer.

Following the same synthetic strategy used for the preparation of $\mathbf{1}^+$, we have also been able to isolate the optically pure $P\text{-}[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]\text{Cl}$ salt ($\mathbf{2}[\text{Cl}]$) also starting from its chloride precursor, this time by reaction with lithium borohydride, in 56% yield. Furthermore, the stereochemistry of the starting material is preserved in the final product as evidenced from the identical signal pattern of the circular dichroism spectra, represented in Figure 2. The circular dichroism spectrum of $\mathbf{2}[\text{Cl}]$ shows two signals at $\lambda_{\text{max}} = 267$ and 417 nm for +101 and +35 mdeg, respectively, as in the case of its $P\text{-}[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ precursor that also shows two bands at $\lambda_{\text{max}} = 265$ and 416 nm for +290 and +35 mdeg, respectively.

For comparative purposes, the tungsten $P\text{-}[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]\text{Br}$ ($\mathbf{4}[\text{Br}]$) analogue was synthesized starting from its bromide precursor, which in turn was prepared by excision of the polymeric $\{\text{W}_3\text{S}_7\text{Br}_4\}_n$ phases in acetonitrile in the presence of the optically pure (R,R)-Me-BPE diphosphine. As reported for the molybdenum system, the reaction turned out to be enantioselective with the exclusive formation of the $P\text{-}[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]\text{Br}$ ($\mathbf{3}[\text{Br}]$) enantiomer as judged by X-ray single crystal analysis and circular dichroism spectroscopy.¹⁸ The $\mathbf{4}[\text{Br}]$ tungsten hydride presents the same signal sequence as its halide $\mathbf{3}[\text{Br}]$ precursor in its circular dichroism spectrum (see Figure 3), as seen in the molybdenum

Inorganic Chemistry, Vol. 49, No. 13, 2010 5939

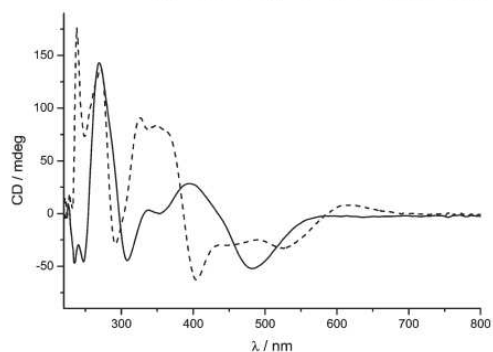


Figure 3. Circular dichroism spectra of $P\text{-}[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]\text{-Br}$ ($\mathbf{3}[\text{Br}]$; ---) and $P\text{-}[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]\text{Br}$ ($\mathbf{4}[\text{Br}]$; —) in dichloromethane at 25 °C.

system, indicating that stereochemistry is preserved during the reaction. ORTEP views of $\mathbf{3}^+$ and $\mathbf{4}^+$ cluster *P* enantiomers, where the capping sulfur atoms point against the viewer, are represented in Figure 4. A summary of selected bond distances for $\mathbf{3}[\text{Br}]$ and $\mathbf{4}[\text{Br}]$ is given in Table 2. Again, we observe that substitution of a bromide ligand in $\mathbf{3}^+$ by hydrogen produces an increase in the Mo–(μ -S) distance *trans* to that position of approximately 0.023 Å due to the higher *trans* influence of the hydride versus the bromide ligand. Complexes $\mathbf{3}^+$ and $\mathbf{4}^+$ share structural features with other $[\text{M}_3\text{Q}_4\text{X}_3(\text{diphosphine})_3]^+$ compounds reported up to date.³ The metal–metal distances are in the range (2.73–2.83 Å) found for other M_3S_4 complexes. The two types of W–P distances differ by 0.06–0.07 Å with the one *trans* to the capping sulfur atom being shorter.

The availability of a series of complexes $[\text{M}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{diphosphine})_3]^+$ with $\text{M} = \text{Mo}$ and W containing two different diphosphine ligands, dmpe and (R,R)-Me-BPE, provides a unique opportunity to systematically investigate the influence of the metal and diphosphine basicity on the kinetics and reaction mechanisms of these hydrido species with acids. The kinetics of reaction with acids of $[\text{W}_3\text{Q}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) cations in coordinating and noncoordinating solvents have been studied previously. In particular, when the reaction is carried out in dichloromethane, two competitive pathways showing a first and a second order dependence with respect to the acid are found, the second order pathway being the preferred one under pseudo-first-order conditions of acid excess.^{7–9,12} Unfortunately, comparison with the Mo analogue was not possible because the reaction of the $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ ($\mathbf{1}^+$) hydride with acids could not be followed by stopped-flow techniques even under rigorous air-free conditions. No reproducible kinetic traces could be obtained for this reaction, most likely due to the lack of stability of the intermediates toward traces of oxygen. Fortunately, the molybdenum cluster $\mathbf{2}^+$ containing the chiral diphosphine (R,R)-Me-BPE was more stable and allowed kinetic studies.

The molybdenum and tungsten trinuclear clusters $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ ($\mathbf{2}^+$) and $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ ($\mathbf{4}^+$) react with HCl in CH_2Cl_2 to form

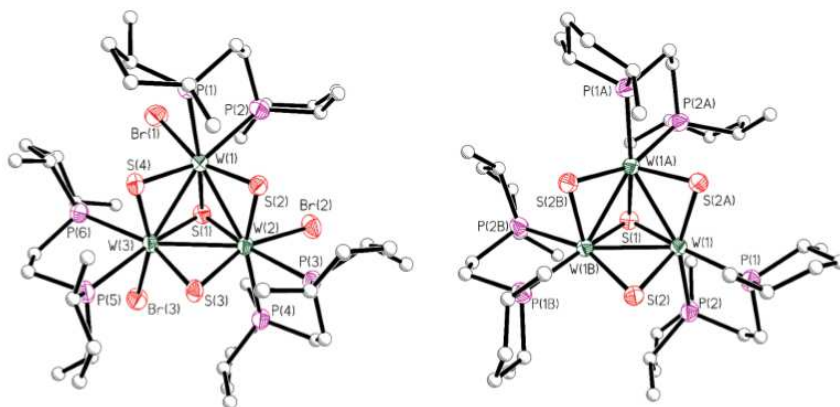


Figure 4. ORTEP representations of the cationic clusters $P\text{-}[W_3S_4Br_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ (3^+ ; left) and $P\text{-}[W_3S_4H_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ (4^+ ; right).

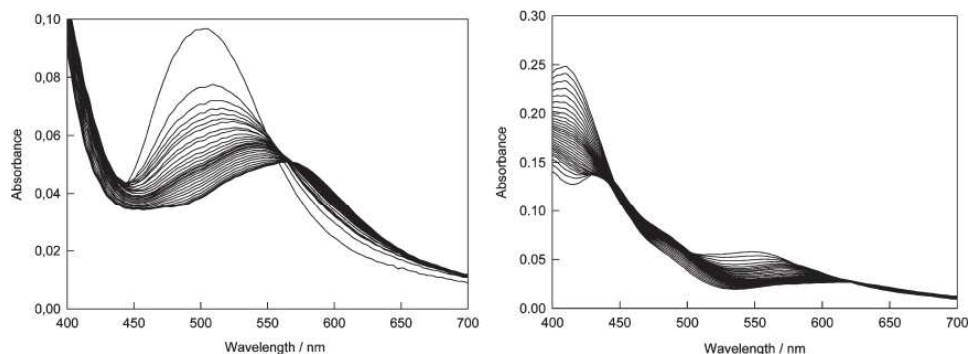
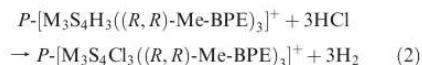


Figure 5. Typical spectral changes with time for the reaction of clusters 2^+ (left) and 4^+ (right) with HCl in CH_2Cl_2 solution at $25.0\text{ }^\circ\text{C}$.

$[M_3S_4Cl_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$, as represented in eq 2.



No reaction is observed between these molybdenum and tungsten cluster hydrides and halide salts, as previously found for the $[W_3Q_4H_3(\text{dmpe})_3]^+$ ($Q = \text{S}, \text{Se}$) system, suggesting that dihydrogen-bonded species are required to be formed as reaction intermediates in the course of the reaction. In contrast with the dmpe derivatives, the Mo and W hydride complexes containing the $(R,R)\text{-Me-BPE}$ diphosphine ligand do not react with HCl in acetonitrile or acetonitrile/water mixtures, which shows that there is a significant basicity decrease in the hydride ligands when replacing dmpe for the less basic $(R,R)\text{-Me-BPE}$ ligand. Fortunately, both compounds react with excess HCl in dichloromethane solutions, and this allowed a kinetic study on the effect of the nature of the metal center. Such a dramatic effect of solvent on the reactions of this kind of hydride clusters is not unprecedented, and the reasons that lead to the lack of reaction in acetonitrile solutions have

been discussed recently for the related $[W_3PdS_4H_3(\text{dmpe})_3(\text{CO})]^+$.^{27,28}

The Reaction of Clusters 2^+ and 4^+ with Acids: Kinetics of Reaction with HCl. In order to analyze the influence of the metal on the acid-assisted substitution process represented in eq 2, the kinetics of the reactions between clusters 2^+ and 4^+ with an excess of HCl in CH_2Cl_2 were investigated, and typical results of the stopped-flow experiments using a diode-array detector are illustrated in Figure 5. The formation of $P\text{-}[M_3S_4Cl_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) as the final reaction products was confirmed in independent NMR experiments. A detailed analysis of the spectral changes of the type shown in Figure 5 reveals that the reaction of both clusters with HCl occurs with three kinetically distinguishable steps with rate constants $k_{1\text{obs}}$, $k_{2\text{obs}}$, and $k_{3\text{obs}}$. For a given concentration of acid, no changes in the observed rate constants were observed when the concentration of any of both clusters was changed, which

(27) Basallote, M. G.; Algarra, A. G.; Feliz, M.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Llusar, R.; Safont, V. S. *Chem.—Eur. J.* **2010**, *16*, 1613–1623.

(28) Algarra, A. G.; Basallote, M. G.; Feliz, M.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Guillamon, E.; Llusar, R.; Vicent, C. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5576–5584.

Article

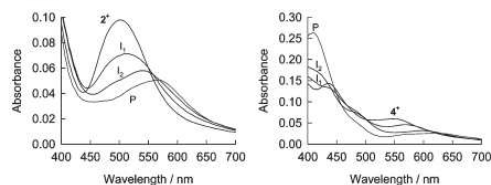


Figure 6. Electronic spectra calculated for the starting complex, the reaction intermediates, and the final reaction product from the spectral changes observed during the reaction of cluster 2^+ (left) and 4^+ (right) with HCl in CH_2Cl_2 solution at $25.0\text{ }^\circ\text{C}$.

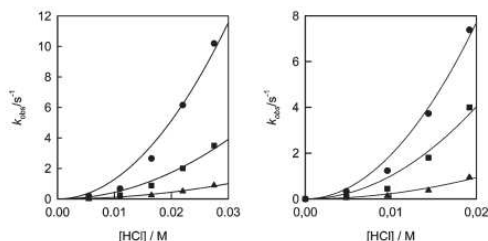


Figure 7. Plots of the observed rate constants versus $[\text{H}^+]$ for the three steps in the reaction of 2^+ (left) and 3^+ (right) with HCl in CH_2Cl_2 solution at $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Table 3. Rate Constants of the Different Steps Observed during the Protonation of 2^+ and 4^+ with HCl in CH_2Cl_2 at $25.0\text{ }^\circ\text{C}$ ^a

	2^+	4^+	$[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^{+b}$
$10^{-4} \times k_1 (\text{M}^{-2} \text{s}^{-1})$	1.28 ± 0.07	1.9 ± 0.1	24.1 ± 0.6
$10^{-2} \times k_2 (\text{M}^{-2} \text{s}^{-1})$	4.3 ± 0.2	10 ± 3	103 ± 3
$k_3 (\text{M}^{-2} \text{s}^{-1})$	11.2 ± 0.5	23 ± 2	c
k_1/k_2	29.8	19	23.4
k_1/k_3	1143	826	
k_2/k_3	38.4	43.5	

^aFor comparative purposes information about the cluster $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ has also been included. ^bData taken from ref 9. ^cThe third step of this reaction is independent of the HCl concentration and has a value of $4 \pm 1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

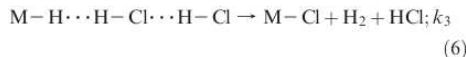
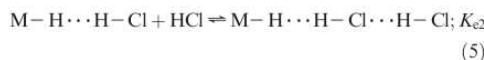
indicates that all three steps show a first-order dependence on the cluster concentration. The analysis of the kinetic data also provides the electronic spectra calculated for the starting complexes (2^+ or 4^+), the reaction intermediates, and the final reaction products, which are shown in Figure 6. It is important to highlight, that in the case of the tungsten complex, all of the calculated spectra are very similar to those obtained for the reaction of the related $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ cluster under the same conditions.⁹

For both complexes, the rate constants derived for the three steps change with the acid concentration according to eq 3 (see Figure 7), and the values of the corresponding third order rate constants as well as the k_1/k_2 , k_1/k_3 , and k_2/k_3 ratios are shown in Table 3. Attempts to improve the quality of the fits by including additional zero and first order terms with respect to the acid were unsuccessful because they led inevitably to negative values of those terms. On the other hand, alternative dependencies such as $[\text{H}^+][\text{Cl}^-]$ can be ruled out⁹ because HCl is a weak acid in organic solvents such as dichloromethane. The second order dependence with respect to the HCl concentration and the similarities between

Inorganic Chemistry, Vol. 49, No. 13, 2010 5941

the electronic spectra of the intervening species in the case of $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ and 4^+ indicate that the mechanism of reaction between the acid and the coordinated hydride in 4^+ is the same as that for the previously studied $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ cluster, with sequential participation of two HCl molecules in the initial formation of the dihydrogen-bonded species (eqs 4 and 5).⁹ The second HCl molecule forms a hydrogen bond with the first one, which causes a decrease of the $\text{H} \cdots \text{H}$ distance that facilitates H_2 release in the rate-determining step (eq 6).^{9,12,27} If the initial equilibria are displaced toward the starting reagent, the rate law for the processes in eqs 4–6 has the same form as that of eq 3 with the equivalence $k_i = K_{e1} K_{e2} k_3$. As the process would be repeated for the three metal centers, three steps with a second order dependence with respect to the acid will be observed. It is interesting to note that significant deviations from statistically controlled kinetics are also observed; i.e., the rates of reaction at the three metal centers are in a ca. 1000:40:1 ratio, very far from the 3:2:1 ratio expected from statistical considerations. Although Sykes and Hernandez-Molina reported many examples that established firmly that substitution reactions in M_3S_4 aqua cluster complexes occur with statistically controlled kinetics,⁶ we have found that deviations appear in some cases, especially when reactions are carried out in organic solvents. On the other hand, the values of k_1 in Table 3 for the W complexes 4^+ and $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ indicate that substitution of dmpe by a bulkier diphosphine such as (*R,R*)-Me-BPE leads to a decrease in the rate of reaction of about 1 order of magnitude. With regard to the effect of the metal center, the values in Table 3 indicate that both clusters 2^+ and 4^+ react with similar rates with HCl, the quotient $k_{\text{W}}/k_{\text{Mo}}$ between rate constants corresponding to the same resolved kinetic step, being in all cases close to 2.

$$k_{i\text{obs}} = k_i [\text{HX}]^2 \quad (3)$$



Conclusions

In this paper, we report the synthesis of a novel hydride cluster of formula $[\text{M}_3\text{S}_4\text{H}_3((\text{R,R})\text{-Me-BPE})_3]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; (*R,R*)-Me-BPE = (+)-1,2-bis-(2*R*, 5*R*)-2,5-(dimethylphospholan-1-yl)ethane). The molybdenum(IV) cluster hydride of formula $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ (dmpe = (1,2-bis(dimethylphosphino)ethane) has also been isolated. Both $[\text{M}_3\text{S}_4\text{H}_3((\text{R,R})\text{-Me-BPE})_3]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) compounds react with HCl in CH_2Cl_2 in a way similar to that previously observed for $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$, three kinetically resolved steps being observed under acid excess and corresponding to the sequential substitution of the three hydride ligands by the anion of the acid. The values of the rate constants indicate that the steric effect associated with the bulkier (*R,R*)-Me-BPE chiral diphosphine

5942 *Inorganic Chemistry*, Vol. 49, No. 13, 2010

leads to a decrease in the rate constants as well as higher deviations of the kinetics with respect to the statistical behavior. The rate constants of the reaction between both $[\text{M}_3\text{S}_4\text{H}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) compounds with HCl in CH_2Cl_2 are very similar, thus showing that the nature of the transition metal does not modify to a great extent the kinetics of the process. However, as the observed rate constants contain contributions from the initial formation of dihydrogen bonded adducts (eqs 4 and 5) and the rate-determining elimination of H_2 (eq 6), it is not possible to decide if the close values of the rate constants found for both metals indicate that there are no significant changes in any of the mechanistic steps or they result from compensating changes in the constants corresponding to the different contributions.

Acknowledgment. The financial support of the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación (Grants CTQ2008-02670

Algarra et al.

and CTQ2006-14909-C02-01), Fundació Bancaixa-UJI (research project P1.1B2007-12), Generalitat Valenciana (ACOMP/2009/105 and Prometeo/2009/053), and Junta de Andalucía (Grupo FQM-137, Grant P07-FQM-02734) is gratefully acknowledged. The authors also thank the Servei Central d'Instrumentació Científica (SCIC) of the Universitat Jaume I and the Servicios Centrales de Ciencia y Tecnología of the Universidad de Cádiz for providing us with the mass spectrometry, NMR, and X-ray facilities. I.S. thanks the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) for a doctoral fellowship (FPU).

Supporting Information Available: Crystallographic data (excluding structure factors) for the structures reported in this paper. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Microporous and Mesoporous Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/micromeso

Incorporation of cubane-type Mo₃S₄ molybdenum cluster sulfides in the framework of mesoporous silica

Adela I. Carrillo^a, Javier García-Martínez^{a,*}, Rosa Llusar^{b,*}, Elena Serrano^a, Ivan Sorribes^b, Cristian Vicent^c, J. Alejandro Vidal-Moya^d

^a Molecular Nanotechnology Lab, Department of Inorganic Chemistry, University of Alicante, Carretera San Vicente s/n, E-03690 Alicante, Spain

^b Departament de Química Física i Analítica, Universitat Jaume I, Av. Sos Baynat s/n, 12071 Castelló de la Plana, Spain

^c Serveis Centrals d'Instrumentació Científica, Universitat Jaume I, Av. Sos Baynat s/n, 12071 Castelló de la Plana, Spain

^d Instituto de Tecnología Química, (UPV-CSIC) Universidad Politécnica de Valencia-Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Av. de los Naranjos, 46022 Valencia, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 July 2011

Received in revised form 26 September 2011

Accepted 5 October 2011

Available online 13 October 2011

Keywords:

Molybdenum clusters

Siloxo ligands

Mesoporous silica materials

Adsorption

ABSTRACT

A new molybdenum siloxo cluster of formula [Mo₃S₄(dmpe)₃(MPTES)₃]PF₆ (dmpe = 1,2-(bis)dimethylphosphinoethane; MPTES = (3-mercaptopropyl)triethoxysilane) has been synthesized with the ultimate goal of incorporating it into ordered mesoporous silica via covalent attachment. For this purpose, two different approaches, in situ and grafting, are employed. The first one is based in the co-condensation of the Mo₃S₄ siloxo cluster and tetraethylorthosilicate (TEOS) as mixed silicon sources in the presence of a surfactant (CTAB). The use of this approach allows for the incorporation of the Mo₃S₄ siloxo cluster into the structure of the mesoporous silica. For comparison purposes, the same Mo₃S₄ siloxo cluster has been immobilized on the surface of conventional mesoporous silica MCM-41, using more traditional grafting techniques. The physical and structural properties of both series of materials, containing different Mo₃S₄ cluster loadings, have been thoroughly investigated by means of powder X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption/desorption isotherms, transmission electron microscopy (TEM), magic-angle spinning (MAS) ³¹P and CP/MAS ²⁹Si NMR, Fourier transform infrared (FT-IR) and UV-Vis diffuse reflectance (DRUV-Vis) spectroscopies. The chemical and structural integrity of the diphosphino Mo₃S₄ siloxo cluster is preserved in both the in situ and grafted mesoporous silica based materials. Depending on the incorporation approach, immobilization of the trinuclear sulfido cluster occurs into the silica matrix structure for the in situ materials or on the surface for the grafted ones. With these results, we show that it is possible to extend the incorporation of chemical functionalities into the structure of mesoporous materials to Mo₃S₄ siloxo clusters.

© 2011 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Ordered mesoporous silica materials have been extensively explored since their discovery and disclosure in the early 1990s [1,2]. The high surface areas of these materials combined with their large and well defined uniform pore sizes make them attractive in a wide range of applications such as heterogeneous catalysis, selective absorption and novel functional materials. However, the lack of catalytic activity of silica makes necessary the incorporation of different chemical functionalities. In some cases, this is done by using porous silica as catalysts support, for example in the case of metal nanoparticles; in other cases, homogeneous catalysts, mainly transition metal complexes, are immobilized on its surface using grafting techniques [3,4]. A more

recent and beneficial strategy for the controlled incorporation of a wide range of chemical functionalities into silica materials is based on the co-precipitation of the silica precursor and the chemical functionality. This bottom-up technique, recently critically reviewed elsewhere [5], is based on the co-hydrolysis of both tetraalkoxysilane, used as silica precursor, and either metal nanoparticles or metal complexes containing terminal trialkoxysilane groups [6–8].

In the last decade, a wide variety of mononuclear molybdenum complexes immobilized on mesoporous MCM-41 silica have been used as heterogeneous catalyst for various organic transformations, including epoxidation of olefins [3,9–15], oxidation of sulfides to sulfoxides or sulfones [16,17], ring opening metathesis polymerization (ROMP) [18], dehydrogenation of methanol [19], and hydroxylation of benzene [20]. In contrast, the immobilization of polynuclear molybdenum complexes containing metal–metal bonds in mesoporous silica structures is still scarce. This goal is an important target because clusters containing two or more metal–metal bonds catalyze a number of highly selective organic

* Corresponding authors. Tel.: +34 628 327439; fax: +34 965903454 (J. García-Martínez), tel.: +34 964 728086; fax: +34 964 728066 (R. Llusar).

E-mail addresses: jgarcia@ua.es (J. García-Martínez), Rosa.Llusar@qfa.uji.es (R. Llusar).

transformations where other mononuclear catalysts are less efficient [21,22].

The first examples of polymetallic complexes containing Mo–Mo bonds immobilized on a mesoporous silica support referred to quadruply bonded dimolybdenum(II) complexes, such as $[\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{CN})_{10}](\text{BF}_4)_4$ and $[\text{Mo}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{BF}_4)_2$. Attachment to the MCM-41 support is believed to occur through the axially coordinated acetonitrile molecules. EXAFS analysis reveals that the metal–metal quadruple bond is retained in the grafted material [23]. The supported dimolybdenum complexes act as initiators for the polymerization of cyclopentadiene. Closely related, carboxylato dimers $[\text{Mo}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ were grafted on mesoporous FSM-16 silica and exhibit high activity in propene metathesis [24]. In this case the metal complex is attached to the support by partial removal upon heating of the bridging acetate, which interacts with the silica silyanol groups. Following the same procedure the trimetallic $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-CCH}_3)(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})_3]^+$ cluster was grafted on FSM-16. To the best of our knowledge, this is the only example of grafted mesoporous silica with molybdenum clusters of nuclearities higher than two. The resulting molybdenum trimeric materials are also active catalysts for propene metathesis. Recently polyoxometallic group 6 compounds without metal–metal bonds, namely Keggin-type polyoxotungstates, have been immobilized in mesoporous silica while preserving their identity showing high activity for ester hydrolysis and oxidative transformations [25,26].

Regarding cluster chalcogenides, trinuclear $\text{Mo}_3\text{S}_3^{3-}$ molybdenum cluster sulfides and the closely related heterometallic $\text{Mo}_3\text{S}_4\text{M}'$ ($\text{M}' = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Pd}$ and Pt) cubane-type have been supported on amorphous silica or alumina and used as precursors of microcrystalline or amorphous MoS_2 after thermal decomposition [27,28]. The hydrotreating activities of the resulting solids have been evaluated. Obviously the identity of the trimetallic cluster complexes is not preserved in the final solid.

In this article, the preparation of incomplete cubane-type Mo_3S_4 cluster bearing siloxo ligands to subsequently heterogenize it in mesoporous silica materials via two different approaches is described. The first one consists in immobilizing the Mo_3S_4 siloxo cluster via covalent attachment (grafting) on the surface of mesoporous silica MCM-41 firstly prepared. The second approach is a one step synthesis where the Mo_3S_4 cluster incorporating trialkoxysilane terminal groups is added to the synthesis mixture using the new bottom-up technique aforementioned used here for the first time for the incorporation of metal clusters into the structure of mesoporous silica. The different mesoporous silica materials with the Mo_3S_4 cluster incorporated have been characterized by powder X-ray diffraction (XRD), N_2 adsorption studies, solid state magic angle spinning (MAS) NMR (^{29}Si , ^{31}P) spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared (FT-IR) and UV–Visible diffuse reflectance (DRUV–Vis) spectroscopy. The interest of these materials lies in the potential of the incomplete cuboidal clusters to act as tridentate metallo ligands in front of a second transition metal to produce heterobimetallic $\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4$ compounds [29–35], that display catalytic activity in a wide variety of organic transformations [22,36]. For example our preliminary studies show the successful insertion of copper(I) into both the in situ and grafted silica materials to afford new hybrid materials containing cubane-type Mo_3CuS_4 units, known as active species in cyclopropanation reactions [36,37].

2. Experimental section

General procedures. The molybdenum chloride cluster $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]\text{PF}_6$ was prepared according to literature method [38]. Sodium hydride (NaH, 60% dispersion in mineral oil), (3-mercaptopropyl)triethoxysilane (MPTES, 80%) tetraethylorthosilicate (TEOS, 98%), cetyltrimethylammonium bromide (CTAB, 96%) and aqueous

ammonia solution (NH_4OH , 30%) were purchased from Aldrich. All chemicals were used as received without further purification. Solvents for synthesis were dried and degassed by standard methods before use.

2.1. Synthesis of $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{MPTES})_3]\text{PF}_6$

NaH (472 mg, 0.014 mmol) was added to a colorless solution of (3-mercaptopropyl)triethoxysilane (3.24 mL, 0.013 mmol) in CH_3CN (200 mL) under an argon atmosphere. Slight bubbling was immediately observed together with the formation of a white precipitate. One hour later, the green cluster salt of $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]\text{PF}_6$ (600 mg, 0.537 mmol) was added resulting in an immediate color change to red. The reaction mixture was stirred for one hour, filtered and the red filtrate was taken to dryness to afford a red oily product. The oil was washed with hexane and the resulting red suspension was stirred for one hour and filtered. The red solid was dissolved in toluene, filtered and the filtrate was taken to dryness to obtain a slightly viscous red product (692 mg, 75%). (Found: C, 31.28; H, 6.58; O, 8.33. $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{C}_{65}\text{H}_{111}\text{Si}_3\text{O}_9\text{P}_7\text{F}_6$ requires C, 31.36; H, 6.49; O, 8.35%). IR ν_{max} (cm^{-1}): 3593w, 2971s, 2902s, 2360w, 2338w, 1416m, 1336w, 1299m, 1285m, 1235w, 1077s, 934s, 897w, 841s, 794m, 741m, 697w, 652w, 557m, 471w, 444w. ^{31}P NMR (121.47 MHz, CD_2Cl_2 , 30 °C): $\delta = 31.26$ (d, $^2J_{\text{P-P}} = 11$ Hz), 1.07 (d, $^2J_{\text{P-P}} = 11$ Hz); ^1H NMR: δ (ppm): 0.70 (d, 9H, $\text{CH}_3(\text{diphosphane})$, $^2J_{\text{HP}} = 9.2$ Hz), 0.78 (m, 6H, $\text{CH}_2(\text{MPTES})$), 1.21 (t, 27H, $\text{CH}_3(\text{MPTES})$), $^3J_{\text{HH}} = 9$ Hz), 1.36 (d, 9H, $\text{CH}_3(\text{diphosphane})$, $^2J_{\text{HP}} = 9.0$ Hz), 1.69 (m, 6H, $\text{CH}_2(\text{MPTES})$), 1.97 (d, 9H, $\text{CH}_3(\text{diphosphane})$, $^2J_{\text{HP}} = 9.2$ Hz), 2.00 (m, 3H, $\text{CH}_2(\text{diphosphane})$), 2.08 (m, 3H, $\text{CH}_2(\text{diphosphane})$), 2.12 (d, 9H, $\text{CH}_3(\text{diphosphane})$, $^2J_{\text{HP}} = 8.7$ Hz), 2.55 (m, 3H, $\text{CH}_2(\text{diphosphane})$), 2.72 (m, 3H, $\text{CH}_2(\text{diphosphane})$), 3.30 (m, 3H, $\text{CH}_2(\text{MPTES})$), 3.50 (d, 3H, $\text{CH}_2(\text{MPTES})$), 3.81 (q, 18H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 9$ Hz); ^{13}C (^1H) NMR: δ (ppm): 0.62 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{\text{HP}} = 9.2$ Hz), 1.65 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{\text{HP}} = 8.4$ Hz), 1.92 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{\text{HP}} = 9.6$ Hz, 2.39 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{\text{HP}} = 9.2$ Hz); ESI-MS(+) m/z : 1579 $[\text{M}]^+$.

2.2. Incorporation of Mo_3S_4 siloxo cluster on mesoporous silica materials by grafting

A reported synthesis of MCM-41 type silica [39] was followed to prepare the mesoporous silica materials for the post-grafting incorporation of the clusters on their structure. In the typical synthesis of MCM-41 type material, 0.44 g of CTAB were dissolved in a 35 mM NH_4OH solution (41.92 mL) at 40 °C. Then 2.33 ml of TEOS was added to the surfactant solution. The molar composition of the synthesis gel was $1\text{SiO}_2:0.12\text{CTAB}:1.41\text{NH}_4\text{OH}:280\text{H}_2\text{O}$. The solution was then transferred to a 100 mL Teflon lined stainless steel autoclave and heated at 80 °C under hydrothermal conditions for 24 h. After cooling to room temperature, the solid product was washed first with water and then with ethanol, filtered out, and air dried overnight. Finally, the surfactant was removed by calcination at 550 °C for 8 h (2°C min^{-1}) under static air atmosphere.

The grafting of the molybdenum cluster onto MCM-41 was carried out as follows: the silica material (600 mg) was heated during 17 h at 200 °C under vacuum in order to regenerate an adequate amount of hydroxo groups on the MCM-41 surface. Then a 1.39 mM toluene solution of $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{MPTES})_3]\text{PF}_6$ was added to the activated material and refluxed for 3 h under an argon atmosphere. The hot solution was filtered and the solid sample was washed with fresh toluene and acetone obtaining a colorless filtrate. Finally, the pink solid product was dried at 80 °C under vacuum overnight.

The molybdenum loading in the silica materials was varied between 1 and 5 wt.% nominal $\text{Mo}:\text{SiO}_2$, depending on the volume of the molybdenum cluster solution added. The volume varied from 15 to 75 mL. Final color of the products changed from slight to dark

pink with the increasing of the cluster amount. The samples are labeled as G-cluster-*x*, where G stands for grafting incorporation and *x* stands for the amount of molybdenum cluster incorporated into the material (nominal wt.%). The dark red solution (originating from the molybdenum cluster) turned colorless after the addition and filtration of the mesoporous support, which resulted in a pink solid product. It suggests the coordination of all cluster species to the solid matrix. Thus, the molybdenum loading in all samples was calculated according to the amount of $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{MPTES})_3]\text{PF}_6$ added.

2.3. In-situ incorporation of Mo_3S_4 siloxo cluster into mesoporous silica materials

The mesoporous materials were prepared in one-pot synthesis by surfactant-directed co-condensation, using the Mo_3S_4 siloxo cluster and tetraethylorthosilicate (TEOS) as mixed silicon sources. A previously reported synthesis of MCM-41 [39] was judiciously adapted for the incorporation of the Mo_3S_4 siloxo cluster into the mesoporous silica. In a typical synthesis procedure, 440 mg CTAB where stirred at 40 °C in a 35 mM NH_4OH solution (41.92 mL) until complete dissolution of the surfactant (~20 min). On the other hand, TEOS (2.33 mL) was added to a methanol solution (15 mL) of the calculated amount of the $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{MPTES})_3]\text{PF}_6$ cluster (see vide infra). The addition of methanol is needed for the complete dissolution of the Mo_3S_4 siloxo cluster. The cluster solution was then added very quickly to the surfactant solution and the mixture was kept under vigorous stirring for 30 min, which resulted in the formation of a pink solid. The molar composition of the synthesis gel was $1\text{SiO}_2:0.12\text{CTAB}:1.41\text{NH}_4\text{OH}:280\text{H}_2\text{O}:35\text{CH}_3\text{OH}$. The reaction mixture was stirred and heated at 80 °C for 2 h under refluxing conditions and aged at 80 °C for another 22 h. The solid was then separated from the hot solution and washed with water, isopropanol and acetone. Finally, the surfactant and other organic residues were removed by ethanol extraction (1 g solid/450 ml ethanol) under refluxing conditions for 63 h.

The molybdenum loading in the silica materials was varied between 1 and 5 wt.% nominal Mo: SiO_2 , depending on the amount of the Mo_3S_4 siloxo cluster used to prepare the MeOH solution. This amount varied from 37.5 to 187.5 mg. The samples are labeled as IS-cluster-*x*, where IS stands for in situ incorporation and *x* stands for the amount of molybdenum into the material (nominal wt.%).

Similarly to that described for the grafting materials, the dark red solution (originating from the molybdenum cluster) turned colorless after the co-condensation process between the Mo_3S_4 siloxo cluster and tetraethylorthosilicate (TEOS) to form the mesoporous hybrid material. In addition, a colorless filtrate was obtained during the surfactant extraction process, suggesting that all cluster species undergoes coordination to the solid matrix. In fact, final color of the products changed from slight to dark pink with the increasing of the cluster amount. Thus, the molybdenum loading in all samples was calculated according to the amount of $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{MPTES})_3]\text{PF}_6$ added.

For comparison purposes, the synthesis of two mesoporous materials in the absence of Mo_3S_4 siloxo cluster was also undertaken following two different methodologies to extract the surfactant. In the sample denoted as IS-cluster-0c the surfactant was removed by calcination at 550 °C for 8 h (2 °C min^{-1}) under static air atmosphere. On the other hand, the procedure used in the sample denoted as IS-cluster-0 is analogous to the one employed in the synthesis of the Mo_3S_4 siloxo cluster loaded mesoporous material.

2.4. Characterization

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra were recorded on a Varian MERCURY 300 MHz and were referenced to external 85% H_3PO_4 . ^1H ,

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, ^1H - ^{13}C gHSQC and TOCSY 1D (mixing time 100 ms) spectra were recorded on a Varian INOVA 500 MHz using CD_2Cl_2 as solvent. Chemical shifts are reported in ppm from tetramethylsilane with the solvent resonance as the internal standard. Solid-state NMR spectra were recorded in a Bruker AV400 spectrometer. ^1H to ^{29}Si CP/MAS NMR spectra were measured at 79.5 MHz with 90° pulse length for ^1H of 4.5 μs , a contact time of 3 s, recycle delay of 3 s and sample spinning of 5 kHz. ^{31}P MAS NMR spectra were measured at 161.9 MHz with 90° pulse length of 5 μs , recycle delay of 20 s and spinning the sample at 10 kHz. Electrospray ionization (ESI) mass spectra were recorded on a Q-TOF Premier (quadrupole-T-wave-time of flight) instrument using CH_3CN as solvent. A capillary voltage of 3.5 kV was used in the positive scan mode and the cone voltage (U_c) was set to 20 V to control the extent of fragmentation of the identified ions. Nitrogen was employed as drying and nebulising gas. The chemical composition of each peak was assigned by comparison of the isotope experimental pattern with that calculated using the MassLynx 4.1 program [40]. UV-Visible diffuse reflectance spectroscopy was performed on a CARY 500 SCAN VARIAN spectrophotometer equipped with an integrated sphere. The absorption spectra were obtained in the 300–800 nm range using a PTFE blank as reflecting standard. The Mo_3S_4 siloxo cluster was dissolved in CH_2Cl_2 and dispersed in KBr before being measure, while the mesoporous silica materials with the Mo_3S_4 cluster incorporated were measured without previous treatment. IR spectra of the solid samples were recorded on a JASCO FTIR 6200 spectrometer in the 400–4000 cm^{-1} range.

The morphology of the mesoporous materials was investigated by transmission electron microscopy (TEM). TEM analysis was carried out on a JEM-2010 microscope (JEOL, 200 kV, 0.14 nm of resolution). For this purpose, samples were prepared by dipping a sonicated suspension of the material in ethanol on a carbon-coated copper grid. The digital analysis of the TEM micrographs was done using DigitalMicrographTM 3.6.1 by Gatan.

Porous texture was characterized by N_2 adsorption at 77 K in an AUTOSORB-6 apparatus. The samples were previously degassed for 4 h at 523 K at 5×10^{-5} bars. The adsorption branch was used to determine the pore size distribution using the Barret-Joyner-Helender (BJH) method. The surface area was determined using the multipoint BET method in the 0.05–0.30 relative pressure ranges. Mesopore volume was measured at the plateau of the adsorption branch of the nitrogen isotherm, $P/P_0 = 0.8$. Gas adsorption at higher P/P_0 is mainly due to interparticle condensation.

Small-angle powder X-ray diffraction (XRD) analysis was carried out with a Philips PW3040/00 diffractometer using a $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), operating at 40 kV and 30 mA, at a scanning velocity of $0.03^\circ \text{min}^{-1}$ in the $0.7^\circ < 2\theta < 10^\circ$ range. The unit cell parameter, *a*, was estimated from the (100) interplanar spacing accordingly with the symmetry of the pores ($a = 2/3^{1/2} d_{100}$ for a hexagonal symmetry). The pore wall thickness, *b_w*, for grafting materials was estimated by subtracting the pore diameter from the lattice unit parameter ($b_w = a - d_p$) [41]. Due to the disordered porous framework for the in situ hybrid IS-cluster-*x* materials, the wall thickness had to be calculated by subtracting the pore diameter from the *d* spacing [42].

3. Results and discussion

The present study focused on two aspects of cubane-type Mo_3S_4 cluster chemistry. First, the substitutional lability of the chlorine ligands attached to the Mo site toward (3-mercaptopropyl)triethoxysilane (MPTES) is investigated. Second, the incorporation of the resulting Mo_3S_4 siloxo cluster in mesoporous silica is studied. We use two different approaches to achieve Mo_3S_4 cubane-type cluster incorporation in mesoporous silica via covalent attachment: (i) a

two-step approach, where firstly the mesoporous silica MCM-41 was prepared and subsequently the Mo_3S_4 cubane-type cluster was chemically grafted on the surface of MCM-41, and (ii) a one-step direct synthesis (in situ synthesis) where the hybrid silica material was prepared by co-condensation of the siloxo functionalized molybdenum cluster $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{MP TES})_3]\text{PF}_6$ and tetraethylorthosilicate (TEOS) as mixed silicon sources.

3.1. Synthesis and solution characterization of siloxo functionalized molybdenum cluster $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{MP TES})_3]\text{PF}_6$

Motivated primarily by reported substitutional lability of the chloride ligands attached to the Mo sites towards cyanide and thio-phenolate ligands in $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]\text{PF}_6$ [43] and $[\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$ clusters [35], respectively, we decided to investigate the functionalization of the $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$ cluster cation by replacing the outer chloride atoms by thiolate ligands containing siloxo groups to subsequently use it as a silane-coupling agent. Initially, the all-chlorine $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]\text{PF}_6$ green complex was reacted with (3-mercaptopropyl)triethoxysilane (MP TES) at room temperature. Under these conditions, MP TES ligand was unreactive towards chloride substitution as previously observed for the benzenethiol ligands, so that addition of base was crucial to achieve ligand substitution [35]. Addition of NaH to acetonitrile solutions of $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]\text{PF}_6$ and MP TES produces the desired $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{MP TES})_3]\text{PF}_6$ cluster in 75% yield (see Scheme 1).

Cluster $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{MP TES})_3]\text{PF}_6$ is a red oil soluble in most common organic solvents (CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3CN , CH_3OH , tetrahydrofuran, acetone, toluene). All attempts to grow single crystals for X-ray diffraction experiments were unsuccessful; however its molecular organization depicted in Scheme 1 was confirmed by multinuclear NMR and electrospray (ESI) mass spectrometry. The ^{31}P (^1H) spectrum of the $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{MP TES})_3]^+$ cation shows two phosphorus resonances (typical $^2J_{\text{P-P}}$ of 11 Hz) at $\delta = 31.30$ and 1.66 ppm corresponding to three equivalent diphosphane ligands in agreement of the overall C_3 symmetry of cluster $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{MP TES})_3]\text{PF}_6$ [44,45]. The ^1H NMR spectrum shows four doublets ($^2J_{\text{PH}} = 10$ Hz) corresponding to the four methyl groups from the diphosphane ligand. Diastereotopic protons from the ethylene bridged diphosphane appear partially overlapped with methyl and propylene groups and their chemical shifts (see Section 2) were determined on the basis of ^1H - ^{13}C gHSQC correlation experiments (see below) [46]. As far as the MP TES proton resonances are concerned, the ethoxo groups from the Si-OEt groups appears at 1.21 and 3.82 ppm and dominate the spectrum. The diastereotopic CH_2 methylene groups connected to the thiolate group were observed at 3.30 and 3.50 ppm while the remaining two CH_2 groups were partially overlapped with protons from the diphosphane; TOCSY1D spectrum upon irradiation at 3.50 ppm revealed the resonances belonging to the spin system of the MP TES ligand (see Section 2). Eleven ^{13}C resonances were observed; five of them display singlet multiplicity (from the MP TES framework) while carbon atoms from methyl and ethylene bridged groups from the

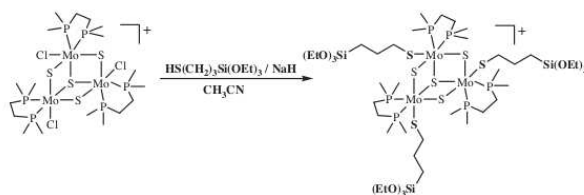
diphosphane are observed as doublets ($^1J_{\text{PC}} = 22$ Hz) and multiplets, respectively. In this context, ^1H - ^{13}C gHSQC correlation experiments were particularly useful to discriminate between partially overlapped CH_2 groups from the MP TES and the diphosphane ligand. The integrity of $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{MP TES})_3]\text{PF}_6$ in solution was also proved by electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS). The positive ESI mass spectrum shows the pseudo-molecular ion $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{MP TES})_3]^+$ ($m/z = 1579$) as the base peak on the basis of m/z values as well as its characteristic isotopic pattern. Aging acetonitrile solutions of $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{MP TES})_3]\text{PF}_6$ for several hours results in the formation of new species, manifested in the positive ESI mass spectrum as minor signals centered at $m/z = 1551$ and 1505. These species are assigned to the partial hydrolysis of one trialkoxysilyl ligand and the intramolecular condensation between neighboring MP TES ligands (see Fig. 1), most likely due to the presence of adventitious water during aging experiments. Similar intramolecular condensation has been reported for polyoxometalate-based compounds featuring several spatially close MP TES ligands [47]. No intermolecular cluster condensation was observed.

3.2. Hybrid silica materials

Mo_3S_4 cluster bearing three siloxo ligands is presented as an ideal candidate to be incorporated in mesoporous silica. Two different approaches were carried out to achieve Mo_3S_4 siloxo cluster incorporation in mesoporous silica via covalent attachment: grafting and in situ synthesis. A schematic representation of the preparation of the hybrid silica materials using the two different approaches is illustrated in Scheme 2.

In the grafting approach, the Mo_3S_4 siloxo cluster is anchored on the surface of mesoporous silica MCM-41 by reaction of the trialkoxysilane groups of the Mo_3S_4 cluster with the pendant silanol groups contained in the surface of the mesoporous silica. However, in the bottom-up approach, also called here in situ, the silica precursor, tetraethylorthosilicate (TEOS), and the trialkoxysilane groups of the Mo_3S_4 cluster co-hydrolyze and form a hybrid material around a surfactant, containing the cluster into the silica framework. Finally, to generate the mesoporosity the removal of the surfactant is required. Herein, a solvent extraction technique is used to preserve the integrity of the Mo_3S_4 siloxo cluster, which would be damaged by calcination. As previously mentioned, the use of methanol as co-solvent is required to dissolve the Mo_3S_4 siloxo cluster.

Nitrogen adsorption/desorption isotherms of the hybrid silica materials prepared by the post-synthesis grafting method and their corresponding pore size distributions are shown in Fig. 2a and b, respectively. For comparison purposes, the isotherm of the support prepared before the addition of the Mo_3S_4 siloxo cluster (sample denoted as MCM-41) is also included. All materials show type IV isotherms with a sharp nitrogen uptake at 0.35–0.45 P/P_0 , due to the capillary condensation of nitrogen inside the mesopores, which indicates a narrow pore size distribution (Fig. 2b). Based on the



Scheme 1. Schematic representation of the synthesis of siloxo functionalized molybdenum cluster $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{MP TES})_3]\text{PF}_6$.

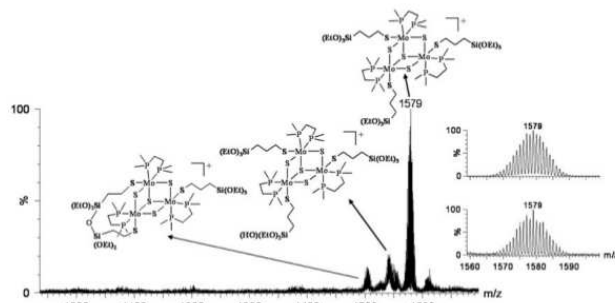


Fig. 1. Positive ESI mass spectrum acetonitrile solutions of $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{MPTES})_3]\text{PF}_6$ after 2 h.



Scheme 2. A schematic representation of the preparation of the hybrid silica materials by using the grafting approach (a) and the in situ approach (co-condensation) (b).

isotherms, textural parameters were calculated and listed in Table 1, being the average pore diameter around 3.0 nm in all cases, typical for CTAB templated materials [48]. Cluster loading on MCM-41 type silica by grafting does not affect pore size until reaching 5 wt.% loading but reduce BET and pore volume (greater density). Pore size reduction is not evident from Fig. 2b but there is visible shift in the inflection to the left as Mo_3S_4 loading increases (Fig. 2a). The lining of the cluster on the pore surface for the grafted cluster material is also evident by the reduction in pore volume, which cannot be due only to the mass contribution of the cluster (max. 5 wt.%).

Grafted G-cluster- x hybrid materials present excellent textural properties with BET areas around $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and pore volumes of c.a. $0.7 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. The grafting of the siloxo functionalized molybdenum cluster $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{MPTES})_3]\text{PF}_6$ on the surface of silica materials leads to a decrease in both the specific surface area and total pore volume when the Mo_3S_4 siloxo cluster amount increases. Thus, the Mo_3S_4 siloxo cluster is mainly anchored to the pore surface where is lining the mesoporous channels and, consequently, decreasing both pore volume and specific surface area. Furthermore, these materials also maintain the 2-D hexagonal mesopore arrangement of the MCM-41 sample, showing three distinctive (100), (110), and (200) X-ray diffractions peaks (see Fig. 3a and Table 1) [49–53]. Hexagonally ordered mesopore structure, is also confirmed by TEM images shown in Fig. 4a.

The nitrogen adsorption/desorption isotherms of the in situ IS-cluster- x hybrid materials, as well as the corresponding pore size distribution are shown in Fig. 2c and d, respectively. As described above, these materials were prepared by using methanol as co-solvent and the template removal was carried out by

ethanol extraction. For comparison purposes, the isotherm corresponding to the neat silica material prepared by calcination instead of solvent extraction (sample denoted as IS-cluster-0c) is also included. The total pore volume, the BET surface and the pore diameter calculated from the isotherms are listed in the Table 2. The incomplete surfactant extraction on these materials is evident by comparing both silica samples, i.e. IS-cluster-0 and IS-cluster-0c. As expected, the calcined in situ material shows textural parameters slightly higher to that corresponding to IS-cluster-0 material indicating an incomplete extraction of the surfactant, which is not surprising due to the more difficult extraction of cationic surfactants than non-ionic surfactants because of their stronger electrostatic interaction with the silica framework.

All the in situ materials exhibited type IV N_2 adsorption/desorption isotherms without sharp capillary condensation at $P/P_0 = 0.2$, a H2-type hysteresis loop and broad pore size distribution (Fig. 2d). This kind of hysteresis loop is characteristic of a porous material with an interconnected pore network [54], as confirmed by TEM analysis (see Fig. 4b and c). That hysteresis loop is more pronounced for materials with a higher Mo_3S_4 siloxo cluster content in their structure. This is likely due to cavitation originated by the presence of defects in the porous structure, thus indicating the effective incorporation of the Mo_3S_4 siloxo cluster into the framework of the mesoporous silica using the co-condensation method [55]. Both, hybrid silica materials prepared by the grafting (G-cluster- x) and by the in situ (IS-cluster- x) approaches lose BET surface area as the metal cluster content increases (Table 1 and 2). The decrease in pore volume observed for the materials prepared by grafting

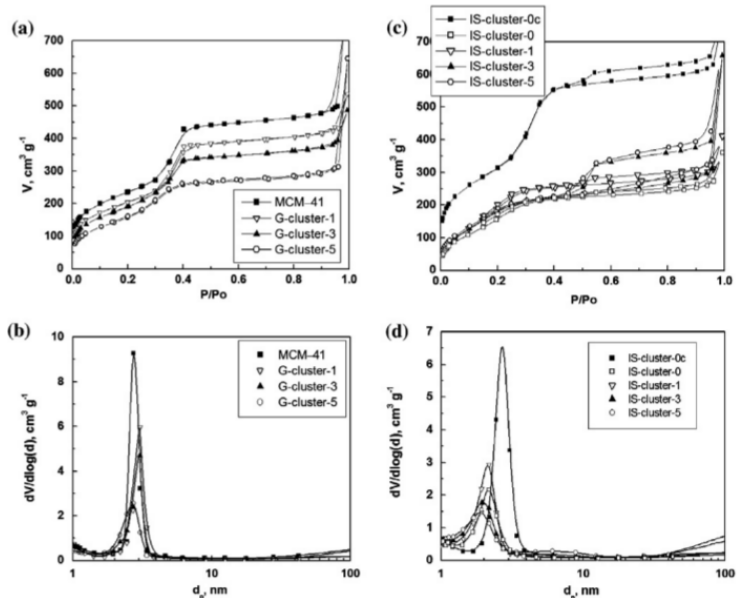


Fig. 2. Selected nitrogen adsorption/desorption isotherms at 77 K (up) and their corresponding pore size distributions calculated from the adsorption branch by BJH method (down) of mesoporous silica materials prepared by the grafting approach (a and b) and by the in situ approach (c and d).

Table 1
Textural and structural parameters of the mesoporous silica materials prepared by the grafting method.

Sample	d_p^a (nm)	A_{BET}^b ($m^2 g^{-1}$)	V_p^c ($cm^3 g^{-1}$)	d_{100}^d (nm)	a^d (nm)	b_s^e (nm)
MCM-41	2.7	940	0.93	4.00	4.71	0.7
G-cluster-1	3.0	745	0.75	4.40	5.19	0.8
G-cluster-3	3.0	729	0.70	4.39	5.17	0.8
G-cluster-5	2.7	650	0.52	4.40	5.18	0.8

^a Average mesopore diameters were estimated from the adsorption branch of the nitrogen isotherm using the BJH method.

^b The BET surface area was estimated by multipoint BET method using the adsorption data in the relative pressure (P/P_0) range of 0.05–0.30.

^c Mesopore volume measured at the plateau of the adsorption branch of the nitrogen isotherm ($P/P_0 = 0.8$).

^d Spacing d_{100} and unit cell parameter, a , obtained by an hexagonal symmetry according to the equation $a = 2/3^{1/2} d_{100}$, from XRD spectra.

^e Pore wall thickness was estimated by subtracting the pore diameter from the lattice unit parameter ($b_s = a - d_p$).

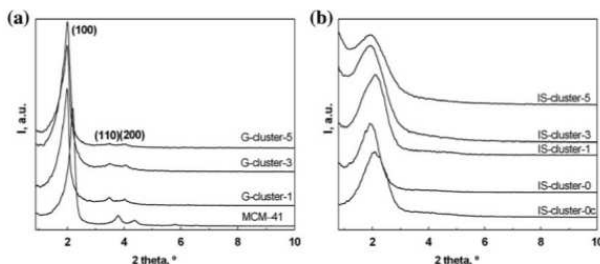


Fig. 3. Selected XRD patterns of mesoporous silica materials prepared by the grafting approach (a) and by the in situ approach (b).

(G-cluster series, Table 1) from 0.93 to 0.52 cc/g is not observed however in the materials prepared by in situ incorporation (IS-clus-

ter series, Table 2) which is around 0.60 cc/g in all cases. Preservation of pore volume only for the in situ materials supports the

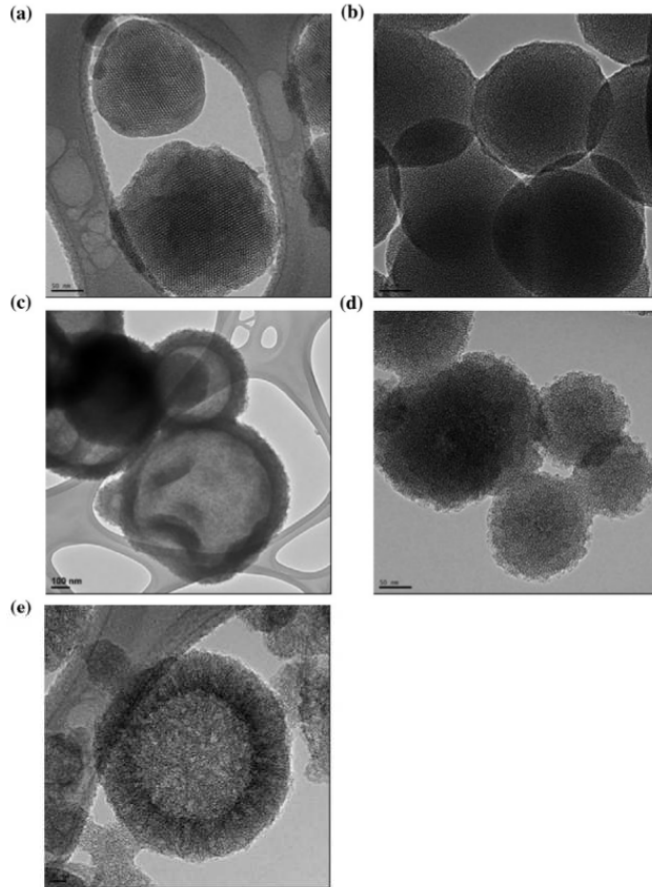


Fig. 4. TEM images of two representative samples prepared by the grafting approach and with the highest amount of cluster, G-cluster-5 (a), and by the in situ approach: (b) IS-cluster-0c, (c) IS-cluster-0 (scale bar = 100 nm), (d) IS-cluster-1 and (e) IS-cluster-5 (scale bar = 20 nm). Scale bar = 50 nm.

Table 2
Textural and structural parameters of the mesoporous silica materials prepared by the in situ method.

Sample	d_p^a (nm)	A_{BET}^b ($m^2 g^{-1}$)	V_p^c ($cm^3 g^{-1}$)	d_{100}^d (nm)	t_0^e (nm)
IS-cluster-0c	2.7	1180	1.1	4.47	1.8
IS-cluster-0	2.2	752	0.60	4.60	2.4
IS-cluster-1	2.2	868	0.67	4.05	1.9
IS-cluster-3	2.0	726	0.60	4.47	2.5
IS-cluster-5	1.9	693	0.63	4.47	2.6

^a Average mesopore diameters were estimated from the adsorption branch of the nitrogen isotherm using the BJH method.
^b The BET surface area was estimated by using multipoint BET method using the adsorption data in the relative pressure (P/P_0) range of 0.05–0.30.
^c Mesopore volume measured at the plateau of the adsorption branch of the nitrogen isotherm ($P/P_0 = 0.8$).
^d Spacing d_{100} , from XRD spectra.
^e Estimated wall thickness obtained directly by subtracting the pore diameter from the d spacing [42].

presence of the Mo_3S_4 siloxo clusters into the framework of the mesoporous silica materials. Pore size distribution calculated from the adsorption branch of the isotherm gives values of average pore size between 1.9 and 2.2 (see Fig. 2d and Table 2), which falls, according

to the IUPAC classification, a borderline between micro and mesoporous materials. When comparing the N_2 isotherms of the materials prepared by grafting (Fig. 2a) and by in situ incorporation (Fig. 2c), it is quite evident than in the case of the grafted materials

as the cluster content increases their adsorption capacity is reduced, as confirmed by the decrease in their total pore volume. However, the isotherms of the surfactant-extracted *in situ* materials overlap on top of each other, as the total pore volume of these materials is independent of their cluster content. This is an additional evidence of the incorporation of the cluster in the pore walls on the *in situ* materials and the pore blocking.

XRD analysis of the *in situ* IS-cluster-*x* hybrid materials shows (Fig. 3b) one broad diffraction peak centered at low angles characteristic of less order materials with broader pore size distribution (Fig. 2c) [56].

The control material IS-cluster-0 that was prepared without cluster using the same conditions that the MCM-41 used as support for the grafted materials but with the addition of methanol shows the same XRD pattern than the rest of the IS-cluster samples series. Even after calcination to remove any remaining surfactant left after extraction (sample IS-cluster-0c), the XRD pattern shows only one broad peak indicative of a disordered structure, cause therefore not by the incorporation of the cluster but by the use of methanol that interferes with the orderly self-assembly of the CTAB micelles.

TEM analysis confirms the disordered mesoporosity of the *in situ* samples (see Fig. 4b–e). TEM images of cluster-free mesoporous silica samples prepared by solvent-extraction (IS-cluster-0, Fig. 4c) and by calcination (IS-cluster-0c, Fig. 4b) point out that the disordered mesoporous nature of these materials thus proving that the disordered framework is caused by the use of methanol as co-solvent during the synthesis of the materials.

The effective incorporation of the Mo_3S_4 siloxo cluster onto the mesoporous silica materials by post-synthesis grafting and *in situ* synthesis is also supported by solid-state NMR spectroscopy. Fig. 5 shows ^1H to ^{29}Si CP/MAS NMR spectra of samples prepared by both the *in situ* and post-grafting methods with 3 wt.% $\text{Mo}:\text{SiO}_2$. The spectra shows signals at -110 , -101 and -92 ppm, corresponding to Q^4 , Q^3 and Q^2 species of the silica framework, respectively [$\text{Q}^n = \text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OH})_{4-n}$, $n = 2-4$] [53]. Bands at -66 , -58 ppm, are assigned to T^m signals, respectively [$\text{T}^m = \text{cluster-Si}(\text{OSi})_m(\text{OH})_{3-m}$, $m = 2-3$], indicating the covalent linkage of the cluster to the silica framework [3].

^{31}P MAS NMR spectra of the grafted and *in situ* hybrid silica materials together with that of polycrystalline $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{MPTES})_3]\text{PF}_6$ samples are showed in Fig. 6. For comparison purposes, the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of the Mo_3S_4 siloxo cluster in solution (a) is also included. The spectrum of the polycrystalline Mo_3S_4 siloxo cluster (b) shows two phosphorous resonances at 0.60 and 29.90 ppm, associated to the two kinds of phosphorous nuclei,

located above and below the plane defined by the three metal atoms. The main differences between spectra (a) and (b) has to do with the signal intensities. In the case of the NMR spectrum of CH_2Cl_2 solutions of $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{MPTES})_3]\text{PF}_6$, signals are seen as singlets of equal intensity, each one associated to three equivalent phosphorous atoms, as expected based on the C_3 cluster symmetry. Differences in signal intensities for the isotropic lines of polycrystalline Mo_3S_4 siloxo cluster are due to chemical shift anisotropy (CSA) [57,58]. The two top spectra (c and d) correspond to the *in situ* and grafted hybrid silica materials, respectively. Both spectra show the two signals observed in the polycrystalline Mo_3S_4 siloxo cluster plus additional signals due to the C_3 symmetry loss that occurs upon incorporation of the Mo_3S_4 siloxo cluster into mesoporous silica. This loss of symmetry can be explained taking into account the incomplete condensation of the siloxo ligands coordinated to the cluster, as seen by the appearance of T^2 resonances in the solid state ^1H to ^{29}Si CP/MAS NMR spectra (see Fig. 5). Signal corresponding to the hexafluorophosphate anion centered at -143.18 ppm is only observed in the grafted material, indicating that in the material obtained by *in situ* synthesis the cluster charge is compensated by the bromide anion from the surfactant (CTAB). The signals of the mesoporous silica materials with the Mo_3S_4 cluster incorporated (c and d) are broader than the ones observed in cluster solutions (a) or in polycrystalline sample (b). This is due to the lack of homogeneity in the surroundings of the phosphorous nuclei of the cluster compounds attached to the silica [57].

UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy provides additional support to Mo_3S_4 siloxo cluster integrity preservation once it is incorporated to the mesoporous materials. Fig. 7 shows the DRUV-Vis spectrums of grafted (a) and *in situ* (b) mesoporous hybrid silica materials together to the spectrum of siloxo $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{MPTES})_3]\text{PF}_6$ cluster.

Samples to record the absorption spectrum of the Mo_3S_4 siloxo cluster, were obtained by dispersing CH_2Cl_2 cluster solutions in KBr. DRUV-Vis spectrum of the Mo_3S_4 siloxo cluster is dominated by a characteristic intense band centered at 510 nm, associated to transitions involving predominantly metal-based molecular orbitals ($1e \rightarrow 2a_1$) [43,59,60]. Both, grafted and *in situ* materials, present the characteristic Mo_3S_4 cluster band, indicating that the metallic cluster core is preserved in the condensation process with

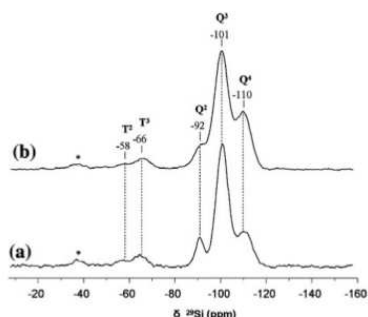


Fig. 5. ^1H to ^{29}Si CP/MAS NMR spectra of G-cluster-3 (a) and IS-cluster-3 (b) samples. Asterisks denotes spinning side-bands.

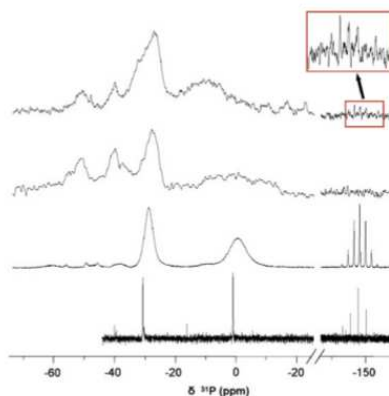


Fig. 6. ^{31}P NMR of Mo_3S_4 siloxo cluster (a) and MAS ^{31}P NMR of polycrystalline siloxo cluster (b), IS-cluster-3 (c) and G-cluster-3 (d).

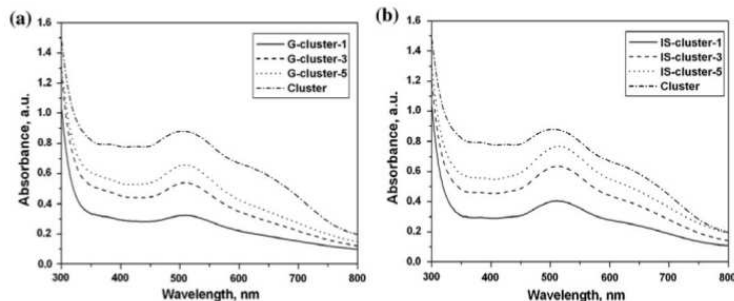


Fig. 7. DRUV-Vis spectra for the mesoporous hybrid materials prepared by the grafting approach (a) and in situ (b) approach together to the Mo_3S_4 siloxo cluster spectrum.

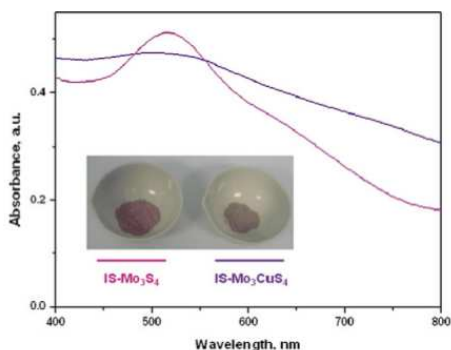


Fig. 8. DRUV-Vis spectra for the in situ mesoporous hybrid materials containing Mo_3S_4 or Mo_3CuS_4 cluster units.

the silica. In addition the band intensities can be directly associated with the cluster loading of the materials.

FT-IR spectroscopy, although less conclusive than the other spectroscopic techniques due to the overlapping of the cluster and silica bands, also gives support to the cluster integrity preservation in the hybrid materials. Two bands centered at 2971 and 2902 cm^{-1} due to the Mo_3S_4 cluster species, can be inferred from the FT-IR spectrum of the grafted hybrid materials. The surfactant IR active bands fall in this region of the spectrum hiding the cluster bands in the in situ materials.

Finally, reactivity studies of the hybrid materials in front of a second metal, copper(I), result in a color change from pink to purple. The characteristic Mo_3S_4 band centered at 510 nm broadens at the same time that experiences a slight blue shift, as shown in Fig. 8, consonant with the copper coordination to the metallo ligand to produce Mo_3CuS_4 cluster species [36,37,43,61]. This observation provides an extra indirect evidence in support of the cluster integrity in the final hybrid materials. Investigations aimed to a full characterization of these last species and their catalytic activity in cyclopropanation processes are underway.

4. Conclusions

A novel molybdenum siloxo cluster of formula $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2(\text{MPTES})_3]\text{PF}_6$ ($\text{dmpe} = 1,2$ -bis(dimethylphosphino)ethane; $\text{MPTES} = 3$ -mercaptopropyltriethoxysilane) has been prepared as

a building block for the bottom-up synthesis of a metal-cluster containing mesoporous silica. Two different routes have been investigated to obtain mesoporous hybrid silica materials: (i) post synthesis grafting and (ii) in situ approach. Grafted materials showed an ordered mesoporous silica with a narrow pore size distribution. Mo_3S_4 siloxo cluster was anchored in the surface of the MCM-41 type silica. In-situ materials showed a disordered silica, attributed to the use of methanol as co-solvent, with porous in the range between the micro- and mesoporosity due to the incomplete extraction of the surfactant. In this case, Mo_3S_4 siloxo cluster was anchored in the wall of the silica materials. The comparison of both series of materials, containing different amounts of Mo_3S_4 siloxo clusters, by powder X-ray diffraction, N_2 adsorption/desorption studies, transmission electron microscopy (TEM) and MAS ^{31}P and CP/MAS ^{29}Si NMR, FT-IR, DRUV-Vis spectroscopy confirms that the method herein described produces a new material with surface areas larger than 700 m^2/g containing intact Mo_3S_4 clusters in their structure. The present study represents the first report in which incomplete cubane-type Mo_3S_4 clusters have been incorporated in the walls of mesoporous silica. The capability of the anchored cuboidal trinuclear clusters to incorporate a second metal has been demonstrated in the case of copper(I) suggesting that hybrid systems containing $\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4$ units can be prepared and employed as heterogeneous catalysts.

Acknowledgements

The financial support of the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ2005-09385-C03-02 and CTQ2008-02670), Fundació Bancaixa-UJI (P1.1B2010-46), and Generalitat Valenciana (ACOMP/2011/037 and Prometeo/2009/053) is gratefully acknowledged. I.S. thanks the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) for a doctoral fellowship (FPU). E.S. acknowledges financial support from Spanish MICINN through the Juan de la Cierva Program (ref. JCI-2008-2165) and from Generalitat Valenciana (ref. BEST2011/223). The authors thank Dr. Cristina Almansa Carrascosa, for assistance with the Transmission Electron Microscopy. Special thanks go to Dr. Wieslaw Roth for his advice and helpful comments on the work presented in this manuscript. The authors also thank the Servei Central d'Instrumentació Científica (SCIC) of the University Jaume I and the Technical Services of the University of Alicante.

References

- [1] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710.
- [2] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.

- [3] P. Ferreira, Isabel S. Gonçalves, Fritz E. Kühn, André D. Lopes, Manuel A. Martins, M. Pillinger, A. Pina, J. Rocha, Carlos C. Romão, Ana M. Santos, Teresa M. Santos, Anabela A. Valente, Eur. J. Inorg. Chem. (2000) 2263.
- [4] Carla D. Nunes, M. Pillinger, Anabela A. Valente, J. Rocha, André D. Lopes, Isabel S. Gonçalves, Eur. J. Inorg. Chem. (2003) 3870.
- [5] N. Linares, E. Serrano, M. Rico, A. M. Balu, E. Losada, R. Luque, J. García-Martínez, Chem. Commun. in press, doi: 10.1039/C1CC11016K.
- [6] A. Vinu, K.Z. Hossain, K. Ariga, J. Nanosci. Nanotechnol. 5 (2005) 347–371.
- [7] J. García-Martínez, N. Linares, S. Sinibaldi, E. Coronado, A. Ribera, Micropor. Mesopor. Mater. 117 (2009) 170.
- [8] N. Linares, A.E. Sepulveda, M.C. Pacheco, J.R. Berenguer, E. Lalinde, C. Najera, J. García-Martínez, New J. Chem. 35 (2011) 225.
- [9] I.S. Gonçalves, A.M. Santos, C.C. Romão, A.D. Lopes, J.E. Rodríguez-Borges, M. Pillinger, P. Ferreira, J. Rocha, F.E. Kühn, J. Organomet. Chem. 626 (2011) 1.
- [10] C.D. Nunes, A.A. Valente, M. Pillinger, J. Rocha, I.S. Gonçalves, Chem. Eur. J. 9 (2003) 4380.
- [11] A. Sakthivel, J. Zhao, M. Hanzlik, A.S.T. Chiang, W.A. Herrmann, F.E. Kühn, Adv. Synth. Catal. 347 (2005) 473.
- [12] M. Abrantes, A. Sakthivel, C.C. Romão, F.E. Kühn, J. Organomet. Chem. 691 (2006) 3137.
- [13] M. Vasconcellos-Dias, C.D. Nunes, P.D. Vaz, P. Ferreira, P. Brandão, V. Félix, M.J. Calhorda, J. Catal. 256 (2008) 301.
- [14] M. Masteri-Farahani, J. Mol. Catal. A: Chem. 316 (2010) 45.
- [15] M.S. Saraiva, C.D. Nunes, T.G. Nunes, M.J. Calhorda, J. Mol. Catal. A: Chem. 321 (2010) 92.
- [16] A. Fuerte, M. Iglesias, F. Sánchez, A. Corma, J. Mol. Catal. A: Chem. 211 (2004) 227.
- [17] C.A. Gamelas, L. Lourenço, A.P. da Costa, A.L. Simplicio, B. Royo, C.C. Romão, Tetrahedron Lett 49 (2008) 4708.
- [18] J. Gimenez, C.D. Nunes, P.D. Vaz, A.A. Valente, P. Ferreira, M.J. Calhorda, J. Mol. Catal. A: Chem. 256 (2006) 90.
- [19] I.J. Shannon, T. Maschmeyer, R.D. Oldroyd, G. Sankar, J.M. Thomas, H. Pernot, J.-P. Balikdjan, M. Che, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 94 (1998) 1495.
- [20] W. Zhang, J. Wang, P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, Chem. Commun. (1996) 979.
- [21] P.J. Dyson, Coord. Chem. Rev. 248 (2004) 2443.
- [22] H. Seino, M. Hidai, Chem. Sci. 2 (2011) 847.
- [23] M. Pillinger, I.S. Gonçalves, A.D. Lopes, P. Ferreira, J. Rocha, G. Zhang, M. Schafer, O. Nuyken, F.E. Kühn, Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2002) 696.
- [24] K. Zama, Y. Imada, A. Fukuoka, M. Ichikawa, Appl. Catal., A 194–195 (2000) 285.
- [25] K. Inumaru, T. Ishihara, Y. Kamiya, T. Okuhara, S. Yamanaka, Angew. Chem., Int. Ed. 46 (2007) 7625.
- [26] A.C. Estrada, I. Santos, M.M.Q. Simoes, M. Neves, J.A.S. Cavaleiro, A.M.V. Cavaleiro, Appl. Catal., A 392 (2011) 28.
- [27] V.P. Fedin, J. Czyniewska, R. Prins, T. Weber, Appl. Catal., A 213 (2001) 123.
- [28] K. Herbst, M. Brorson, A. Carlsson, J. Mol. Catal. A: Chem. 325 (2010) 1.
- [29] M. Hidai, S. Kuwata, Y. Mizobe, Acc. Chem. Res. 33 (1999) 46.
- [30] R. Hernandez-Molina, M.N. Sokolov, A.G. Sykes, Acc. Chem. Res. 34 (2000) 223.
- [31] R. Llusar, S. Uriel, Eur. J. Inorg. Chem. (2003) 1271.
- [32] R. Hernandez-Molina, I.V. Kalinina, P.A. Abramov, M.N. Sokolov, A.V. Virovets, J.C. Platas, R. Llusar, V. Polo, C. Vicent, V.P. Fedin, Inorg. Chem. 47 (2008) 306.
- [33] M. Feliz, R. Llusar, S. Uriel, C. Vicent, E. Coronado, C.I. Gomez-Garcia, Chem. Eur. J. 10 (2004) 4308.
- [34] M. Feliz, R. Llusar, S. Uriel, C. Vicent, M. Brorson, K. Herbst, Polyhedron 24 (2005) 1212.
- [35] A.G. Algarra, M.G. Basallote, M.J. Fernandez-Trujillo, R. Llusar, J.A. Pino-Chamorro, I. Sorribes, C. Vicent, Dalton Trans. 39 (2010) 3725.
- [36] M. Feliz, E. Guillamon, R. Llusar, C. Vicent, S.E. Stiriba, J. Perez-Prieto, M. Barberis, Chem. Eur. J. 12 (2006) 1486.
- [37] E. Guillamon, R. Llusar, J. Pérez-Prieto, S.E. Stiriba, J. Organomet. Chem. 693 (2008) 1723.
- [38] F. Estevan, M. Feliz, R. Llusar, J.A. Mata, S. Uriel, Polyhedron 20 (2001) 527.
- [39] Á. Berenguer-Murcia, J. García-Martínez, D. Cazorla-Amorós, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, A. Linares-Solano, Stud. Surf. Sci. Catal. 144 (2003) 83.
- [40] MassLynx, v. 4.1, Waters Inc., 2010.
- [41] M. Kruk, M. Jaroniec, J.M. Kim, R. Ryoo, Langmuir 15 (1999) 5279.
- [42] T.R. Pauly, T.J. Pinnavaia, Chem. Mater. 13 (2001) 987.
- [43] R. Llusar, I. Sorribes, C. Vicent, Inorg. Chem. 48 (2009) 4837.
- [44] R. Llusar, S. Uriel, C. Vicent, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (2001) 2813.
- [45] N. Avarvari, K. Kiracki, R. Llusar, V. Polo, I. Sorribes, C. Vicent, Inorg. Chem. 49 (2010) 1894.
- [46] A.G. Algarra, M.G. Basallote, M.J. Fernandez-Trujillo, R. Llusar, V.S. Safont, C. Vicent, Inorg. Chem. 45 (2006) 5774.
- [47] S. Aoki, T. Kurashina, Y. Kasahara, T. Nishijima, K. Nomiya, Dalton Trans. 40 (2011) 1243.
- [48] H. Li, F. Zhang, H. Yin, Y. Wan, Y. Lu, Green Chem. 9 (2007) 500.
- [49] W. Hammond, E. Prouzet, S.D. Mahanti, T.J. Pinnavaia, Micropor. Mesopor. Mater. 27 (1999) 19.
- [50] B. Marler, U. Oberhagemann, S. Vortmann, H. Gies, Micropor. Mater. 6 (1996) 375.
- [51] M.H. Lim, A. Stein, Chem. Mater. 11 (1999) 3285.
- [52] P. Ferreira, I.S. Gonçalves, F.E. Kühn, M. Pillinger, J. Rocha, A. Thursfield, W.-M. Xue, G. Zhang, J. Mater. Chem. 10 (2000) 1395.
- [53] M. Jia, A. Seifert, W.R. Thiel, Chem. Mater. 15 (2003) 2174.
- [54] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by Powders and Solids Porous, Academic Press, San Diego, CA, 1999.
- [55] W.-J. Zhou, B. Alibela, M. Ou, P. Perriat, M.-Y. He, L. Bonneviot, J. Mater. Chem. 19 (2009) 7308.
- [56] R.K. Iler, The Chemistry of Silica, John Wiley & Sons, New York, 1979.
- [57] C. Merckle, J. Blümel, Adv. Synth. Catal. 345 (2003) 584.
- [58] T.M. Duncan, A Compilation of Chemical Shift Anisotropies, Farragut Press, Chicago, 1990.
- [59] A. Mueller, V.P. Fedin, E. Diemann, H. Boegge, E. Krickemeyer, D. Soelter, A.M. Giuliani, R. Barbiéri, P. Adler, Inorg. Chem. 33 (1994) 2243.
- [60] C.S. Bahn, A. Tan, S. Harris, Inorg. Chem. 37 (1998) 2770.
- [61] M. Feliz, J.M. Garriga, R. Llusar, S. Uriel, M.G. Humphrey, N.T. Lucas, M. Samoc, B. Luther-Davies, Inorg. Chem. 40 (2001) 6132.

Molybdenum Cluster Catalysis

Chemoselective Transfer Hydrogenation to Nitroarenes Mediated by Cubane-Type Mo_3S_4 Cluster Catalysts**

Iván Sorribes, Gerrit Wienhöfer, Cristian Vicent, Kathrin Junge, Rosa Llusar,* and Matthias Beller*

Functionalized anilines are valuable intermediates for the manufacture of dyes, pigments, agrochemicals, and pharmaceuticals.^[1] Furthermore, they represent key precursors for the synthesis of important chemicals, such as imines^[2] and aromatic azo compounds.^[3] Among the well-established synthetic methods for the preparation of aromatic amines, the chemoselective reduction of nitro groups is preferred on both industrial and laboratory scales. In general, the most frequently used catalysts for this benign nitro group hydrogenation make use of noble metals such as Pt and Pd supported on active carbon or alumina, although Ni-based systems are applied as well.^[4]

A crucial issue for the general application of catalysts for nitro reduction is selectivity. In this respect, adding surface modifiers, tailoring the metal particle size, or modifying the support, can all improve the chemoselectivity of heterogeneous catalysts. Recently, Corma and co-workers demonstrated that Au-based catalysts show high selectivity for the reduction of the nitro arenes.^[5] Nevertheless, the limited availability of precious metals makes it desirable to search for alternatives that are more economical. For example, significant attention is being focused on iron-based catalysts as a promising solution.^[6] Compared to heterogeneous catalysis, homogeneous catalysis often offers a more rational tuning of the catalysts to obtain a broad functional group tolerance and high activity under mild conditions.

Transfer hydrogenation using formic acid provides an attractive alternative to catalytic hydrogenation, where autoclaves and the handling of hydrogen are required for the

reduction of nitroarenes.^[7,8] Hence, a wide variety of organometallic catalysts based on Pd,^[7] Ru,^[7-9] Rh,^[7] Co,^[10] Cu,^[10] and even Fe^[11] have been described. However, to the best of our knowledge, molybdenum complexes have never been used as catalysts following this protocol. Furthermore, few examples of molybdenum-mediated reductions have been reported and all employ hydrogen,^[12] expensive silanes,^[13] or stoichiometric amounts of molybdenum compounds.^[14]

Based on our experience with the transfer hydrogenation mechanism for the reaction between trinuclear Mo_3S_4 cluster hydrides and acids,^[15,16] we became interested in pursuing their potential applications as catalysts in the reduction of organic substrates. Molecular complexes of the general formula $[\text{M}_3\text{S}_4\text{X}_2(\text{diphosphane})_3]^+$, shown in Figure 1, are air-stable and easily accessible, which makes them excellent

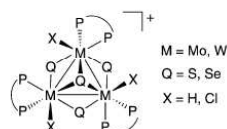


Figure 1. Cubane-type M_3Q_4 clusters.

candidates for further mechanistic and catalytic investigations. The M_3S_4 cluster unit in these complexes is a robust entity in solution and as such it does not coexist in equilibrium with lower nuclearity species. In general, the reaction of $[\text{M}_3\text{S}_4\text{H}_2(\text{dmpe})_3]^+$ (dmpe = 1,2-(bis)dimethylphosphinoethane) with acids occurs with the formation of dihydrogen-bonded species, either as transition states or reaction intermediates.

Transition metal clusters may lead to multiple metal-metal reactivity, providing new families of catalysts that exhibit novel or unique properties.^[17] Well-defined cluster complexes have also been postulated as reasonable models for heterogeneous catalysis. Therefore, a better understanding, in which mechanistic arguments prevail over heuristic experiments, of the reaction steps governing these homogeneous processes is crucial for the improved design of more efficient catalysts.

Herein, we present the first study on the molybdenum-catalyzed transfer hydrogenation of nitroarenes. Our work shows that trinuclear Mo_3S_4 hydrides functionalized with outer diphosphane ligands are excellent catalysts for the highly selective reduction of nitroarenes to the corresponding anilines.

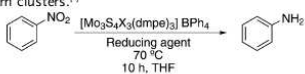
[*] I. Sorribes, Prof. Dr. R. Llusar
 Departament de Química Física i Analítica
 Universitat Jaume I
 Av. Sos Baynat s/n, 12071 Castelló de la Plana (Spain)
 E-mail: rosa.llusar@uji.es
 Dr. C. Vicent
 Serveis Centrals d'Instrumentació Científica
 Universitat Jaume I
 Av. Sos Baynat s/n, 12071 Castelló de la Plana (Spain)
 G. Wienhöfer, Dr. K. Junge, Prof. Dr. M. Beller
 Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock
 Albert Einstein Strasse 29a, 18059 Rostock (Germany)
 E-mail: matthias.beller@katalyse.de

[**] This work was supported by the state of Mecklenburg-Vorpommern, the BMBF, the Deutsche Forschungs-gemeinschaft (Leibniz prize to M.B.), the Spanish MICINN (CTQ2008-02670 and CTQ2011-23157, and a predoctoral FPU fellowship to I.S.) and the Generalitat Valenciana (ACOMP/2011/037 and PROMETEO/2009/053).

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201202584>.

At the start of our work, the reduction of nitrobenzene was investigated as a benchmark system. Optimization of the reaction conditions (temperatures, hydrogen sources, catalyst loading, and solvents; see also the Supporting Information, Table S11) showed that the best results were obtained in tetrahydrofuran at 70 °C, where full conversion and up to 99% yield of aniline were observed. Among the different hydrogen sources (Table 1, entries 1–5) an azeotropic 5:2

Table 1: Reductant testing for the reduction of nitrobenzene catalyzed by molybdenum clusters.^[a]



Entry	X	Reducing agent	Conversion [%] ^[b]	Yield [%] ^[c]
1	H	HCOOH/Et ₃ N (5:2)	>99	>99
2	H	HCOO(NH ₄)	32	29
3	H	HCOOH	23	22
4 ^[c]	H	PhSiH ₃	>99	75
5 ^[d]	H	H ₂	9	5
6 ^[e]	H	HCOOH/Et ₃ N (5:2)	73	73
7 ^[f]	H	–	41	35
8 ^[f]	Cl	–	–	–
9	Cl	HCOOH/Et ₃ N (5:2)	65	63
10 ^[g]	Cl	HCOOH/Et ₃ N (5:2)	>99	>99

[a] Reaction conditions: nitrobenzene (0.1 mmol), reducing agent (3.5 equiv), catalyst (3 mol%), THF (2 mL), 10 h, 70 °C. [b] Determined by GC analysis using *n*-hexadecane as an internal standard. [c] Catalyst (8 mol%), 18 h. [d] 5 or 30 bar H₂, 15 h, 80 °C. [e] Catalyst (2 mol%). [f] Catalyst (55 mol%), 18 h. [g] 19 h.

mixture of HCOOH and NEt₃ gave the best result as a reducing agent. Longer reaction times are required when formic acid or formates were used for the reduction. The reaction selectivity decreased (75% yield) when expensive silanes such as phenylsilane are employed. Relevant mechanistic information is obtained from the lack of reactivity observed when the reaction is carried out under H₂, as only traces of aniline (5%) are detected. This result clearly indicates that Mo₃S₄-mediated nitro reduction catalysis occurs by transfer hydrogenation, discarding the possibility of direct hydrogenation by hydrogen generated from formic acid decomposition.

Furthermore, optimal quantities of reducing agent were found by gradually increasing the concentration of formic acid using the azeotropic HCOOH/NEt₃ 5:2 mixture. In the presence of stoichiometric amounts (3 equiv) of HCOOH, a 97% yield of aniline is obtained; thus indicating that there is basically no unproductive decomposition of formic acid to hydrogen (Table S12).

Because of safety concerns, the formation of hydroxylamine as a reaction intermediate constitutes a drawback in some catalytic reductions of nitroarenes. Fortunately, in our case the conversion of nitrobenzene occurred almost quantitatively with >99% yield of aniline. No traces of hydroxylamine were observed during catalysis (<1%; Figure S11).

From a mechanistic point of view, the (transfer) hydrogenation of nitroarenes can occur through two routes:

1) direct reduction and 2) an indirect pathway involving condensation of the initially formed nitrosoarene and the hydroxylamine to produce azo derivatives.^[18] The feasibility of this second route was investigated by using azoxybenzene or azobenzene as reactants. These experiments were carried out using a higher cluster loading (20 mol%), because the transient nature of these intermediates during the reaction from nitrobenzene makes the relative amount of catalyst much higher than the normal catalytic amount. The reduction of azobenzene needed up to 18 h to reach a conversion of 90%, with only a 25% yield of aniline. When azoxybenzene was used as a reactant, azobenzene appeared as the primary product (20% yield) and aniline was only formed in 16% yield. Therefore, we conclude that the formation of aniline in the presence of the active molybdenum hydride cluster preferentially takes place through the direct reduction route.

Obviously, cluster catalysis requires that the polynuclear metal fragment remains intact during the catalytic cycle or at least that mononuclear species, which are produced from cluster decomposition, are not responsible for the catalytic activity. To prove cluster catalysis, several experiments were carried out using various lower nuclearity molybdenum complexes (Table S13) in the presence and absence of the dmpe ligand under the optimized catalytic conditions. In all cases, little or no reactivity was observed, which shows the unique behavior of the Mo₃S₄ hydride. Further evidence of cluster integrity during the catalytic reaction comes from reaction monitoring by electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) techniques, which in turn can be used to extract valuable mechanistic information.^[19] For ESI-MS reaction monitoring, the recently reported pressurized sample infusion (PSI) method was used.^[20] Under catalytic conditions, the base peak corresponds to Et₃NH⁺, which inhibits ionization of the rest of the cluster species under ESI conditions. Consequently, higher cluster loading (50 mol%) is needed when ESI-MS is used to unravel the nature of the species present during the reaction. For this purpose, the reaction mixture was heated to 70 °C and re-examined over time for 90 min, whereupon a 25% yield of aniline was formed (Figure 2).

At room temperature (*t* = 0 min), a prominent peak centered at *m/z* = 870.9 is initially observed, which is assigned to [Mo₃S₄H₂(dmpe)₃]⁺ (**1**⁺) hydride on the basis of the *m/z* value as well as its characteristic isotopic pattern. Additional signals of the monosubstituted [Mo₃S₄H₂(OOCH)(dmpe)₃]⁺ (**2**⁺) and disubstituted [Mo₃S₄H(OOCH)₂(dmpe)₃]⁺ (**3**⁺) formate complexes at *m/z* = 914.8 and *m/z* = 959.8, respectively, are also observed. After 15 min, the trisubstituted [Mo₃S₄(OOCH)₃(dmpe)₃]⁺ (**4**⁺) formate complex is also identified at *m/z* = 1000.8. After 30 min (up to 90 min), only **1**⁺ and **4**⁺ are observed and their relative intensities remain largely unchanged, indicating that a stationary state has been achieved. Apparently, **1**⁺ is the active species, which is subsequently regenerated from the **4**⁺ formate cluster. Additional support for this hypothesis is provided by investigation of the characteristic gas-phase dissociation of **4**⁺ by collision induced dissociation (CID) experiments, which are commonly used to unravel elementary steps in catalytic cycles.^[21] In general, these experiments demonstrate that Mo–formate

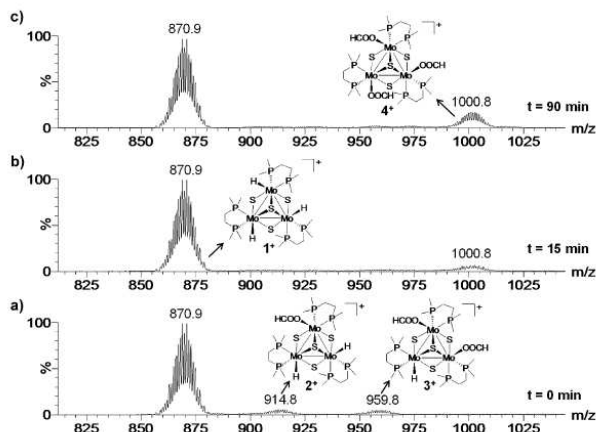
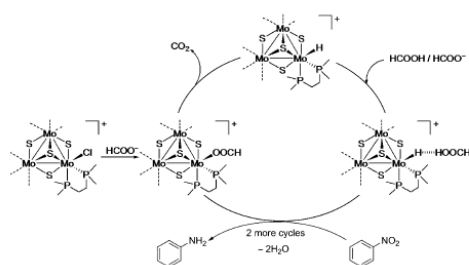


Figure 2. ESI mass spectra from monitoring of the nitrobenzene reduction at a) $t = 0$ min, b) $t = 15$ min, and c) $t = 90$ min.

functional groups in the trinuclear 4^+ cluster are prone to be transformed into Mo–hydride groups through the liberation of CO_2 , very likely by a β -hydride elimination process (Figure S12).^[11,22] Once it was shown that degradation of the hydride cluster does not take place during the catalytic process, some additional experiments were done to confirm 1^+ as the active species in the catalytic cycle (Table 1, entries 7–8). Following our typical protocol, the reaction of 1^+ (55 mol %) in the absence of any additional reducing agent affords aniline in 35% yield, but no reaction is observed when the hydride cluster is replaced by its chloride analogue. On the other hand, when the chloride cluster is reacted in combination with HCOOH and NEt_3 , an excellent yield of aniline (>99%) is obtained, although longer reaction times are needed (19 h). In consequence, all of this experimental evidence allows us to conclude that the Mo_3S_4 hydride cluster is in fact the active species and that this complex can also be generated from its halide analogue upon reaction with formic acid (Table 1, entries 9–10).



Scheme 1. Proposed catalytic cycle for the molybdenum cluster species involved in the reduction of nitrobenzene.

As shown in Scheme 1, we tentatively propose the following catalytic cycle for the molybdenum cluster species involved in the reduction of nitrobenzene: Initially, HCOOH reacts with the cluster hydride site to generate an unstable dihydrogen bonded species. This hypothesis is supported by our previous studies on the mechanism of proton transfer to molybdenum and tungsten diphosphino M_3S_4 cluster hydrides.^[15,16] Next, hydrogen is transferred to nitrobenzene to afford the formate-substituted cluster complex. This last step is favored in the presence of formate in solution. Subsequent β -hydride elimination accompanied by CO_2 release regenerates the cluster hydride. In the specific case where the Mo_3S_4 cluster chloride is used as a catalyst precursor, the chlorine atom is replaced by formate to afford the corresponding hydride active cluster.

Next, we were interested in the functional group tolerance of this novel catalyst system. Hence, more than 30 different nitro-substituted arenes and heteroarenes were tested under the optimized conditions. As shown in Table 2, various alkyl-substituted nitroarenes are reduced to afford the corresponding anilines in up to 99% yield (Table 2, entries 1–4). When the nitro group is sterically hindered, an increased catalyst loading is needed (Table 2, entries 3 and 4). Interestingly, no dehalogenation processes are observed during the reduction of halogenated nitroarenes, which give the halogen-substituted aniline products in 97–99% yield (Table 2, entries 5–12), independently of the number of halogens and their ring position. Notably, 4-nitrobenzotrifluoride and 5-bromo-2-nitrobenzotrifluoride are also completely reduced to the corresponding anilines in excellent yield (Table 2, entries 13–14). This cluster catalyst is also able to reduce nitroanilines to diaminoanilines in 90–99% yields (Table 2, entries 15–18), which can also be obtained from the reduction of 2,4-dinitrotoluene in quantitative yields (Table 2, entry 19).

From a synthetic point of view, the selective transfer hydrogenation of nitroarenes functionalized with other reducible groups is more challenging. In this respect, we tested nitroarenes with different functional groups, such as nitrile, olefin, ketone, ester, amides, and even aldehydes. To our delight, the corresponding anilines are obtained in good to excellent yields (Table 2, entries 20–31). Finally, we applied different heterocyclic and biphenyl nitroarenes, which also gave the respective anilines in 95–99% yield (Table 2, entries 32–35).

In conclusion, cubane-type $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{dmpc})_3]^+$ clusters have been established for the first time as excellent catalysts ($\text{X} = \text{H}$) or precatalysts ($\text{X} = \text{Cl}$) for the reduction of functionalized nitroarenes using formates as a reducing agent. Notably, the procedure is highly chemoselective in the presence of other reducible functional groups. Hence, the corresponding functionalized anilines are obtained in 89–99% yield. Furthermore, through the use of a pressurized

Table 2: Reduction of nitroarenes catalyzed by molybdenum clusters in the presence of several functional groups.^[a]

Entry	Substrate	Catalyst (mol %)	Conversion ^[b] [%]	Yield ^[c] [%]
1	R = 4-Me	3	> 99	> 99 (96) ^[d]
2	R = 4-tBu	3	> 99	> 99
3	R = 2-iPr	6	> 99	> 99
4	R = 2,5-Me	10	98	97
5	R = 2-Cl	3	> 99	> 99
6	R = 4-Cl	3	> 99	98 (93) ^[d]
7	R = 3-Cl	3	> 99	> 99
8	R = 2-I	3	> 99	> 99
9	R = 4-Br	3	> 99	97 (95) ^[d]
10	R = 4-F	3	> 99	97
11	R = 3,4,5-Cl	3	> 99	98 (92) ^[d]
12	R = 3-Cl,4-F	3	> 99	99
13	R = 4-CF ₃	3	> 99	93
14	R = 2-CF ₃ ,4-Br	3	> 99	> 99
15	R = 3-NH ₂ ,4-Me	3	> 99	> 99
16 ^[e]	R = 2-Me,5-NH ₂	6	> 99	> 99
17	R = 4-NH ₂	3	> 99	90
18	R = 2-NHMe	3	> 99	94
19 ^[f]	R = 2-Me,5-NO ₂	6	> 99	> 99
20	R = 4-OMe	3	> 99	93
21	R = 4-SMe	3	> 99	96
22	R = 4-CN	3	> 99	90
23	R = 3-CH ₂ CH ₃	3	> 99	> 99 (95) ^[d]
24	R = 4-CH ₂ CHPh	3	> 99	> 99
25	R = 4-COMe	3	> 99	> 99
26	R = 4-CO ₂ Me	3	> 99	> 99 (96) ^[d]
27	R = 4-CH ₂ CO ₂ Et	3	> 99	99
28	R = 2-CHO	3	> 99	90
29	R = 4-CONH ₂	3	> 99	> 99
30	R = 2-SO ₂ NH ₂	3	> 99	89
31 ^[f]	R = 3-CH ₂ OH	3	> 99	> 99
32 ^[g]		6	> 99	> 99
33		3	> 99	95
34		5	> 99	> 99
35		3	> 99	> 99

[a] Reaction conditions: nitrobenzene (0.1 mmol), formic acid (3.5 equiv) as a HCOOH/Et₃N (5:2) mixture, THF (2 mL), 18 h. [b] Determined by GC analysis using *n*-hexadecane as an internal standard. [c] Yield of isolated products given in parentheses. [d] Dodecane used as an internal standard. [e] Reaction product is 2,4-diaminotoluene. [f] Anisole used as an internal standard. [g] 24 h reaction time.

sample infusion (PSI) ESI-MS technique, we demonstrated that cluster catalysis is actually taking place without fragmentation of the catalytically active molybdenum hydride cluster.

Experimental Section

General procedure for the reduction of nitrobenzene: Under an argon atmosphere, dry nitrobenzene (10 μ L, 0.097 mmol), dry *n*-hexadecane (20 μ L; added as an internal standard) and HCOOH (3.5 equiv), as a 5:2 mixture of HCOOH/Et₃N (29.4 mg), were added to a red solution of [Mo₃S₄(dmpe)₃H₃]BPh₄ (3.47 mg, 0.0029 mmol) in dry THF (2 mL). The reaction mixture was heated to 70 °C for 10 h. Then the mixture was cooled down and a sample was taken from the resulting green solution. All catalytic reactions were performed at least twice to ensure reproducibility. To determine the yield of isolated products for different functionalized anilines, the general procedure was scaled up by the factor of five and no internal standard was added. After full conversion was achieved, diethyl ether (70 mL) was added to the reaction mixture to precipitate the cluster catalyst. The resultant suspension was filtered through celite and the solvent of the filtrate was removed under vacuum. In a general protocol, triethylamine was separated from the anilines by column chromatography (silica gel; *n*-hexane/ethyl acetate, 9:1–6:4). Alternatively, for solid anilines, triethylamine can be removed by washing the solid residue that remains after solvent evaporation with *n*-hexane.

Trinuclear [Mo₃S₄X₃(dmpe)₃](BPh₄) (X = H, Cl) clusters were prepared according to literature methods.^[16,23]

Received: April 3, 2012

Revised: May 10, 2012

Published online: ■■■■■

Keywords: cluster catalysis · molybdenum · nitrobenzene · reduction · transfer hydrogenation

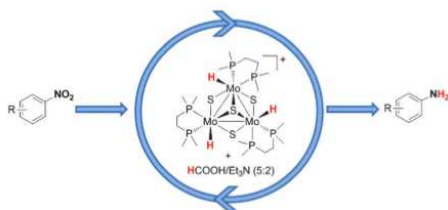
- [1] a) R. S. Downing, P. J. Kunkeler, H. van Bekkum, *Catal. Today* **1997**, *37*, 121–136; b) N. Ono, *The Nitro Group in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, New York, **2001**.
- [2] a) B. Gnanaprakasam, J. Zhang, D. Milstein, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1510–1513; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1468–1471; b) A. Zanardi, J. A. Mata, E. Peris, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10502–10506.
- [3] A. Gorrane, A. Corma, H. García, *Science* **2008**, *322*, 1661–1664.
- [4] a) A. Corma, P. Serna, P. Concepción, J. J. Calvino, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8748–8753; b) H. U. Blaser, H. Steiner, M. Studer, *ChemCatChem* **2009**, *1*, 210–221.
- [5] a) A. Corma, C. González-Arellano, M. Iglesias, F. Sánchez, *Appl. Catal. A* **2009**, *356*, 99–102; b) P. Serna, M. Boronat, A. Corma, *Top. Catal.* **2011**, *54*, 439–446.
- [6] R. V. Jagadeesh, G. Wienhofer, F. A. Westerhaus, A.-E. Surkus, M.-M. Pohl, H. Junge, K. Junge, M. Beller, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10972–10974.
- [7] H. Imai, T. Nishiguchi, K. Fukuzumi, *Chem. Lett.* **1976**, 655–656.
- [8] Y. Watanabe, T. Ohta, Y. Tsuji, T. Hiyoshi, Y. Tsuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2440–2444.
- [9] A. B. Taleb, G. Jenner, *J. Mol. Catal.* **1994**, *91*, L149–L153.
- [10] U. Sharma, P. Kumar, N. Kumar, V. Kumar, B. Singh, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 1834–1840.
- [11] G. Wienhofer, I. Sorribes, A. Boddien, F. Westerhaus, K. Junge, H. Junge, R. Llusar, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12875–12879.
- [12] a) C. J. Casewit, D. E. Coons, L. L. Wright, W. K. Miller, M. R. DuBois, *Organometallics* **1986**, *5*, 951–955; b) P. M. Reis, B. Royo, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 949–952.
- [13] A. C. Fernandes, C. C. Romão, *J. Mol. Catal. A* **2006**, *253*, 96–98.
- [14] a) S. Iyer, G. M. Kulkarni, *Synth. Commun.* **2004**, *34*, 721–725; b) J. Spencer, N. Anjum, H. Patel, R. P. Rathnam, J. Verma, *Synlett* **2007**, 2557–2558; c) J. Spencer, R. P. Rathnam, H. Patel, N. Anjum, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 10195–10200.

- [15] a) M. G. Basallote, M. Feliz, M. J. Fernández-Trujillo, R. Llusar, V. S. Safont, S. Uriel, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1463–1471; b) A. G. Algarra, M. G. Basallote, M. Feliz, M. J. Fernández-Trujillo, R. Llusar, V. S. Safont, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1413–1426.
- [16] A. G. Algarra, M. G. Basallote, M. J. Fernández-Trujillo, M. Feliz, E. Guillamón, R. Llusar, I. Sorribes, C. Vicent, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5935–5942.
- [17] a) R. Adams, F. A. Cotton, *Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes*, Wiley-VCH, New York, **1998**; b) P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby, *Metal Clusters in Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**; c) H. Seino, M. Hidai, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 847–857.
- [18] a) F. Haber, *Z. Elektrochem.* **1898**, *22*, 506; b) A. Corma, P. Concepción, P. Serna, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7404–7407; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7266–7269.
- [19] a) P. Chen, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2938–2954; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2832–2847; b) A. A. Sabino, A. H. L. Machado, C. R. D. Correia, M. N. Eberlin, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2568–2572; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2514–2518;
- c) R. Qian, H. Guo, Y. Liao, Y. Guo, S. Ma, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4849–4852; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4771–4774.
- [20] K. L. Vikse, M. P. Woods, J. S. McIndoe, *Organometallics* **2010**, *29*, 6615–6618.
- [21] a) T. Waters, R. A. J. O'Hair, A. G. Wedd, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3384–3396; b) T. Beltrán, M. Feliz, R. Llusar, V. S. Safont, C. Vicent, *Catal. Today* **2011**, *177*, 72–78.
- [22] a) B. Loges, A. Boddien, H. Junge, J. R. Noyes, W. Baumann, M. Beller, *Chem. Commun.* **2009**, 4185–4187; b) A. Boddien, B. Loges, F. Gärtner, C. Torborg, K. Fumino, H. Junge, R. Ludwig, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8924–8934; c) B. Loges, A. Boddien, F. Gärtner, H. Junge, M. Beller, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 902–914; d) C. Federsel, A. Boddien, R. Jackstell, R. Jennerjahn, P. J. Dyson, R. Scopelliti, G. Laurency, M. Beller, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9971–9974; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9777–9780; e) A. Boddien, D. Mellmann, F. Gärtner, R. Jackstell, H. Junge, P. J. Dyson, G. Laurency, R. Ludwig, M. Beller, *Science* **2011**, *333*, 1733–1736.
- [23] F. Estevan, M. Feliz, R. Llusar, J. A. Mata, S. Uriel, *Polyhedron* **2001**, *20*, 527–535.

Communications

Molybdenum Cluster Catalysis

 I. Sorribes, G. Wienhöfer, C. Vicent,
 K. Junge, R. Llusar,*
 M. Beller*

 Chemoselective Transfer Hydrogenation
 to Nitroarenes Mediated by Cubane-Type
 Mo_3S_4 Cluster Catalysts


Chemoselective cubes: Cubane-type $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{dmpe})_3]^+$ clusters (dmpe = 1,2-bis(dimethylphosphino)ethane), in combination with an azeotropic 5:2 mixture of HCOOH and NEt_3 as the reducing agent,

act as selective cluster catalysts ($\text{X}=\text{H}$) or precatalysts ($\text{X}=\text{Cl}$) for the transfer hydrogenation of functionalized nitroarenes, without the formation of hazardous hydroxylamines.

Cubane-type $\text{Mo}_3\text{FeS}_4^{4+,5+}$ Complexes Containing Outer Diphosphane Ligands: Ligand Substitution Reactions, Spectroscopic Studies and Electronic Structure

Ivan Sorribes,^a Francesc Lloret,^c Joao C. Waerenborgh^d, Victor Polo^{e,f}, Rosa Llusar,^a and Cristian
Vicent*,^b*

^aDepartament de Química Física i Analítica, Universitat Jaume I, Campus de Riu Sec, Avda. Sos Baynat s/n, E- 12080 Castelló, Spain

^bServeis Centrals d'Instrumentació Científica, Universitat Jaume I, Campus de Riu Sec, Avda. Sos Baynat s/n, E- 12080 Castelló, Spain

^cICMOL-Universitat de Valencia, Spain

^dInstituto Tecnológico e Nuclear, Instituto Superior Técnico, Univ Técnica de Lisboa, CFMC-UL, P-2686-953 Sacavém, Portugal.

^eDepartamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain.

^fInstituto de Biocomputación y Física de Sistemas Complejos (BIFI), Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018 Zaragoza, Spain

AUTHOR EMAIL ADDRESS: * author for correspondence: llusar@qfa.uji.es; barrera@sg.uji.es

RECEIVED DATE (to be automatically inserted after your manuscript is accepted if required according to the journal that you are submitting your paper to)

TITLE RUNNING HEAD: Cubane-type $\text{Mo}_3\text{FeS}_4^{4+/5+}$ clusters

CORRESPONDING AUTHOR FOOTNOTE

^a Departament de Química Física i Analítica, Universitat Jaume I, Av. Sos Baynat s/n, 12071 Castelló, Spain: E- mails: llusar@qfa.uji.es; Tel: +34 964728086; Fax: +34 964728066.

^b Serveis Centrals d'Instrumentació Científica, Universitat Jaume I, Av. Sos Baynat s/n, 12071 Castelló, Spain: E-mails: barrera@sg.uji.es; Tel: +34 964387344; Fax: +34 964387309.

ABSTRACT:

A general protocol to access $\text{Mo}_3\text{FeS}_4^{4+}$ clusters selectively modified at the Fe coordination site is presented starting from the all-chlorine $\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3$ (**1**) (dmpe = 1,2-bis(dimethylphosphane-ethane) cluster and tetrabutylammonium salts ($n\text{-Bu}_4\text{NX}$) ($X = \text{CN}^-$, N_3^- , PhS^-). Clusters $\text{Mo}_3(\text{FeX})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3$ ($X = \text{CN}^-$ (**2**), N_3^- (**3**), PhS^- (**4**)) are prepared in high yield and comparison of geometric and redox features upon modification of the coordination environment at the Fe site at parity of ligands at the Mo sites is also presented. The existence of the cubane-type $\text{Mo}_3\text{FeS}_4^{4+,5+}$ redox couple is demonstrated by cyclic voltammetry and for compound **1** by cluster synthesis and X-ray structure determinations. Ground states for the **1** / **1**⁺ redox couple are evaluated on the basis of magnetic susceptibility measurements, electron paramagnetic resonance and ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy aimed at providing an input of experimental data for electronic structure determination based on density-functional theory calculations.

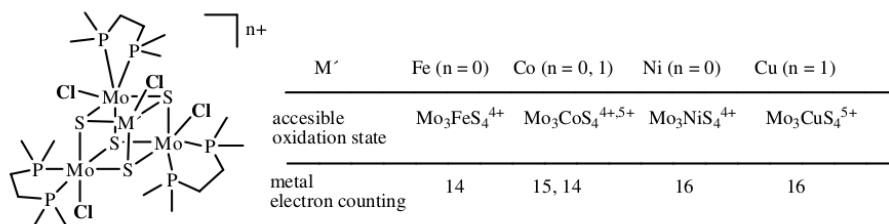
KEYWORDS: cubane-type Mo / S / Fe clusters, ligand substitution reactions, ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy, electronic structures, DFT calculations.

MANUSCRIPT TEXT

INTRODUCTION

Heterobimetallic cubane-type MoFe_3S_4 clusters, where the metal and sulfur atoms occupy adjacent vertices in a cube, have been extensively investigated in relation to metalloprotein systems.¹ Synthetic MoFe_3S_4 clusters serve as compositional and/or topological analogues of nitrogenase MoFe protein (that is the nitrogen-fixing Fe-Mo cofactor that contain a MoFe_7S_9 core).^{1b} In this context, for a wide spectrum of MoFe_3S_4 clusters,² nitrogenase-like catalysis as well as spectroscopic, structural and electronic characteristics^{1b} have been thoroughly investigated in view to fully understand multielectron reaction chemistry mediated by polynuclear Mo / Fe / S clusters occurring in nature.³

Another category of heterometal cubane-type compounds comprises the Mo_3MS_4 (M = transition or post transition metal) complexes.⁴ A series of $[\text{Mo}_3(\text{MCl})\text{S}_4(\text{dmpc})_3\text{Cl}_3]^{n+}$ (M = Fe, Co, Ni, Cu; n = 0, 1) compounds have been obtained in our group in which diphosphane and chlorine ligands fill the octahedral coordination environment of the Mo sites and chlorine ligands fill the outer tetrahedral position of the M atom (see scheme 1). Except for M = Co, this family of compounds features fixed metal electron counts. Scheme 1 lists charge states of the complexes and metal electron counting along the isostructural $[\text{Mo}_3(\text{MCl})\text{S}_4(\text{dmpc})_3\text{Cl}_3]^{n+}$ (M = Fe, Co, Ni, Cu) series.



Scheme 1

During our studies, we have found uses for them in catalysis for $M = \text{Ni}$,⁵ Cu ⁶ and non-linear optics for $M = \text{Cu}$.⁷ For $M = \text{Co}$, and the isolation in substance of the first $\text{Mo}_3\text{CoS}_4^{4+,5+}$ redox couple has been achieved.⁸ Recently, we have expanded our scope beyond these metals, to include iron,⁹ where kinetics of reaction and intimate mechanism operating for its substitutional lability at both the Fe and Mo sites have been investigated providing a comparative group to Fe_4S_4 and MoFe_3S_4 clusters.

For the families of cubane-type Fe_4S_4 and MoFe_3S_4 clusters, their ability to reversibly accept and release electrons and understanding of their redox characteristics are of importance from a fundamental perspective and it is well documented that the accessibility of different redox states in these MoFe_3S_4 (and Fe_4S_4) clusters is dramatically affected by the choice of the peripheral ligands attached at the Fe sites. For this reason, developing well defined synthetic entries for substitutional lability studies both at the Mo or Fe sites is of great importance. However, for Mo_3FeS_4 compounds, substitutional lability studies at the Fe site, isolation in substance and detailed spectroscopic data of electron transfer series remain unknown. All Mo_3FeS_4 derivatives reported up to date, namely $[\text{Mo}_3(\text{FeH}_2\text{O})\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9](\text{pts})_4$,¹⁰ $[\text{Mo}_3(\text{FeH}_2\text{O})\text{S}_4(\text{NH}_3)_9]\text{Cl}_4$,¹¹ $\text{Mo}_3(\text{FeX})\text{S}_4\text{Tp}_3$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) ($\text{Tp} =$ hydrotris(pyrazolyl)borate),¹² $\text{Cp}'_3\text{Mo}_3(\text{FeSH})\text{S}_4$ (Cp' is MeCp),¹³ the $[\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_8\text{Cl}]^{2+}$ dication¹⁴ and $\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3$ ⁹ are invariably isolated as 14 metal electron species.¹⁰⁻¹¹ Moreover, for compound $\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3$,⁹ physicochemical properties, other than crystal structures and kinetics of reaction towards NaSPh , have been incompletely examined. In particular, there has been no information on the range of accessible oxidation levels, magnetic properties and ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy and structures in different oxidation states, issues that are addressed in the present work.

Herein, we describe the ligand substitution reactions to generate a series of cubane-type $\text{Mo}_3(\text{FeX})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3$ ($\text{dmpe} = 1,2\text{-bis}(\text{dimethylphosphane-ethane})$; $X = \text{Cl}$ (**1**), CN^- (**2**), N_3^- (**3**), PhS^- (**4**)) clusters. We also present a structural study of the oxidized $\mathbf{1}^+$ cluster complex. Our results set the stage for a systematic exploration of the accessible electron transfer series as well as structural, spectroscopic, electronic and magnetic properties upon varying the heterometal coordination environment and the metal electron counting. The understanding of such observed

phenomena can be further improved by means of accurate density functional theory (DFT)¹⁵ calculations which provide direct information about changes on the geometrical parameters or the localization of unpaired spin density obtained from the analysis of the electronic structure for the experimentally studied $\text{Mo}_3\text{FeS}_4^{4+,5+}$ redox couples.

EXPERIMENTAL SECTION

Physical measurements

Elemental analysis were carried out on a EuroEA3000 Eurovector Analyzer. Electrospray ionization (ESI) mass spectra were recorded on a Q-TOF Premier (quadrupole-T-wave-time of flight) instrument. A capillary voltage of 3.5 KV was used in the positive scan mode and the cone voltage (U_c) was set to 15 V to control the extent of fragmentation of the identified ions. The chemical composition of each peak was assigned by comparison of the isotope experimental pattern with that calculated using the MassLynx 4.1 program. IR spectra were recorded in the 400-3500 cm^{-1} range on a Perkin Elmer System 2000 FT-IR using KBr pellets. Cyclic voltammetry experiments were performed with a Echochemie Pgstat 20 electrochemical analyzer. All measurements were carried out with a conventional three-electrode configuration consisting of platinum working and auxiliary electrodes and a Ag/AgCl reference electrode containing aqueous 3 M KCl. The solvent used in all experiments was CH_2Cl_2 (Merck HPLC grade) which was deoxygenated before use. The supporting electrolyte was 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate. $E_{1/2}$ values were determined as $\frac{1}{2}(E_a + E_c)$, where E_a and E_c are the anodic and cathodic peak potentials, respectively. Magnetic measurements were done on a polycrystalline sample with a commercial SQUID susceptometer (Quantum Design MPMS-XL-5) in the temperature range 2-300 K with an applied magnetic field of 0.05 T. The sample susceptibility was corrected for the sample holder contribution, previously measured in the same conditions, and for the diamagnetic contribution of the constituent atoms (Pascal's tables).

Mössbauer spectroscopy

Mössbauer spectra were collected in the 4 - 295 K temperature range, in transmission mode, using a conventional constant-acceleration spectrometer and a 25 mCi ^{57}Co source in a Rh matrix. The velocity scale was calibrated using $\alpha\text{-Fe}$ foil. Isomer shifts are given relative to metallic $\alpha\text{-Fe}$ at 295 K. The disk-shaped absorbers were obtained by gently packing the samples into a perspex holder. Low-temperature spectra were collected using a liquid-helium JANIS bath cryostat with the sample in He exchange gas or, for measurements at 4.1 K, immersed in liquid He. The spectra were fitted to Lorentzian lines using a non-linear least-squares method.¹⁶

General Procedures

All reactions were carried out under a nitrogen atmosphere using standard Schlenck techniques. Cluster $\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3$ (**1**) was prepared according to literature methods.⁹ The remaining reactants were obtained from commercial sources and used as received. Solvents for synthesis were dried and degassed by standard methods before use.

$\text{Mo}_3(\text{FeCN})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3$ (2**):** Compound **1** (15 mg, 0.014 mmol) was dissolved in 6 mL of CH_2Cl_2 and (n-Bu₄N)CN (38 mg, 0.141 mmol) dissolved in CH_2Cl_2 (2 mL) was added under argon atmosphere. The reaction mixture was stirred at room temperature for 3 h observing a progressive color change from brown to green. The reaction mixture was taken to dryness and the resultant viscous green solid was washed with water, isopropanol and diethyl ether (12 mg, 81%). (Found: C, 21.51; H, 4.76; N, 1.28%. $\text{Mo}_3\text{FeS}_4\text{C}_{19}\text{H}_{48}\text{NCl}_3\text{P}_6$ requires C, 21.64; H, 4.59; N, 1.33%). IR (KBr, cm^{-1}): 2109 (ν_{CN}). ESI-MS(+) m/z : 1054.7 [M]⁺.

$\text{Mo}_3(\text{FeN}_3)\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3$ (3**):** This compound was prepared following method described for **2** by using **1** (50 mg, 0.047 mmol) and (n-Bu₄N)N₃ (134 mg, 0.47 mmol). In this case, reaction proceeds without color change (45 mg, 90%). (Found: C, 19.98; H, 4.61; N, 4.05%. $\text{Mo}_3\text{FeS}_4\text{C}_{18}\text{H}_{48}\text{N}_3\text{Cl}_3\text{P}_6$ requires C, 20.19; H, 4.52; N, 3.93%). IR (KBr, cm^{-1}): 2053 (ν_{N_3}). ESI-MS(+) m/z : 1070.7 [M]⁺.

$\text{Mo}_3(\text{FeSPh})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3$ (4**):** Compound **1** (15 mg, 0.014 mmol) was dissolved in 6 mL of CH_2Cl_2 and (n-Bu₄N)SPh (50 mg, 0.141 mmol) dissolved in MeOH (1.5 mL) was added under argon atmosphere. After 5 min, the reaction mixture was taken to dryness and the resultant viscous dark solid was washed with water, isopropanol and diethyl ether to obtain a brown-yellow solid (15 mg,

92%) (Found: C, 25.29; H, 4.82%. $\text{Mo}_3\text{FeS}_5\text{C}_{24}\text{H}_{53}\text{Cl}_3\text{P}_6$ requires C, 25.33; H, 4.70%). ESI-MS(+) m/z : 1137.7 $[\text{M}]^+$.

Isolation of a 55 / 45 mixture of $\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3$ (1**) and $[\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]\text{PF}_6$ (**[1]PF₆**)** To a CH_2Cl_2 solution (125 mL) of complex **1** (980 mg, 0.92 mmol) was added a CH_2Cl_2 : CH_3OH (12:1) solution (75 mL) of NOBF_4 (130 mg, 1.11 mmol) under argon atmosphere. The reaction mixture was stirred for 20 minutes at room temperature without any apparent color change. Layering diethylether to this solution yields the formation of a few single-crystals of $[\text{1}]\text{BF}_4\cdot\text{Et}_2\text{O}$ which were separated manually, along with other products. ESI mass analysis reveals the formation of $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$ corresponding to iron decoordination (signal at m/z 973) along with other cubane-type clusters. For example, the $[\text{Mo}_3(\text{FeNO})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$ cation (signal at m/z 1058) coexists with $[\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$ (signal at m/z 1063), although their charge state in solution (neutral or singly-charged) could not be determined by ESI-MS. Attempts to obtain I^+ in a pure form were conducted as follows: after evaporation of the solvent, the resulting brown precipitate was redissolved in CH_2Cl_2 and adsorbed onto the silica gel column. Purification by column chromatography affords two different fractions; a first major green fraction is eluted with a KPF_6 solution in CH_3CN (1 mg/mL) which contains the trinuclear $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$ complex and in minor amounts the cluster resultant of the Cl to NO replacement at the Fe site. A second fraction is eluted with $\text{CH}_3\text{OH}/\text{KPF}_6$ mixtures (1 mg/mL) which contains a mixture of **1** and **[1]PF₆**. The second fraction was taken to dryness redissolved in CH_2Cl_2 and filtered to remove the insoluble KPF_6 inorganic salt. After CH_2Cl_2 evaporation to a brown precipitate of **1** and **[1]PF₆** was afforded. Repeated synthesis by using different **1** to NOBF_4 ratios and temperature conditions invariably lead to this mixture of products. All attempts to obtain **[1]PF₆** in pure form have failed. For the spectroscopic studies showed below, we use the same sample which contains ca. 55/45 of **1**/**[1]PF₆** as evidenced by elemental analysis, susceptibility magnetic measurements and ^{57}Fe Mössbauer.

X-ray crystallographic study

Single-crystals of compounds **2** and **3** were obtained layering diethyl ether to dichloromethane solutions of **2** and **3**. Single crystals of compound compound $[\text{1}]\text{BF}_4$ were obtained directly from the

reaction mixture between **1** and NOBF_4 (see experimental section) by slow diffusion of ether. The crystals are air stable and were mounted on the tip of a glass fiber with the use of epoxy cement. X-ray diffraction experiments were carried out on a Bruker SMART CCD diffractometer using Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) at room temperature. Data were collected with a frame width of 0.3° in ω at a crystal to detector distance of 4 cm. The diffraction frames were integrated using the SAINT package and corrected for absorption with SADABS.¹⁷ The structures were solved by direct methods and refined by the full-matrix method based on F^2 using the SHELXTL software package.¹⁸ The crystal parameters and basic information relating data collection and structure refinement for compounds $[\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]\text{BF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**1**· $\text{BF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$), $\text{Mo}_3(\text{FeCN})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3$ (**2**) and $\text{Mo}_3(\text{FeN}_3)\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**3**· CH_2Cl_2) are summarized in Table 1.

Insert Table 1

Compound **1**· $\text{BF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ crystallizes in the monoclinic $P2(1)/n$ space group whereas **2** and **3**· CH_2Cl_2 are isostructural and crystallize in the space group $R3c$ with Flack absolute structure parameters being refined as 0.44(5) and 0.04(5), respectively. For compounds **1**· $\text{BF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, **2** and **3**· CH_2Cl_2 , the non-hydrogen atoms of the cluster and the counteranion were refined anisotropically while the positions of all hydrogen atoms in the diphosphane ligands were generated geometrically, assigned isotropic thermal parameters and allowed to ride on their respective parent carbon atoms. For compound **3**· CH_2Cl_2 , the nitrogen atom (N(1)) attached to the Fe atom lies on a special position while (N(2) and N(3)) are in general positions and their occupancies were adjusted to be compatible with one N_3^- group per Mo_3FeS_4 cluster. Diethylether and dichloromethane molecules of crystallization were found in the last Fourier map in compounds **1**· $\text{BF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ and **3**· CH_2Cl_2 which were refined isotropically under rigid conditions.

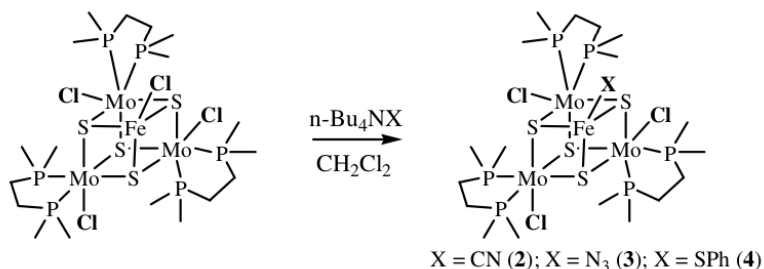
Computational Methods

All calculations were carried out using the G09 program.¹⁹ All species studied were calculated using the geometry of the X-ray structure using DFT calculations, in particular the B3LYP approximation.²⁰ combined with the Stuttgart-Desden pseudopotentials for Mo and Fe and the 6-31G(d) basis set for the remaining atoms. Unrestricted calculations were carried out but the $\langle S^2 \rangle$ ($\langle S^2 \rangle$ = the expectation value of the total spin operator) values shown severe deviations from the theoretical values (2.44 and 2.28 for triplet state and 1.73 for a doublet state) and the Restricted Open formalism were employed instead in order to ensure the calculation of pure electronic states.

RESULTS AND DISCUSSION

Substitutional lability at the Fe site and redox series in Mo₃FeS₄ Clusters

Heterobimetallic Mo₃FeS₄ clusters described in this work are accessible by ligand-substitution reactions of Mo₃(FeCl)S₄(dmpe)₃Cl₃ (**1**) in dichloromethane (see scheme 2 where numbering of compounds investigated in this work is also depicted).



Scheme 2

Treatment of **1** with 10 equivalent of tetrabutylammonium salts n-Bu₄NX (X = CN⁻, N₃⁻, SPh⁻) affords Mo₃(FeCN)S₄(dmpe)₃Cl₃ (**2**), Mo₃(FeN₃)S₄(dmpe)₃Cl₃ (**3**) and Mo₃(FeSPh)S₄(dmpe)₃Cl₃ (**4**), respectively. Reaction yields are quantitative so this protocol represents a general synthetic entry to Mo₃FeS₄⁴⁺ clusters selectively substituted at the Fe site. This substitution reaction follows from earlier demonstrations of the versatility of cluster **1** to enter selective ligand substitution reactions at the Fe and Mo sites with sodium salts such as NaSPh.⁹ Remarkably, ligand substitution at the Mo sites does not occur even using an excess of n-Bu₄NX salts, the use of alkali NaX salts being necessary to access substitutional lability of the Mo-Cl bonds.

This increased reactivity of the Fe versus Mo sites is also observed for the closely related $(\text{Et}_4\text{N})[\text{MoCl}(\text{FeCl})_3\text{S}_4(\text{dmpe})]$ cluster in which the coordination environment at both Mo and Fe sites is identical to that found in **1**.²¹ Clusters **2** and **3** exhibit characteristic $\nu(\text{CN})$ and $\nu(\text{N}_3)$ stretching frequencies in their IR spectra at 2109 cm^{-1} and 2053 cm^{-1} , respectively. The crystal structure of compound **2** and **3** was determined by X-ray crystal structure analysis and ORTEP representations are illustrated in figure 1.

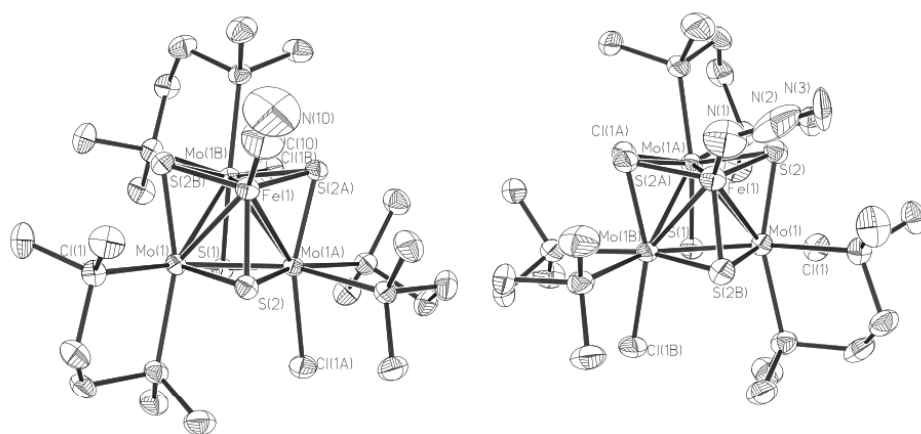


Figure 1. ORTEP representation (50 % probability ellipsoids) of compounds **2** and **3**.

Like compounds **1** and **4**,⁹ the cluster core of compounds **2** and **3** consists of a slightly distorted tetrahedral arrangement of one iron and three molybdenum atoms. Each tetrahedral face is capped by a α_3 -coordinated sulfur atom thus generating a cubane-like structure. Each molybdenum atom presents a pseudooctahedral coordination environment, with two out of three external positions being occupied by the phosphorous atoms of the dmpe ligand. The third position is occupied by a chlorine atom. In **2** and **3**, the iron atom presents a pseudo-tetrahedral environment defined by three S atoms and a CN group that appears perfectly linear imposed by crystal symmetry (for **2**) and a N_3 group almost linear ($\text{N-N-N } 171^\circ$) that appears bent ($\text{Fe-N-N } 128.5^\circ$). As far as the effect on Cl^- , CN^- , N_3^- or SPh^- ligation at the Fe site is concerned, the structures of **1-4** which contain the $\text{Mo}_3\text{FeS}_4^{4+}$ core, are subtly distinguishable from one another (see Table 2), in terms of core Mo-Fe and Fe-S dimensions. Upon CN ligation, a shortening of the Mo-Fe bond distance of ca. 0.025 \AA is seen, that

is also manifested in a shortening of Fe-S bonds, overall resulting in a slight $\text{Mo}_3\text{FeS}_4^{4+}$ core contraction. The remaining Mo-Mo and Mo-S bond distances remain largely unchanged.

Insert table 2

Positive ESI mass spectrometry proved to be a very useful technique for characterization purposes of the neutral cubane-type Mo_3MS_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) clusters bearing diphosphane ligands,²² and also for Mo_3FeS_4 .⁹ Like compounds **1** and **4**, the ESI mass spectrum of compounds **2** and **3** gives abundant signals due to the $\mathbf{2}^+$ and $\mathbf{3}^+$ molecular ions, accompanied by minor peaks corresponding to sodium adducts and X^- losses (where X stands for Cl^- , CN^- , N_3^- or SPh^-) to yield species of general formula $[\text{M} + \text{Na}]^+$, $[\text{M} - \text{FeX}]^+$ and $[\text{M} - \text{X}]^+$, respectively. For all compounds **1-4**, the one electron detachment mechanism is clearly favoured under ESI conditions to yield $\mathbf{1}^+ - \mathbf{4}^+$ and this feature anticipates oxidation redox chemistry for these Mo_3FeS_4 complexes most likely associated to the **1-4** / $\mathbf{1}^+ - \mathbf{4}^+$ redox couples. In general, the redox versatility in Mo_3FeS_4 clusters bearing aqua, NH_3 and hydrotris(pyrazolyl)borate is well-documented as judged by cyclic voltammetry analysis and spectroscopic techniques,^{10-11,12} however isolation in substance of members of the electron transfer Mo_3FeS_4 series still remains unknown. For example, cyclic voltammetry experiments of compound $\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4\text{Tp}_3$ ($\text{Tp} = \text{hydrotris(pyrazolyl)borate}$),¹² show monoelectronic reduction and oxidation reversible waves at $E_{1/2} = -1.40$ and one 0.52 V (vs SCE), respectively. Two irreversible one-electron oxidation processes $E_{\text{pc}} = 1.54$ and 1.66 V (vs SCE) are also observed. Oxidation and reduction waves, except that observed at $E_{\text{pc}} = 1.66$ V were assigned to monoelectronic redox changes confined to the Mo_3 subunit. Identical redox behaviour in its cyclic voltammogram, in terms of confinement in the Mo_3 units, has been reported for the aqua $[\text{Mo}_3(\text{FeH}_2\text{O})\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ cluster where a formal oxidation state of $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Mo}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}$ has been proposed for the $\text{Mo}_3\text{FeS}_4^{4+}$ core.¹⁰ In the present work, we investigate the accessibility of redox states in **1-4** by cyclic voltammetry in CH_2Cl_2 solution versus Ag/AgCl . Potentials reported are referenced to $E_{1/2}(\text{ferrocene}/\text{ferrocene}^+) = 0.44$ V. Figure 2 shows cyclic voltammograms for compounds **1-4** in the 0.25 to 0.85 V range.

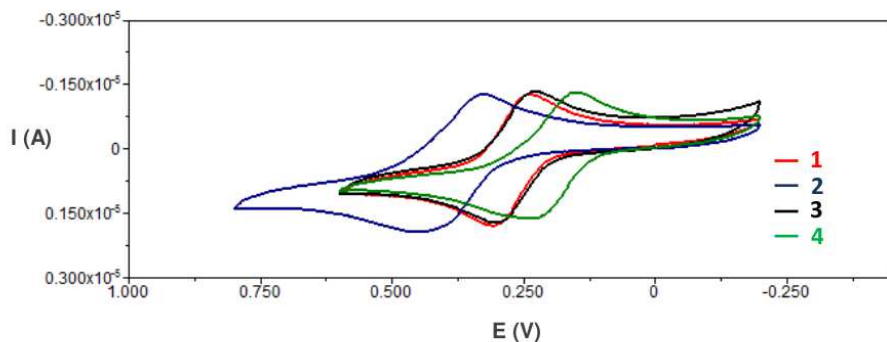


Figure 2. Cyclic voltammograms of compounds **1-4** recorded in CH_2Cl_2 at 100 mV/s.

An oxidation wave is observed for the four compounds in the 0.17 to 0.39 V range that displayed features of chemical quasireversibility on the basis of constant i_{pa}/i_{pc} ratio and the peak-to-peak separation in the 76-114 mV range. Redox potentials are collected in Table 3 and represent the first comparative effect of X ligation at the Fe site on redox potentials. These results establish the oxidizability order when L ligands are attached at the Fe site from $L = \text{SPh}^- > \text{Cl}^- = \text{N}_3^- > \text{CN}^-$ at parity of molybdenum terminal ligands. These changes are substantial (encompassing 160 mV) and in particular for the CN-substituted complex **2**. Similarly, cyanide ligation at the Fe sites has been recently reported in Fe_4S_4 and MoFe_3S_4 clusters revealing a significant efficiency for the stabilization of lower oxidation states.²³ In contrast, the first reduction potential of $[\text{Mo}_3(\text{CuX})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$ cluster ($X = \text{Cl}^-, \text{CN}^-, \text{CN}^-\cdot\text{Mo}(\text{CO})_5$, (at parity of ligands at molybdenum sites) does not show any significant change upon replacement of the X ligand attached to copper.²⁴

We find that iron incorporation into the $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$ cation produces heterobimetallic complexes which are easier to oxidize and more difficult to reduce than their trimetallic cluster precursors, as previously reported for the iron insertion into the $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ aquo ion. In fact, complexes **1-4** do not show any reduction wave within the dichloromethane / $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{PF}_6$ solvent window. For **1**, **3** and **4**, quasi-reversible oxidation waves are also observed at *ca.* $E_{1/2} = 1.0$ V. For

complex **2**, an irreversible oxidation process is also observed, most likely associated to iron decoordination from the cubane-like Mo_3FeS_4 cluster core.

As is evident from the voltammograms in Figure 2 and also from ESI mass spectra, the **1-4** family sustains a two-member redox series most likely associate to the $\text{Mo}_3\text{FeS}_4^{4+,5+}$ redox couples. On the basis of the observed potentials, we prompt to investigate the possibility of chemical oxidation to the $[\text{Mo}_3(\text{FeX})\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]^+$ cluster. We face the isolation of this new $\text{Mo}_3\text{FeS}_4^{5+}$ redox state by using a number of oxidants. The use of different oxidant such as I_2 , TCNQ, PhICl_2 was unsuccessful, leading in most cases to unwanted X to Γ replacement accompanied by **1-4** cluster dismantling to yield the trinuclear $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$ precursor. While for the derivatives **2-4** with X = CN^- , N_3^- and SPh^- , all attempts to isolate 2^+-4^+ were unsuccessful, we succeed at isolating single-crystals of the oxidized cubane-type $[\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]\text{BF}_4$ (**[1]BF₄**) cluster by reaction of **1** with NOBF_4 followed by slow diffusion of diethylether into the resulting mixture. Attempts to obtain the **1⁺** cation in pure form were carried out by silica gel chromatography. Compound **1⁺** was eluted with methanol and KPF_6 mixtures and invariably eluted with compound **1**. After repeated synthesis, elemental analysis of bulk samples of **[1]PF₆** were not satisfactory and suggests the presence of impurities of compound **1** as judged by susceptibility measurements and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy (see purification details in the experimental section) so that further spectroscopic investigations were carried out on a sample containing **[1]PF₆** and **1** in a *ca.* 45:55 ratio.

Experimental determination of ground states and oxidation states in $\text{Mo}_3\text{FeS}_4^{4+,5+}$

Harris et al.²⁵ have proposed a theoretical scheme for these $\text{Mo}_3\text{M}^*\text{S}_4$ (M = Co, Ni, Pd, Sn) clusters with 14 to 16 metal electrons, where two or four electrons partially or fully occupy the HOMO orbital with an “e” symmetry. Support to this MO scheme is given by the X-ray analysis and magnetic properties previously reported for the series of Mo_3CoQ_4 clusters (Q = S, Se) bearing diphosphane ligands.^{8,26} Aimed to validate whether this model is also applicable to the homologous Mo_3FeS_4 series, a detailed analysis of the intracluster bond distances, magnetic properties and Mössbauer spectroscopy of compounds **1** and **1⁺** is carried out.

Intracluster bond distance analysis: The crystal structure analysis of [1]BF₄ revealed identical molecular organization, in terms of intracluster metal and sulfur atoms disposition, to that found in **1**. Comparison of mean bond lengths of **1** and **1**⁺ (Table 2) reveals an increasing of the Mo-Fe (*ca.* 0.04 Å) bond upon oxidation also manifested in the elongation of Fe-S (*ca.* 0.01 Å) distances while Mo-Mo bond distances remains essentially unchanged. This experimental observation suggests that Mo₃FeS₄ cluster core dismantling via Fe decoordination is more prone for Mo₃FeS₄⁵⁺. Mo-Cl bond distances are elongated (*ca.* 0.05) on going from **1**⁺ to **1** suggesting that the removed electron occupies a molecular orbital with bonding and non-bonding character with respect to the Mo-Fe and Mo-Mo bonds, respectively and antibonding with respect to the Mo-Cl bonds. We also observed a noticeable distortion of the cluster core from its C₃ symmetry upon oxidation of **1** to afford **1**⁺ that results in three significantly different Mo-Mo and Mo-Fe bond lengths. Such distortion could be attributed to a Jahn Teller distortion considering the degeneration of the doubly occupied HOMO orbital in **1**.

Magnetic properties: The magnetic properties for **1-4** and the **1**/[**1**]PF₆ mixture have been studied in the 2.0 - 300 K temperature range. At room temperature, the $\chi_M T$ value for **1-4** is comparable *ca.* 1.15 cm³ mol⁻¹ K and agrees with a spin triplet ($S = 1$) for the **1-4** series (Figure S1). For the sake of comparison between the Mo₃FeS₄^{4+,5+} redox couple, the molar magnetic susceptibility and EPR measurements are describe in detail below. Figure 3 shows the thermal dependence of the $\chi_M T$ product for **1** and the **1**/[**1**]PF₆ mixture (χ_M being the molar magnetic susceptibility).

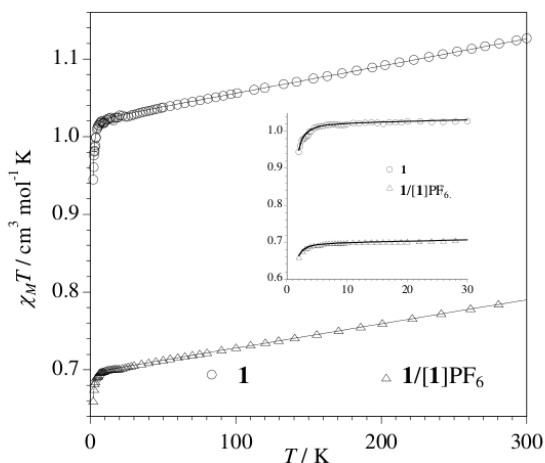


Figure 3. Thermal dependence of the $\chi_M T$ product for **1** and the **1**/[**1**]PF₆ mixture. The solid line is the theoretical curve based on the eqns (1)-(3), see text. The inset shows the low temperature region.

At room temperature, the $\chi_M T$ value for **1** is $1.15 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. It decreases linearly with T until 1.02 at 7 K . Below this temperature, it decreases more sharply 0.94 at 2 K . This behaviour is as expected for a spin triplet ($S = 1$) with zero-field splitting, D . In fact, the experimental susceptibility data can be perfectly simulated by using eqn (1) with $g_{\parallel} = g_{\perp} = g_{S=1}$ and adding a temperature-independent paramagnetism term (χ_{TP}). The best-fit parameters are: $g_{S=1} = 2.02(1)$, $D = 1.5(1) \text{ cm}^{-1}$ and $\chi_{\text{TP}} = 350(5) \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

$$\chi_{\parallel} = \frac{2N\beta^2 g_{\parallel}^2}{kT} \frac{\exp(-D/kT)}{1 + 2\exp(-D/kT)} \quad (1a)$$

$$\chi_{\perp} = \frac{2N\beta^2 g_{\perp}^2}{D} \frac{1 - \exp(-D/kT)}{1 + 2\exp(-D/kT)} \quad (1b)$$

$$\chi_{S=1} = \frac{\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}}{3} + \chi_{\text{TP}} \quad (1c)$$

Similar results were obtained for **2-4**. $g = 2.05(1)$, $D = 3.60(1) \text{ cm}^{-1}$ and $\chi_{\text{TIP}} = 400(6) \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (for **2**); $g = 2.03(1)$, $D = 3.10(1) \text{ cm}^{-1}$ and $\chi_{\text{TIP}} = 450(7) \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (for **3**); and $g = 2.03(1)$, $D = 1.70(1) \text{ cm}^{-1}$ and $\chi_{\text{TIP}} = 420(6) \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (for **4**). The **1**/[**1**]PF₆ mixture exhibits a similar χ_{MT} versus T plot regarding that observed for **1**, but the χ_{MT} values are smaller. This is expected for a mixture of **1** and [**1**]PF₆ with spin values of $S = 1$ and $S = 1/2$, respectively. In order to reproduce theoretically the experimental susceptibility data, eqn (2) was used (a χ_{TIP} term was also added), where $\chi_{S=1}$ and $\chi_{S=1/2}$ are calculated by means eqns (1) and (3), respectively. The ρ parameter takes into account the molar fraction of **1** in the mixture. In the fitting process the corresponding magnetic parameters of **1** ($g_{S=1} = 2.02$ and $D = 1.5 \text{ cm}^{-1}$) were kept constant. Moreover, the $g_{S=1/2}$ and ρ parameters are totally correlated, as one can see from eqns (2) and (3) ($\rho\chi_{S=1/2} = [N\beta^2/4kT]\rho g_{S=1/2}^2$). So, we also fixed $g_{S=1/2} = 2.06$ (the observed value from electron paramagnetic resonance spectra, see below) in the fitting process. The best-fit parameters through eqn (2) are: $\rho = 0.48(1)$ and $\chi_{\text{TIP}} = 310(5) \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

$$\chi_M = (1-\rho)\chi_{S=1/2} + \rho\chi_{S=1} \quad (2)$$

$$\chi_{S=1/2} = \frac{N\beta^2 g_{S=1/2}^2}{4kT} \quad (3)$$

The value of ρ (ca. 0.48) is close to that observed from elemental analysis and ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy ($\rho \approx 0.45$). The experimental susceptibility data were carefully corrected for the diamagnetism of both the constituent atoms and the sample holder, as indicated in the experimental section. So, the temperature-independent paramagnetism observed (χ_{TIP}) must be attributed specially to the molybdenum atoms. These results agree with the occurrence of a triplet spin ground state, $S = 1$, for **1**, and they support the model proposed by Harris *et al.*²⁵ for this kind of cluster with 14 metal electrons. From this theoretical model, the oxidation of **1** would produce a cluster with 13 metal electrons, giving thus a ground spin doublet, as suggested from the magnetic susceptibility analysis of the **1**/[**1**]PF₆ mixture.

The ground spin state of **1-3** and $[\mathbf{1}]\text{PF}_6$ is further confirmed by the X-band electron paramagnetic resonance (EPR) spectra. Figure 4 shows the spectra of compounds **1** and $[\mathbf{1}]\text{PF}_6$ at 4.5 K. Figure S2 and S3 display EPR spectra at different temperatures. That of **1** provides clear evidence of the presence of a ground spin triplet, $S = 1$, with a zero-field splitting, $D > h\nu$,²⁷ ($h\nu \approx 9.5 \text{ GHz} \approx 0.3 \text{ cm}^{-1}$). Similar spectra were observed for **2** and **3** (Figure S4). Compound **4** gives poor quality spectra from which reliable g values cannot be determined. The spectrum of the $\mathbf{1}/[\mathbf{1}]\text{PF}_6$ mixture is that of **1** except for an additional anisotropic signal centered at $g = 2.06$, a feature which is consistent with a ground spin doublet, $S = 1/2$, for $[\mathbf{1}]\text{PF}_6$.

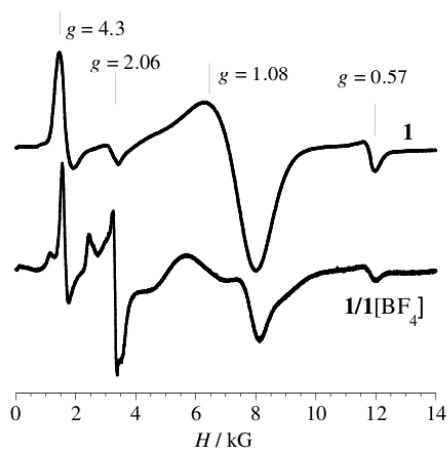


Figure 4. X-band EPR spectra of polycrystalline samples of **1** and the $\mathbf{1}/[\mathbf{1}]\text{PF}_6$ mixture at 4.5 K.

⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy: Selected ⁵⁷Fe Mössbauer spectra taken at 295 K of compounds **1-4** and the $\mathbf{1}/[\mathbf{1}]\text{PF}_6$ mixture are shown in Figure 5. The spectra obtained at 4K are very similar to those obtained at room temperature for the same compounds. Estimated isomer shifts (IS) and quadrupole splittings (QS) are collected in Table 4 for the whole **1-4** series. Attempts to fit the

Mössbauer spectra of compound **1** with a quadrupole doublet lead to vanishingly small QS while QS values in the 0.27 to 0.90 (mm/s) range were estimated for **2**, **3** and **4**. Spectra with a single absorption peak as in **1** have been previously observed for $[\text{Mo}_3(\text{FeH}_2\text{O})\text{S}_4(\text{NH}_3)_9]^{4+}$ in frozen solutions and $[\text{Mo}_3(\text{FeH}_2\text{O})\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9](\text{pts})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.²⁸ The origin for such low QS values remains unknown given that the point symmetry at the Fe atom in compound **1** is not cubic. A very low QS value may be due to a particular ground state occupation of the Fe *d* orbitals in which the contributions to the electric field gradient cancel, as found for a few Fe *S* = 1 complexes.²⁹ The estimated IS for compound **1** is the same within experimental error as the reported value for the FeS_3Cl unit in the $[\text{Fe}_4\text{S}_4\text{Cl}_4]^{2-}$ delocalized cluster where iron has the average +2.5 oxidation state.³⁰ A linear dependence of experimental IS values and formal oxidation states of Fe in tetrahedral $\text{FeS}_{4-n}(\text{SR})_n$ units has been reported.³¹ However, this relationship may not give precise formal oxidation states for tetrahedral FeS_3L units with $\text{L} = \text{Cl}^-$, PR_3 , etc. In fact the IS for these units in Fe_4S_4 , MoFe_3S_4 and VFe_3S_4 clusters depend on L, usually decreasing in the order $\text{L} = \text{Cl}^- > \text{RS}^- > \text{PR}_3$.³² In the present case where FeS_3L units are incorporated in Mo_3FeS_4 clusters, a similar decrease of IS is observed when the Cl^- ligand is replaced by the thiolate SPh^- . The IS values are similar for Cl^- and N_3^- ligands (within experimental error). The lowest IS is observed for the CN^- ligand. We did not find any Mössbauer data in the literature for a FeS_3CN unit incorporated in cubane-type clusters. The significant decrease in IS measured for **2** relative to **1** may tentatively be explained by the π acceptor properties of the CN^- ligand.²⁹ The metal to ligand π donation into unfilled ligand π^* -orbitals in compound **2** causes a lowering of the *d* electron density at the Fe atom and an increase in the *s* electron density at the Fe nuclei that results in lower IS values. For compounds **3** and **4**, where the π acceptor properties of the ligands are weaker, the decrease in IS are also smaller.

As explained above compound **1**⁺ could not be obtained pure always containing a significant fraction of **1**. The corresponding spectrum shows a single peak due to **1** overlapping a doublet that may be attributed to **1**⁺. IS of this doublet is 0.28 mm/s, lower than IS of **1**.

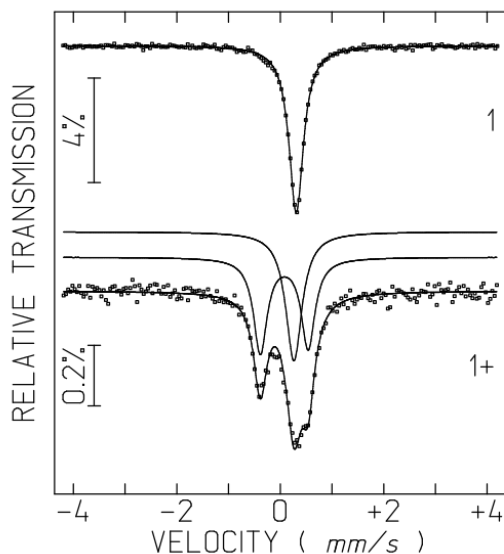


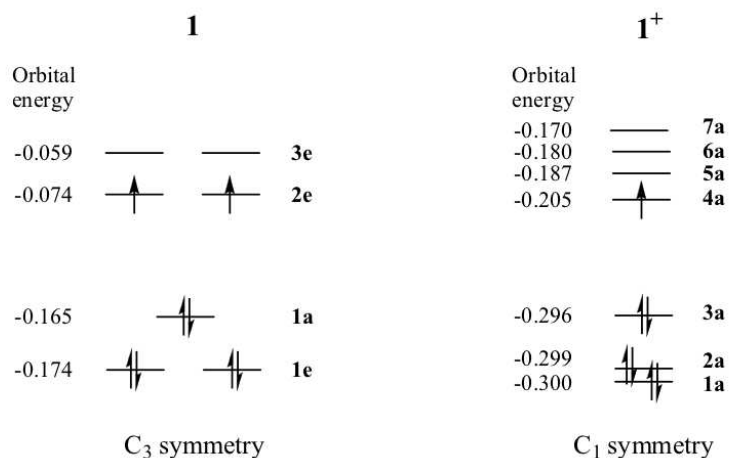
Figure 5. Mössbauer spectra taken at room temperature of complexes **1** and the **1**/[**1**]PF₆ mixture.

The strong increase in the QS of **1**⁺ relative to **1** (table 4) may be explained by the noticeable distortion of the cluster core in **1** after oxidation to **1**⁺ that results in three significantly different Mo-Fe and Fe-S bond lengths (table 2) as referred above. Since the ligands bonded to Fe in **1** and **1**⁺ are the same, this decrease in IS may only be attributed to the oxidation on going from Mo₃FeS₄⁴⁺ to Mo₃FeS₄⁵⁺. Hauser *et al.*³⁰ suggested that a decrease of 0.12 mm/s in the IS would approximately correspond to the removal of one delocalized electron from the VFe₃S₄ cluster and therefore a decrease of 1/3 electron per Fe atom. Still according to these authors, this deduction is consistent with the above referred linear dependence of experimental IS values and formal oxidation states of Fe in tetrahedral FeS_{4-n}(SR)_n units. IS (1) - IS (1⁺) = 0.28 mm/s (table 4) would correspond to a 0.8 electrons decrease on the single Fe atom of the Mo₃FeS₄ cluster. Considering that differences may be expected between the electron density distribution in clusters containing 4 or 3 Fe atoms and those containing only 1, this quantitative prediction should be taken with caution. However the decrease of 0.28 mm/s in the isomer shift clearly shows a pronounced increase in the oxidation state of the Fe

atom in $\mathbf{1}^+$ relative to $\mathbf{1}$ strongly suggesting that oxidation is mainly centred at the Fe site, and that the HOMO orbital in $\mathbf{1}$ has a significant contribution from Fe in agreement with the theoretical analysis below.

The panoply of experimental techniques presented above strongly suggests that the Fe oxidation state in $\mathbf{1}$ is close to +2. We therefore suggest that $\mathbf{1}$ and $\mathbf{1}^+$ are reasonably described as $[\text{Mo}_2^{\text{III}}\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}_4]^{4+}$ and $\mathbf{1}^+$ as $[\text{Mo}_2^{\text{III}}\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_4]^{5+}$, in which case the redox event is largely confined to the Fe site and associated to a lesser extent to molybdenum and sulfur atoms. Recently, we have concluded that redox changes along the electron transfer $\text{Mo}_3\text{CoS}_4^{3+,4+,5+}$ series featuring diphosphane as ancillary ligands are mainly associated to the Co site.⁸

Theoretical Analysis of the Molecular Orbital Diagram in $\text{Mo}_3\text{FeS}_4^{4+,5+}$: The isolation of complexes $\mathbf{1}$ and $\mathbf{1}^+$ with 14 and 13 metal electrons, respectively, provides an ideal system to analyze the nature of the frontier orbitals of these complexes based on structural results. With the aim of rationalizing the experimental consequences of the different metal counting on the 14 and 13 electron species, namely $\mathbf{1}$ and $[\mathbf{1}]\text{PF}_6$, a DFT study on these structures have been carried out at the ROB3LYP level using X-ray geometries. A representation of molecular orbital (MO) diagram for clusters $\mathbf{1}$ and $\mathbf{1}^+$ is given in scheme 3. Cluster $\mathbf{1}$ allocates two electrons in two degenerate orbitals, yielding a triplet ground state of C_3 symmetry. The calculated singlet state was found 38.8 kcal/mol less stable than the corresponding triplet state. Upon removal of one electron, cluster $\mathbf{1}^+$ suffers a small Jahn-Teller distortion and the molecular orbitals are no longer degenerate although they are essentially identical.



Scheme 3. Representation of molecular orbital diagram for clusters **1** and **1⁺**. Orbital energies in a.u.

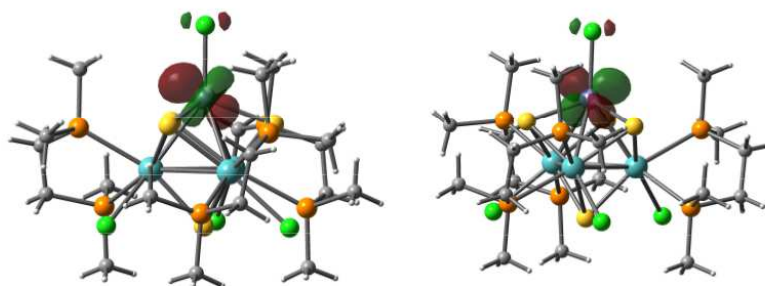


Figure 6. Isocontour plots for the degenerate SOMOs (orbitals 2e) of cluster **1**.

The **2e** orbitals (SOMOs) of cluster **1** are composed mainly (87% of atomic contribution to the MO, see supplementary information) by the Fe d_{zx} and d_{zy} atomic orbitals (see Figure 6) with a small contribution from the attached chlorine. On the other hand, the molecular orbitals **3e** (LUMO) are composed by a mixing of d atomic orbitals of Fe (18%) and Mo (52%) atoms and they are very close in energy to the **2e** orbitals. Interestingly, **1a** and **1e** orbitals are also formed by a mixing of d orbitals of Fe and Mo atoms pointing out the delocalized nature of these MOs and the multiconfigurational character of the wavefunction which cannot be handled by the unrestricted DFT formalism. From this MO picture, it can be deduced that the unpaired electrons of **1** and **1⁺** clusters are located on the

Fe atom, without participation of the ligand or the cluster unit.

Conclusions

We have further explored the chemistry of the Mo_3FeS_4 platform bearing diphosphane ligands and through the combined use of cluster synthesis, extensive spectroscopic techniques and DFT calculations, the following are the principal conclusions: i) a general protocol to access $\text{Mo}_3(\text{FeX})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{CN}^-, \text{N}_3^-, \text{SPh}^-$) clusters selectively substituted at the Fe site is described based on the use of an excess of tetrabutylammonium salts $n\text{-Bu}_4\text{NX}$; ii) Geometric parameters of the $\text{Mo}_3\text{FeS}_4^{4+}$ cluster core are identical for **1**, **3** and **4** whereas a shortening of Mo-Fe and Fe-S bond distances (cluster contraction) is observed for the CN-substituted derivative. The relative stability towards $\text{Mo}_3\text{FeS}_4^{4+}$ to $\text{Mo}_3\text{FeS}_4^{5+}$ interconversion along the series **1-4** when L ligands are attached at the Fe site goes from $\text{L} = \text{SPh}^- > \text{Cl}^- = \text{N}_3^- > \text{CN}^-$ at parity of molybdenum terminal ligands; iii) ground states for **1** and **1**⁺ are determined on the basis of a combination of experimental techniques that includes magnetic susceptibility, EPR measurements and ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy iv) the combined use of spectroscopic and theoretical descriptions of the **1** / **1**⁺ redox couple suggests that **1** and **1**⁺ are described as $[\text{Mo}_2^{\text{III}}\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}_4]^{4+}$ and $[\text{Mo}_2^{\text{III}}\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{S}_4]^{5+}$, respectively, the redox event is largely confined to the Fe site and cycle through Fe(II) Fe(III) oxidation state. v) The intimate redox description of $\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3$ (**1**) (formally $[\text{Mo}_2^{\text{III}}\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}_4]^{4+}$) has implications for its synthesis, as it is prepared from $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$ (formally $[\text{Mo}_3^{\text{IV}}\text{S}_4]^{4+}$) cluster via addition of FeCl_2 in the presence of a reductor. Hence, two-electron reduction of the starting $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$ complex, rather than FeCl_2 reduction, seems to be the driving force of iron incorporation.

ACKNOWLEDGMENT: This work was supported by the Spanish Ministerio de E (Projects CTQ2008-02670, CTQ2010-15364 and CSD2007-00010), Spanish Ministerio de Economía y Competitividad (GRANT CTQ2011-23157) Fundació Bancaixa-UJI (Projects P1.1B2010-46), ARAID, Ibercaja grant for young researchers (Spain), Generalitat Valenciana (Projects ACOMP2011-037, ACOMP2011-108, PROMETEO/2009/053 and PROMETEO/2009/108). The

authors are also grateful to the Serveis Centrals d'Instrumentació Científica (SCIC) of the Universitat Jaume I for providing us with mass spectrometry and X-ray facilities.

SUPPORTING INFORMATION PARAGRAPH: ROB3LYP calculated atomic contributions to the molecular orbitals of compound **1** (Table S1). Magnetic susceptibility measurements for **2-4** (figure S1) and X-Band EPR spectra of a powder sample of **1** and **1**/[**1**]PF₆ at different temperatures and X-Band EPR (figure S2 and S3) spectra for **2** and **3** (figure S4). Cyclic voltammograms in the 1.5 to 0 V range for **1-4** (figure S5). Crystallographic data (excluding structure factors) for the structures reported in this paper can be obtained free of charge at <http://pubs.acs.org>.

Table 1. Crystallographic data for [Mo₅(FeCl)S₄(dmpe)₃Cl₃]·Et₂O (**1**), [BF₄⁻Et₂O]·[1]BF₄⁺·Et₂O, Mo₅(FeCN)S₄(dmpe)₃Cl₃ (**2**), Mo₅(FeN₃)S₄(dmpe)₃Cl₃·CH₂Cl₂ (**3**·CH₂Cl₂)

Compound	1 [BF ₄ ⁻ ·Et ₂ O]	2	3 ·CH ₂ Cl ₂
Empirical formula	C ₂₂ H ₃₈ BCl ₄ F ₄ FeMo ₅ OP ₈ S ₄	C ₁₉ H ₄₈ Cl ₃ FeMo ₅ NP ₈ S ₄	C ₁₉ H ₃₀ Cl ₃ FeMo ₅ N ₃ P ₈ S ₄
Formula weight	1225.02	1054.66	1155.60
Crystal system	Monoclinic	Hexagonal	Hexagonal
<i>a</i> , Å	12.612(4)	15.534(3)	15.8488(5)
<i>b</i> , Å	22.213(7)		
<i>c</i> , Å	16.358(5)	29.177(11)	28.9890(19)
α°			
β°	90.629(8)		
γ°			
<i>V</i> , Å ³	4583(2) Å ³	6097(3)	6306.0(5)
<i>T</i> , K	293(2)	293(2)	293(2)
Space group	P2(1)/n	R3c	R3c
Z	4	6	6
ρ(Mo Kα), mm ⁻¹	1.774	1.907	1.977
Reflections collected	21213	12555	16050
φ range for data collection	1.55 to 25.00	2.06 to 27.50	2.04 to 30.55
Unique reflections/R _{int}	7918 [R(int) = 0.1318]	3111 [R(int) = 0.0769]	4052 [R(int) = 0.0741]
Goodness-of-fit on F ²	0.990	1.093	1.029
<i>R</i> ^[a] / <i>wR</i> ^[b]	R1 = 0.0726, wR2 = 0.1542	R1 = 0.0477, wR2 = 0.1173	R1 = 0.0453, wR2 = 0.0933
<i>R</i> ^[a] / <i>wR</i> ^[b] (all data)	R1 = 0.1721, wR2 = 0.1928	R1 = 0.0591, wR2 = 0.1254	R1 = 0.0952, wR2 = 0.1119
Residual ρ/e Å ⁻³	1.180 and -1.027	1.347 and -1.304	0.720 and -1.083

$$^{[a]} R1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum F_o} \quad ^{[b]} wR2 = \frac{\left[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 \right]^{1/2}}{\left[\sum w(F_o^2) \right]^{1/2}}$$

Table 2. Selected averaged bond distances (Å) for compounds $\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{FeCl})(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3$, CH_2Cl_2 (**1**), CH_2Cl_2 , $\text{Mo}_3(\text{FeCN})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3$ (**2**), $\text{Mo}_3(\text{FeN}_3)\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3$, CH_2Cl_2 (**3**), CH_2Cl_2 , $\text{Mo}_3(\text{FeSPh})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3$ (**4**) and $[\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]\text{Et}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{H}]\text{BF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.^{a,b}

Dist. (Å)	Mo-Mo	Mo-Fe	Mo-Cl	Fe-(α_3 -S)	Fe-L	Ref
$\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3$ (1)	2.811(8)	2.7358(12)	2.5272(14)	2.2483(15)	2.211(3)	⁹
$\text{Mo}_3(\text{FeCN})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3$ (2)	2.8019(11)	2.7077(15)	2.522(2)	2.232(2)	2.09(2)	This work
$\text{Mo}_3(\text{FeN}_3)\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3$ (3)	2.8131(9)	2.7333(14)	2.527(2)	2.249(2)	1.950(13)	This work
$\text{Mo}_3(\text{FeSPh})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3$ (4)	2.804(9)	2.725[11]	2.526[14]	2.241[11]	2.270(8)	⁹
$[\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]\text{BF}_4$ (1), $[\text{H}]\text{BF}_4$)	2.7918(17)	2.759(2)	2.489(3)	2.240(4)	2.209(5)	This work
	2.8019(16)	2.774(2)	2.477(4)	2.263(4)		
	2.8133(16)	2.802(2)	2.466(4)	2.279(4)		

^a Standard deviations are given in parenthesis. ^b Standard deviations for averaged values are given in square brackets.

Table 3. Redox potentials^a for the series of cubane-type $\text{Mo}_3(\text{FeX})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3$ where $\text{X}^- = \text{Cl}^-$, CN^- , N_3^- and SPh^- .

Compound	Oxidation $E_{1/2}$ (OE^c) (mV)	Oxidation $E_{1/2}$ (OE^c) (V)
$\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3$ (1)	0.26 (76)	1.06 (160)
$\text{Mo}_3(\text{FeCN})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3$ (2)	0.38 (114)	1.16 ^b
$\text{Mo}_3(\text{FeN}_3)\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3$ (3)	0.25 (81)	1.01 (143)
$\text{Mo}_3(\text{FeSPh})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3$ (4)	0.16 (99)	1.03 (241)

^a $E_{1/2}$ (ferrocene/ferrocene⁺) = 0.44 V (ΔE 66 mV). ^b Potentials measured at 100 mV s⁻¹. ^c $\Delta E = |E_a - E_c|$.

Table 4. Estimated parameters* from the ⁵⁷Fe Mössbauer spectra taken at different temperatures T

Compound	T (K)	IS	QS	I
$\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3$ (1)	295	0.42	0.05	100%
	4	0.52	0.11	100%
$\text{Mo}_3(\text{FeCN})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3$ (2)	295	0.30	0.90	100%
$\text{Mo}_3(\text{FeN}_3)\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3$ (3)	295	0.39	0.27	100%
$\text{Mo}_3(\text{FeSPh})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3$ (4)	295	0.35	0.49	100%
[$\text{Mo}_3(\text{FeCl})\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3$]PF ₆ , ([1]PF ₆) impurity (compound 1)	295	0.14	0.60	45%
	4	0.42	0.05	55%
		0.25	0.70	45%
		0.52	0.11	55%

* IS isomer shift relative to metallic α -Fe at room temperature (mm/s); QS quadrupole splitting (mm/s); I relative area (%). Estimated standard deviations are < 2% for I, and < 0.02 mm/s for the other parameters.

References

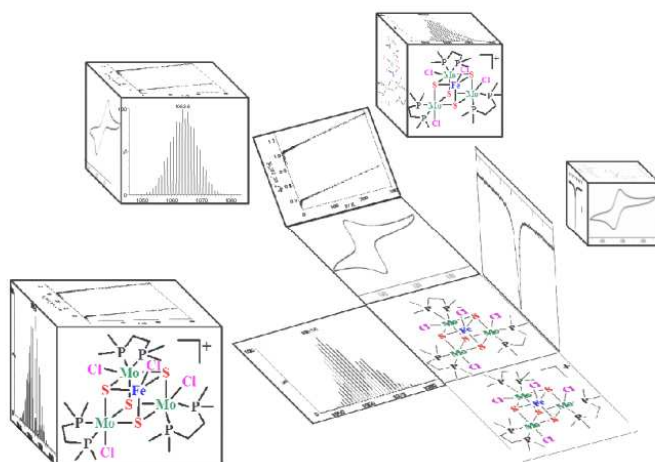
- (1) (a) Holm, R. H.; Kennepohl, P.; Solomon, E. I. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2239(b) Lee, S. C.; Holm, R. H. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1135.
- (2) (a) Coucouvanis, D.; Mosier, P. E.; Demadis, K. D.; Patton, S.; Malinak, S. M.; Kim, C. G.; Tyson, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12193(b) Demadis, D. K.; Coucouvanis, D. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4195(c) Demadis, D. K.; Coucouvanis, D. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 436(d) Laughlin, L. J.; Coucouvanis, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3118(e) Demadis, D. K.; Malinak, S. M.; Coucouvanis, D. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4038(f) Malinak, S. M.; Simeonov, A. M.; Mosier, P. E.; McKenna, C. E.; Coucouvanis, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1662.
- (3) (a) Beinert, H.; Holm, R. H.; Munck, E. *Science* **1997**, *277*, 653(b) Einsle, O.; Tezcan, F. A.; Andrade, S. L. A.; Schmid, B.; Yoshida, M.; Howard, J. B.; Rees, D. C. *Science* **2002**, *297*, 1696(c) Evans, D. J.; Pickett, C. J. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 268.
- (4) (a) Hidai, M.; Kuwata, S.; Mizobe, Y. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 46(b) Llusar, R.; Uriel, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1271(c) Seino, H.; Hidai, M. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 847.
- (5) Feliz, M.; Llusar, R.; Uriel, S.; Vicent, C.; Brorson, M.; Herbst, K. *Polyhedron* **2005**, *24*, 1212.
- (6) (a) Feliz, M.; Guillamon, E.; Llusar, R.; Vicent, C.; Stiriba, S. E.; Perez-Prieto, J.; Barberis, M. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1486(b) Guillamon, E.; Llusar, R.; Perez-Prieto, J.; Stiriba, S. E. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1723.
- (7) Feliz, M.; Garriga, J. M.; Llusar, R.; Uriel, S.; Humphrey, M. G.; Lucas, N. T.; Samoc, M.; Luther-Davies, B. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6132.
- (8) Feliz, M.; Llusar, R.; Uriel, S.; Vicent, C.; Coronado, E.; Gómez-García, C. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4308.
- (9) Algarra, A. G.; Basallote, M. G.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Llusar, R.; Pino-Chamorro, J. A.; Sorribes, I.; Vicent, C. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3725.

- (10) Shibahara, T.; Sakane, G.; Naruse, Y.; Taya, K.; Akashi, H.; Ichimura, A.; Adachi, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 2769.
- (11) Shibahara, T.; Akashi, H.; Kuroya, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1342.
- (12) Yamauchi, T.; Takagi, H.; Shibahara, T.; Akashi, H. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5429.
- (13) Curtis, M. D.; Riaz, U.; Curnow, O. J.; Kampf, J. W. *Organometallics* **1995**, *14*, 5337.
- (14) Hernandez-Molina, R.; Kalinina, I.; Sokolov, M. N.; Peris, G.; Llusar, R. *Synth. React. Inorg., Mech.* **2007**, *37*, 765.
- (15) (a) Dreizler, R. M.; Gross, E. K. U.; Springer: Berlin, 1990(b) Parr, R.; Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press: New York, 1989.
- (16) Vasco-Rodrigues, J.; Santos, I. C.; Gama, V.; Henriques, R. T.; Waerenborgh, J. C.; Duarte, M. T.; Almeida, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2655.
- (17) (a) SAINT v. 5.0.; Bruker Analytical X-Ray Systems: Madison, WI, 1996 (b) Sheldrick, G. M.; SADABS empirical absorption program, University of Göttingen, 1996.
- (18) Sheldrick, G. M.; SHELXTL v. 5.1; Bruker Analytical X-Ray Systems: Madison, WI., 1997.
- (19) Frisch, M. J. et. al. in Gaussian 09, revision A. 01, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2004.
- (20) (a) Lee, C.; Parr, R. G.; Yang, W. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, B785(b) Becke, A. D. *J. Phys. Chem.* **1993**, *98*, 64.
- (21) Zhang, Y. P.; Bashkin, J. K.; Holm, R. H. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 694.
- (22) Guillaumon, E.; Llusar, R.; Pozo, O.; Vicent, C. *Int. J. Mass Spectrom.* **2006**, *254*, 28.
- (23) (a) Scott, T. A.; Berlinguette, C. P.; Holm, R. H.; Zhou, H. C. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A* **2005**, *102*, 9741(b) Russell, P.; Pesavento, P.; Berlinguette, C. P.; Holm, R., H. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 510.
- (24) Llusar, R.; Sorribes, I.; Vicent, C. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4837.
- (25) Bahn, C. S.; Tan, A.; Harris, S. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2770.
- (26) Alberola, A.; Polo, V.; Gomez-Garcia, C.; Andres, J.; Llusar, R.; Vicent, C. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3661.

- (27) Mabbs, F. E., Collison, D. *Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Compounds*, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, **1992**; 548-579.
- (28) (a) Katada, M.; Akashi, H.; Shibahara, T.; Sano, H. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett* **1990**, *145*, 143(b) Dimmock, P. W.; Dickson, D. P. E.; Sykes, A. G. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5120.
- (29) Greenwood, N. N.; Gibb, T. C. *Mössbauer Spectroscopy* Chapman and Hall, Ltd. Publishers: London, 1st ed., 1971.
- (30) Hauser, C.; Bill, E.; Holm, R. H. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1615.
- (31) Cen, W.; Lee, S. C.; Li, J.; MacDonnell, F. M.; Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9515.
- (32) (a) Goh, C.; Segal, B. M.; Huang, J.; Long, J. R.; Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11844(b) Osterloh, F.; Segal, B. M.; Achim, C.; Holm, R. H. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 980(c) Zhou, C.; Holm, R. H. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 11.

SYNOPSIS TOC

A series of cubane-type $\text{Mo}_3\text{FeS}_4^{4+}$ clusters selectively modified at the Fe site at parity of ligands at the Mo sites are prepared in high yield. Structural data, ESI mass spectrometric, redox and magnetic properties as well as and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy have been investigated for the redox $\text{Mo}_3\text{FeS}_4^{4+} / \text{Mo}_3\text{FeS}_4^{5+}$ couple and were used to validate theoretical MO schemes.



Assymmetrically-substituted $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ clusters bearing diphosphane ligands

Ivan Sorribes^a, Rosa Llusar,^a and Cristian Vicent^{b,}*

^aDepartament de Química Física i Analítica, Universitat Jaume I, Campus de Riu Sec, 12071 Castelló,
Spain. Fax: +34 964 728066; Tel: +34 964 728086

^cServeis Centrals d'Instrumentació Científica, Universitat Jaume I, Campus de Riu Sec, 12071
Castelló, Spain. Fax: +34 964 387309; Tel: +34 964 387344

RECEIVED DATE:

CORRESPONDING AUTHOR FOOTNOTE

Dr. Cristian Vicent, Fax: +34 964 387309; Tel: +34 964 387344; E-mail: barrera@sg.uji.es

ABSTRACT

A unique series of asymmetrically-substituted $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_{3-x}(\text{dca})_x]\text{PF}_6$ ($x = 0-3$) clusters featuring mixed Cl / dca terminal ligands is reported by thermal reaction of $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]\text{PF}_6$ (**[1]**PF₆) (dmpe = 1,2-bis(dimethylphosphane-ethane) with sodium dicyanamide Na(dca) (dca = dicyanamide). The cluster to Na(dca) ratio, reaction time as well as the nature of the solvent dictate the relative ratio of $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_2(\text{dca})]\text{PF}_6$ (**[2]**PF₆), $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}(\text{dca})_2]\text{PF}_6$ (**[3]**PF₆) and $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{dca})_3]\text{PF}_6$ (**[4]**PF₆). A rapid electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) based protocol is employed for reaction conditions optimization directed to obtain **[2-4]**PF₆ in optimal yield. Dca incorporation confer significant polarity differences on the **[2-4]**PF₆ series, so that compounds **[2-4]**PF₆ can be efficiently isolated in analytically pure form after silica gel chromatography and represent the first examples of asymmetrically-substituted $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ clusters featuring mixed terminal ligands. Structural analysis reveals minor variations within the $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ cluster core upon stepwise-incorporation of dca ligands on going from **[1]**PF₆ to **[4]**PF₆; however, dca incorporation exerts a significant electron-withdrawing effect on the $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ cluster core as evidenced by cyclic voltammetry analysis of **[2-4]**PF₆. An anodic shift ca. 220 mV on going from **[1]**PF₆ to **[2]**PF₆ and an stepped anodic shift ca. 160 mV from **[2]**PF₆ to **[3]**PF₆ and from **[3]**PF₆ to **[4]**PF₆ is observed.

KEYWORDS

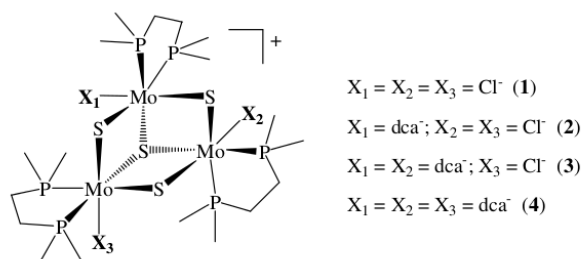
Introduction

The trinuclear $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ cluster core with three molybdenum atoms defining an equilateral triangle, one capping sulfur and three bridging sulfur ligands is well-known as one of the most common cluster structural units in group 6 metal chalcogen-rich chemistry.^[1] A wide spectrum of ligands can be coordinated to the $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ cluster core, typically resulting in C_{3v} or C_3 -symmetrized clusters as a consequence of the identical coordination environments around the three Mo sites.^[2] Beside the use of $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ clusters as building blocks to access cubane-type heterobimetallic $\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4$ (M' = transition metal) clusters,^[1a, 3] judicious choice of ligands in the $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ compounds may confer technological applications on them, such as co-catalyst in hydrogen evolution reactions,^[4] non-linear optical materials^[5] or highly chemoselective catalyst for the reduction of nitroarenes.^[6] In addition, these $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ trimetallic units are highly versatile structural-directing agents; for example, the $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Hnta})_3]^{2-}$ (nta = nitrilotriacetate) dianion has been linked to lanthanide cations forming 3D networks in the solid state or has been employed as template during the self-condensation of the $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ dication leading to Mo_{18} (Mo_2 -based) metallamacrocycles.^[7] The $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ cation is also a suitable species to form complementary hydrogen bonding with the highly symmetrical family of cucurbit[n]urils^[8] or to be incorporated in two monovacant lacunary $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ or $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$ anions,^[9] or the trivacant $[\text{AsW}_9\text{O}_{33}]^{9-}$ ion.^[10]

In this context, preparation of asymmetrically-substituted $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ clusters can provide new opportunities for the fine tune of electronic properties of $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ clusters as well as enhance their versatility as structural directing agents. This approach has been extensively used in Re_6Q_8 ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) cluster chemistry where modulation of photophysical and electrochemical characteristics of asymmetrically-substituted $\text{Re}_6\text{Q}_8^{2+}$ clusters such as $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{F}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$, $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{F}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$,^[11] $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_4(\text{OH})_2]^{4+}$,^[12] or $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{ter-butylpyridine})_4(\text{OH})_2]^{13+}$ is well-documented. Moreover, the series of asymmetrically-substituted $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{PEt}_3)_n(\text{Hal})_{6-n}]^{(4-n)-}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{Hal} = \text{Cl}$,^[14] Br ^[15] or I ^[16]) complexes in which ligand substitution of halide ligands by bifunctional cyanide, pyridyl-based ligands,

solvent^[16-17] or structural-directing ligands^[18] illustrates their utility as structural-directing agents in geometrically restricted linking reactions. However, isolation in substance of asymmetrically-substituted $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ clusters remains unknown. This issue is challenging because it implies selective replacement at a single metal site in the $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ core, leaving unreacted the other two sites in a controlled way, a criterion not yet fulfilled due to the propensity of $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ clusters to follow ligands substitution reactions under statistical kinetic control.^[1a, 19] To the best of our knowledge, examples of asymmetrically-substituted for chalcogen-rich group 6 clusters are scarce. Asymmetrically-substituted cubane-type M_4S_4 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) complexes are unknown. Ligand substitution reactions on octahedrally-symmetrized M_6S_8 ($\text{M} = \text{Mo},$ ^[20] W ^[21]) clusters have been extensively investigated, although isolation of asymmetrically-substituted M_6S_8 clusters are restricted to $\text{Mo}_6\text{S}_8(\text{NO})(\text{PEt}_3)_5$ ^[22] and *cis*- $\text{W}_6\text{S}_8(\text{PCy}_3)_4(4\text{-tert-butylpyridine})_2$.^[23] Unlike chalcogen-rich group 6 cluster chemistry, the $\text{Re}_6\text{Q}_8^{2+}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) cluster system is particularly versatile in producing asymmetrically-substituted species promoted by high temperature reactions of $[\text{Re}_6\text{Q}_8\text{Br}_6]^+$ with triethylphosphine. Product distributions corresponding to stepwise-substituted clusters of general formula $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{PEt}_3)_n(\text{Hal})_{6-n}]^{4-n+}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}; \text{Hal} = \text{Cl},$ ^[14] Br ^[15] or I ^[16]) are controllable through the loading of triethylphosphine and the reaction duration.

In the past years, our group has been involved in the preparation of $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ complexes bearing diphosphane ligands. The most representative compound of this family is the all-chlorine $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$ ($\mathbf{1}^+$) ($\text{dmpe} = 1,2\text{-bis(dimethylphosphane-ethane)}$) (see scheme 1) complex. Each Mo site in $\mathbf{1}^+$ features one diphosphane ligand and one chlorine ligand, the latter occupying a *cis* position with respect to the capping sulfur, thus leading to C_3 -symmetrized clusters. Asymmetrically-substituted $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ compounds with mixed terminal ligands have been identified, namely $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{diphosphane})_3\text{Cl}_x\text{Br}_{3-x}]^+$ ($x = 0\text{-}3$),^[24] or the tungsten $\text{W}_3\text{Se}_4^{4+}$ homologue of general formula $[\text{W}_3\text{Se}_4(\text{dmpe})_3(\text{OH})_x\text{H}_{3-x}]^+$,^[25] however, isolation of each of the different components was non-viable due to similarities in polarity and solubility which precluded any efficient separation by conventional silica-gel chromatography or crystallization techniques.



Scheme 1. Schematic representation with designations of the $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$ ($[1]^+$) cation and the $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ clusters reported in this work.

Herein, we report the synthesis and isolation of the first series of asymmetrically-substituted $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ clusters by stepwise substitution of chloride ligands in $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]\text{PF}_6$ ($[1]\text{PF}_6$) by reaction with sodium dicyanamide $\text{Na}(\text{dca})$. The various products (see scheme 1), namely $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_2(\text{dca})]\text{PF}_6$ ($[2]\text{PF}_6$), $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}(\text{dca})_2]\text{PF}_6$ ($[3]\text{PF}_6$) and $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{dca})_3]\text{PF}_6$ ($[4]\text{PF}_6$) are synthesized and satisfactorily separated using silica gel chromatography. A detailed reaction conditions optimization (stoichiometry, reaction time and solvent) has been carried out using electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) as quantitative tool directed to optimize reaction yields for each component. Structural, spectroscopic and electrochemical trends along the $[1-4]\text{PF}_6$ series are also presented.

Experimental Section

General Remarks

All reactions were carried out under a nitrogen atmosphere with standard Schlenk techniques. Compound $[1]\text{PF}_6$ was prepared according to literature procedures.^[24] The remaining reactants were

obtained from commercial sources and used as received. Solvents for syntheses were dried and degassed by standard methods before use.

Physical measurements

Elemental analyses were performed on an EA 1108 CHNS microanalyzer. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra were recorded on Varian MERCURY 300 MHz spectrometer, using CD_2Cl_2 as solvent and are referenced to external 85% H_3PO_4 . IR spectra were recorded on a JASCO FTIR 6200 in the 300-3000 cm^{-1} range using KBr pellets. Electronic spectra (250-800 nm) were recorded with a VARIAN UV/vis spectrophotometer (model CARY 500 SCAN) using CH_2Cl_2 solvents. Cyclic voltammetry experiments were performed with a Echochemie Pgstat 20 electrochemical analyzer. All measurements were carried out with a conventional three-electrode configuration consisting of platinum working and auxiliary electrodes and a Ag/AgCl reference electrode containing aqueous 3 M KCl. The solvent used in all experiments was CH_2Cl_2 (Merck HPLC grade). The supporting electrolyte was 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate. $E_{1/2}$ values were determined as $\frac{1}{2}(E_a + E_c)$, where E_a and E_c are the anodic and cathodic peak potentials, respectively.

Electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS)

A QTOF Premier instrument with an orthogonal Z-spray-electrospray interface (Waters, Manchester, UK) was used operating in the W-mode at a resolution of *ca.* 15000 (FWHM). The drying and cone gas was nitrogen at flow rate of 300 and 30 L/h, respectively. A capillary voltage of 3.5 kV was used in the positive scan mode and the cone voltage was set at 20 V. The instrument was calibrated using a solution of NaI in isopropanol/water from m/z 100 to 1900. For the quantitative monitoring of each reaction between cluster $[\mathbf{1}]\text{PF}_6$ and Na(dca), the reaction mixture was taken to dryness. The resulting mixture was redissolved in CH_3CN , filtered and sample solutions diluted in acetonitrile to a final concentration of *ca.* 5×10^{-5} M based on the initial amount of $[\mathbf{1}]\text{PF}_6$. These solutions were introduced through a fused-silica capillary directly to the ESI source via syringe pump at a flow rate of 10 $\mu\text{L}/\text{min}$. Integrated peak areas and isotopic theoretical patterns were obtained using the MassLynx 4.1 program.

Synthesis

[Mo₃S₄(dmpe)₃Cl₂(dca)]PF₆ ([2]PF₆)

To a green solution of [1]PF₆ (0.600 g, 0.54 mmol) in ethanol (150 mL) was added an excess of Na(dca) (1.912 g, 21.48 mmol) under nitrogen and the reaction mixture was refluxed for 2 h, without any apparent color change. After the mixture was cooled to room temperature, the resulting solution was taken to dryness, redissolved in CH₂Cl₂, and adsorbed onto a silica gel column. After washing the column with CH₂Cl₂, elution with CH₂Cl₂ / acetone mixtures (4:1) afforded three green fractions following the elution order [1]PF₆, [2]PF₆ and [3]PF₆. This solution was taken to dryness, redissolved in CH₂Cl₂, and an air-stable microcrystalline green solid was obtained by slow diffusion of diethyl ether into the filtrate (0.304 g, 50%). (Found: C, 21.08; H, 4.11; N, 3.76 Mo₃S₄C₂₀H₄₈N₃Cl₂P₇F₆ requires: C, 20.92; H, 4.21; N, 3.66. IR (KBr pellets) ν_{\max} (cm⁻¹): 2286 (m, CN_{dca}), 2232 (m, CN_{dca}) and 2179 (vs, CN_{dca}); *RMN* ³¹P{¹H}/ δ : -144.00 (sept, ¹J(P-F) 710.58 Hz), 18.05 (1P, q), 20.94 (1P, q) 21.44 (1P, d, 15.9 Hz), 30.55 (2P, d, 11.9 Hz) and 31.73 (1P, d, 14.9 Hz); *Electrospray-MS* (cone voltage 25 V) *m/z*: 1003.4 (M⁺)

[Mo₃S₄(dmpe)₃Cl(dca)₂]PF₆ ([3]PF₆)

This compound was prepared following method described for [1]PF₆. (0.122 g, 20%). (Found: C, 22.60; H, 4.18; N, 7.20; Mo₃S₄C₂₂H₄₈N₆ClP₇F₆ requires: C, 22.41; H, 4.10; N, 7.13. IR (KBr pellets) ν_{\max} (cm⁻¹): 2286 (m, CN_{dca}), 2232 (m, CN_{dca}) and 2179 (vs, CN_{dca}); *RMN* ³¹P{¹H}/ δ : -144.00 (sept, ¹J(P-F) 710.58 Hz), 18.96 (1P, q), 19.25 (1P, q), 22.07 (1P, q), 30.88 (1P, q), 31.87 (1P, q) and 32.13 (1P, q); *Electrospray-MS* (cone voltage 25 V) *m/z*: 1034.4 (M⁺)

[Mo₃S₄(dmpe)₃(dca)₃]PF₆ ([4]PF₆)

To a green solution of [1]PF₆ (0.850 g, 0.761 mmol) in methanol (160 mL) was added an excess of Na(dca) (8.127 g, 91.28 mmol) under nitrogen and the reaction mixture was refluxed for 2 h, without any apparent color change. After the mixture was cooled to room temperature, the resulting solution was taken to dryness, redissolved in CH₂Cl₂, and adsorbed onto a silica gel column. The column was washed first with CH₂Cl₂ and then with acetone, a green fraction being eluted comprising compounds [2]PF₆ and [3]PF₆. Further washing with CH₂Cl₂ solutions of (n-Bu₄N)PF₆ gave a minor green fraction and the desired compound [4]PF₆ was eluted with a acetone KPF₆ solution. This solution was taken to dryness, redissolved in CH₂Cl₂, and filtered in order to eliminate the insoluble KPF₆ inorganic salt. Finally, an air-stable microcrystalline green solid was obtained by slow diffusion of diethyl ether into the filtrate (0.064 g, 7%). (Found: C, 23.78; H, 4.08; N, 10.36. Mo₃S₄C₂₄H₄₈N₉P₇F₆ requires: C, 23.83; H, 4.00; N, 10.42. IR (KBr pellets) ν_{\max} (cm⁻¹): 2286 (m, CN_{dca}), 2232 (m, CN_{dca}) and 2179 (vs, CN_{dca}); *RMN* ³¹P{¹H}/ δ : -144.00 (sept, ¹J(P-F) 710.58 Hz), 20.34 (3P, d, ²J(P-P) 12.2 Hz) and 32.67 (3P, d, ²J(P-P) 12.2 Hz); *Electrospray-MS* (cone voltage 25 V) *m/z*: 1063.49 (M⁺)

X-ray Studies

Diffraction data for compounds [2]PF₆, [3]PF₆ and [4]PF₆ were collected at 170 K on a Agilent Supernova diffractometer equipped with an Atlas CCD detector using Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å). No instrument or crystal instabilities were observed during data collection.^[26] Absorption corrections based on the multiscan method were applied.^[27] The structures were solved by direct methods in SHELXS-97 and refined by the full-matrix method based on F² with the program SHELXL-97 using the OLEX software package.^[28] The structure of [2]PF₆·½CH₃CN was refined in the triclinic P-1 space group. All cluster and PF₆⁻ atoms were refined anisotropically. Two fluorine atoms (F(1) and F(2)) of the PF₆⁻ anion were disordered over two positions with 60:40 occupancies. Half a molecule of CH₃CN was also located in the last stages of the refinement which was refined anisotropically.

Hydrogen atoms were included at their idealized positions. Crystal structures of **[3]**PF₆·CH₂Cl₂ and **[4]**PF₆·2CH₃CN·(Et₂O) were solved in the monoclinic P2₁/c space group. All cluster and PF₆⁻ atoms were refined anisotropically. For **[3]**PF₆·CH₂Cl₂, the Mo(1) site bears a dca ligand whereas there were partial Cl / dca occupancies at the Mo(2) Mo(3) sites that were refined yielding a dca / Cl ratio of 60:40 at the Mo(2) site and 40:60 at the Mo(3) site, in agreement with the [Mo₃S₄(dmpe)₃Cl(dca)₂]PF₆ composition determined by ESI-MS and ³¹P NMR methods. Two dichloromethane molecules were located in the last stages of the refinement which were refined anisotropically. For **[4]**PF₆·2CH₃CN·(Et₂O), atoms N(8), C(29) and N(9) of the dicyanamide ligand attached to the Mo(3) site were disordered over two positions with half occupancies. Two acetonitrile and one diethylether molecule were located in the last stages of the refinement which were refined anisotropically. Hydrogen atoms were included at their idealized positions in both structures.

Results and Discussion

Synthesis of the [Mo₃S₄(dmpe)₃Cl_{3-x}(dca)_x]PF₆ (x = 1-3) series and ESI-MS-directed reaction conditions optimization

Several characteristics make the all-chlorine [Mo₃S₄(dmpe)₃Cl₃]PF₆ (**[1]**PF₆) complex a convenient starting material for ligand substitution reactions at the molybdenum sites. Firstly, the substitutional lability of the Mo-Cl bonds towards a number of nucleophiles such as hydride,^[29] cyanide^[30] or thiolates^[31] is now well-documented; in addition, the coordination environment around the Mo sites is filled by substitutionally inert diphosphane ligands that lock the desired ligand configurations onto the Mo₃S₄⁴⁺ core, preserving their overall C₃ symmetry. In this work, we further extend our studies towards the ligand substitution reaction of **[1]**PF₆ with sodium dicyanamide Na(dca). Although mixtures of substitution products were invariably observed, the robustness of the Mo₃S₄⁴⁺ cluster core allowed for

the enrichment or optimization of one product over another by adjusting the [1]PF₆ to sodium dicyanamide ratio, the reaction time and the solvent.

With the aim of developing a rapid protocol for the quantitative monitoring of the formed products, an ESI-MS-based approach was employed. In this context, the use of ESI-MS for characterization purposes in cluster chemistry is well-known,^[32] including Mo₃S₄⁴⁺ clusters bearing diphosphane ligands,^[5, 29-30, 33] although its use as quantitative tool (except for investigating metal^[34] or oxygen exchange^[35] processes in polyoxometallate chemistry) for reaction monitoring studies remains scarce. Limitations primarily come from the ESI-MS requirements for quantitative analysis such as charge state or molecular size preservation of the initial and final product, that ultimately affect ionization factors of the species involved. In the present work, both the starting material [1]PF₆ and the newly formed products with incorporated dca ligands share identical charge state and molecular size. We hypothesize that ionization factors for all of them are to be similar, consequently, the relative intensities observed in the ESI mass spectra directly reflect their relative population in solution. Hence, a systematic investigation of reaction conditions between [1]PF₆ and sodium dicyanamide was undertaken.

As far as the effect of the [1]PF₆ to sodium dicyanamide ratio and reaction time on the reaction yield is concerned, illustrative ESI mass spectra for the reaction [1]PF₆ and 40 or 120 eq. of Na(dca) with respect to [1]PF₆ in refluxing methanol for two hours are given in Figure 1 a). Figure 1 b) shows a 3D plot of the whole set of reaction conditions together with the intensities normalized to 100 % for each species.

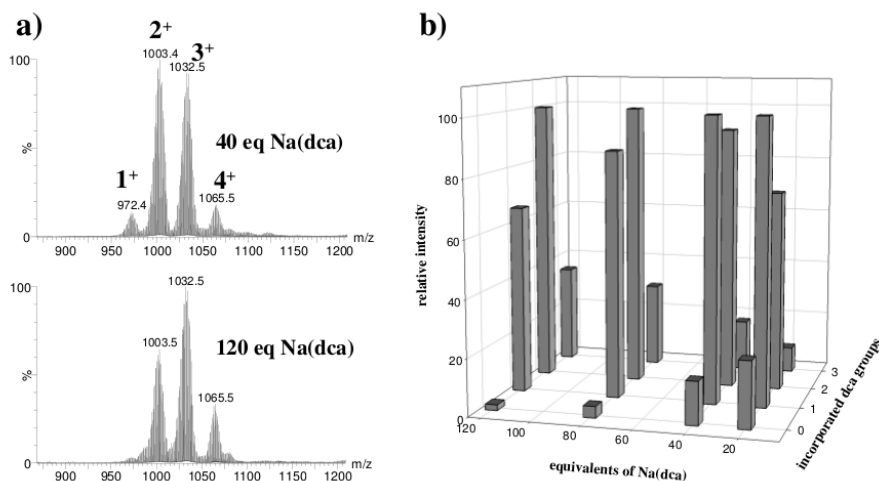


Figure 1. a) ESI mass spectra of the reactions of [1]PF₆ with 40 and 120 eq. of Na(dca) in methanol for 2 hours; b) 3D plot of intensities normalized to 100 % for each species with incorporated dca ranging from 0 to 3.

Treatment of [1]PF₆ with 20 equivalents of sodium dicyanamide in refluxing methanol for 2 h gave intermediate extents of substitution where the monosubstituted 2⁺ cation (m/z 1003.4) was the base peak in the ESI mass spectrum. The starting 1⁺ precursor (m/z 972.4), the disubstituted 3⁺ (m/z 1034.4) and trisubstituted 4⁺ (m/z 1063.4) species were also observed. The effect of increasing the number of equivalents of Na(dca) to 40, 80 and 120 with respect to 1⁺ was two-fold; on one hand, the reaction mixture is shifted to more dca-substituted species as clearly inferred from figure 1 a), for example, by using 120 eq., the base peak in the ESI mass spectrum is the disubstituted 3⁺ cation (m/z 1034.5) and on the other hand, a side reaction that consists in Cl⁻ to methoxy replacement was identified as judged by ESI-MS and ³¹P NMR spectroscopy. We believe that an increase in the amount of Na(dca) favors methanol deprotonation and consequently increases the number of methoxy groups produced during the

reaction that ultimately compete with dca coordination. Once methoxo group have been incorporated into the coordination sphere of the $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ cluster, all attempts to separate methoxo $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ species from 2^+ and 3^+ were unsuccessful, thus precluding isolation of compounds 2^+ and 3^+ in analytically pure form. The reaction time was also varied for 2 to 5 hours. In general, for low loadings of Na(dca) with respect to 1^+ (typically below 40 equivalents of Na(dca)), extended reaction times up to 5 hours produced a shift towards more dca-substituted species, while for high loadings of Na(dca) substitution did not proceed further after reaction times of 5 hours.

The influence of the solvent was also investigated. Na(dca) is also partially soluble in ethanol and we use this solvent in view to circumvent the formation of methoxo species. Illustrative ESI mass spectra for the reaction $[1]\text{PF}_6$ with Na(dca) in refluxing ethanol are shown in figure 2.

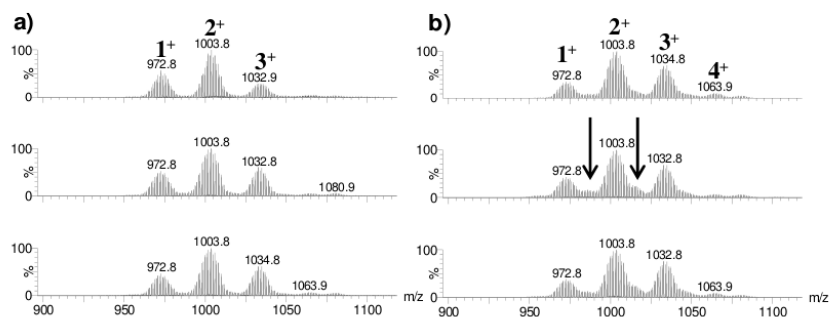


Figure 2. ESI mass spectra of the reactions of $[1]\text{PF}_6$ with 40 (top), 80 (middle) and 120 eq. (bottom) of Na(dca) in ethanol after a) 2 and b) 5 hours. Black arrows indicate the presence of species featuring ethoxo groups.

Unlike reactions in methanol, the use of high loadings of Na(dca) for 2 hours caused a moderate shift to more dca-substituted species as clearly inferred from figure 2 a). In all cases, the base peak in the ESI mass spectra was the monosubstituted 2^+ cation (m/z 1003.4) and the 4^+ cluster was barely detected. These observations are most likely ascribed to the limited solubility of Na(dca) in ethanol. Noticeably, no

side reactions involving Cl^- by ethoxo replacement was observed and optimal yields for the preparation of compounds $\mathbf{2}^+$ and $\mathbf{3}^+$ in analytically pure form were obtained by using 40 equivalents of Na(dca) . Extending reaction time to 5 hours caused unwanted coordination of ethoxo groups (see figure 2 b) which produced a complex and unseparable mixture of compounds. Under the much more forcing conditions of sodium dicyanamide excess and refluxing temperatures using dimethylformamide or dimethylsulfoxide, decomposition of the trinuclear $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ to $\text{Mo}_2\text{S}_4^{2+}$ species was observed as judged by ESI mass spectrometry.^[36]

As a whole, we conclude that the most efficient way to access compounds $\mathbf{2}^+$ and $\mathbf{3}^+$ is upon reaction of $\mathbf{1}^+$ and 40 equivalents of Na(dca) in ethanol for 2 hours whereas optimal yields of compound $\mathbf{4}^+$ were obtained upon reaction of $\mathbf{1}^+$ and 120 equivalents of Na(dca) in methanol for 2 hours. It is noticeable that in any case, pure compounds were formed but coexistence of the $\mathbf{1}^+$, $\mathbf{2}^+$ / $\mathbf{3}^+$ / $\mathbf{4}^+$ series was invariably observed.

Isolation and structural characterization of the stepwise-substituted [1-4]PF₆ series

Unreacted $\mathbf{1}^+$ and products $\mathbf{2}^+$ / $\mathbf{3}^+$ / $\mathbf{4}^+$ of the reaction mixtures were effectively separated by silica gel chromatography using dichloromethane / acetone mixtures. For example, when $[\mathbf{1}]\text{PF}_6$ and 40 eq. of Na(dca) were refluxed for 2 h in ethanol, the monosubstituted $\mathbf{2}^+$ cation was produced as the major product along with $\mathbf{1}^+$ and $\mathbf{3}^+$. In the separation, unreacted starting $\mathbf{1}^+$ material was eluted first with dichloromethane:acetone (4:1), followed by $\mathbf{2}^+$ and then $\mathbf{3}^+$. As mentioned before, the observation of assymmetrically-substituted $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ clusters chemistry is not new, but this work reports for the first time their isolation in analytically pure to afford C_1 -symmetrized clusters based on the $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ motif. We believe that chlorine to dicyanamide replacement in $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$ produces a significant polarity difference between non-substituted and mono-, di- and tri-substituted clusters of general formula $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_{3-x}(\text{dca})_x]^+$ ($x = 1-3$) allowing for their efficient silica-gel chromatographic separation. For the reaction of $[\mathbf{1}]\text{PF}_6$ and 120 eq. of Na(dca) in refluxing methanol for 2 h, elution of compound $[\mathbf{4}]\text{PF}_6$ in pure form required washing the column with acetone (that elutes $[\mathbf{2}]\text{PF}_6$ and $[\mathbf{3}]\text{PF}_6$), CH_2Cl_2

solutions of (n-Bu₄N)PF₆ (that elutes a minor green fraction) and acetone / KPF₆ mixtures that elute the desired [4]PF₆ compound as a green-olive fraction. The order of elution is consistent with increased polarity on increasing the dca content. Similar polarity changes upon replacement of bistrimethylsilyl or halide groups by pyridine substituents in the 1,4- bis(ethynyl)bicyclo[2.2.2]octane (BCO) or Re₆Q₈ clusters have been invoked to account for the ready chromatographic separation.^[37]

Suitable single crystals for X-ray analysis were obtained for compounds [2]PF₆, [3]PF₆ and [4]PF₆. ORTEP representations for 2⁺, 3⁺ and 4⁺ cations are shown in Figure 3. The structural plots clearly illustrate that the overall ligand arrangement around the Mo₃S₄⁴⁺ core in compounds [2-4]PF₆ is very similar to that of the starting [1]PF₆ molecule. In all three compounds, the three molybdenum atoms define a triangle with one capping and three bridging sulfur ligands. If the metal–metal bonds are not considered, the coordination environment around each molybdenum is octahedral with three sulfurs, one chlorine (or dca) and two phosphorus atoms of the diphosphane ligand.

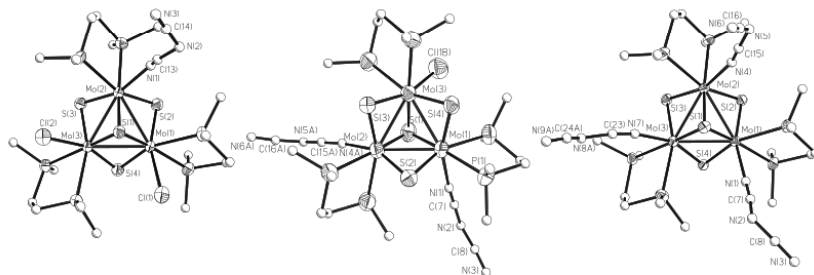


Figure 3. ORTEP representations (50 % probability ellipsoids) for the 2⁺, 3⁺ and 4⁺ cations. Carbon and nitrogen atoms are drawn as spheres for clarity.

Complex [2]PF₆ is a single-dca-substituted product resulting from the displacement of one of the three chlorine ions in the starting material, namely [1]PF₆ by the dca ligand (Figure 2 left). The structure of 3⁺ and 4⁺ containing two and three dca ligands are depicted in Figure 2 middle and right, respectively. The intracluster bond distances Mo-Mo are very similar in each of the 2⁺-4⁺ cations. For compounds [2]PF₆

and [3]PF₆, Mo-Mo bond distances fall in the 2.7652(7)-2.7711(7) and 2.7541(9)-2.7746(9) range, respectively whereas for compound [4]PF₆, Mo-Mo bond distances fall in the 2.7588(4)-2.7763(4) range. These distances are also comparable to the corresponding distances of [1]PF₆, and related Mo₃S₄⁴⁺ clusters bearing dmpe as diphosphane ancillary ligand.^[29-30, 38] The angle defined by the three Mo atoms is 59.90(2) for [2]PF₆, 60.05(2) for [3]PF₆ and 59.76(1) for [4]PF₆, so that we can roughly consider that the triangle defined by the three molybdenum atoms is equilateral along the [2-4]PF₆ series. Bond lengths Mo-Cl, Mo-P, Mo-(∞ -S) and Mo-(∞ S) are also practically unaffected and we can conclude that asymmetrical ligand coordination in the 2⁺ and 3⁺ cations did not produce any significant distortion of the Mo₃S₄⁴⁺ cluster core.

IR spectra of [2-4]PF₆ complexes were very much alike and showed characteristic CN stretching vibration bands of dicyanamide in the 2100-2400 cm⁻¹ range, attributed to the vsym + vasym (CN) combination modes, vasym (CN), and vsym (CN) modes of the dicyanamide ligand.^[39] For compounds [2-4]PF₆, bands are observed at 2282, 2220, and 2162 cm⁻¹. These values compare to other dca-terminated clusters such as Ru₂(DMBA)₄(dca)₂ (2263, 2210, 2150)^[40] (DMBA = *N,N*-dimethylbenzamidinate). Relative to ν (dca) values of the free ligand (2286, 2232, and 2179 cm⁻¹),^[39] IR bands in [2-4]PF₆ complexes indicated a lower frequency shift due to the σ donation from the ligand to the Mo₃S₄⁴⁺ cluster core upon coordination. In the present case, monodentate coordination has only a minor effect on these features as judged by the small differences in the IR frequencies between [2-4]PF₆ and the free Na(dca) ligand.

Spectroscopic and electrochemical features along the stepwise-substituted [1-4]PF₆ series

Like [1]PF₆, compound [4]PF₆ possesses an idealized C₃ symmetry and is conveniently identified in solution by ³¹P{¹H} NMR spectroscopy. Two phosphorus resonances are observed as expected for three equivalent diphosphane ligands in compounds [1]PF₆ and [4]PF₆. For asymmetrically-substituted compounds [2]PF₆ and [3]PF₆ that feature mixed terminal ligands, six phosphorus

resonances are observed in their respective $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra in agreement with their C_1 symmetry as illustrated in figure 3 for $[\mathbf{3}]\text{PF}_6$.

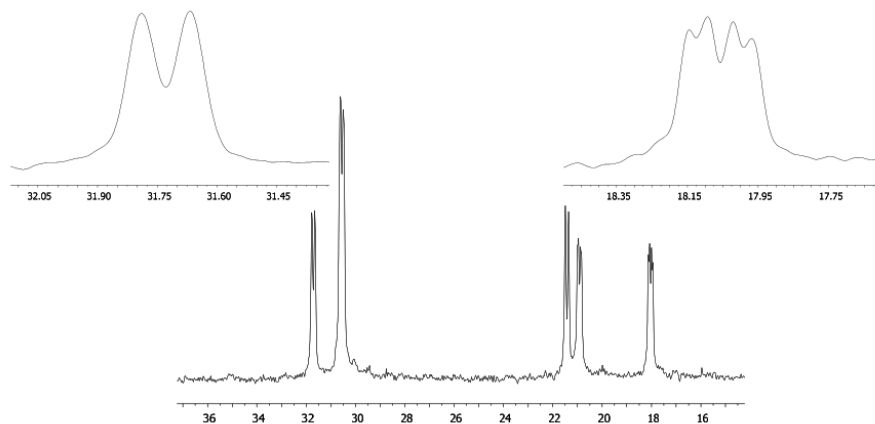


Figure 3. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of compound $[\mathbf{2}]\text{PF}_6$ recorded in CD_2Cl_2 . Insets show expanded regions for signals at $\delta = 31.73$ and 18.05 ppm

Multiplicities of the ^{31}P resonances are doublets or quadruplet (see experimental section). The doublet can be interpreted based on the P-Mo-P coupling with the phosphorus atom in the germinal position $^2J_{\text{PP}}$ with typical values of ca. 12-16 Hz. For the $[\mathbf{1}]\text{PF}_6$ cluster, two quadruplets are observed,^[24] interpreted in terms of second order treatment in which the cluster is treated as a $\text{AA}'\text{A}''\text{BB}'\text{B}''$ system with two sets of phosphorus nuclei chemically but not magnetically equivalent. The interpretation of the quadruplet-shaped signal for some ^{31}P resonances in the C_1 -symmetrized $[\mathbf{2}]\text{PF}_6$ and $[\mathbf{3}]\text{PF}_6$ clusters is also not trivial. In these cases, the spin system is formally an ABCDEF system with six phosphorus nuclei neither chemically nor magnetically equivalent, where besides the germinal $^2J_{\text{PP}}$ coupling with typical values of ca. 12-16 Hz, additional P-Mo-Mo-P coupling with other phosphorus nuclei ($^3J_{\text{PP}}$) are

expected. The fact that the intensity expected for a doublet of doublets is not fulfilled, we propose the interpretation of the quadruplet signals also based on a second order treatment.

UV-visible spectra of compounds **[1-4]PF₆** have been recorded in CH₂Cl₂ and are dominated by intense bands at high energy (below 300 nm), less intense bands in the 300-450 nm range, and weak bands at lower energy in the 580-680 nm range. This is illustrated in figure 4 for the UV-vis spectra of the stepwise-substituted **[1-4]PF₆** series.

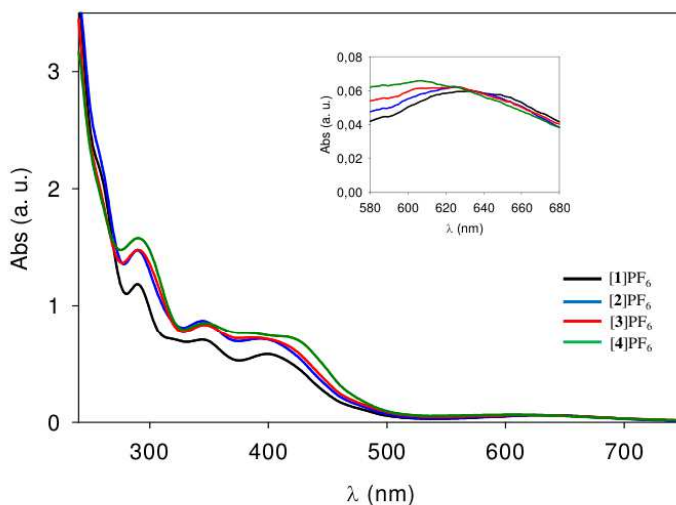


Figure 4. UV-vis spectra of CH₂Cl₂ solutions (*ca.* 1×10^{-4} M) of the stepwise-substituted **[1-4]PF₆** series.

Absorption bands in the visible are ubiquitous in Mo₃S₄⁴⁺ clusters and are typically associated to transitions involving predominantly metal-based molecular orbitals whereas higher energy bands are associated with metal to ligand charge transfer or intraligand transitions.^[41] Stepwise substitution of chlorine by dca ligands along the **[1-4]PF₆** series does not produce significant shifts of the highest energy bands. For example, bands at *ca.* 280 nm and 340 nm remain largely unchanged along the series, thus indicating that these transitions do not involve Mo-Cl or Mo-dca charge transfer; however, bands centered at $\lambda =$

400 nm are red shifted on going from [1]PF₆ to [4]PF₆, for this latter, a new band is observed at $\lambda = 390$ nm. Those bands centred in the $\lambda = 580$ to 680 nm range (see inset in figure 3) are smoothly blue-shifted from $\lambda = 630$ nm for [1]PF₆ to 605 nm for [4]PF₆.

Electrochemical properties of the series of stepwise-substituted [1-4]PF₆ complexes have been investigated by cyclic voltammetry (CV). Table 2 lists relevant electrochemical data for the [1-4]PF₆ series together with previously reported [Mo₃S₄X₃(dmpe)₃]PF₆ where X = Br, CN and CN...Mo(CO)₅ and H (for sake of comparison all measurements were done in dichloromethane). Cyclic voltammograms of trinuclear complexes [2-4]PF₆ are shown in Figure 4.

Table 2. redox potentials of the [1-4]PF₆ series together with previously reported [Mo₃S₄X₃(dmpe)₃]PF₆ where X = Br, CN and CN...Mo(CO)₅ and H.^a

Compound	Reduction E _{1/2} (∅E ^c)/V
[1]PF ₆	-0.75 (89)
[2]PF ₆	-0.57 (77)
[3]PF ₆	-0.40 (66)
[4]PF ₆	-0.24 (70)
[Mo ₃ S ₄ Br ₃ (dmpe) ₃]PF ₆	-0.65 (70)
[Mo ₃ S ₄ (CN) ₃ (dmpe) ₃]PF ₆	-0.52 (68)
[Mo ₃ S ₄ (CN...Mo(CO) ₅) ₃ (dmpe) ₃]BPh ₄	-0.24 (131)
[Mo ₃ S ₄ H ₃ (dmpe) ₃]PF ₆	-1.41 (90)

^a referenced to Fc/Fc⁺ at E_{1/2} = 0.44 V (vs Ag/AgCl); ^b potentials measured at 100 mV/s; ^c ∅E = /E_a - E_c/.

In general, Mo₃S₄⁴⁺ clusters are electron precise with six electron available for the formation of three single metal-metal bonds. In the particular case of the trinuclear [Mo₃S₄X₃(dmpe)₃]⁺ (X = Cl, Br, CN)

clusters, the most common behavior for the first reduction process corresponds to a quasireversible two electron reduction attributed to $\text{Mo}^{\text{IV}}_3 \rightarrow \text{Mo}^{\text{IV}}\text{Mo}^{\text{III}}_2$.^[5, 30, 42] The trinuclear [1-4]PF₆ clusters reveal a unique reduction wave displaying features of chemical reversibility in the cyclic voltammetric time scale encompassing the $E_{1/2} = -0.24$ to -0.75 V range (see figure 5). Replacement of Cl by dca produces an anodic shift of ca. 220 mV on going from [1]PF₆ to [2]PF₆ and an stepped anodic shift ca. 160 mV from [2]PF₆ to [3]PF₆ and [4]PF₆. This experimental evidence means that incorporation of dca groups exert a significant electron-withdrawing effect on the Mo₃S₄ cluster core as compared to Cl which is more easily reduced. Comparison with closely related [Mo₃S₄X₃(dmpe)₃]PF₆ (X = Br, CN and CN⋯Mo(CO)₅ and H) clusters indicates that $E_{1/2}$ potentials follow the trend $\text{H} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{dca} > \text{CN} > \text{CN}\cdots\text{Mo}(\text{CO})_5$ at parity of ligands at the Mo sites.

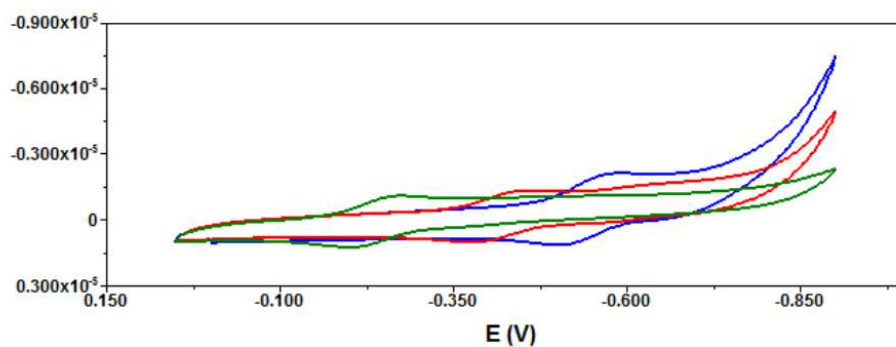


Figure 5. Cyclic voltammogram of compounds [2]PF₆ (green), [3]PF₆ (red) and [4]PF₆ (blue) recorded in CH₂Cl₂ at 500 mV/s scan rate.

Conclusions

The following are the principal results and conclusions of this investigation:

- 1) The reaction of the $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]\text{PF}_6$ (**[1]PF₆**) complex with sodium dicyanamide Na(dca) has been thoroughly investigated under a set experimental conditions that includes different loadings of Na(dca) with respect to **[1]PF₆**, reaction time and solvent.
- 2) An ESI-MS-based methodology has been developed and applied for the rapid quantitative monitoring of the reaction aimed at optimizing the preparation of the different stepwise-substituted $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_2(\text{dca})]\text{PF}_6$ (**[2]PF₆**), $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}(\text{dca})_2]\text{PF}_6$ (**[3]PF₆**) and $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{dca})_3]\text{PF}_6$ (**[4]PF₆**) derivatives.
- 3) Stepwise-substituted $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_2(\text{dca})]\text{PF}_6$ (**[2]PF₆**), $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}(\text{dca})_2]\text{PF}_6$ (**[3]PF₆**) and $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{dca})_3]\text{PF}_6$ (**[4]PF₆**) derivatives can be easily separated in analytically pure form after silica-gel chromatography. We believe that the successful separation of each component relies on the distinctive polarity impelled to the $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ cluster after the sequential dca incorporation.
- 4) The present work represents the first study in which assymmetrically-substituted $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ complexes have been isolated featuring mixed terminal ligands. Let us note that unique examples of $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ clusters with mixed terminal ligands have been structurally characterized by Fedin's group starting from the $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OH}_2)_9]^{4+}$ cluster in HCl (forming the dynamic chemical library of general formula $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OH}_2)_x\text{Cl}_{9-x}]^{(4-x)+}$) and cucurbit[6]uril. A number of mixed Cl / H₂O substituted $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ complexes of well-defined stoichiometry have been intercepted and isolated in the solid state as cucurbituril adducts;^[8a, 43] however their integrity is only retained in the solid state.
- 5) Assymetrical dca / Cl substitution produces C₁-symmetrized **[2]PF₆** and **[3]PF₆** clusters while **[1]PF₆** and **[4]PF₆** clusters remain their C₃-symmetry as judged by their characteristic ³¹P NMR spectra. X-ray structures of the clusters **[2]PF₆**, **[3]PF₆** and **[4]PF₆** reveal minor differences in the C₃ symmetry of the $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ cluster core as evidenced by minor variation in the Mo-Mo, Mo-(∞S), Mo(∞-S) bond distances and Mo-Mo-Mo angles along the **[2-4]PF₆** series.

- 6) Dicyanamide incorporation exerts a significant electron-withdrawing effect on the $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ cluster core as evidenced by cyclic voltammetry analysis of **[2-4]**PF₆. An anodic shift ca. 220 mV on going from **[1]**PF₆ to **[2]**PF₆ and an stepped anodic shift ca. 160 mV from **[2]**PF₆ to **[3]**PF₆ and from **[3]**PF₆ to **[4]**PF₆ is observed.
- 7) Taking advantage of the bifunctional character of the dicyanamide ligand, the series **[2-4]**PF₆ are expected to be good candidates in geometrically-restricted linking reactions. This scenario is reminiscent to that found in asymmetrically-substituted Re_6Q_8 clusters. For example, ligand substitution of halide ligands in the stepwise-substituted $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{PEt}_3)_n(\text{Hal})_{6-n}]^{(4-n)-}$ (Q = S, Se; Hal = Cl,^[14] Br^[15] or I^[16]) series by bifunctional cyanide, pyridyl-based ligands, solvent^[16-17] or structural-directing ligands^[18] illustrates their utility in stereospecific supramolecular synthesis.^[44]

Table 1. Crystallographic data for [Mo₃S₄(dmpe)₃Cl₂(dca)]PF₆·½CH₃CN [2]PF₆·½CH₃CN [Mo₃S₄(dmpe)₃Cl(dca)₂]PF₆·CH₂Cl₂ [3]PF₆·CH₂Cl₂ and [Mo₃S₄(dmpe)₃(dca)₃]PF₆·2CH₃CN·(Et₂O) [4]PF₆·2CH₃CN·(Et₂O)

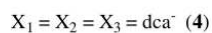
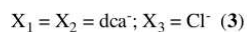
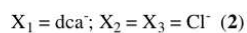
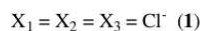
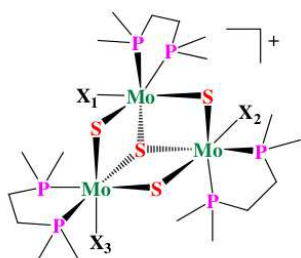
Compound	[2]PF ₆ ·½CH ₃ CN	[3]PF ₆ ·CH ₂ Cl ₂	[4]PF ₆ ·2CH ₃ CN·(Et ₂ O)
Empirical formula	C ₂₁ H _{49.5} Cl ₂ F ₆ Mo ₃ N _{3.5} P ₇ S ₄	C ₂₃ H ₅₀ Cl ₃ F ₆ Mo ₃ N ₆ P ₇ S ₄	C ₃₂ H ₆₄ F ₆ Mo ₃ N ₁₁ OP ₇ S ₄
Formula weight	1168.89	1263.89	1365.79
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	monoclinic
<i>a</i> , Å	12.5680(4)	12.5272(6)	12.6439(3)
<i>b</i> , Å	12.5708(4)	24.1973(10)	27.6198(5)
<i>c</i> , Å	16.4973(7)	17.2204(9)	16.0838(3)
α°	90.318(3)		
β°	97.397(3)	97.844(5)	98.652(2)
γ°	119.766(3)		
<i>V</i> , Å ³	2236.35(13)	5171.1(4)	5552.90(19)
<i>T</i> , K	220.0 (1)	200.0(1)	200.0(1)
Space group	P-1	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
Z	2	4	4
α(Mo Kα), mm ⁻¹	1.431	1.296	1.634
Reflections collected	42121	49157	51359
φ range for data collection	5.78 to 50.00	5.48 to 50.00	5.86 to 50.00
Unique reflections/R _{int}	7841[R(int) = 0.0591]	9098[R(int) = 0.0632]	9749[R(int) = 0.0659]
Goodness-of-fit on F ²	1.052	1.034	1.016
<i>R</i> [^a]/w <i>R</i> [^b]	R ₁ = 0.0506, wR ₂ = 0.1251	R ₁ = 0.0622, wR ₂ = 0.1628	R ₁ = 0.0345, wR ₂ = 0.0829
<i>R</i> [^a]/w <i>R</i> [^b] (all data)	R ₁ = 0.0619, wR ₂ = 0.1327	R ₁ = 0.0994, wR ₂ = 0.1888	R ₁ = 0.0488, wR ₂ = 0.0876
Residual ρ/e Å ⁻³	1.05/-0.91	1.02/-0.84	0.71/-0.60

$$^{\text{[a]}} R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum F_0} \quad ^{\text{[b]}} wR2 = \frac{\left[\sum [w(F_0^2 - F_c^2)]^2 \right]^{1/2}}{\left[\sum [w(F_0^2)]^2 \right]^{1/2}}$$

ACKNOWLEDGMENTS. This work was supported by the Spanish Ministerio de Educaci_ón y Ciencia (MEC) (Project CTQ2005-09270-C02-01), Ministerio de Ciencia e Innovaci_ón (Projects CTQ2008-02670/BQU), and Fundaci_ó Bancaixa-Universitat Jaume I (Projects P1.1B2007-12). The authors also thank the Servei Central D'Instrumentaci_ó Científica (SCIC) of the Universitat Jaume I and for providing us with the mass spectrometry, NMR and X-ray facilities.

SUPPORTING INFORMATION. X-ray crystallographic file in CIF format are available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

SYNOPSIS TOC



References

- [1] a) R. Hernandez-Molina, M. N. Sokolov and A. G. Sykes, *Accounts of Chemical Research* **2001**, *34*, 223-230; b) V. P. Fedin, M. N. Sokolov and A. G. Sykes in *Comprehensive Coordination Chemistry II, Vol. 4* (Ed. McCleverty, J. A. and Meyer, T. B.), Elsevier, Amsterdam, **2003**, p. 761; c) R. Llugar and C. Vicent in *Inorganic Chemistry in Focus III*, Eds.: G. Meyer, D. Naumann and L. Wesemann), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, p. 105.
- [2] $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ clusters with C_s symmetry are also known bearing S-donors dithiocarbamate or alkylthiophosphate and carboxylate ligands that bridge two Mo atoms originating the overall C_s symmetry; see for example (a) Yao, Y.; Akashi, H.; Sakane, G.; Shibahara, T.; Ohtaki, H. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 42; (b) Tang, Y.; Qin, Y.; Wu, L.; Li, Z.; Kang, Y.; Yao, Y. *Polyhedron* **2001**, *20*, 2911; (c) Hernandez-Molina, R.; Gonzalez-Platas, J.; Kovalenko, K. A.; Sokolov, M. N.; Virovets, A. V.; Llugar, R.; Vicent, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 683.
- [3] a) M. Hidai, S. Kuwata and Y. Mizobe, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 46-52; b) R. Llugar and S. Uriel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1271; c) H. Seino and M. Hidai, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 847.
- [4] a) T. F. Jaramillo, J. Bonde, J. D. Zhang, B. L. Ooi, K. Andersson, J. Ulstrup and I. Chorkendorff, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17492; b) Y. D. Hou, B. L. Abrams, P. C. K. Vesborg, M. E. Bjorketun, K. Herbst, L. Bech, A. M. Setti, C. D. Damsgaard, T. Pedersen, O. Hansen, J. Rossmeisl, S. Dahl, J. K. Nørskov and I. Chorkendorff, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 434.
- [5] M. Feliz, R. Llugar, S. Uriel, C. Vicent, M. G. Humphrey, N. T. Lucas, M. Samoc and B. Luther-Davies, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *349*, 69.
- [6] I. Sorribes, G. Wienhöfer, C. Vicent, K. Junge, R. Llugar and M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 10.1002/anie.201202584 and 201202510.201201002/ange.201202584.
- [7] a) S. Duval, J. Marrot, C. Simonnet-Jegat and E. Cadot, *Sol. State Sci.* **2009**, *11*, 56; b) S. Duval, S. Floquet, C. Simonnet-Jegat, J. Marrot, R. N. Biboum, B. Keita, L. Nadjò, M. Haouas, F. Taulelle and E.

- Cadot, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2069; c) S. Duval, F. Dumur, J. Marrot, C. Simonnet-Jegat and E. Cadot, *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, *18*, 11.
- [8] a) V. P. Fedin, A. V. Virovets, M. N. Sokolov, D. N. Dybtsev, O. A. Gerasko and W. Clegg, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2227; b) M. N. Sokolov, D. N. Dybtsev and V. P. Fedin, *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52*, 1041; c) V. P. Fedin, *Russ. J. Coord. Chem.* **2004**, *30*, 151.
- [9] A. Muller, V. P. Fedin, C. Kuhlmann, H. D. Fenske, G. Baum, H. Bogge and B. Hauptfleisch, *Chem. Commun.* **1999**, 1189.
- [10] a) S. Duval, M. A. Pilette, J. Marrot, C. Simonnet-Jegat, M. Sokolov and E. Cadot, *Chem. Eur. J.* **2008**, 3457; b) I. V. Kalinina, M. N. Sokolov, E. V. Chubarova, E. V. Peresyphkina and V. P. Fedin, *J. Struct. Chem.* **2010**, *51*, 303.
- [11] Y. V. Mironov, S. S. Yarovoi, D. Y. Naumov, A. Simon and V. E. Fedorov, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 2953.
- [12] a) N. G. Naumov, A. Y. Ledneva, S. J. Kim and V. E. Fedorov, *J. Clust. Sci.* **2009**, *20*, 225; b) Y. V. Mironov, K. A. Brylev, S. J. Kim, S. G. Kozlova, N. Kitamura and V. E. Fedorov, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *370*, 363.
- [13] F. Dorson, Y. Molard, S. Cordier, B. Fabre, O. Efremova, D. Rondeau, Y. Mironov, V. Circu, N. Naumov and C. Perrin, *Dalton Trans.* **2009**, 1297.
- [14] L. F. Szczepura, D. L. Cedenio, D. B. Johnson, R. McDonald, S. A. Knott, K. M. Jeans and J. L. Durham, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11386.
- [15] M. W. Willer, J. R. Long, C. C. McLauchlan and R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 328.
- [16] Z. P. Zheng, J. R. Long and R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2163.
- [17] a) d) Z. P. Zheng, T. G. Gray and R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4888; b) H. D. Selby, P. Orto and Z. P. Zheng, *Polyhedron* **2003**, *22*, 2999-3008; c) B. K. Roland, C. Carter and Z. P. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6234; d) B. K. Roland, W. H. Flora, H. D. Selby, N. R. Armstrong and Z. P. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6620;

- [18] a) H. D. Selby, B. K. Roland, M. D. Carducci and Z. P. Zheng, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1656 b) M. A. Shestopalov, S. Cordier, O. Hernandez, Y. Molard, C. Perrin, A. Perrin, V. E. Fedorov and Y. V. Mironov, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1482.
- [19] A. G. Algarra, M. J. Fernandez-Trujillo and M. G. Basallote, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5036.
- [20] S. Jin, F. Popp, S. W. Boettcher, M. Yuan, C. M. Oertel and F. J. DiSalvo, *J. Chem. Soc.; Dalton Trans.* **2002**, 3096.
- [21] a) S. Jin, R. Zhou, E. M. Scheuer, J. Adamchuk, L. L. Rayburn and F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2666; b) C. M. Oertel, R. D. Sweeder, S. Patel, C. M. Downie and F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2287; c) S. Perruchas, S. Flores, B. Jusselme, E. Lobkovsky, H. Abruna and F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8976.
- [22] J. Mizutani, S. Amari, H. Imoto and T. Saito, *J. Chem. Soc.; Dalton Trans.* **1998**, 819.
- [23] S. Jin, D. Venkataraman and F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2747.
- [24] F. Estevan, M. Feliz, R. Llusar, J. A. Mata and S. Uriel, *Polyhedron* **2001**, *20*, 527.
- [25] M. G. Basallote, F. Estevan, M. Feliz, M. J. Fernandez-Trujillo, D. A. Hoyos, R. Llusar, S. Uriel and C. Vicent, *Dalton Trans.* **2004**, 530.
- [26] Agilent Ltd. in *CrysAllis version 171.35.11-release 16-05-2011, compiled May 16 2011., Vol. 2010*.
- [27] R. C. Clark and J. S. Reid, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1995**, *51*, 887.
- [28] a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112; b) O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. J. Puschmann, *Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339.
- [29] A. G. Algarra, M. G. Basallote, M. J. Fernandez-Trujillo, M. Feliz, E. Guillaumon, R. Llusar, I. Sorribes and C. Vicent, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5935.
- [30] R. Llusar, I. Sorribes and C. Vicent, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4837.
- [31] A. I. Carrillo, J. García-Martínez, R. Llusar, E. Serrano, I. Sorribes, C. Vicent and J. Alejandro Vidal-Moya, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2012**, *151*, 380.

- [32] a) W. Henderson, J. S. McIndoe, B. K. Nicholson and P. J. Dyson, *J. Chem. Soc.; Dalton Trans.* **1998**, 519; b) B. F. G. Johnson and J. S. McIndoe, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200, 901; c) P. J. Dyson and J. S. McIndoe, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 354, 68; d) H. N. Miras, E. F. Wilson and L. Cronin, *Chem. Commun.* **2009**, 1297.
- [33] a) E. Guillamon, R. Llusar, O. Pozo and C. Vicent, *Int. J. Mass Spectrom.* **2006**, 254, 28; b) R. Frantz, E. Guillamon, J. Lacour, R. Llusar, V. Polo, C. Vicent, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 10717; c) N. Avarvari, K. Kirakci, R. Llusar, V. Polo, I. Sorribes and C. Vicent, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 1894.
- [34] a) E. Leize, A. Jaffrezic and A. Van Dorsselaer, *J. Mass Spectrom.* **1996**, 31, 537; b) D. L. Long, C. Streb, Y. F. Song, S. Mitchell and L. Cronin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1830; c) A. Spyratou, S. Clifford, X. Melich, C. Deville, M. Tissot, G. Bonvin, P. Perrottet and A. Williams, *Aust. J. Chem.* **2009**, 62, 1291.
- [35] C. A. Ohlin, R. Brimblecombe, L. Spiccia and W. H. Casey, *Dalton Trans.* **2009**, 5278.
- [36] R. Llusar, S. Triguero, C. Vicent, M. N. Sokolov, B. Domercq and M. Fourmigue, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 8937.
- [37] a) T. Yoshimura, K. Umakoshi, Y. Sasaki and A. G. Sykes, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5557; b) C. Lemouchi, A. L. Barres, C. Meziere, D. Rondeau, L. Zorina, P. Wzietek and P. Batail, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 8075.
- [38] F. A. Cotton and R. Llusar, *Polyhedron* **1987**, 6, 1741.
- [39] H. Köhler, A. Kolbe and G. Lux, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 428, 103.
- [40] W. Z. Chen and T. Ren, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 8847.
- [41] A. Müller, V. P. Fedin, E. Diemann, H. Boegge, E. Krickemeyer, D. Soelter, A. M. Giuliani, R. Barbieri and P. Adler, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2243.
- [42] F. A. Cotton, R. Llusar and C. T. Eagle, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4332.
- [43] a) M. N. Sokolov, R. Hernandez-Molina, D. N. Dybtsev, E. V. Chubarova, S. F. Solodovnikov, N. V. Pervukhina, C. Vicent, R. Llusar and V. Fedin, *Z. Anorg. All. Chem.* **2002**, 628, 2335; b) E. V. Chubarova, D. G. Samsonenko, H. G. Platas, F. M. Dolgushin, A. V. Gerasimenko and M. N. Sokolov,

J. Str. Chem. **2004**, *45*, 1004; c) E. V. Chubarova, D. G. Samsonenko, J. H. Platas, M. N. Sokolov and V. P. Fedin, *J. Str. Chem.* **2004**, *45*, 906 d) E. V. Chubarova, D. G. Samsonenko, M. N. Sokolov, O. A. Gerasko, V. P. Fedin and J. G. Platas, *J. Inclusion. Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **2004**, *48*, 31; e) E. V. Chubarova, M. N. Sokolov, D. G. Samsonenko, C. Vicent and V. P. Fedin, *J. Str. Chem.* **2006**, *47*, 939.

[44] a) B. K. Roland, H. D. Selby, M. D. Carducci and Z. P. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3222; b) H. D. Selby, B. K. Roland and Z. P. Zheng, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 933; c) H. D. Selby, B. K. Roland, J. R. Cole and Z. P. Zheng, *Macrom. Symposia* **2004**, *209*, 23; d) H. D. Selby and Z. P. Zheng, *Comm. Inorg. Chem.* **2005**, *26*, 75.

