



Escola Superior de Tecnologia i Ciències Experimentals
Departament de Ciències Experimentals
Àrea de Química Física

Tesis Doctoral:
Marta Feliz Rodríguez

Tioclústeres de molibdeno o wolframio homo- y heterometálicos con estructura de cubano

Diciembre
2003

Tesis Doctoral:

Marta Feliz Rodríguez
Castellón, Diciembre 2003



UNIVERSITAT JAUME I

Departament de Ciències Experimentals

Àrea Química Física

*Tioclústeres de molibdeno o wolframio
homo- y heterometálicos con estructura de cubano*

Tesis Doctoral:
Marta Feliz Rodríguez

Directores:
Dra. Rosa M^a Llusar Barelles
Dr. Santiago Uriel Rubio

Castelló de la Plana, 19 de Diciembre de 2003



ROSA M^a. LLUSAR BARELLES, PROFESORA TITULAR DEL ÀREA DE QUÍMICA FÍSICA DE LA UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓN, Y SANTIAGO URIEL RUBIO, PROFESOR AYUDANTE DOCTOR DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA Y QUÍMICA FÍSICA DE LA UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

CERTIFICAN: Que Marta Feliz Rodríguez, Licenciada 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 "*Tioclústeres de molibdeno o wolframio homo- y heterometálicos con estructura de cubano*" y que constituye su memoria de tesis doctoral para optar al grado de Doctora en Ciencias Químicas.

Y para que conste a los efectos oportunos firmamos el presente certificado en Castellón a 19 de Diciembre de 2003.

Dra. Rosa M^a. Llusar Barelles
Prof.^a Titular de Química Física

Dr. Santiago Uriel Rubio
Prof. Ayudante Doctor

Departament de Ciències Experimentals
Telf. 9647280 / Fax 964728066
Campus Riu Sec s/n
12071 Castelló

AGRADECIMIENTOS

Después de estos años de trabajo en el laboratorio, llega el momento de culminar los resultados obtenidos con la escritura de esta memoria. También es el momento de reunir todos esos agradecimientos puntuales a tanta gente que, directa o indirectamente, me han ayudado durante este tiempo en la realización de este trabajo.

Para empezar, a Rosa, por haberme dado la oportunidad de trabajar en este proyecto de investigación, pero sobre todo, por la confianza que ha depositado en mí y por ayudarme en madurar como investigadora. A Santi, por ayudarme a resolver los problemas cotidianos del laboratorio y por sus sabios consejos.

A Jose Mata, Garriga, Cristian, Eva, Julia, Sonia y M^a Dolores por los buenos momentos que hemos disfrutado juntos y por la química transmitida ... y la que nos queda por descubrir.

A mis compañeros de Química Física, Sixte, Moli, Mónica, Armando, Raquel, Maite, Silvia, Lourdes, Mónica Calatayud, ... a Per-Erik y Christo, por su compañía y el suministro de caramelos a lo largo de mi escritura; a Xexo, Slawek y a nuestros brasileños, Fabri, Julio y Sergio, por ayudarme a desenvolverme en la Química Computacional, tanto desde el punto de vista teórico como técnico.

A los analíticos, en particular, a Juanvi y Óscar, que me ayudaron y enseñaron a manejar el masas, con todas las precauciones posibles...

A la gente del departamento de Química Inorgánica y Orgánica, Juan Murga, Eva, Floren, Santiago, Juan Miravet, Mario, Puri, Eduardo ... por ayudarme a resolver problemas de síntesis y de caracterización siempre en el momento más inoportuno.

A los compañeros de Hidrogeoquímica, Juan Tuñón (¡por las mejores cenas!), Juandi, Eva y Pablo, siempre disponible para mis impresiones póster.

A los físicos ópticos, especialmente a Enrique por el cable que me han echado con algunos problemas más físicos, y a Gladys, por haber compartido más que unos patines...

No quiero olvidarme de todo el personal de Servicios Centrales, Lourdes, Gabriel, Cristina, ... por toda su ayuda a la hora de trabajar con el difractor de rayos X en monocristal y el equipo de RMN. Con todos ellos he disfrutado muchísimo.

A la “peña del mediodía”: María, Ángela, Vicent, Mercè, Mónica, Silvia, Jose, Michel, Eva, ... por haber compartido tantas comidas conmigo ... y tantas discusiones de sobremesa.

Quiero agradecer la hospitalidad de Víctor y su familia durante mi estancia en Argentina y a Raquel y Rita, por acogerme en su laboratorio y ayudarme a ampliar mis conocimientos en el campo de la química orgánica.

También me gustaría agradecer el apoyo de todas aquellas personas que han estado a mi lado fuera del laboratorio. A Marian, Feli y Gemma por aquellos maravillosos años compartidos en la UJI... y también fuera de la universidad.

A mi peña de amigas, Yolán, Laura, Raquel Alba, Raquel Pérez, Alicia, Mariajo, Maribel (nuestra canaria), Luci, Almudena, Maje, ... y “als xiquets”, Alberto, Antonio, los Rafas, Raúl, Carlitos, Óscar, Nacho, por guardarme siempre la cervecita de las tascas y por tantas cosas más....

A todos los componentes de mi grupo de baile, *Aturuxos Na Chaira*, Ana (la jefa), Lledó, Luisa, Julio, Delia, Gemma, ... con quienes he disfrutado muchísimo a lo largo de estos años de “entrenamiento”.

Pero en especial, a mis padres, por ayudarme siempre, apoyarme en todas las decisiones y por haber confiado en mí, y a Iván, por estar siempre a mi lado y por animarme en todo momento.

A todos, muchas gracias.

A mis padres y hermano
A Irán

PRÓLOGO

Los clústeres metálicos con calcógenos juegan un papel importante en la química de estado sólido, coordinación y organometálica. En la literatura se destaca el importante papel que juegan los clústeres metálicos en química, ciencia de los materiales y catálisis. En la presente tesis doctoral se aborda el estudio de la química de tioclústeres de molibdeno o wolframio de geometría cuboidal que pueden albergar metales de transición de los grupos 10 y 11 del sistema periódico.

Esta memoria doctoral constituye un trabajo “clásico” desde el punto de vista de estructura de contenidos, los cuales se distribuyen a lo largo de ocho capítulos. En el primer capítulo se exponen las consideraciones generales y aplicaciones de la química de los sulfuros clúster de molibdeno y wolframio, junto con la clasificación estructural, química y electrónica de los compuestos cuboidales objeto de estudio. A continuación, el capítulo segundo aborda, de forma resumida, los objetivos del presente trabajo de investigación centrados en el estudio de los clústeres de molibdeno y wolframio cuboidales coordinados a difosfinas. El tercer y cuarto capítulo se centran en la síntesis, caracterización estructural y estudio de propiedades redox, ópticas y catalíticas de los compuestos homo- y heterobimetálicos, respectivamente. En el quinto capítulo de la presente memoria se describen los diferentes métodos de cálculo *ab initio* y teorías topológicas de estudio de la naturaleza de enlace y su aplicación a los clústeres cuboidales descritos en este trabajo. A continuación, el capítulo seis detalla la síntesis y caracterización de los compuestos objeto de estudio. El capítulo séptimo destaca las conclusiones obtenidas en este trabajo de investigación. El último capítulo incluye los artículos publicados o aceptados relacionados con esta memoria. Como material suplementario, se adjunta un CD-rom donde se incluyen los ficheros “.cif” de cada una de las estructuras, siguiendo la numeración de la sección experimental.

ABREVIATURAS

ac	Acuo
acac	Acetilacetato
AIM	<i>Atoms in Molecules</i>
BASF	<i>Batch scale factor</i>
4,4'-bipy	4,4'-bipiridina
ca.	<i>Circa</i> (aproximadamente)
CCDC	<i>Cambridge crystallographic data center</i>
Cod	Ciclooctadieno
Cp	Ciclopentadienilo
Cp'	Metilciclopentadienilo
Cp*	Pentametilciclopentadienilo
cuc	Cucurbiturilo
dba	Dibencilidenacetona
difos	Difosfina
DFT	<i>Density functional theory</i>
difos*	Difosfina soluble en agua
dhmpe	1,2-Bis(dihidroximetilfosfino)etano
dmpe	1,2-Bis(dimetilfosfino)etano
dppp	1,2-Bis(difenilfosfino)etano
DMF	N,N-Dimetilformamida
DMSO	Dimetil sulfóxido
dtc	Ditiofosfato
ECP	<i>Effective core potential</i>
ELF	<i>Electron localization function</i>
EPR	<i>Electron paramagnetic resonance</i>
et al.	<i>Et alii</i> (y otros autores)
EM	Espectro masas
Et	Grupo etilo
Et ₂ O	Dietil eter
FAB-MS	<i>Fast atom bombardment mass spectrometry</i>
GCM	<i>Generator coordinate method</i>
GGA	<i>Generalized gradient approximation</i>

GTO	<i>Gaussian type orbitals</i>
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDS	Hidrodesulfuración
HF	Hartree-Fock
HMQC	<i>Heteronuclear multiple quantum coherence</i>
H ₃ nta	Ácido nitrilotriacético
HOMO	<i>High occupied molecular orbital</i>
Hpts	Ácido <i>p</i> -toluenosulfónico
IR	Infrarrojo
LDA	<i>Local density approximation</i>
LUMO	<i>Low unoccupied molecular orbital</i>
MeOH	Metanol
NPA	<i>Natural population analysis</i>
OM	Orbital/es molecular/es
ONL	Óptica no lineal
PCE	Punto crítico de enlace
prm	Promedio
py	Piridina
RHF	<i>Restricted Hartree-Fock</i>
RMN	Resonancia magnética nuclear
ROH	<i>Restricted-open Hartree-Fock</i>
SCF	<i>Self consistent field</i>
solv	Solvente
STO	<i>Slater type orbitals</i>
tacn	1,4,7-triazaciclonoanano
TBO	<i>Topological bond order</i>
tdci	<i>Cis</i> -1,3,5-trideoxi-1,3,5- <i>tris</i> (dimetilamino)inositol
THF	Tetrahidrofurano
tht	Tetrahidrotiofeno
TRPECV	Teoría de repulsión de pares de electrones en la capa de valencia
u.a.	Unidades atómicas
UHF	<i>Unrestricted Hartree-Fock</i>
u.m.a.	Unidad de masa atómica
UV- <i>Vis</i>	Ultravioleta visible
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Aspectos generales	3
1.2. Referencias bibliográficas	13
2. OBJETIVOS.....	17
3. CLÚSTERES $[M_3S_4]$ COORDINADOS A DIFOSFINAS.....	21
3.1. Introducción	23
3.2. Complejos trinucleares de molibdeno o wolframio $[M_3S_4(\text{difos})_3X_3]^+$	25
3.2.1. Síntesis	25
3.2.2. Estructura	36
3.3. Complejos hidroxilo $[M_3S_4(\text{difos})_3(\text{OH})_3]^+$ e hidruro $[M_3S_4(\text{difos})_3H_3]^+$	43
3.3.1. Síntesis y estructura	43
3.3.2. Reactividad	57
3.4. Propiedades redox	64
3.5. Referencias bibliográficas	69
4. CLÚSTERES DERIVADOS DE LA UNIDAD $[M_3M'S_4]$	73
4.1. Introducción	75
4.2. Complejos cuboidales $[M_3CuS_4]$ coordinados a difosfinas	82
4.2.1. Síntesis	82
4.2.2. Reactividad	88
4.2.3. Estructura	91
4.2.4. Propiedades redox	100
4.2.5. Propiedades de óptica no lineal	103
4.3. Complejos cuboidales $[M_3M'S_4]$ ($M' = Ni, Pd$) coordinados a difosfinas	106
4.3.1. Síntesis	106
4.3.2. Reactividad y propiedades catalíticas de clústeres $[M_3NiS_4]$	112
4.3.3. Propiedades catalíticas de clústeres $[M_3PdS_4]$	118

4.3.4.	Estructura	121
4.3.5.	Propiedades redox	128
4.4.	Referencias bibliográficas	135
5.	ESTUDIOS MECANOCUÁNTICOS DE CLÚSTERES $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$ Y $[\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4]$ CON DIFOSFINAS	139
5.1.	Introducción	141
5.2.	Fundamentos y metodología	141
5.2.1.	El método Hartree-Fock	144
5.2.2.	Teoría de funcionales de densidad	145
5.2.3.	Funciones de base	149
5.3.	Análisis topológico	152
5.3.1.	Teoría de átomos en moléculas (AIM)	152
5.3.2.	La función de localización electrónica (ELF)	154
5.4.	Programas de cálculo y visualización	160
5.5.	Estudios mecanocuánticos de clústeres $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$ y $[\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4]$ ($\text{M}' = \text{Cu}, \text{Ni}$) con difosfinas	161
5.5.1.	Metodología de cálculo	166
5.5.2.	Optimización de geometrías	169
5.5.3.	Análisis vibracional	177
5.5.4.	Análisis topológico	180
5.5.4.1.	Análisis AIM	180
5.5.4.2.	Análisis ELF	185
5.5.4.3.	Análisis OM frente al análisis topológico	198
5.6.	Referencias bibliográficas	204
6.	SECCIÓN EXPERIMENTAL.....	209
6.1.	Síntesis	211
6.1.1.	Técnicas generales	211
6.1.2.	Síntesis de precursores	212
6.1.3.	Síntesis y reactividad de clústeres cuboidales $[\text{M}_3\text{S}_4]$	214
6.1.4.	Síntesis y reactividad de clústeres cuboidales $[\text{M}_3\text{CuS}_4]$	223
6.1.5.	Síntesis y reactividad de clústeres cuboidales $[\text{M}_3\text{NiS}_4]$	228

6.1.6.	Síntesis y reactividad de clústeres cuboidales $[M_3PdS_4]$	236
6.2.	Determinación estructural	240
6.2.1.	Generalidades de la toma de datos y resolución	240
6.2.2.	Estructura de $[Mo_3S_4(dppe)_3Cl_{2.25}Br_{0.75}](BF_4)_{0.5}Cl_{0.5}$	241
6.2.3.	Estructura de $[W_3S_4(dmpe)_3(OH)_3](BPh_4) \cdot CH_2Cl_2$ $[7^+](BPh_4) \cdot CH_2Cl_2$	246
6.2.4.	Estructura de $[W_3S_4(dppe)_3H_3](BPh_4) [9^+](BPh_4)$	251
6.2.5.	Estructura de $[Mo_3CuS_4(dmpe)_3Cl_4](PF_6)$ (10)	255
6.2.6.	Estructura de $[Mo_3CuS_4(dmpe)_3Br_4](PF_6)$ (11)	260
6.2.7.	Estructura de $[W_3CuS_4(dmpe)_3Br_4](PF_6)$ (12)	264
6.2.8.	Estructura de $[W_3CuS_4(dmpe)_3H_3Cl](PF_6)$ (13)	269
6.2.9.	Estructura de $[Mo_3NiS_4(dmpe)_3Cl_3(CH_3CN)](BPh_4)$ $[15^+](BPh_4)$	273
6.2.10.	Estructura de $[Mo_3NiS_4(dmpe)_3Br_3Cl_{0.3}(CH_3CN)_{0.7}](PF_6)_{0.7}$	278
6.2.11.	Estructura de $[Mo_3NiS_4(dmpe)_3Cl_4]$	283
6.2.12.	Estructura de $[W_3NiS_4(dmpe)_3Br_3(CO)](PF_6)$ (24)	287
6.2.13.	Estructura de $[W_3PdS_4(dmpe)_3H_3(CO)](BPh_4) [26^+](BPh_4)$	292
6.2.14.	Estructura de $[Mo_3PdS_4(dmpe)_3Cl_4]$ (27)	297
6.3.	Referencias bibliográficas	301
7.	CONCLUSIONES	303
8.	PUBLICACIONES	309
•	“High yield synthesis of trinuclear $[M_3S_4X_3(diphos)_3]^+$ (M = Mo, W; X = Cl, Br and diphos = dmpe, dppe) molecular clusters from solid state materials. Synthesis and structure of $[W_3S_4H_3(diphos)_3](BPh_4)$ ”. F. Estevan, M. Feliz, R. Llusar, J. A. Mata, S. Uriel; <i>Polyhedron</i> 2001 , <u>20</u> , 527-535.	311
•	“Synthesis, structure and optical properties of heterobimetallic $[M_3CuS_4]$ cuboidal clusters (M= Mo or W) with terminal phosphine ligands”. M. Feliz, J. M. Garriga, R. Llusar, S. Uriel, M. G. Humphrey, N. T. Lucas, M. Samoc, B. Luther-Davies; <i>Inorganic Chemistry</i> 2001 , <u>40</u> , 6132-6138.	321

- “Topological analysis of the bond in incomplete cuboidal [Mo₃S₄] clusters”. Marta Feliz, Rosa Llusar, Juan Andrés, Slawomir Beski, Bernard Silvi; *New Journal of Chemistry* **2002**, 26, 844-850.

329
- “Solid State Synthesis, Structure and Optical Limiting Properties of Seleno Cuboidal Clusters [M₃Se₄X₃(diphosphine)₃]⁺ (M = Mo, W; X = Cl, Br)”. Nigel T. Lucas, Marek Samoc, Barry Luther-Davies, Marta Feliz, Rosa Llusar, Santiago Uriel, Cristian Vicent, Mark G. Humphrey; *Inorg. Chimica Acta* **2003**, 349, 69-76.

338
- “The mechanism of the reaction of the [W₃S₄H₃(dmpc)₃]⁺ cluster with acids: evidence for the acid-promoted substitution of coordinated hydrides and the effect of the attacking species on the kinetics of protonation of the metal-hydride bonds”. Manuel G. Basallote, Marta Feliz, M. Jesús Fernández-Trujillo, Rosa Llusar, Cristian Vicent S. Safont, Santiago Uriel; *Chemistry- A European Journal* **2003**, aceptado

347

1. INTRODUCCIÓN

1.1.	Aspectos generales	3
1.2.	Referencias bibliográficas	13

“[...] It is a pretty structure isn't it? It makes you think of something solid, stable, well-linked. In fact it happens also in chemistry as in architecture that "beautiful" edifices, that is, symmetrical and simple, are also the most sturdy: in short, the same thing happens with molecules as with the cupolas of cathedrals or the arches of bridges.”

Primo Levi, "The Periodic Table"

1.1. ASPECTOS GENERALES

La química de los metales de transición con calcógenos resulta de gran relevancia en el desarrollo del conocimiento básico de la química, ya que el carácter blando del azufre y del selenio hace posible la formación de un gran número de complejos con metales de transición. Además, estos compuestos son de gran interés no sólo desde el punto de vista sintético, sino por su importancia a la hora de comprender el mecanismo de los procesos catalíticos tanto biológicos como industriales.[1, 2] En los últimos años, este interés se ha visto ampliado ante la capacidad que estos sistemas tienen como limitadores ópticos y como sondas moleculares en medicina.[3, 4]

Dentro del campo de los complejos de metales de transición con calcógenos, cabe destacar el papel crucial que los compuestos metálicos tipo clúster han jugado en el desarrollo de esta química. El término *clúster* fue introducido por Cotton en la década de los sesenta y se ha utilizado para designar a los compuestos que contienen al menos un enlace directo metal-metal entre tres o más átomos metálicos, aunque también algunos autores amplían esta clasificación e incluyen a los complejos dimetálicos.[5, 6] El desarrollo de técnicas de difracción de rayos X y espectroscópicas, como son la espectrometría de infrarrojo y la resonancia magnética nuclear, han contribuido en gran medida a la caracterización, tanto en estado sólido como en disolución, de las interacciones metal-metal y metal-ligando presentes en los compuestos tipo clúster. La combinación de estas técnicas de caracterización y de ideas teóricas obtenidas a partir de metodologías mecanocuánticas avanzadas ha contribuido a la comprensión de la naturaleza del enlace intermetálico en los complejos clúster. Este aspecto hace que el estudio de estos compuestos, abordado desde una perspectiva conjunta teórico-experimental, sea actualmente de gran interés en el campo de la química de coordinación.

La presente tesis doctoral se centra en el campo de los compuestos clúster de molibdeno y wolframio con azufre de estructura cuboidal, en los cuales los átomos metálicos y de azufre ocupan posiciones alternadas de un cubo. Las restantes posiciones de coordinación del metal pueden estar ocupadas por una gran variedad de ligandos que influyen directamente sobre las propiedades de estos clústeres.

Los clústeres de molibdeno con azufre están presentes en más de una docena de metaloenzimas entre las que cabe destacar la nitrogenasa. Esta enzima está formada por dos proteínas diferentes, una que contiene molibdeno y hierro y otra

que contiene únicamente hierro. Las estructuras cristalográficas publicadas en 1992 de dichas proteínas han supuesto un considerable avance en este área.[7, 8] En este sentido, la difracción de rayos X ha permitido descubrir que el centro activo para la fijación del nitrógeno se encuentra en la proteína de molibdeno y hierro, cuya estructura puede considerarse generada a partir de clústeres cubanos $4\text{Fe}-3\text{S}$ y $\text{Mo}-3\text{Fe}-3\text{S}$ unidos mediante tres átomos de azufre. En general, las estructuras cristalográficas de estas proteínas constituyen un punto de partida para el químico sintético en el desarrollo de modelos clúster moleculares, los cuales nos ayudan a comprender el mecanismo de la catálisis en estas enzimas.[9, 10]

Los tioclústeres heterobimetálicos de molibdeno y wolframio han demostrado ser catalizadores más eficaces que sus homólogos homometálicos. Recientemente, P. Braunstein ha realizado una revisión de las propiedades catalíticas de una gran cantidad de clústeres heterometálicos; entre ellos se encuentran los calcogenuros metálicos con estructura tipo cubano, como es el caso del complejo $[\text{Mo}_2\text{Co}_2\text{S}_3(\text{CO})_4\text{Cp}_2]$. Este compuesto clúster presenta una capacidad catalítica en las reacciones de hidrodesulfuración (HDS) comparable a la de los catalizadores comerciales.[6] Así mismo, se ha descrito la eficacia de compuestos clúster calcogenuros bimetálicos con estructura tipo cubano de unidad $[\text{Mo}_3\text{PdS}_4]$ en catálisis regio- y estereoselectiva de reacciones de adición de alcoholes y ácidos carboxílicos sobre alquinos.[1]

Otra de las áreas donde los clústeres metálicos de Mo y W con azufre han mostrado su utilidad, es en el campo de los limitadores ópticos por su capacidad para actuar como dispositivos ópticos de protección.[4] Los clústeres metálicos ofrecen ciertas ventajas frente a los compuestos investigados tradicionalmente como materiales ópticos con respuestas no lineales (ONL) de orden tres y superiores. Dichas ventajas se reflejan en los siguientes aspectos: (i) los elementos constituyentes son más pesados, lo que introduce más niveles energéticos en comparación con las moléculas basadas en el carbono, (ii) los átomos de mayor número atómico pertenecientes al clúster pueden producir mecanismos de cruce mediante acoplamiento de espín-órbita, (iii) los átomos pesados y los ligandos terminales pueden variarse fácilmente, dando mayor versatilidad a los sistemas, (iv) las geometrías de coordinación y los tipos estructurales pueden modificarse con objeto de obtener la respuesta óptica deseada. Xin y colaboradores han observado que los clústeres de molibdeno y wolframio con estructura tipo cubano con unidad central

[MM'₃S₃Br] (M = Mo, W; M' = Cu, Ag) poseen una elevada respuesta como limitadores ópticos. Estos resultados se atribuyen a la estabilidad de estos sistemas, hecho que está asociado a que en la estructura los átomos metálicos están triplemente enlazados (μ_3) por átomos de azufre.[11]

Los últimos estudios llevados a cabo sobre el desarrollo de nuevos agentes de contraste de rayos X, han puesto de manifiesto el elevado potencial de los complejos clúster de wolframio con calcógenos frente a los tradicionales compuestos de yodo. Estos clústeres metálicos, con uno o más enlaces metal-metal, proporcionan una atenuación significativa de los rayos X, lo que confiere ventajas considerables frente a los agentes tradicionales.[3] Además, estos sistemas electrónicamente densos pueden utilizarse como colorantes específicos de tejidos moleculares en estudios de microscopia electrónica. Concretamente, Watson *et al.* han confirmado la gran capacidad como agentes de contraste de los compuestos cuboidales trinucleares [W₃S₄]⁴⁺ y [W₃SO₃]⁴⁺ con ligandos poliaminocarboxilato mediante experimentos *in vivo* e *in vitro*. [12] El hecho de que ciertos ligandos puedan producir complejos estables con metales en condiciones *in vivo* puede resultar muy ventajoso a la hora de diseñar nuevos compuestos clúster con aplicaciones médicas.

El desarrollo de los clústeres heterobimetálicos de Mo y W con azufre está condicionado por la puesta a punto de vías racionales de síntesis que permitan obtener nuevos compuestos, y por lo tanto, que hagan posible la exploración de sus propiedades físicas y químicas. Estos métodos de síntesis generales pueden clasificarse en seis categorías diferentes: (i) autoorganización, que consiste en mezclar los reactivos en disolución de manera que el producto obtenido no conserva la estructura del precursor; (ii) fragmentación de clústeres de mayor nuclearidad; (iii) escisión de fases clúster en estado sólido, basada en la identificación de unidades clúster en fases sólidas y su posterior extracción en las condiciones experimentales adecuadas; (iv) construcción por bloques a partir de especies de menor nuclearidad que se agregan de forma secuencial y racional para obtener una determinada estructura; (v) transmetalación o sustitución de un átomo metálico por otro, para dar lugar a un nuevo complejo clúster sin cambiar el número de átomos metálicos pertenecientes al compuesto; y por último, (vi) sustitución de ligandos periféricos mediante reacciones tradicionales de sustitución de ligandos.

Los clústeres denominados cuboidales pueden ser trimetálicos o tetrametálicos. En el primer caso, una de las posiciones metálicas del cubo [M₄S₄]

está vacante, lo que resulta en la formación de trímeros donde los átomos metálicos definen un triángulo. Estos clústeres trinucleares pueden clasificarse estructuralmente, en función del número de ligandos apuntados o enlazado a los tres átomos metálicos (μ_3), en tres grandes grupos: aquellos que no contienen ligandos μ_3 coordinados, de tipo estructural A, los que poseen un ligando apuntado de tipo estructural B y aquellos que poseen dos ligandos μ_3 de tipo C.[13] El tipo estructural más frecuente en estos clústeres trinucleares es aquel que posee un ligando de tipo μ_3 (clase B), que a su vez se subdividen en dos clases claramente diferenciadas, B₁ y B₂; la clase B₁ se caracteriza por contener ligandos puente (μ_2) monoatómicos, mientras que la clase B₂ posee ligandos puente diatómicos.

Los clústeres cuboidales trinucleares pertenecen al tipo estructural B₁. Su fórmula puede expresarse como $[M_3(\mu_3-X)(\mu_2-Y)_3L_9]$ o de forma más general $[M_3X_{13}]$. Tanto en los compuestos clúster de molibdeno como en los de wolframio, los ligandos μ_3-X y μ_2-Y pueden ser oxígeno, azufre, halógeno e incluso un grupo alcóxido para el ligando μ_3 . En la presente tesis doctoral se expone exclusivamente la química de los clústeres triangulares de molibdeno y wolframio, cuya unidad central contiene un ligando azufre apuntado a la unidad trimetálica y tres azufres puente coordinados a los metales, tal como se representa en la figura 1.1.

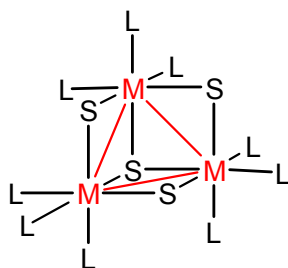


Figura 1.1

Clúster $[M_3(\mu_3-S)(\mu_2-S)_3L_9]$ de tipo estructural B₁

Si no se consideran los enlaces metal-metal, los clústeres de clase B₁ muestran una coordinación alrededor de cada átomo metálico octaédrica más o menos distorsionada. Además, los ligandos terminales coordinados a los metales pueden ser muy variados: agua, cianuros, fosfinas, ditioderivados, oxalatos, carboxilatos o

ciclopentadienilos. La figura 1.1 pone de manifiesto la disposición cuboidal de los átomos metálicos y de los azufres, junto al resto de los ligandos.

Por otra parte, el tipo estructural B₂ se expresa de forma general como $[M_3(\mu_3-S)(\mu_2-S_2)_3L_6]$, que contiene un azufre apuntado (μ_3) y tres disulfuros puente, en los que uno de los azufres se sitúa coplanar al plano metálico o en posición ecuatorial (S_{ec}) y el otro se encuentra en posición axial (S_{ax}) o en *trans* respecto al azufre apuntado. Además, la unidad $[M(\mu_2-S_2)_2]$ muestra una geometría aproximadamente plana y si despreciamos los enlaces metal-metal, los átomos metálicos se consideran heptacoordinados, tal como muestra la figura 1.2.

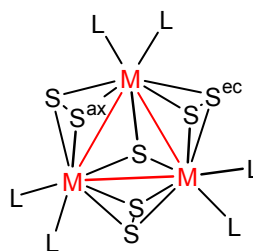


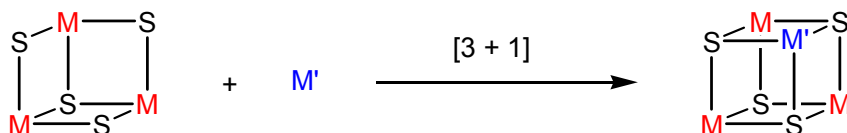
Figura 1.2

Clúster $[M_3(\mu_3-S)(\mu_2-S_2)_3L_6]$ de tipo estructural B₂

El tipo estructural B₂ ha jugado un papel primordial en el desarrollo de la química de molibdeno y wolframio, y aunque presenta ciertas diferencias respecto a los clústeres de tipo estructural B₁, es posible obtener compuestos con esta fórmula a partir de compuestos clúster con puentes disulfuro. Así, el reconocimiento de unidades clúster de tipo estructural B₂ en fases sólidas poliméricas de fórmula $\{M_3(\mu_3-S)(\mu_2-S_2)_3X_2X_{4/2}\}_n$ ha permitido la extracción y solubilización de unidades $[M_3(\mu_3-S)(\mu_2-S)_3]$ en determinadas condiciones.[14] Este proceso de síntesis, denominado de escisión, tiene la ventaja de que conduce a clústeres con estructuras predecibles, al contrario de lo que ocurre en las vías de autoorganización y fragmentación. Por esta razón, la escisión de clústeres asociados a fases poliméricas se elige como una vía de síntesis sistemática y racional, lo que supone un gran avance en el campo sintético. El proceso de escisión de fases $\{M_3Q_7X_4\}_n$ (M = Mo, W; Q = S, Se; X = Cl, Br) se ha conseguido mediante el uso de agentes desulfurizantes como SCN⁻, CN⁻, S_x²⁻ y fosfinas; dicho proceso conlleva la sustitución parcial o total de ligandos halógeno por estos agentes para dar lugar a derivados clúster con unidad central $[M_3S_4]$. [15-18]

De especial relevancia para este trabajo es la reacción de escisión del polímero $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4\}_n$ con trifenilfosfina en acetonitrilo, descrita por primera vez por Fedin *et al.* en 1985, que proporciona el clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_4]$. [14] Los antecedentes de la química de estos complejos $[\text{M}_3\text{S}_4]$ coordinados a fosfinas se presentan con mayor detalle en el capítulo 3.

Los clústeres triangulares de molibdeno y wolframio con azufre pertenecientes al tipo estructural B_1 , constituyen el mejor punto de partida para la síntesis de clústeres heterobimetálicos de geometría cuboidal. La síntesis de estos clústeres de unidad $[\text{M}_3\text{M}'\text{S}_4]$ se lleva a cabo mediante el procedimiento de construcción por bloques, comúnmente denominado $[3 + 1]$, representado en el esquema 1.1.



Esquema 1.1

Método de construcción por bloques para los clústeres de unidad $[\text{M}_3\text{M}'\text{S}_4]$

El primer ejemplo de reacción de inserción de un heterometal en la posición vacante del clúster trimetálico, es el publicado en 1986 por Shibahara y su grupo a partir de $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ y hierro metal, para dar lugar al clúster cuboidal $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$. [19] Su cristalización en amoníaco concentrado ha permitido caracterizar, mediante difracción de rayos X en monocristal, el clúster $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4(\text{NH}_3)_9(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_4$ con estructura tipo cubano. Hasta la fecha se han identificado una gran variedad de clústeres heterobimetálicos, la mayoría sintetizados en química acuosa, donde el heterometal puede ser un metal de transición o un metal perteneciente al bloque p del sistema periódico. [20] Los metales de transición introducidos en el clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ son Cr, [21] Mo, [22] W, [23] Fe, [19] Co, [24] Ni, [25] Cu, [26] Pd, [27] y Re, [28] mientras que la química análoga de wolframio ha dado lugar a la coordinación de metales a la unidad trimetálica tales como Mo, [29] Ni, [30] Cu, [31] Rh, [28] Re, [32] y Pt. [28] Por otra parte, los metales del bloque p introducidos en $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ son Cd, [33] Hg, [24] Ga, [34] In, [35, 36] Tl, [37] Ge, [20, 36] Sn, [38, 39] Pb, [40-42] As, [43] Sb, [44] y Bi, [45].

En contraposición, la química no acuosa equivalente está menos desarrollada. En la literatura se describe una serie de clústeres cuboidales coordinados a ligandos tales como ciclopentadienilos, ditiocarbamatos, ditioposfatos y fosfinas, donde los heterometales incorporados se restringen al Fe, Co, Cu, Ni, Pd, Pt, Ru, Os, Rh e Ir. [46-50] En el caso concreto de complejos clúster con fosfinas, estos derivados se limitan a $[\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Cl}_4]$ y $[\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4(\text{dppe})_4\text{Cl}_3]\text{Cl}$ ($\text{M}' = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$).[51] Dada la relevancia de estos compuestos en el contexto de este trabajo, en el capítulo 4 se presenta una descripción más detallada de los antecedentes de la química no acuosa de estos clústeres heterobimetálicos.

En general, si no se considera el enlace metal-metal, la introducción del heterometal al clúster trinuclear no produce cambio en el entorno octaédrico del molibdeno o del wolframio. En cambio, se obtienen dos tipos de clústeres en función del índice de coordinación del heterometal: (i) heterometal con entorno octaédrico de fórmula general $[\text{M}_3\text{M}'(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S})_3\text{L}_9\text{L}'_3]$, (ii) heterometal con entorno tetraédrico de fórmula $[\text{M}_3\text{M}'(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S})_3\text{L}_9\text{L}']$. La figura 1.3 representa este último tipo de compuestos clúster, ya que son objeto de estudio en la presente tesis doctoral.

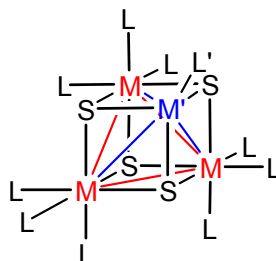
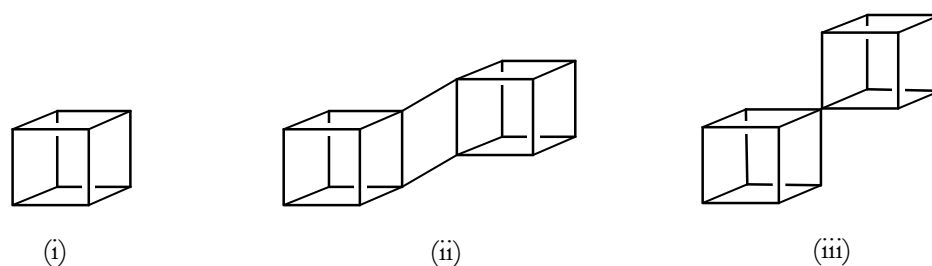


Figura 1.3

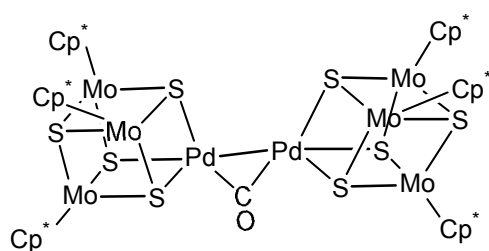
Estructura del compuesto cuboidal $[\text{M}_3\text{M}'(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S})_3\text{L}_9\text{L}']$

Estos compuestos $[\text{M}_3\text{M}'\text{S}_4]$ cristalizan, tal como se representa en la figura 1.4, en tres tipos estructurales diferentes: (i) cubo sencillo, (ii) cubo doble con interacciones directas entre aristas, (iii) estructura “sándwich” o de cubo doble que comparte un vértice.[46]

**Figura 1.4**

Tipos estructurales de los clústeres cuboidales $[M_3M'S_4]$: (i) estructura de cubo sencillo; (ii) cubo doble con interacciones directas entre aristas y (iii) estructura tipo “sándwich”

Hasta la fecha, únicamente se han identificado clústeres con estructura de tipo “sándwich” de unidad $[\{M_3S_4\}_2M']$ cuando el heterometal es un elemento del bloque p ; mientras que si el heterometal es un metal de transición, los compuestos clúster pertenecen a los dos primeros tipos estructurales, (i) e (ii). Cabe señalar que aunque el tipo estructural de cubo doble (ii) muestre interacciones entre aristas, no necesariamente existe interacción intermetálica entre los dos cubos. Los únicos compuestos clúster que pertenecen al tipo estructural de cubo doble son los clústeres heterobimetálicos con ligandos acuo que contienen Co,[24] Ni,[30] Pd[27] y Cu.[26] Además, estos clústeres acuo de níquel, paladio y cobre presentan en determinadas condiciones experimentales la estructura de cubo sencillo. Recientemente, Hidai *et al.* han publicado el clúster $[\{Mo_3PdS_4Cp^*_3\}_2(\mu_2-CO)]^{2+}$ con estructura de doble cubo pero unido mediante un enlace directo Pd-Pd, tal como se representa en la figura 1.5; éste es el único compuesto descrito hasta la fecha que no pertenece a ninguno de los tipos estructurales descritos anteriormente.[50]

**Figura 1.5**

*Estructura del compuesto $[\{Mo_3PdS_4Cp^*_3\}_2(\mu_2-CO)](PF_6)_2$. [50]*

Desde el punto de vista electrónico, los clústeres pueden clasificarse en electrónicamente ricos y electrónicamente pobres. Los primeros están formados por los elementos de la parte derecha del bloque d del sistema periódico, en bajos estados de oxidación y con ligandos aceptores- π , como ocurre en los clústeres $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$. Los clústeres electrónicamente pobres tienen los átomos metálicos en estados de oxidación altos y están coordinados a ligandos con un mayor carácter dador- σ . Nuestro trabajo se ha centrado en los clústeres pertenecientes a este último grupo, en los que el número de electrones de valencia es aproximadamente el necesario para formar enlaces sencillos entre pares de átomos metálicos adyacentes. Por lo tanto, un compuesto trinuclear electrónicamente pobre debe contener entre 5 y 8 electrones de valencia para formar enlaces M-M, mientras que un clúster tetrametálico contiene entre 14 y 17 electrones. A lo largo de los años se han desarrollado varios diagramas cualitativos de orbitales moleculares en estos compuestos clúster de alta simetría, que son de gran utilidad a la hora de comprender la relación entre la estructura electrónica y molecular de estos compuestos.

El esquema de enlace más utilizado para los complejos trinucleares $[\text{M}_3\text{X}_4]$ fue construido por Cotton y Haas en 1964 a partir de la combinación de orbitales atómicos considerando la simetría de la molécula y cálculos semiempíricos de energías orbitales. La figura 1.6 representa el orden energético de los orbitales moleculares involucrados en el enlace metal-metal.[13, 52, 53] En base a este diagrama, estos clústeres trinucleares pueden acomodar 6 electrones asociados al enlace intermetálico con la configuración $(1a_1)^2 (1e)^4$. Además, uno o dos electrones pueden ocupar el orbital $2a_1$ que tiene un carácter fundamentalmente no enlazante.

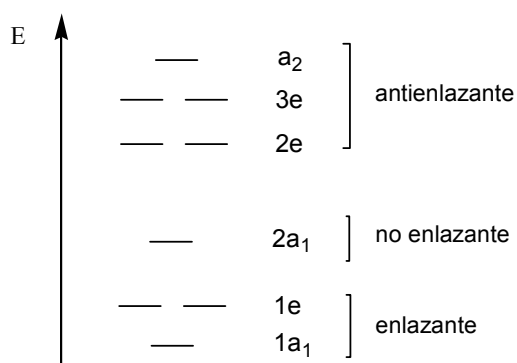


Figura 1.6

Diagrama energético simplificado de los orbitales de carácter metálico para el sistema $[\text{M}_3\text{X}_4]$

La mayoría de los clústeres trinucleares publicados hasta la fecha con unidades $[M_3S_4]$ son electrónicamente precisos, es decir, contienen seis electrones asociados a la unidad trimetálica y un estado de oxidación formal para cada metal de (IV). Las únicas excepciones conocidas hasta el momento incluyen a los compuestos $[Mo_3S_4(dppe)_2(PEt_3)Cl_3]$ y $[Mo_3S_4Cp^*_3]$ que contienen siete y ocho electrones de valencia, respectivamente.[54, 55]

En el caso de los clústeres cuboidales heterobimetálicos de molibdeno y wolframio $[M_3M'S_4]$, donde M' es un metal de transición, Harris y colaboradores han propuesto el esquema energético cualitativo de los orbitales moleculares asociados a la unidad tetrametálica, que se representa en la figura 1.7.[56] Este diagrama energético resulta de la combinación de los tres fragmentos octaédricos $[MS_3L_3]$ y el tetraédrico $[M'S_3L']$, y da lugar a cinco orbitales moleculares enlazantes ($1e$, $1a_1$, $2e$) asociados a la formación del enlace metal-metal, y al orbital no enlazante $2a_1$ junto con dos orbitales, $4e$ y $3a_1$, antienlazantes.

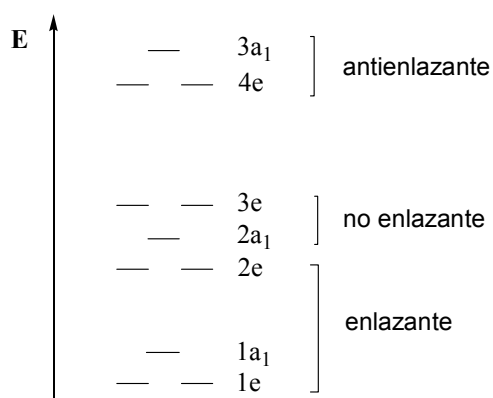


Figura 1.7

Diagrama energético simplificado de los orbitales moleculares de carácter metálico para clústeres $[M_3M'S_4]$

Por consiguiente, un compuesto $[M_3M'S_4]$ con doce electrones metálicos tiene una configuración electrónica distribuida en los orbitales $(1e)^4 (1a_1)^2 (2e)^4 (2a_1)^2$. La mayoría de este tipo de compuestos contienen catorce o dieciséis electrones metálicos, lo que da lugar en cada caso a una ocupación parcial o total de los orbitales $3e$, respectivamente. Únicamente existen dos complejos que contienen la unidad $[M_3M'S_4]$ con diecisiete electrones: el clúster con estructura de cubo sencillo $[Mo_3CuS_4(tdc)_3Br]^{3+}$, y el compuesto con estructura de doble cubo con interacciones

molibdeno-azufre y molibdeno-cobre $[\{\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{H}_2\text{O})_9\}_2]^{8+}$, a partir del cual se puede obtener el cubo sencillo $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ que contiene un electrón desapareado.[26, 57, 58]

La combinación de estudios teóricos y experimentales ha resultado ser de gran ayuda a la hora de comprender el comportamiento químico y las propiedades físicas de estos clústeres cuboidales con unidad central $[\text{M}_3\text{S}_4]$ y $[\text{M}_3\text{M}'\text{S}_4]$. A pesar de todas las investigaciones llevadas a cabo sobre compuestos clúster, la idea de enlace directo metal-metal es en ocasiones ambigua, debido a que en algunos casos se observa un amplio intervalo de distancias entre metales con el mismo orden de enlace. Además, las asignaciones de los estados de oxidación metálicos en estos clústeres tetranucleares sigue siendo objeto de discusión. Este aspecto se investiga en la presente tesis doctoral utilizando las teorías topológicas del enlace desarrolladas por R. Bader y extendidas por A. Savin y B. Silvi a la función de la localización electrónica.[59, 60] El capítulo 5 presenta una introducción detallada de estas teorías, precedida de una presentación general de las metodologías teóricas utilizadas en el presente trabajo de investigación.

1.2. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] E. I. Stiefel, K. Matsumoto, ACS Symposium Series, ACS Symposium Series, Honolulu 1995.
- [2] T. Weber, R. Prins, A. Van Sarten, Transition Metal Sulphides - Chemistry and Catalysis, Dordrecht 1998.
- [3] S.-B. Yu, A. B. Watson, Chem. Rev. 99 (1999) 2353-2377.
- [4] H.-W. Hou, X.-Q. Xin, S. Shi, Coord. Chem. Rev. 153 (1996) 25-56.
- [5] F. A. Cotton, T. E. Haas, Inorg. Chem. 3 (1964) 1217.
- [6] P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby, Metal Clusters in Chemistry, Vol. II, Wiley-VCH, Weinheim 1999.
- [7] M. M. Georgiadis, Komiya, H., Chakrabarti, P., Woo, D., Kurnuc, J.J., Rees, D.C., Science 257 (1992) 1653-1659.
- [8] J. Kim, Rees, D.C., Science 257 (1992) 1677-1682.
- [9] R. H. Holm, P. Kennepohl, E. I. Solomon, Chem. Rev. 96 (1996) 2239-2314.
- [10] J. B. Howard, D. C. Rees, Chem. Rev. 96 (1996) 2965-2982.

- [11] Q.-F. Zhang, Y.-N. Xiong, T.-S. Lai, W. Ji, X.-Q. Xin, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 3446-3449.
- [12] S. B. Yu, M. Droege, B. Segal, S. H. Kim, T. Sanderson, A. D. Watson, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 1325-1328.
- [13] A. Müller, R. Jostes, F. A. Cotton, *Angew. Chem. Int. Engl.* 19 (1980) 875-882.
- [14] S. C. Lee, R. Holm, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 840-856.
- [15] 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* 175 (1990) 217-229.
- [16] F. A. Cotton, P. A. Kibala, M. Matusz, C. S. McCaleb, R. B. W. Sandor, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 2623-2630.
- [17] T. Saito, N. Yamamoto, T. Yamagata, H. Imoto, *Chem. Lett.* (1987) 2025-2028.
- [18] F. A. Cotton, P. A. Kibala, C. S. Miertschin, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 548-553.
- [19] T. Shibahara, H. Akashi, H. Kuroya, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1342-1343.
- [20] R. Hernandez-Molina, M. N. Sokolov, A. G. Sykes, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 223-230.
- [21] C. A. Routledge, M. Humanes, Y.-J. Li, G. Sykes, *Journal of the Chemical Society. Dalton Transition* (1994) 1275-1282.
- [22] B.-L. Ooi, A. G. Sykes, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 3799-3804.
- [23] A. Deeg, H. Keck, A. Kruse, W. Kuchen, H. Wunderlich, *Z. Naturforsch* 43b (1988) 1541-1546.
- [24] T. Shibahara, H. Akashi, M. Yamasaki, K. Hashimoto, *Chem. Lett.* (1991) 689-692.
- [25] T. Shibahara, M. Yamasaki, H. Akashi, T. Katayama, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 2693-2699.
- [26] T. Shibahara, H. Akashi, H. Kuroya, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3313-3314.
- [27] T. Murata, H. Gao, Y. Mizobe, F. Nakano, S. Motomura, T. Tanase, S. Yano, M. Hidai, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 8287-8288.
- [28] M. N. Sokolov, D. Villagra, A. M. El-Hendawy, C. H. Kwak, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, A. G. Sykes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2001) 2611-2615.
- [29] I. J. McLean, R. Hernandez-Molina, M. N. Sokolov, M. S. Seo, A. V. Virovets, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, A. G. Sykes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1998) 2557-2562.
- [30] T. Shibahara, T. Yamamoto, G. Sakane, *Chem. Lett.* (1994) 1231-1234.
- [31] Y. Zheng, H. Zhan, X. Wu, *Acta Cryst. C* 45 (1989) 1990-1992.

- [32] M. N. Sokolov, D. Villagra, A. M. El-Hendawy, C.-H. Kwak, M. R. Elsegood, W. Clegg, A. G. Sykes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2001) 2611-2615.
- [33] G. Sakane, H. Kawasaki, M. Yamasaki, H. Adachi, T. Shibahara, *Chem. Lett.* (1999) 631-632.
- [34] T. Shibahara, S. Kobayashi, N. Tsuji, G. Sakane, M. Fukuhara, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 1702-1706.
- [35] G. Sakane, G. Shibahara, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 777-778.
- [36] V. P. Fedin, M. N. Sokolov, A. G. Sykes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1996) 4089-4092.
- [37] J. E. Varey, a. G. Sykes, *Polyhedron* 15 (1996) 1887-1892.
- [38] H. Akashi, T. Shibahara, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 2906-2907.
- [39] A. Müller, V. P. Fedin, E. Dienemann, H. Bögge, E. Krickemeyer, D. Sölter, A. M. Giuliani, R. Barbieri, P. Adler, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 2243-2247.
- [40] M. Brorson, C. J. H. Jacobsen, H. K. M. Helgesen, I. Schmidt, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 4808-4809.
- [41] M. Brorson, C. J. H. Jacobsen, H. K. M. Helgesen, I. Schmidt, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 264-264.
- [42] D. M. Sellsell, Z. X. Huang, A. G. Sykes, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* (1996) 2623-2627.
- [43] R. Hernandez-Molina, A. J. Edwards, W. Clegg, A. G. Sykes, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 2989-2994.
- [44] S. F. Lu, J. Q. Huang, Y. H. Lin, J. L. Huang, *Acta Chimica Sinica* 45 (1987) 666-675.
- [45] D. M. Sellsell, G. Sykes, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 5536-5539.
- [46] R. Llusar, S. Uriel, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 1271-1290.
- [47] M. Hidai, S. Kuwata, Y. Mizobe, *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 46-52.
- [48] K. Herbst, P. Zanello, M. Corsini, N. D'Amelio, L. Dahlenburg, M. Brorson, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 974-981.
- [49] K. Herbst, M. Monari, M. Brorson, *Inorg. Chem.* 40 (2001 Jun 18) 2979-2985.
- [50] I. Takei, K. Suzuki, Y. Enta, K. Dohki, T. Suzuki, Y. Mizobe, M. Hidai, *Organometallics* 22 (2003) 1790-1792.
- [51] D. Masui, Y. Ishii, M. Hidai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 73 (2000) 931-938.
- [52] F. A. Cotton, T. E. Haas, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 10-17.
- [53] F. A. Cotton, T. E. Haas, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 1217-1227.
- [54] J. Mizutani, H. Imoto, T. Saito, *J. Cluster Science* 6 (1995) 523-532.

- [55] R. E. Cramer, K. Yamada, H. Kawaguchi, K. Tatsumi, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1743-1746.
- [56] S. Harris, *Polyhedron* 8 (1989) 2843-2882.
- [57] K. Hegetschweiler, M. Wörh, M. D. Meienberger, R. Nesper, H. W. Schmalle, R. D. Hancock, *Inorg. Chim. Acta* 250 (1996) 35-47.
- [58] R. Miyamoto, S. Kawata, M. Iwaizumi, H. Akashi, T. Shibahara, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 542-546.
- [59] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford 1990.
- [60] B. Silvi, A. Savin, *Nature* 371 (1994) 683-686.

2. OBJETIVOS

“La vida no es fácil. Hay que preservar y, sobre todo, tener confianza en sí misma. Hay que creer que se está dotado para alguna cosa y que esta cosa hay que alcanzarla cueste lo que cueste”

Marie Curie

El estudio de materiales moleculares es un campo multidisciplinar que trata sobre la preparación de sistemas, basados en moléculas, con unas propiedades físico-químicas determinadas. La finalidad del trabajo presentado en esta tesis doctoral consiste en el desarrollo de nuevos compuestos clúster moleculares de molibdeno o wolframio de unidad central $[M_3S_4]$ y $[M_3M'S_4]$ ($M' = Cu, Ni$ ó Pd), con aplicaciones potenciales en medicina, óptica no lineal y catálisis.

El presente trabajo se ha centrado en aquellos complejos clúster que tienen dos de las posiciones externas de coordinación de los átomos de molibdeno o wolframio ocupadas por una difosfina. En general, las fosfinas ocupan un papel único en el diseño de catalizadores y productos farmacéuticos, dada su versatilidad para formar enlaces con metales de transición, M. Las características sinérgicas de las fosfinas, que combinan su capacidad como ligando dador- σ con las interacciones $M \rightarrow P$ de tipo aceptor- π , proporcionan enlaces muy fuertes metal-fósforo. En consecuencia, estos complejos exhiben una estabilidad óptima incluso en situaciones extremas, como son la elevada temperatura y presión requeridas en algunos procesos catalíticos, la alta potencia de la radiación láser utilizada en los experimentos de ONL o las condiciones desafiantes de los procesos *in vivo*.

Con esta finalidad, los objetivos concretos de esta tesis doctoral son los siguientes:

- (i) Desarrollo de nuevas vías de síntesis de clústeres trinucleares cuboidales de molibdeno y wolframio con unidad central $[M_3S_4]$ coordinados a difosfinas y estudio de la reactividad del metal M con vistas a sus aplicaciones potenciales en medicina.
- (ii) Obtención de complejos clúster heterobimetálicos tetranucleares derivados de la unidad $[M_3S_4]$ con cobre, níquel y paladio, y evaluación de sus propiedades como limitadores ópticos y catalizadores.
- (iii) Análisis estructural de los complejos obtenidos y medida de sus propiedades electroquímicas, así como el estudio de la relación entre la estructura electrónica y molecular a través de metodologías mecanocuánticas *ab initio* combinadas con teorías topológicas del enlace.

3. CLÚSTERES $[M_3S_4]$ COORDINADOS

A DIFOSFINAS

3.1. Introducción	23
3.2. Complejos trinucleares de molibdeno o wolframio $[M_3S_4(\text{difos})_3X_3]^+$	25
3.2.1. Síntesis	25
3.2.2. Estructura	36
3.3. Complejos hidroxio $[M_3S_4(\text{difos})_3(\text{OH})_3]^+$ e hidruro $[M_3S_4(\text{difos})_3H_3]^+$	43
3.3.1. Síntesis y estructura	43
3.3.2. Reactividad	57
3.4. Propiedades redox	64
3.5. Referencias bibliográficas	69

“Conocí a verdaderos Alquimistas. Se encerraban en el laboratorio, intentaban evolucionar como el oro y acababan descubriendo la Piedra Filosofal. Porque habían entendido que cuando una cosa evoluciona, evoluciona también todo lo que la rodea”

Paulo Coelho, “El Alquimista”

3.1. INTRODUCCIÓN

El objetivo de este trabajo consiste en la obtención de clústeres triangulares de molibdeno y de wolframio de unidad central $[M_3S_4]$ con difosfinas, concretamente complejos de fórmula $[M_3S_4(\text{difos})_3Y_3]^+$ ($M = Mo, W$; difos = dmpe, dppe; $Y = Cl, Br, OH, H$), así como la síntesis y caracterización de nuevos clústeres cuboidales heterobimetálicos $[M_3M'S_4]$ derivados de estas unidades trinucleares. La primera sección de este capítulo se centra en el diseño de nuevas vías de obtención de compuestos triangulares $[M_3S_4(\text{difos})_3X_3]^+$ ($X = Cl, Br$) con altos rendimientos y de elevada pureza. En la literatura se describen varias estrategias para la preparación de estos compuestos, concretamente la vía de autoorganización, de escisión-sustitución y la vía de intercambio de ligandos.

Los primeros trabajos publicados sobre la síntesis de clústeres de fórmula $[M_3S_4(\text{difos})_3X_3]^+$ ($M = Mo, W$; difos = dmpe, depe; $X = Cl, Br$), utilizan la ruta de autoorganización por reacción de haluros de molibdeno ($MoCl_3(THF)_3$) o wolframio (WCl_4) con NaHS y un exceso de difosfina (dmpe o depe) en una mezcla THF-metanol.[1, 2] Esta vía de síntesis sólo es válida para difosfinas básicas y proporciona los productos anteriormente citados en bajos rendimientos. Estas limitaciones, unidas a la escasa racionalidad inherente a los procesos de autoorganización, es el origen de la falta de estudios posteriores sobre la reactividad de estas especies. Por otro lado, la síntesis de clústeres con difosfinas menos básicas, como es la dppe, de fórmula $[Mo_3S_4(dppe)_3X_3]^+$ ($X = Cl, Br$), se realiza con éxito por primera vez mediante un proceso simultáneo de sustitución de ligandos y de reducción de puentes disulfuro del clúster molecular $(Mo_3S_7X_6)^{2-}$ con dppe en MeOH, con rendimientos cercanos al 50 %.[3] Una estrategia alternativa de obtención de derivados con dppe es mediante intercambio de ligandos tiocianato por difosfina a partir del producto $[W_3S_xSe_{4-x}(NCS)_9]^{5-}$ ($x = 0-4$), para dar lugar a la especie identificada por FAB-MS como $[W_3S_xSe_{4-x}(dppe)_3(NCS)_3]^+$. [4]

En 1985, Fedin y su grupo describen la primera escisión de fases sólidas de molibdeno con monofosfinas (PPh_3) en acetonitrilo, para dar lugar al compuesto $[Mo_3S_4(PPh_3)_2X_4]$. [5] Posteriormente, Cotton y Saito amplían independientemente el proceso de escisión a las fases sólidas poliméricas $\{M_3S_7X_4\}_n$, y utilizan monofosfinas tales como PPh_3 y PEt_3 en varios disolventes, por ejemplo THF y metanol.[6-9] A finales de los 80, Cotton y colaboradores describen la primera

escisión de las fases sólidas de molibdeno con difosfinas básicas, concretamente con dmpe, en THF, para obtener el complejo $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]\text{Cl}\cdot 2\text{MeOH}$, con rendimientos del 48 %.[7] El interés que ha despertado esta estrategia sintética radica en la obtención, en una única etapa, de clústeres moleculares de unidad central $[\text{M}_3\text{S}_4]$ (tipo estructural B₁) a partir de unidades $[\text{M}_3\text{S}_7]$ (tipo estructural B₂) que componen las fases poliméricas. No obstante, la reacción de escisión de la fase $\{\text{W}_3\text{S}_7\text{Br}_4\}_n$ con dmpe en THF no conduce al correspondiente clúster triangular, siendo el único producto caracterizado de la mezcla de reacción el oxocomplejo mononuclear de fórmula $[\text{W}(\text{dmpe})_2\text{OBr}]$. [10] No se han descrito reacciones de escisión de sulfuros poliméricos de fórmula $\{\text{M}_3\text{S}_7\text{X}_4\}_n$ con difosfinas menos básicas y más voluminosas que la dmpe, como es por ejemplo la dppe. Sin embargo, las fases con selenio $\{\text{M}_3\text{Se}_7\text{X}_4\}_n$ se escinden con dppe al calentarlas a reflujo en acetonitrilo o en fundido dando lugar a los compuestos triangulares $[\text{M}_3\text{Se}_4(\text{dppe})_3\text{X}_3]^+$ con rendimientos moderados (30-70%). [4, 11-13]

En la segunda sección del presente capítulo se presentan los estudios de reactividad de los derivados hidroxilo e hidruro $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{difos})_3\text{Y}_3]^+$ (M = Mo, W; difos = dmpe, dppe; Y = OH, H) frente a agentes químicos tales como ácidos, bases y sales de diferente naturaleza. La mayoría de los estudios de reactividad sobre compuestos trinucleares $[\text{M}_3\text{S}_4]$ descritos en la literatura tratan reacciones de sustitución de moléculas de agua en los clústeres acuo $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ por ligandos dadores- σ , por ejemplo tiocianatos o haluros. [14, 15] Los estudios cinéticos llevados a cabo sobre estos complejos acuo indican que un aumento del pH provoca una aceleración en la sustitución de ligandos, debido a la formación de hidroxocomplejos o bases conjugadas. [16, 17] Otro aspecto interesante de la reactividad de los compuestos acuo trinucleares de molibdeno lo constituye la coordinación de acetileno a $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ en HCl, con la consiguiente formación de enlaces C-S para dar lugar a nuevos clústeres derivados con ligandos alquenoditiolatos de fórmula $[\text{M}_3\text{S}_4(\mu\text{-S-C}_2\text{H}_2\text{-}\mu\text{-S})(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$. [18] Los clústeres acuo análogos de wolframio no reaccionan con acetileno, y únicamente se observa reacción con el derivado $[\text{W}_3\text{OS}_3(\text{NCS})_9]^{5-}$. [19]

Todos los compuestos han sido caracterizados mediante espectrometría de masas y técnicas espectrofotométricas, tales como IR, UV-VIS y RMN. La caracterización estructural se ha confirmado mediante difracción de rayos X en monocristal. Por último, se han determinado las propiedades redox de estos

compuestos y se han analizado las diferencias con otros complejos clúster $[M_3S_4]$ descritos en la literatura.

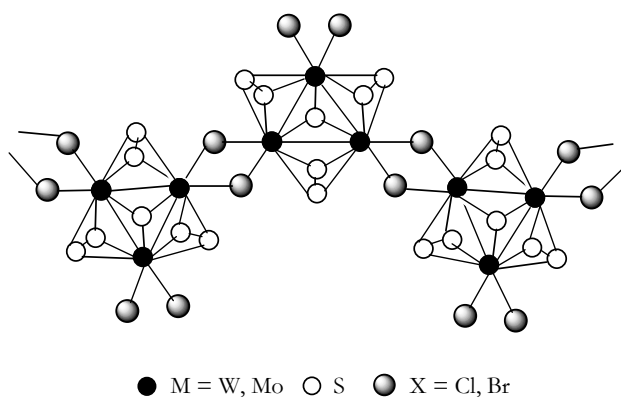
3.2. COMPLEJOS TRINUCLEARES DE MOLIBDENO O WOLFRAMIO $[M_3S_4(difos)_3X_3]^+$

El punto de partida de nuestro trabajo ha consistido en optimizar la síntesis de clústeres triangulares de fórmula $[M_3S_4(difos)_3X_3]^+$ ($M = Mo, W$; difos = dmpe, dppe; $X = Cl, Br$) y diseñar nuevas vías para la preparación de estos complejos. Concretamente, nos hemos centrado en la optimización del proceso de escisión de fases poliméricas $\{M_3S_7X_4\}_n$ con difosfinas, como son la dmpe y la dppe, mediante el estudio de la influencia del disolvente en el proceso de escisión. La elección del tipo de disolvente se ha realizado en base a las características de solubilidad de los productos de reacción y hemos investigado tanto disolventes halogenados como no halogenados.

3.2.1. SÍNTESIS

El precursor utilizado para la síntesis de los clústeres de molibdeno y wolframio de unidad $[M_3S_4]$ con difosfinas ha sido la fase sólida $\{M_3S_7X_4\}_n$. Las fases $\{M_3S_7X_4\}_n$ están formadas por una red tridimensional de clústeres trinucleares que contienen unidades centrales $[M_3S_7]$, pertenecientes al tipo estructural B_2 , interconectadas por puentes halógeno; en la figura 3.1 se representa esquemáticamente la estructura de esta fase. Una formulación más descriptiva para estas fases sólidas es $\{M_3S_7X_2X_{4/2}\}_n$, donde sólo cuatro de los seis halógenos asociados a esta unidad $[M_3S_7]$ actúan como puentes entre los dos metales pertenecientes a unidades clúster diferentes.

De acuerdo con los procedimientos de síntesis descritos en la literatura, el polímero $\{Mo_3S_7Cl_4\}_n$ se obtiene a partir de los elementos en cantidades estequiométricas mediante reacciones en estado sólido a $425^\circ C$ durante dos días, mientras que las fases que contienen bromo $\{M_3S_7Br_4\}_n$ ($M = Mo, W$) se preparan calentando a $300^\circ C$ durante 120 horas, de acuerdo con las ecuaciones 3.1 y 3.2.[7, 20] Los rendimientos obtenidos para $\{Mo_3S_7Cl_4\}_n$ y $\{Mo_3S_7Br_4\}_n$ son del 84 y 70 %, respectivamente.[7, 20]

**Figura 3.1**

Estructura de la fase polimérica $\{M_3S_7X_4\}_n$



La obtención de la fase sólida $\{W_3S_7Cl_4\}_n$ se ha descrito en la literatura mediante reacción en estado sólido de WS_3 y PCl_5 a $180^\circ C$ durante 6 horas, con un rendimiento de reacción del 84 %.[20] No obstante, todos los intentos de síntesis de este producto llevados a cabo en nuestro laboratorio no han permitido obtener el producto deseado. Según el método de síntesis descrito por Fedin y colaboradores, la fase polimérica de wolframio, $\{W_3S_7Br_4\}_n$, se obtiene a partir de los elementos con un rendimiento del 97 %.[20] La identificación de estas fases se ha llevado a cabo principalmente por espectroscopia de infrarrojo (IR). Los espectros de dichos compuestos se caracterizan por la presencia de bandas poco intensas en la región de $600-300\text{ cm}^{-1}$, según el espectro publicado para $\{W_3S_7Br_4\}_n$ (figura 3.2). La asignación de la frecuencia de vibración $M-(\mu_3-S)$, alrededor de 461 cm^{-1} para el caso de las fases de molibdeno y de 445 cm^{-1} para la análoga de wolframio, se realiza por analogía a la descrita en la bibliografía para los clústeres de fórmula $(Mo_3S_{13})^{2-}$, $(Mo_3S_7Cl_6)^{2-}$ y $(W_3S_7Br_6)^{2-}$, estructuralmente similares a estas fases $\{M_3S_7X_4\}_n$ ($M = Mo, W; X = Cl, Br$).[3, 20, 21] De acuerdo con los estudios realizados por Fedin y su grupo, las frecuencias de vibración $M-\mu_2-S_2$ más características se encuentran entre 331 y 395 cm^{-1} para las fases de molibdeno $\{M_3S_7X_4\}_n$ y entre 318 y 378 cm^{-1} para $\{W_3S_7Br_4\}_n$. Las vibraciones S-S asociadas a los puentes disulfuro de la unidad $[M_3S_7]$

aparecen entre 540 y 561 cm^{-1} . Todos los intentos de caracterización de las fases $\{M_3S_7X_4\}_n$ realizados mediante difracción de rayos X de polvo han sido infructuosos debido al bajo grado de cristalinidad de estos productos. Estos resultados concuerdan con los descritos por Fedin *et al.* para la fase $\{W_3S_7Br_4\}_n$. [20]

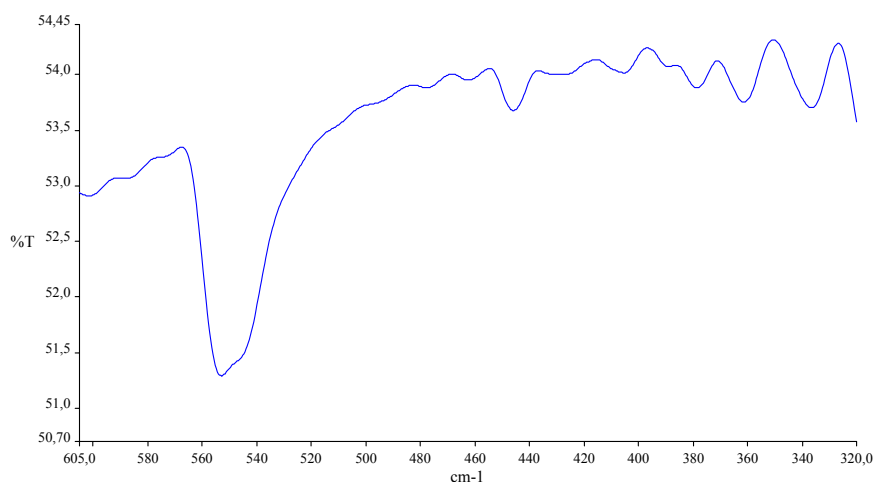
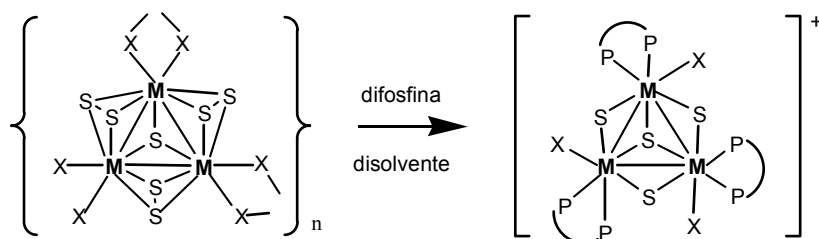


Figura 3.2

Espectro IR de la fase sólida polimérica $\{W_3S_7Br_4\}_n$

Al llevar a cabo la reacción entre las fases sólidas $\{M_3S_7X_4\}_n$ ($M = Mo, W$; $X = Cl, Br$) con un exceso de dmpe o dppe en CH_2Cl_2 a reflujo, se produce instantáneamente un cambio de color pardo a verde para los derivados de molibdeno y a azul para los derivados de wolframio. Una vez finalizada la reacción, la mezcla de reacción se filtra para eliminar el producto de partida que no ha reaccionado y los productos obtenidos se purifican mediante cromatografía de columna, utilizando como fase móvil diclorometano, acetona y como eluyente una disolución saturada de KPF_6 en acetona. Las reacciones involucradas se representan en el esquema 3.1. El agente responsable del proceso de escisión-sustitución de ligandos es la difosfina, que produce un cambio estructural en la unidad central clúster $[M_3S_7]$ (tipo estructural B_2) a $[M_3S_4]$ (tipo estructural B_1). La fuerza motriz de la reacción se atribuye a la reducción de los puentes disulfuro a la vez que las fosfinas pasan a ocupar las posiciones de coordinación externas del metal.



Esquema 3.1

Síntesis de clústeres de fórmula $[M_3S_4(\text{difos})_3X_3]^+$

En estas condiciones de reacción, las fases con cloro son más reactivas que las que contienen bromo, ya que estas últimas no reaccionan con dppe. La utilización de CH_2Cl_2 como disolvente para la reacción entre $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4\}_n$ y dmpe, aumenta el rendimiento del producto $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$ hasta el 80 % en comparación con el 48 % obtenido en THF, mientras que la escisión con dppe en CH_2Cl_2 da lugar al producto $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Cl}_3]^+$ con un rendimiento del 30 %.[7] Al hacer reaccionar las fases bromadas, $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4\}_n$ y $\{\text{W}_3\text{S}_7\text{Br}_4\}_n$, con dmpe en diclorometano se obtiene una mezcla de productos clúster triangulares con diferente relación de ligandos cloro y bromo. En la figura 3.3 se representa el espectro de masas de los productos de la mezcla de reacción de $\{\text{W}_3\text{S}_7\text{Br}_4\}_n$ con dmpe en CH_2Cl_2 , donde se pueden observar los picos correspondientes a los clústeres catiónicos $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3]^+$ (**3**) a 1370 u.m.a., $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{ClBr}_2]^+$ (1325 u.m.a.) y $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_2\text{Br}]^+$ (1281 u.m.a.).

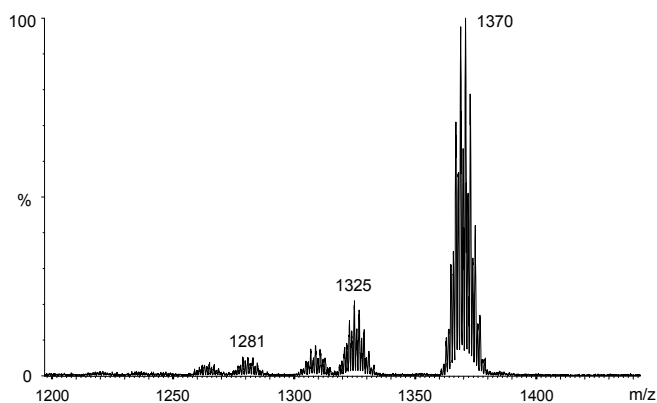


Figura 3.3

Espectro de masas de los productos de la reacción de escisión de $\{\text{W}_3\text{S}_7\text{Br}_4\}_n$ con dmpe utilizando CH_2Cl_2 como disolvente

Las diferentes señales del espectro se han asignado por comparación con las distribuciones isotópicas teóricas y experimentales, encontrándose una buena concordancia en todos los casos, como se muestra en la figura 3.4, para el pico de relación masa/carga a 1325 u.m.a. y de formulación $[W_3S_4(dmpe)_3ClBr_2]^+$.

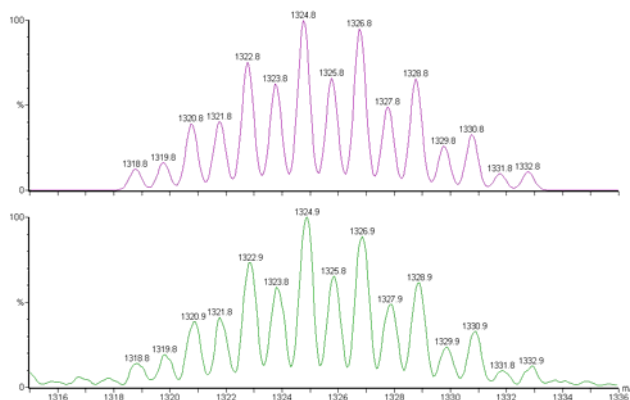


Figura 3.4

Espectro simulado (arriba) y experimental (abajo) del pico centrado a 1325 u.m.a. asignado al clúster $[W_3S_4(dmpe)_3ClBr_2]^+$

Al llevar a cabo la reacción de las fases poliméricas bromadas $\{M_3S_7Br_4\}_n$ ($M = Mo, W$) en CH_2Br_2 se obtiene un único compuesto, mientras que si se hacen reaccionar las fases cloradas en dicho disolvente se obtienen mezclas de compuestos con distintas proporciones de halógeno, lo que pone de manifiesto que la reacción de escisión de las fases poliméricas de fórmula $\{M_3S_7X_4\}_n$ con difosfinas produce un intercambio de halógenos entre el disolvente y los productos de reacción. La existencia de mezcla de halógenos terminales en estos clústeres trinucleares queda confirmada mediante la técnica de difracción de rayos X en monocristal. Concretamente, se ha caracterizado estructuralmente el compuesto de composición media $[Mo_3S_4(dppe)_3Cl_{2.25}Br_{0.75}]^+$, representada en la figura 3.5, que se obtiene a partir de la reacción de $\{Mo_3S_7Cl_4\}_n$ y dppe en dibromometano. Este producto cristaliza en el seno de una disolución que contiene una mezcla de las especies $[Mo_3S_4(dppe)_3Cl_3]^+$ (**4**)⁺, $[Mo_3S_4(dppe)_3Cl_2Br]^+$ y $[Mo_3S_4(dppe)_3ClBr_2]^+$ identificadas por espectrometría de masas.

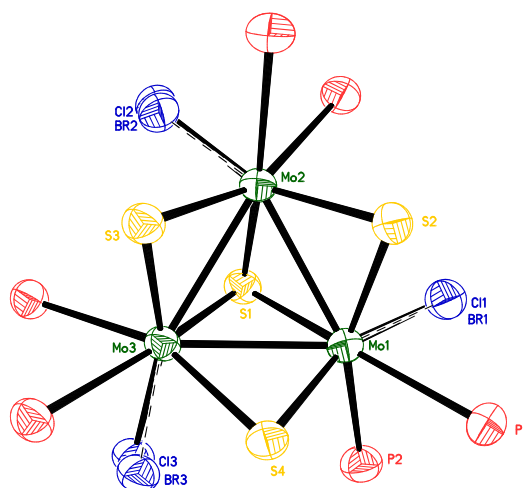


Figura 3.5

Estructura cristalográfica simplificada del catión $[Mo_3S_4(dppe)_3Cl_{2.25}Br_{0.75}]^+$. Los átomos de carbono e hidrógeno de la fosfina se han omitido por claridad.

Las características estructurales básicas de este cristal coinciden con las publicadas para el catión $[Mo_3S_4(dmpe)_3Cl_3]^+$, aunque los dos compuestos no son isoestructurales.[2] La unidad $[Mo_3S_4]$ pertenece al tipo estructural B_1 , donde los tres átomos metálicos forman aproximadamente un triángulo equilátero con una distancia de enlace Mo-Mo promedio de 2.777[6] Å. En la siguiente sección se discutirán con mayor detalle la estructura de estos compuestos junto con la de los otros clústeres con geometrías similares.

En la tabla 3.1 se resumen las condiciones experimentales y los rendimientos obtenidos al llevar a cabo la escisión de las fases $\{M_3S_7X_4\}_n$ con dmpe y dppe. Las condiciones de reacción se han restringido haciendo coincidir el halógeno del disolvente con el de la fase sólida precursora. A partir de estos resultados se puede concluir que los compuestos puros únicamente se obtienen cuando los halógenos de la fase sólida y el disolvente coinciden. Respecto a los rendimientos de reacción, cabe destacar que la escisión con fosfinas más básicas como la dmpe proporciona mejores rendimientos que la reacción con dppe, menos básica y con un mayor impedimento estérico, llegándose incluso a no observar reacción entre $\{M_3S_7Br_4\}_n$ y la dppe.

Tabla 3.1

Resultados de la obtención de clústeres $[M_3S_4(difos)_3X_3](PF_6)$ ($M = Mo, W$; $difos = dmpe, dppe$; $X = Cl, Br$) (1)-(6) a través de la ruta de escisión de fases $\{M_3S_7X_4\}_n$ con difosfinas en disolventes halogenados

Producto	Fase sólida precursora	Condiciones experimentales	Rdto. (%)
$[Mo_3S_4(dmpe)_3Cl_3](PF_6)$ (1)	$\{Mo_3S_7Cl_4\}_n$	dmpe; CH_2Cl_2	80
$[Mo_3S_4(dppe)_3Cl_3](PF_6)$ (4)	"	dppe; CH_2Cl_2	30
$[Mo_3S_4(dmpe)_3Br_3](PF_6)$ (2)	$\{Mo_3S_7Br_4\}_n$	dmpe; CH_2Br_2	25
$[Mo_3S_4(dppe)_3Br_3](PF_6)$ (5)	"	dppe; CH_2Br_2	No reacciona
$[W_3S_4(dmpe)_3Br_3](PF_6)$ (3)	$\{W_3S_7Br_4\}_n$	dmpe; CH_2Br_2	25
$[W_3S_4(dppe)_3Br_3](PF_6)$ (6)	"	dppe; CH_2Br_2	No reacciona

Por otra parte, la escisión de fases cloradas proporcionan mayores rendimientos. Esta tendencia había sido observada previamente en procesos de escisión de estas fases poliméricas con monofosfinas. Por ejemplo, la escisión de $\{Mo_3S_7X_4\}_n$ con PEt_3 en THF da lugar a la especie $[Mo_3S_4(PEt_3)_3Cl_4(H_2O)_2] \cdot OPEt_3$ con un rendimiento del 45 % frente al 32 % obtenido para el clúster análogo de molibdeno $[Mo_3S_4(PEt_3)_3Br_4(OPEt_2H)(H_2O)] \cdot 2THF$. [6] La naturaleza del metal no influye en los rendimientos de los productos bromados obtenidos, (2) y (3), en las mismas condiciones de reacción, al contrario de lo que ocurre en el proceso de escisión de $\{W_3S_7Br_4\}_n$ con PEt_3 , a través del cual se obtiene el complejo $[W_3S_4(PEt_3)_3Br_4(OPEt_2H)(H_2O)] \cdot 2THF$ con un rendimiento del 20 %, frente al 32 % obtenido para el clúster análogo de molibdeno. [6]

Establecidas, por una parte, las limitaciones de los disolventes halogenados y considerando, por otra, los antecedentes de escisión de $\{Mo_3Se_7Cl_4\}_n$ y $\{W_3Se_7Br_4\}_n$ con dppe en acetonitrilo, decidimos estudiar el acetonitrilo como disolvente en estas reacciones de escisión-sustitución. [4, 11, 12] La reacción de las fases sólidas suspendidas en acetonitrilo a reflujo con un exceso de difosfina, dmpe o dppe durante 48 horas, da lugar a una disolución de color verde en el caso de la obtención de derivados de molibdeno y azul en el caso del wolframio, al igual que sucede en la escisión de estas fases sólidas en disolventes halogenados, descrita anteriormente. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3.2.

Tabla 3.2

Resultados de la obtención de clústeres $[M_3S_4(\text{difos})_3X_3](PF_6)$ ($M = Mo, W$; $\text{difos} = \text{dmpe}, \text{dppe}$; $X = Cl, Br$) **(1)-(6)** a través de la ruta de escisión de fases $\{M_3S_7X_4\}_n$ con difosfinas en acetonitrilo

Producto	Fase sólida precursora	Condiciones experimentales	Rdto. (%)
$[Mo_3S_4(\text{dmpe})_3Cl_3](PF_6)$ (1)	$\{Mo_3S_7Cl_4\}_n$	dmpe; CH_3CN	94
$[Mo_3S_4(\text{dppe})_3Cl_3](PF_6)$ (4)	"	dppe; CH_3CN	90
$[Mo_3S_4(\text{dmpe})_3Br_3](PF_6)$ (2)	$\{Mo_3S_7Br_4\}_n$	dmpe; CH_3CN	93
$[Mo_3S_4(\text{dppe})_3Br_3](PF_6)$ (5)	"	dppe; CH_3CN	70
$[W_3S_4(\text{dmpe})_3Br_3](PF_6)$ (3)	$\{W_3S_7Br_4\}_n$	dmpe; CH_3CN	96
$[W_3S_4(\text{dppe})_3Br_3](PF_6)$ (6)	"	dppe; CH_3CN	77

A partir de estos resultados concluimos que el CH_3CN es un buen disolvente para la síntesis de clústeres de fórmula general $[M_3S_4(\text{difos})_3X_3]^+$ ya que: (i) no se producen mezclas de compuestos; (ii) los rendimientos de reacción ($\geq 70\%$) superan los obtenidos en diclorometano o dibromometano; (iii) la reacción de escisión de fases sólidas bromadas $\{M_3S_7Br_4\}_n$ con dppe sí que tiene lugar, a diferencia de los resultados obtenidos en CH_2Br_2 ; (iv) los mejores rendimientos, superiores al 93 %, se obtienen cuando la escisión se lleva a cabo con dmpe; al escindir la fase clorada $\{Mo_3S_7Cl_4\}_n$ con dppe, de menor basicidad que la dmpe, también se obtienen rendimientos altos, mientras que la escisión de $\{M_3S_7Br_4\}_n$ con dppe proporciona una ligera disminución del rendimiento de reacción (*ca.* 74 %). El uso de acetonitrilo como disolvente ha permitido sintetizar por primera vez los compuestos $[Mo_3S_4(\text{dmpe})_3Br_3]^+$ **(2)**⁺ y $[W_3S_4(\text{dppe})_3Br_3]^+$ **(6)**⁺. En general, se aprecian mayores rendimientos para las fases cloradas, al igual que ocurre en las reacciones de escisión con disolventes halogenados. Por otra parte, los rendimientos obtenidos a partir de la escisión con difosfinas de las fases con wolframio son similares a los que se obtienen con molibdeno, independientemente de la naturaleza del halógeno, al contrario de lo que ocurre con las reacciones de escisión llevadas a cabo con disolventes halogenados (tabla 3.1). En base a estos resultados, se puede concluir que la escisión de fases sólidas $\{M_3S_7X_4\}_n$ con difosfinas en acetonitrilo constituye un procedimiento general y sencillo para la preparación de clústeres de fórmula $[M_3S_4(\text{difos})_3X_3]^+$.

Todos los compuestos preparados han sido caracterizados por espectrometría de masas utilizando la técnica de electrospray, de forma análoga a la identificación de mezclas de compuestos de fórmula general $[W_3S_4(dmpe)_3Cl_xBr_{3-x}]^+$ ($x=0-2$) discutida con anterioridad. Adicionalmente, se ha llevado a cabo un estudio sistemático de fragmentaciones de estos clústeres $[M_3S_4(difos)_3X_3]^+$, así como un análisis de estabilidad del pico molecular en las condiciones impuestas por el electrospray. Esta técnica se caracteriza por las suaves condiciones de ionización que genera, por lo que se obtienen espectros de alta sensibilidad a bajas concentraciones de analito. Esta fuente de ionización está especialmente indicada para determinar relaciones masa/carga de compuestos de alto peso molecular y fácilmente ionizables, como son las proteínas. También permite estudiar las fragmentaciones moleculares e incluso generar iones multicargados mediante mecanismos electroquímicos complejos que dependen en gran medida de las condiciones del medio.[22, 23]

La característica principal de los espectros de masas de los compuestos numerados del (1) al (6), es la presencia del pico correspondiente al ion molecular de fórmula general $[M_3S_4(difos)_3X_3]^+$ ($M = Mo, W$; difos = dmpe, dppe; $X = Cl, Br$) que nos da una indicación de gran estabilidad. Al aumentar el voltaje de cono se observan fragmentaciones que corresponden a pérdidas sucesivas de una o dos difosfinas, tal como se indica en la figura 3.6 para el ion $[W_3S_4(dmpe)_3Br_3]^+$ (3)⁺.

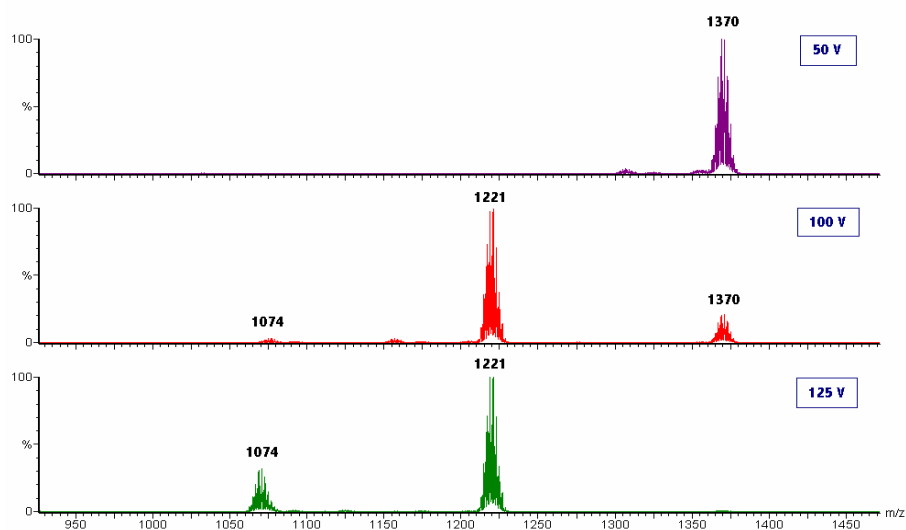


Figura 3.6

Espectros de masas del ion $[W_3S_4(dmpe)_3Br_3]^+$ (3)⁺ y asignación de picos (u.m.a.) a voltajes de cono de 50, 100 y 125 V utilizando CH_3CN como fase móvil

En ningún caso se observan fragmentaciones que afecten a la unidad $[M_3S_4]$ y tampoco se observan pérdidas de halógenos, por lo que la unidad $[M_3S_4Cl_3]$ se comporta como una entidad robusta. Este hecho contrasta con la facilidad de intercambio de halógenos entre el clúster y el disolvente observado en el proceso de escisión de las fases $\{M_3S_7X_4\}_n$ con difosfinas discutida anteriormente.

La identificación de los productos del (1) al (6) también se ha realizado mediante análisis por espectroscopia de infrarrojo (IR) a modo de huella dactilar. Conforme a lo concluído anteriormente, la reacción de escisión de las fases poliméricas $\{M_3S_7X_4\}_n$ con difosfinas produce la rotura de los puentes halógeno y la reducción de los puentes disulfuro, para dar lugar a derivados moleculares con difosfinas. La espectroscopia IR evidencia el cambio estructural de la unidad $[M_3S_7]$ a $[M_3S_4]$ con la desaparición de la frecuencias de vibración de los azufres puente disulfuro (S-S) características de las fases sólidas de partida entre 540 y 561 cm^{-1} y de las frecuencias vibracionales $M-\mu_2-S_{ec}$ observadas entre 318 y 395 cm^{-1} . Estos resultados ponen de manifiesto la labilidad del azufre S_{ec} situado en posición ecuatorial o coplanar al plano metálico, representado en la figura 3.7, frente a agentes reductores, como son las difosfinas.[3, 20] En todos los compuestos numerados del (1) al (6), se observan frecuencias de vibración muy intensas características del contraión PF_6^- a 840 y 557 cm^{-1} así como las asociadas a los enlaces C-C y C-P de las difosfinas a entre 900 y 2500 cm^{-1} . [24, 25]

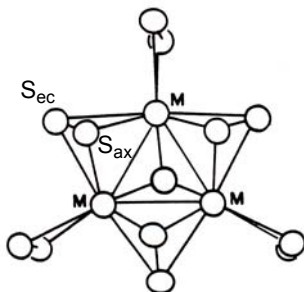
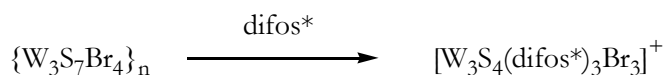


Figura 3.7

Azúfres en posición axial y ecuatorial de la unidad clúster $[M_3S_7]$

Dado que la ruta de escisión de las fases $\{M_3S_7X_4\}_n$ con dmpe o dppe lleva a compuestos $[M_3S_4(difos)_3X_3]^+$ estables y en altos rendimientos, se decidió abordar la preparación de derivados clúster de tipo estructural $[M_3S_4]$ coordinados a fosfinas

con grupos polares con la finalidad de aumentar su solubilidad en agua. El desarrollo de una química acuosa de compuestos clúster [W₃S₄] que sean estables en un amplio intervalo de pH es de gran interés, dado el papel de estos compuestos en catálisis o como agentes de contraste.[26-28] En este sentido, se ha investigado la vía de escisión del polímero {W₃S₇Br₄}_n con fosfinas, que contienen grupos hidrofílicos, de gran carácter coordinante, representada en el esquema 3.2.



Esquema 3.2

Obtención de clústeres solubles en agua con fosfinas

Entre las fosfinas solubles en agua apropiadas para la escisión de fases sólidas {W₃S₇Br₄}_n, se encuentran las mono- y difosfinas comerciales que tienen incorporados grupos sulfonato, como por ejemplo los compuestos (i) e (ii) representados en la figura 3.8. Otro buen precursor para la obtención de clústeres solubles en agua es la difosfina comúnmente denominada dhmpe (etiquetada como (iii) en la figura 3.8), que contiene grupos hidroxilo y posee una basicidad y un impedimento estérico similar a la dmpe que tan buenos resultados ha proporcionado.

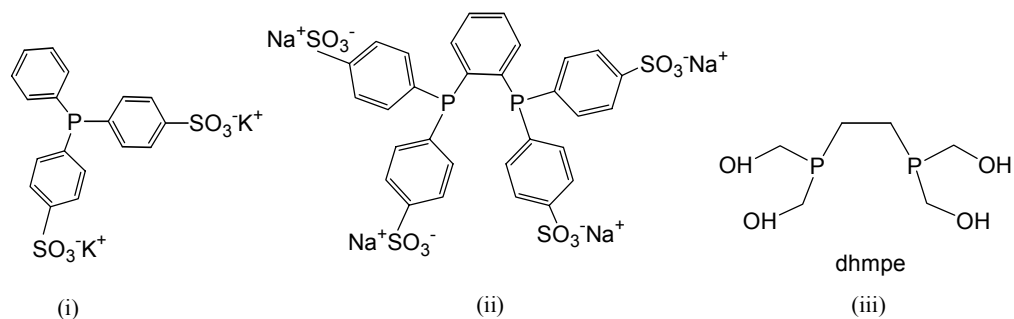


Figura 3.8

Fosfinas solubles en agua: (i) sal dipotásica de bis(p-sulfonatofenil)fenilfosfina; (ii) sal tetrasódica de 1,2-bis(di-4-sulfinatofenilfosfino)benzeno; (iii) 1,2-bis(dihidroxi metilfosfino)etano (dhmpe)

La síntesis de la dhmpe se realiza bajo atmósfera de nitrógeno, según el procedimiento descrito en la literatura.[29] Se han llevado a cabo varios intentos de

escisión de fases poliméricas de wolframio con las fosfinas (i)-(iii) en metanol o acetonitrilo, a temperatura ambiente e incluso a reflujo, pero en ningún caso se obtiene el producto deseado y se recupera la fase sólida de partida.

Con el objetivo de favorecer la reactividad de la unidad $[W_3S_7]$ frente a fosfinas, se han llevado a cabo reacciones de sustitución de ligandos a partir del clúster molecular $(W_3S_7Br_6)^{2-}$; Fedin *et al.* describen la síntesis de este compuesto mediante escisión de la fase $\{W_3S_7Br_4\}_n$ con PPh_4Br en estado sólido a alta temperatura.[20] No obstante, todas las reacciones llevadas a cabo con las fosfinas representadas anteriormente (*vide supra*) no han dado lugar a evidencias de coordinación de ligandos a la unidad clúster mediante las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo.

3.2.2. ESTRUCTURA

La técnica de difracción de rayos X en monocristal ha permitido realizar la caracterización estructural del clúster de fórmula $[Mo_3S_4(dppe)_3Cl_{2.25}Br_{0.75}]^+$. Este compuesto es el primer clúster de molibdeno con dppe identificado cristalográficamente. Las características estructurales básicas de este compuesto, representado anteriormente en la figura 3.5, son similares a las de los clústeres de dmpe $[M_3S_4(dmpe)_3X_3]^+$ ($M = Mo, W$; $X = Cl, Br$) descritas en la literatura, sin observarse grandes desviaciones en las distancias interatómicas.[2, 30, 31] La tabla 3.3 lista las distancias de enlace más relevantes descritas para estos compuestos junto con las del clúster $[Mo_3S_4(dppe)_3Cl_{2.25}Br_{0.75}]^+$. Los tres átomos metálicos de la unidad trimetálica asociada a este compuesto forman un triángulo con distancias de enlace 2.771(3), 2.781(3) y 2.776(3) Å, respectivamente. Las pequeñas desviaciones respecto a la simetría C_{3v} de la unidad $[Mo_3]$ pueden atribuirse a fuerzas de empaquetamiento, por lo que se considera una simetría efectiva C_{3v} con una distancia Mo-Mo promedio de 2.777[6] Å. Además, no existen diferencias significativas en las distancias intermetálicas entre los clústeres de molibdeno y wolframio. Estas distancias M-M concuerdan con la existencia de un enlace sencillo entre los átomos de molibdeno adyacentes y con un estado de oxidación (IV) para cada metal.

Tabla 3.3

Distancias de enlace promedio (\AA) más representativas de clústeres trinucleares con unidad central $[M_3S_4]$

Distancia (\AA)	$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Cl}_{2.25}\text{Br}_{0.75}(\text{BF}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}]$	$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3](\text{PF}_6) \cdot \text{CH}_3\text{OH}[2]$	$[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3](\text{PF}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}[30]$	$[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3](\text{PF}_6)[31]$
Grupo espacial	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>R</i> 3 <i>c</i>	<i>R</i> 3 <i>c</i>	<i>I</i> 23
M-M	2.777[6]	2.766(4)	2.755(1)	2.759(2)
M-(μ_3 -S)	2.359[5]	2.360(9)	2.382(5)	2.37(1)
M-(μ_2 -S) ^a	2.280[5]	2.290(7)	2.288(5)	2.30(1)
M-(μ_2 -S) ^b	2.320[4]	2.336(7)	2.327(3)	2.33(1)
M-(μ_2 -S) _{prn}	2.300[28]	2.313[33]	2.313[33]	2.315[21]
M-X (X=Cl, Br)	-	2.473(7)	2.448(4)	2.641(4)
M-P(1) ^c	2.576[6]	2.534(8)	2.520(4)	2.51(1)
M-P(2) ^d	2.658[12]	2.605(8)	2.595(3)	2.61(1)

^a Distancia *trans* al enlace M-X

^c Distancia *trans* al enlace M-S(1)

() Desviación estándar de la medida

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

^d Distancia *trans* al enlace M-S(2)

[] Desviación estándar del valor promedio

En todos los compuestos, la esfera de coordinación alrededor de cada átomo metálico, sin considerar el enlace metal-metal, es un octaedro distorsionado formado por un ligando azufre puente a los tres metales μ_3 -S, dos azufres puente μ_2 -S, dos átomos de fósforo pertenecientes a la difosfina que se encuentran en posición *trans* al μ_3 -S y *trans* al μ_2 -S, respectivamente, y el ligando X también dispuesto en posición *trans* al azufre puente, conforme a la estructura simplificada del clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Cl}_{2.25}\text{Br}_{0.75}]^+$ representada en la figura 3.5. Aunque el triángulo definido por los átomos metálicos puede considerarse como equilátero, existen pequeñas desviaciones de la simetría C_{3v} en la unidad $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$ que podemos atribuir a la disposición de dos fósforos y un halógeno en las posiciones externas de cada átomo metálico. Por ejemplo, en el clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Cl}_{2.25}\text{Br}_{0.75}]^+$, se observan dos distancias diferentes Mo-(μ_2 -S) a 2.28 y 2.32 Å. La distancia Mo-(μ_2 -S) que está aproximadamente en posición *trans* al fósforo, es significativamente más larga (ca. 0.04 Å) que la *trans* al halógeno. Estas diferencias pueden atribuirse a la mayor influencia *trans* del ligando fosfina frente al halógeno. En todos los clústeres con halógenos terminales listados en la tabla 3.3 se pone de manifiesto esta tendencia. Por otra parte, los dos tipos de distancias Mo-P en $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Cl}_{2.25}\text{Br}_{0.75}]^+$ difieren en aproximadamente 0.08 Å, siendo más larga la distancia *trans* al azufre puente. La distancia Mo-(μ_3 -S) es ligeramente más larga que la distancia Mo-(μ_2 -S), como cabe esperar en ligandos con coordinación μ_3 - frente a los ligandos puente coordinados.

El compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Cl}_{2.25}\text{Br}_{0.75}]^+$ comparte las características estructurales básicas con los otros complejos $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{difos})_3\text{X}_3]^+$ (M = Mo, W; difos = dmpe, dppe; X = Cl, Br) descritos en la literatura, aunque a diferencia de éstos, es el único derivado que cristaliza en un grupo espacial centrosimétrico. No obstante, si efectuamos un estudio de la disposición de los ligandos en el clúster de fórmula general $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{difos})_3\text{X}_3]^+$, es posible identificar los dos enantiómeros representados en la figura 3.9, y que podemos denominar *R* y *S*, en función del sentido de giro de los ligandos X. Experimentalmente, se ha observado que las reacciones de escisión de fases sólidas $\{\text{M}_3\text{S}_7\text{X}_4\}_n$ con dmpe o dppe proporcionan en todos los casos mezclas racémicas de clústeres $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{difos})_3\text{X}_3]^+$.

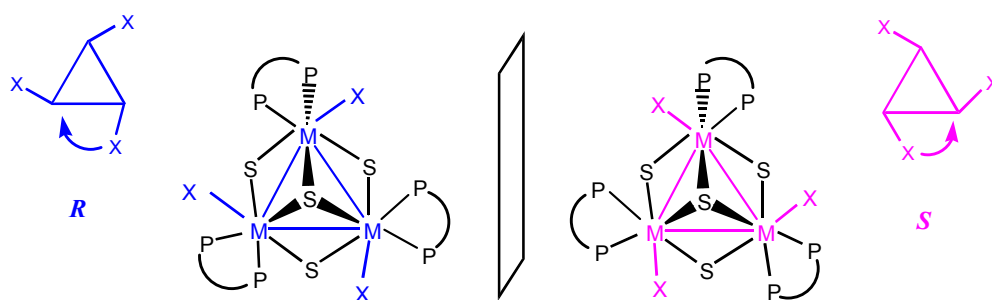


Figura 3.9
Enantiómeros R y S del clúster $[M_3S_4(\text{difos})_3X_3]^+$

Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos $[M_3S_4(\text{difos})_3X_3](\text{PF}_6)$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$; difos = dmpe, dppe; $X = \text{Cl}, \text{Br}$) numerados del (1) al (6) presentan tres señales de resonancia; en todos los derivados se detecta una señal a desplazamientos químicos más negativos en forma de septuplete, característica del anión PF_6^- , y dos señales que se observan a campos más bajos que se corresponden con los átomos de fósforo que se encuentran localizados por encima y por debajo del plano trimetálico, respectivamente.[1, 3, 7] En la tabla 3.4 se recogen los desplazamientos y mutiplicidades de las señales asociadas a los núcleos de fósforo pertenecientes a las difosfinas en los compuestos (1)-(6).

Tabla 3.4
Desplazamientos químicos (ppm) del espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los núcleos de fósforo pertenecientes a la difosfina de los compuestos (1)-(6)

Producto	δ (ppm)	
$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3](\text{PF}_6)$ (1)	21.77 (c)	31.54 (c)
$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Cl}_3](\text{PF}_6)$ (4)	26.92 (t)	36.32 (t)
$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3](\text{PF}_6)$ (2)	15.13 (c)	29.13 (c)
$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3](\text{PF}_6)$ (5)	21.26 (t)	34.05 (t)
$[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3](\text{PF}_6)$ (3)	0.02 (s)	2.03 (s)
$[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3](\text{PF}_6)$ (6)	2.94 (d)	7.90 (d)

Las señales de fósforo pertenecientes a los clústeres de molibdeno resuenan a frecuencias más altas que en los derivados de wolframio. Además, el cambio de cloro por bromo en los derivados de molibdeno $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{difos})_3\text{X}_3]^+$ produce un desplazamiento de señales a frecuencias más bajas. Estas tendencias se pueden relacionar con las diferencias de densidad electrónica entre átomos metálicos o entre halógenos, respectivamente. Por otra parte, los desplazamientos químicos en los derivados de dppe son más positivos que en los clústeres con dmpe, fenómeno atribuible a las diferencias de basicidad entre las difosfinas.

La multiplicidad de las señales asignadas a los núcleos de fósforo pertenecientes a los compuestos clúster (singlete, doblete, triplete o cuadruplete) depende tanto del metal como de la difosfina. Los clústeres de wolframio presentan singletes (**3**) o dobletes (**6**), además de los picos satélite originados por el acoplamiento de los núcleos de fósforo y el núcleo ^{183}W , con una relación de intensidades 1:12:1 debida a la abundancia natural de dicho isótopo (14.4%). Los dobletes que se presentan en el RMN del compuesto $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3](\text{PF}_6)$ (**6**) se pueden interpretar como un acoplamiento P-M-P entre los átomos de fósforo situados en posición geminal ($^2J_{\text{P-Pgem}} = 5.5 \text{ Hz}$; figura 3.10), mientras que los triplete de los espectros de $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{X}_3](\text{PF}_6)$ (**4**) y (**5**) son consecuencia de un acoplamiento P-M-M-P con dos núcleos magnéticamente equivalentes que ocupan las posiciones *trans* (constante $^3J_{\text{P-Ptrans}}$ de aproximadamente 10 Hz).

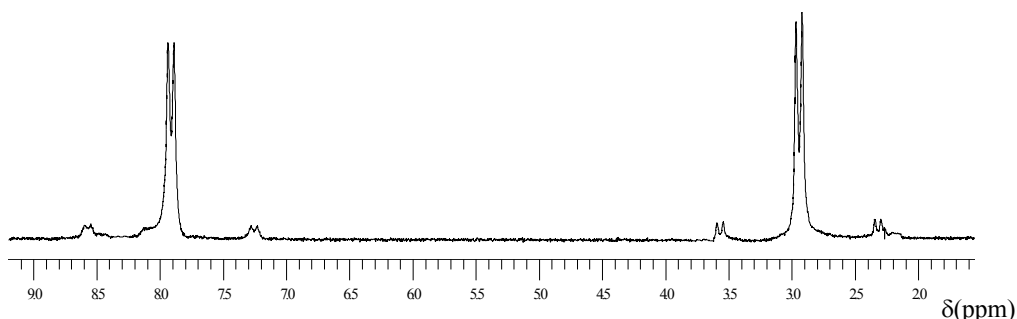


Figura 3.10

Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3]^+$ (**6**)⁺

Los compuestos de molibdeno que contienen dmpe, (**1**) y (**2**), muestran señales con forma de cuadruplete, cuyos desplazamientos químicos son de 21.77 y 31.54 ppm para el compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3](\text{PF}_6)$ (**1**) y de 15.13 y 29.13 ppm en el caso del

[Mo₃S₄(dmpe)₃Br₃](PF₆) (**2**) para cada núcleo de fósforo no equivalente, etiquetados como P_A y P_B, respectivamente. El espectro de RMN del compuesto [Mo₃S₄(dmpe)₃Cl₃]⁺ coincide con el publicado en la bibliografía por Cotton y colaboradores.[7] Sin embargo, la interpretación de cada una de las señales como doblete de dobletes, a partir de un tratamiento de primer orden ignora una de las constantes de acoplamiento P-Mo-Mo-P. Así, estos autores justifican el doblete de dobletes mediante un acoplamiento con uno de los dos átomos de fósforo en *trans* con una constante de ³J_{P-Ptrans} = 15.4 Hz (ignorando el acoplamiento con el segundo átomo equivalente de fósforo en *trans*), seguido de un acoplamiento con el fósforo geminal, con una constante de acoplamiento ²J_{P-Pgem} = 5.6 Hz. En nuestra opinión, el no considerar una de las interacciones con el P en *trans* no está justificada, por lo que decidimos llevar a cabo un tratamiento de segundo orden, considerando el clúster como un sistema de tipo AA'A''BB'B'', con dos grupos de tres núcleos de fósforo químicamente equivalentes, pero no magnéticamente equivalentes. Para el estudio de las constantes de acoplamiento del clúster [Mo₃S₄(dmpe)₃Cl₃]⁺, representado en la figura 3.11, se han impuesto las restricciones propias de la simetría C₃ del sistema.

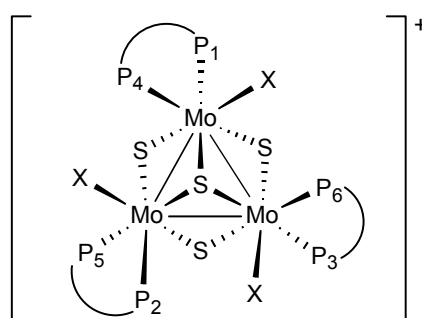


Figura 3.11

Esquema estructural y numeración de los átomos del clúster de fórmula [Mo₃S₄(dmpe)₃X₃]⁺ (X = Cl (**1**)⁺, Br (**2**)⁺)

De acuerdo con la nomenclatura de los átomos de fósforo definida en la figura 3.11 para el clúster de fórmula general [Mo₃S₄(dmpe)₃X₃]⁺ (X = Cl, Br), se obtienen las siguientes combinaciones: ²J_{P-Pgem} = J_{P1P4} = J_{P2P5} = J_{P3P6}; ³J_{P-Ptrans} = J_{P4P5} = J_{P4P3} = J_{P2P1} = J_{P2P3} = J_{P6P1} = J_{P6P5}; ³J_{P-Pcis} = J_{P1P5} = J_{P1P3} = J_{P5P3}; ³J'_{P-Pcis} = J_{P4P2} = J_{P4P6} = J_{P2P6}. La constante de acoplamiento ³J_{P-Pcis} es resultado de la interacción entre los núcleos de fósforo en

posición *trans* al enlace Mo-(μ_3 -S), mientras que la constante ${}^3J_{\text{P-Pcis}}$ relaciona los fósforos en posición *trans* al enlace Mo-(μ_2 -S).

En la figura 3.12 se muestra el espectro experimental de RMN de ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y el correspondiente espectro simulado para el compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$, junto con los valores de las constantes de acoplamiento listados en la tabla 3.5 y obtenidos mediante el proceso iterativo utilizando el programa gNMR.[32] Se ha llevado a cabo una simulación análoga para el clúster catiónico $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3]^+$, obteniéndose los valores de constantes de acoplamiento enunciadas en la tabla 3.5.

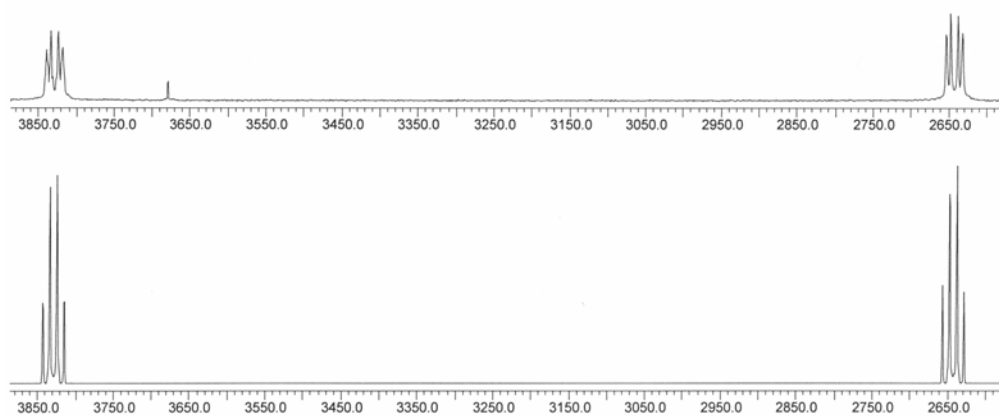


Figura 3.12

Espectros experimental (arriba) y simulado (abajo) de RMN de ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$ (**1**)⁺

Tabla 3.5

Constantes de acoplamiento de RMN ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{X}_3]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**1**)⁺, Br (**2**)⁺)

Constantes de acoplamiento (Hz)	(1) ⁺	(2) ⁺
${}^2J_{\text{P-Pgem}}$	-12	-15
${}^3J_{\text{P-Ptrans}}$	-8	-4
${}^3J_{\text{P-Pcis}}$	-7	10
${}^3J'_{\text{P-Pcis}}$	5	20

Las constantes de acoplamiento calculadas para los compuestos (**1**)⁺ y (**2**)⁺ no muestran diferencias significativas, excepto la constante ${}^3J'_{\text{P-Pcis}}$, que difiere 15 Hz entre el clúster clorado y el bromado. Las constantes de acoplamiento entre los átomos de fósforo en

posiciones *trans* calculadas para estos derivados de dmpe no discrepan significativamente de las constantes observadas en los espectros de primer orden de los derivados de dppe [Mo₃S₄(dppe)₃X₃](PF₆) ((4) y (5)), mientras que el valor de la constante ²J_{P-P_{gem} en el clúster de wolframio [W₃S₄(dppe)₃Br₃](PF₆) (6) difiere en *ca.* 10 Hz respecto a los valores calculados para los clústeres de molibdeno (1) y (2).}

3.3. COMPLEJOS HIDROXO [M₃S₄(difos)₃(OH)₃]⁺ E HIDRURO [M₃S₄(difos)₃H₃]⁺

En la sección 3.2 hemos abordado la preparación en rendimientos elevados de compuestos clúster de fórmula [M₃S₄(difos)₃X₃]⁺ (M = Mo, W; difos = dmpe, dppe; X = Cl, Br). También se ha destacado el papel que juega el disolvente halogenado en la reacción de escisión de {M₃S₇X₄}_n con difosfinas para dar lugar a clústeres con mezclas de halógenos, hecho que pone de manifiesto la labilidad de los halógenos coordinados al metal. Otro de los objetivos de la presente tesis doctoral consiste en obtener derivados clúster de fórmula [M₃S₄(difos)₃X₃]⁺ mediante intercambio de ligandos halógeno terminales por otros agentes nucleófilos. Así, la vía de síntesis de sustitución de ligandos permite obtener, por una parte, nuevos derivados clúster con hidruros coordinados al molibdeno o al wolframio, y por otra, complejos parcialmente solubles en agua mediante la coordinación de ligandos polares, como son los grupos hidroxilo, con perspectivas de aplicación en los campos de la catálisis y de la medicina.

3.3.1. SÍNTESIS Y ESTRUCTURA

El desarrollo de la química de los compuestos clúster solubles en agua ha despertado un gran interés en el campo de productos catalíticos fácilmente recuperables y respetuosos con el medio ambiente, así como en el diseño de nuevos fármacos o compuestos utilizados como agentes de contraste. Concretamente, los estudios realizados hasta el momento sobre agentes de contraste basados en clústeres metálicos solubles en agua, se han centrado en derivados de wolframio de unidad central [W₃S₄].[26-28] El elevado número atómico del wolframio y la presencia de tres átomos por molécula puede reducir la dosis de radiación necesaria para realizar el diagnóstico, en comparación con los

compuestos de yodo empleados en la actualidad. En este contexto, hemos abordado la preparación de clústeres unidad $[\text{W}_3\text{S}_4]$ solubles en agua mediante intercambio de ligandos bromo terminales por agentes nucleófilos, como son los hidróxidos, siguiendo el esquema de reacción 3.3.

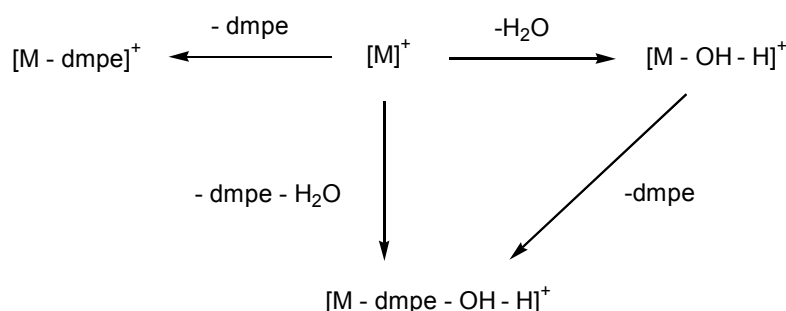


Esquema 3.3

Esquema de obtención de clústeres con grupos hidroxilo mediante intercambio de ligandos bromo

La sustitución de átomos de bromo del clúster $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3]^+$ por grupos hidroxilo permite obtener compuestos con predecibles propiedades hidrofílicas mediante la estrategia de sustitución de ligandos. La reacción de $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3](\text{PF}_6)$ (**3**) con una disolución acuosa de NaOH en acetonitrilo a temperatura ambiente proporciona el compuesto trinuclear $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{OH})_3](\text{PF}_6)$ (**7**) con un rendimiento del 60 %. La reacción puede seguirse: por espectroscopía UV-Vis, a través de la desaparición de la banda característica del complejo (**3**) a 580 nm y la consiguiente aparición de un pico a 517 nm identificado en el compuesto (**7**), y también por espectrometría de masas, mediante la desaparición del pico a 1370 u.m.a. asociado al catión $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3]^+$ paralelamente a la aparición del pico molecular asignado a la especie $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{OH})_3]^+$ a 1181 u.m.a., a un voltaje de cono de 45 V. Es interesante señalar que, en idénticas condiciones de reacción, el complejo con dppe, $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3]^+$ (**6**)⁺, descompone. Los ensayos de sustitución de Cl por OH en el clúster de molibdeno $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$ (**1**)⁺ resultan en un cambio de color de la mezcla de reacción de verde a rojo. Los espectros de masas muestran dos picos cuyas distribuciones isotópicas se corresponden con el producto de partida y con la especie $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{OH})_3]^+$ (917 u.m.a.), respectivamente. Todos los intentos de aislar esta especie hidroxilo han sido infructuosos.

Al estudiar las fragmentaciones de masas del compuesto $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{OH})_3]^+$ (**7**)⁺ (M^+) mediante un incremento de los voltajes de cono (75-130 V), se detectan picos correspondientes a los procesos simultáneos de pérdida de los grupos OH y H, dmpe y dmpe con OH y H, tal y como se representa en el esquema 3.4.



Esquema 3.4

Diagrama de fragmentaciones del catión $[W_3S_4(dmpe)_3(OH)_3]^+$ (**7**)⁺ (75-130 V) utilizando CH_3CN como fase móvil

La pérdida de 18 u.m.a. de la molécula neutra de H_2O en este complejo (**7**)⁺ se ha atribuido a la fragmentación simultánea de los grupos OH y H. La hipótesis, basada en que los complejos con ligandos OH puedan perder hidrógenos bajo las condiciones de masas por electrospray, no descarta la fragmentación de átomos de hidrógeno pertenecientes a la dmpe.[23, 33] Este comportamiento contrasta con los procesos de fragmentación observados para $[M_3S_4(difos)_3X_3]^+$ en los que únicamente se detectan pérdidas sucesivas de difosfina y, en ningún caso, pérdidas de los halógenos X, a pesar de que se haya demostrado experimentalmente la naturaleza lábil de estos ligandos halogenados.

La caracterización del compuesto $[W_3S_4(dmpe)_3(OH)_3](PF_6)$ (**7**) mediante espectroscopia de IR se ha realizado básicamente a modo de huella dactilar. Las frecuencias más intensas observadas a 557 y 840 cm^{-1} se asignan a las vibraciones P-F características del contraión PF_6^- , y el resto de frecuencias situadas entre 900 y 2500 cm^{-1} se corresponden con las vibraciones de los enlaces C-C y C-P.[24, 25]

El espectro de 1H RMN del complejo (**7**) a $-5^\circ C$ muestra una resonancia a 4.25 ppm asignada a los tres hidrógenos de los grupos hidroxilo, cuya señal tiene forma de doblete con una constante de acoplamiento $^3J_{P-H}$ de 15.6 Hz. También se observan cuatro dobletes asignados a los protones metilénicos a 2.08, 1.83, 1.64 y 0.60 ppm. Los desplazamientos de los protones de los tres grupos metilo varían de 0.6 a 2.08 ppm. El espectro de HMQC $^{13}C-^1H$ de $[W_3S_4(dmpe)_3(OH)_3]^+$ (**7**)⁺, representado en la figura 3.13, confirma la asignación de los hidrógenos metilénicos pertenecientes al clúster y correlaciona los dos dobles dobletes de cada uno de los carbonos etilénicos a 26.30 y 27.60 ppm de la dmpe con los multipletes observados en el espectro de protón a 1.90,

1.85, 2.65 y 2.71 ppm; de esta manera, se completa la asignación de todos los átomos de hidrógeno del ligando dmpe. Al igual que sucede en los espectros de los compuestos $[M_3S_4(\text{difos})_3X_3]^+$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$; difos = dmpe, dppe; $X = \text{Cl}, \text{Br}$), el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del clúster $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{OH})_3]^+$ (**7**)⁺ muestra dos singletes a 9.47 y -5.62 ppm para cada núcleo de fósforo no equivalente.

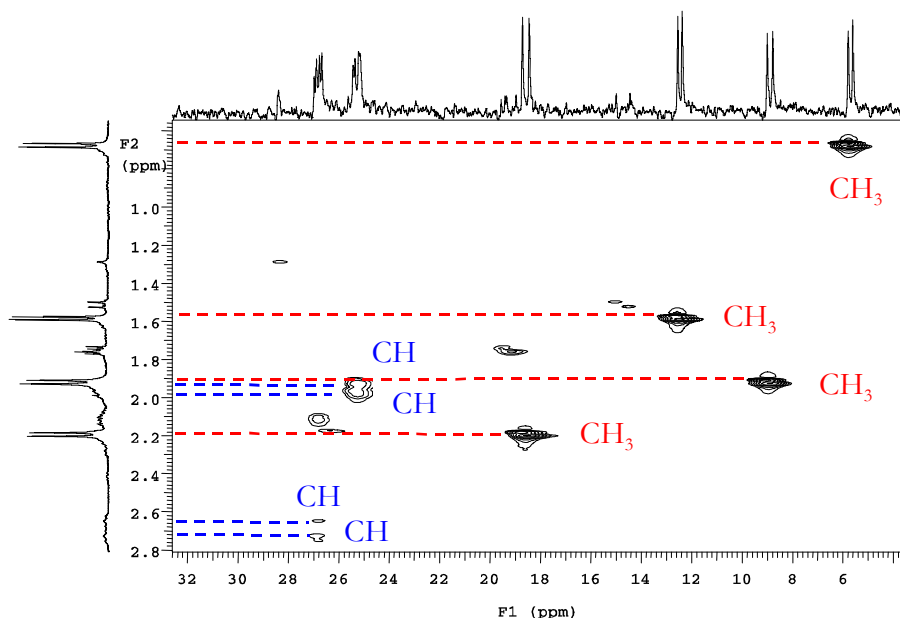


Figura 3.13

HMQC del complejo $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{OH})_3](\text{PF}_6)$ (**7**) en CD_2Cl_2

La estructura del compuesto $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{OH})_3]^+$ (**7**)⁺, determinada mediante difracción de rayos X en monocristal, muestra características similares a las estructuras de los trímeros cuboidales de fórmula $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{difos})_3X_3]^+$ descritos en la literatura y en este trabajo.[2, 7, 30, 31] El compuesto $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{OH})_3](\text{BPh}_4) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ cristaliza en un grupo espacial $P-1$ con una molécula por unidad asimétrica, de manera que no hay una simetría impuesta cristalográficamente sobre este catión. No obstante, esta molécula posee una simetría efectiva C_3 con una distancia de enlace W-W promedio de 2.768[10] Å. Las distancias intermetálicas del catión (**7**)⁺ son consistentes con un enlace sencillo metal-metal y con los átomos de wolframio en un estado de oxidación IV. Por lo tanto, se deduce que el intercambio de bromos por grupos hidroxilo no afecta al estado de oxidación del metal.

La esfera de coordinación alrededor de cada átomo metálico, sin considerar el enlace metal-metal, es un octaedro distorsionado formado por un ligando azufre apuntado μ_3 -S, dos azufres puente, dos átomos de fósforo pertenecientes a la difosfina situados en posición *trans* al μ_3 -S y *trans* al μ_2 -S respectivamente y el grupo OH dispuesto en *trans* al azufre puente restante. La figura 3.14 detalla el entorno octaédrico distorsionado del metal correspondiente al compuesto $[W_3S_4(dmpe)_3(OH)_3]^+$.

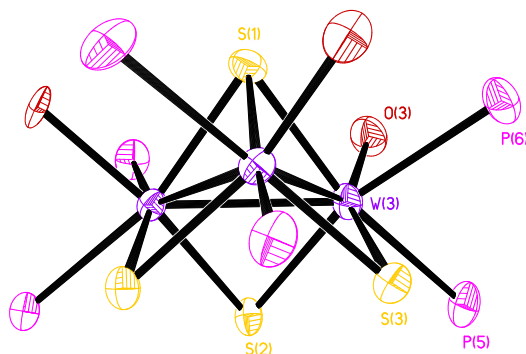


Figura 3.14

*Estructura cristalográfica simplificada del catión $[W_3S_4(dmpe)_3(OH)_3]^+$ (**7**)⁺. Los átomos de C e H de la fosfina se han omitido por claridad*

La tabla 3.6 presenta las distancias de enlace promedio del clúster $[W_3S_4(dmpe)_3(OH)_3]^+$ (**7**)⁺ conjuntamente con las distancias de otros clústeres de wolframio con azufre publicados en la literatura.[30, 31] No se observan diferencias significativas entre las distancias W-W y, en todos los casos, se pueden apreciar dos tipos de distancias W-(μ_2 -S) no equivalentes. Concretamente, en el clúster (**7**)⁺ la distancia metal-azufre *trans* al ligando OH es 0.012 Å más corta que la distancia en posición *trans* al átomo de fósforo, debido a la mayor influencia *trans* de la fosfina frente al grupo hidroxilo. Esta tendencia es mayor para los compuestos $[W_3S_4(dmpe)_3Cl_3]^+$ y $[W_3S_4(dmpe)_3Br_3]^+$, donde la diferencia de distancias es de 0.039 y 0.030 Å, respectivamente.

La distancia metal-oxígeno en (**7**)⁺ es de 2.100[6] Å, consistente con un enlace sencillo W-O. Se han observado distancias similares metal-oxígeno de los grupos alcoxo unidos a los átomos de molibdeno en el complejo $[Mo_3S_4(tdc)_3]^{4+}$, con un valor Mo-O promedio de 2.087 Å.

Tabla 3.6*Distancias de enlace promedio (Å) más representativas de clústeres trinucleares con unidad central [W₃S₄]*

Distancia (Å)	[W ₃ S ₄ (dmpc) ₃ Cl ₃] ⁺ [30]	[W ₃ S ₄ (dmpc) ₃ Br ₃] ⁺ [31]	[W ₃ S ₄ (dmpc) ₃ (OH) ₃] ⁺ (7) ⁺
W-W	2.755(1)	2.759(2)	2.768[10]
W-(μ ₃ -S)	2.382(5)	2.37(1)	2.385[10]
W-(μ ₂ -S) ^a	2.288(5)	2.30(1)	2.331[4]
W-(μ ₂ -S) ^b	2.327(3)	2.33(1)	2.343[10]
W-(μ ₂ -S) _{prm}	2.313[33]	2.315[21]	2.337[9]
W-Y (Y = Cl, Br, OH)	2.448(4)	2.641(4)	2.100[6]
W-P(1) ^c	2.520(4)	2.51(1)	2.513[18]
W-P(2) ^d	2.595(3)	2.61(1)	2.589[12]

^a Distancia *trans* al enlace M-X^c Distancia *trans* al enlace M-S(1)

() Desviación estándar de la medida

^b Distancia *trans* al enlace M-P(2)^d Distancia *trans* al enlace M-S(2)

[] Desviación estándar del valor promedio

No obstante, en compuestos similares con ligandos acuo la distancias metal-oxígeno son mayores en los clústeres de fórmula $[M_3S_4(PPh_3)_3Cl_4(H_2O)_2]$, con distancias M-H₂O de *ca.* 2.25 Å cuando M = W y 2.27 Å cuando M = Mo. [7, 9] Los clústeres sin difosfinas, como es el caso de la sal paratoluensulfónica del catión $[W_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$, muestran una longitud de enlace que oscila entre 2.139 y 2.177 Å, con una distancia promedio W-H₂O de 2.164 Å.[34, 35]

Los átomos de boro de los aniones tetrafenilborato de la estructura del complejo $[7^+](BPh_4) \cdot CH_2Cl_2$ se encuentran a una distancia B-B de 8.785 Å, por lo que podemos considerarlos aislados. En consecuencia, los aniones BPh_4^- no forman agregados supramoleculares análogos a los descritos para algunas sales de tetrafenilfosfonio.[36]

El clúster $[W_3S_4(dmpe)_3(OH)_3](PF_6)$ (**7**) obtenido es estable en agua, acetonitrilo y también en mezclas agua:acetonitrilo. La solubilidad del complejo (**7**) en agua (pH 7) es de 0.08 mM y aumenta con la proporción de acetonitrilo en agua, obteniéndose valores de solubilidad de 0.4 mM en mezclas H₂O:CH₃CN (17:3) y de 4 mM en H₂O:CH₃CN (1:1). En ningún caso la solubilidad en agua supera la descrita para los derivados clúster trinucleares $[W_3S_4]^{4+}$ coordinados a ligandos poliaminopolicarboxilatos (entre 0.17 y 0.50 M), que se están siendo estudiados como agentes de contraste.[27, 28, 37] Aunque los resultados de solubilidad en agua del complejo $[W_3S_4(dmpe)_3(OH)_3](PF_6)$ (**7**) se alejan de cualquier tipo de aplicación biológica, tienen la ventaja de ser estables en un intervalo de pH mayor.

Los estudios de sustitución de ligandos sobre el clúster $[W_3S_4(dmpe)_3Br_3](PF_6)$ (**3**), muestran que también es posible reemplazar los bromos coordinados a los centros metálicos por metóxidos, generados a partir de mezclas Na/MeOH en acetonitrilo bajo atmósfera de nitrógeno. El análisis por espectrometría de masas pone de manifiesto la existencia de una mezcla de especies en disolución; concretamente, se detectan las especies $[W_3S_4(dmpe)_3(OH)_3]^+$ (1181 u.m.a.), $[W_3S_4(dmpe)_3(OH)_2(OCH_3)]^+$ (1195 u.m.a.), $[W_3S_4(dmpe)_3(OH)(OCH_3)_2]^+$ (1209 u.m.a.) y $[W_3S_4(dmpe)_3(OCH_3)_3]^+$ (1223 u.m.a.), cuyas señales se observan en el espectro de masas representado en la figura 3.15. Todos los intentos encaminados hacia el aislamiento del complejo $[W_3S_4(dmpe)_3(OCH_3)_3]^+$ puro han sido infructuosos.

De acuerdo con los resultados anteriormente expuestos, el intercambio de bromos por grupos hidroxilo en el clúster $[W_3S_4(dmpe)_3Br_3]^+$ proporciona el complejo $[W_3S_4(dmpe)_3(OH)_3]^+$ estable y con rendimientos que oscilan de moderados a altos.

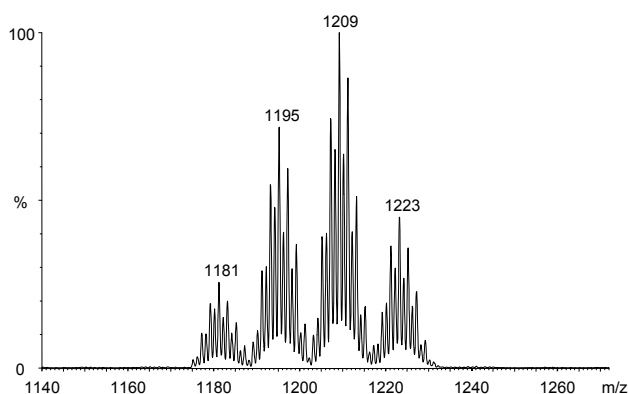


Figura 3.15

Espectro de masas de la mezcla de reacción constituida por las especies $[W_3S_4(dmpe)_3(OH)_x(OCH_3)_{3-x}]^+$ ($x = 1-3$) a un voltaje de cono de 45 V

La posibilidad de sustituir ligandos X terminales coordinados al clúster $[M_3S_4(difos)_3X_3]^+$ ($M = Mo, W$; difos = dmpe, dppe; $X = Cl, Br$) por otros agentes nucleófilos, como son los hidruros, se plantea como una buena estrategia de síntesis para obtener nuevos clústeres coordinados a hidruros. Además, la preparación de hidruros metálicos constituye un reto dirigido al desarrollo de catalizadores de transferencia de hidrógeno y la formación de estructuras supramoleculares mediante formación de enlaces de hidrógeno.[38] El número de hidruros clúster trinucleares electrónicamente pobres con unidad central $[M_3S_4]$ ($M = Mo, W$) conocidos hasta la fecha se limita a unos pocos ejemplos; concretamente, a los compuestos de wolframio de fórmula $[W_3S_4(dmpe)_3H_3]^+$ y $[W_3S_4(depe)_3H_3]^+$ y a un compuesto de molibdeno identificado como $[Mo_3S_4(dmpe)_3H_3]^+$ mediante espectroscopía de RMN.[1, 7]

Cotton y colaboradores describen por primera vez la síntesis de los clústeres $[W_3S_4(difos)_3H_3]^+$ (difos = dmpe, depe), obtenidos mediante reacción de $[W_3S_4(difos)_3Cl_3]^+$ con $NaBH_4$ en metanol o bien $LiBH_4$ en THF a temperatura ambiente, con rendimientos de aproximadamente 70 %. La identificación del hidruro de molibdeno $[Mo_3S_4(dmpe)_3H_3]^+$ se ha realizado *in situ* al producirse la reacción entre el compuesto $[Mo_3S_4(dmpe)_3Cl_3]^+$ y $LiBH_4$ en metanol. Los procesos de sustitución de halógenos ($X = Cl, Br$) por hidruros en los clústeres trinucleares de molibdeno o wolframio con difosfinas (dmpe, depe, dppe) se expresa de forma general en la ecuación 3.3.



La obtención de clústeres $[M_3S_4(\text{difos})_3X_3]^+$ ($M = Mo, W$; difos = dmpe, dppe; $X = Cl, Br$) en altos rendimientos mediante escisión de fases poliméricas $\{M_3S_7X_4\}_n$ con difosfinas, descrita en la sección 3.2 de la presente tesis doctoral, nos ha permitido estudiar su reactividad frente a los hidruros MBH_4 ($M = Na, Li$), mejorar los rendimientos descritos en la literatura y obtener nuevos hidruros metálicos derivados de la unidad $[M_3S_4]$ a través de la ruta sintética expresada en la ecuación 3.3.

La síntesis del compuesto $[W_3S_4(\text{dmpe})_3H_3](PF_6)$ (**8**) se ha llevado a cabo a partir de $[W_3S_4(\text{dmpe})_3Br_3](PF_6)$ (**3**) y borohidruro de litio en THF seco, con un rendimiento del 97 %. La síntesis del hidruro (**8**)⁺ a partir de los precursores W_3Cl_4 , NaHS y dmpe en THF descrita en la literatura proporciona un rendimiento global de la reacción del 14 %.[1] En cambio, el proceso de escisión de $\{W_3S_7Br_4\}_n$ con dmpe para dar lugar a $[W_3S_4(\text{dmpe})_3Br_3]^+$ (**4**)⁺ seguida de la reacción de sustitución de bromos por hidruros anteriormente descrita, proporciona un rendimiento total de la reacción del 93 %. Por lo tanto, se mejora de forma significativa el rendimiento, tanto parcial como global, de síntesis del hidruro (**8**) respecto a los resultados descritos en la literatura. Cabe destacar que la reacción del clúster de wolframio $[W_3S_4(\text{dppe})_3Br_3](PF_6)$ (**6**) a partir de borohidruro sódico en MeOH, da lugar al primer hidruro clúster trinuclear con dppe identificado hasta el momento, de fórmula $[W_3S_4(\text{dppe})_3H_3](PF_6)$ (**9**), con un rendimiento cercano al 50 %. Por otra parte, también se han llevado a cabo ensayos de intercambio de halógenos por hidruros sobre clústeres de molibdeno; concretamente el complejo $[Mo_3S_4(\text{dmpe})_3Cl_3](PF_6)$ (**1**) reacciona instantáneamente con $NaBH_4$ en acetonitrilo o con $LiBH_4$ en THF, para formar un complejo de color rojo identificado como $[Mo_3S_4(\text{dmpe})_3H_3]^+$ mediante espectrometría de masas, con la aparición de un pico molecular a 870 u.m.a. Los espectros de RMN de fósforo muestran dos cuádrupletes a 41.2 y 23.7 ppm; dicha multiplicidad contrasta con los dobletes descritos en la bibliografía para este mismo compuesto.[7] El hidruro $[Mo_3S_4(\text{dmpe})_3H_3]^+$ evoluciona en disolución y proporciona mezclas de productos caracterizados por masas como las especies $[Mo_3S_4(\text{dmpe})_3H_3]^+$ (869 u.m.a.), $[Mo_3S_4(\text{dmpe})_3H_2(OH)]^+$ (885 u.m.a.) y $[Mo_3S_4(\text{dmpe})_3H(OH)_2]^+$ (901 u.m.a.).

Durante el transcurso de la reacción, los tres átomos de halógeno presentes en el clúster de partida se sustituyen por átomos de hidrógeno, lo que pone de manifiesto que tanto los compuestos clúster bromados como los clorados pueden ser productos de

partida adecuados para la preparación de estos hidruros trimetálicos. No obstante, aunque el borohidruro es un agente reductor, su función en la reacción 3.3 es intervenir como agente dador de iones hidruro sin alterar el estado de oxidación formal del metal. Los hidruros clúster de wolframio, (8) y (9), se caracterizan por su estabilidad elevada tanto en estado sólido como en disolución, mientras que los hidruros clúster análogos de molibdeno experimentan procesos rápidos de hidrólisis, lo que justifica su aislamiento.

Los compuestos $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3](\text{PF}_6)$ (8) y $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{H}_3](\text{PF}_6)$ (9) han sido caracterizados mediante espectrometría de masas y se han asignado los picos base de 1133 u.m.a. a la especie $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3]^+$ y de 1877 u.m.a. al catión $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{H}_3]^+$. En ambos casos se da una buena concordancia entre la distribución isotópica experimental y teórica, tal como se muestra en la figura 3.16 para el clúster $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{H}_3](\text{PF}_6)$ (9).

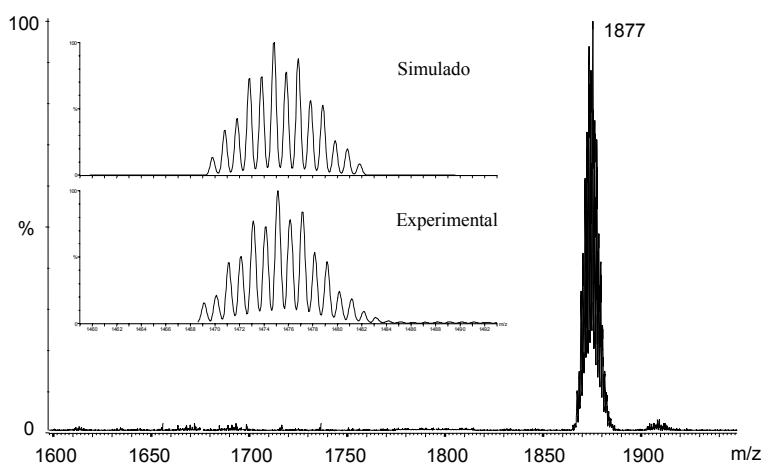


Figura 3.16

Espectro de masas del compuesto $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{H}_3](\text{PF}_6)$ (9) a voltaje un de cono de 80 V y utilizando como fase móvil CH_3CH

Los espectros de IR adquiridos para los compuestos $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3](\text{PF}_6)$ (8) y $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{H}_3](\text{PF}_6)$ (9) muestran bandas de intensidad media a 1719 y 1794 cm^{-1} , respectivamente, asignadas a las frecuencias de vibración W-H.[25] Los resultados de difracción de rayos X en monocristal indican que el compuesto $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{H}_3](\text{BPh}_4)$ cristaliza en el grupo espacial $P2_1/n$ con una molécula por unidad asimétrica, por lo tanto el clúster catiónico no tiene una simetría impuesta cristalográficamente. Las

distancias de enlace W-W del complejo $(9)^+$ representado en la figura 3.17 son 2.7798(14), 2.7737(14) y 2.7624(12) Å. Las pequeñas desviaciones respecto a la simetría C_3 de la unidad trimetálica pueden atribuirse a fuerzas de empaquetamiento. El valor promedio de la distancia intermetálica en el clúster, 2.772[9] Å, es similar al observado en otros clústeres de molibdeno y wolframio con unidad $[M_3S_4]$ (2.734[8] y 2.724[18] Å para los complejos $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ y $[W_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$, respectivamente) y por lo tanto, indicativo de la existencia de un enlace sencillo metal-metal.[39, 40]

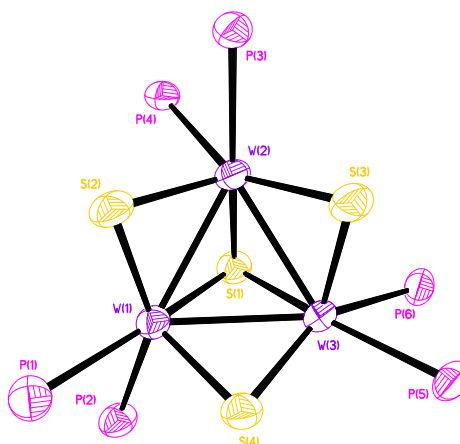


Figura 3.17

Estructura cristalográfica simplificada del catión $[W_3S_4(dppe)_3H_3]^+$ ($9)^+$

El balance de carga del compuesto $[W_3S_4(dppe)_3H_3]^+$, requiere de tres ligandos hidruro por unidad clúster. Aunque los átomos de hidrógeno ocupan posiciones definidas en la esfera de coordinación de los metales, la determinación de los mismos mediante experimentos de difracción de rayos X resulta difícil o imposible cuando las moléculas poseen átomos pesados. En este caso, es necesario recurrir a la disposición de los otros ligandos situados alrededor del centro metálico, para deducir la posición de los átomos de hidrógeno.

En nuestro caso, no hemos podido obtener experimentalmente las coordenadas de los átomos de hidrógeno, pero pueden deducirse mediante un análisis de la estructura. Si despreciamos el enlace metal-metal, la esfera de coordinación alrededor de cada átomo metálico es un octaedro distorsionado con dos de las posiciones externas, una *trans* al μ_3 -S y otra *trans* al μ_2 -S, ocupadas por la difosfina quelante, dppe. La tercera posición externa del entorno octaédrico del átomo metálico, que en los clústeres de

fórmula $[M_3S_4(\text{difos})_3Y_3]^+$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$; difos = dmpe, dppe; $Y = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH}$) está ocupada por el halógeno o el hidroxilo, se encuentra vacía, tal como se aprecia en la figura 3.18. Por lo tanto, disponemos de tres vacantes de coordinación, una por cada átomo de wolframio, que pueden asignarse a las tres posiciones de los átomos de hidrógeno. Una situación similar ha sido descrita para el complejo hidruro $[W_3S_4(\text{dmpe})_3H_3]^+$ (**7**)⁺. [1]

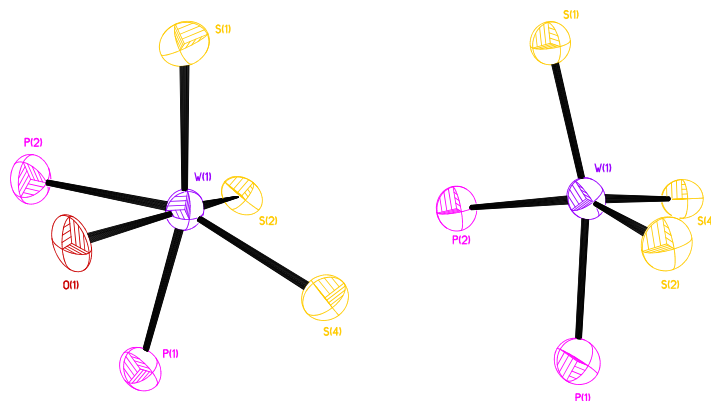


Figura 3.18

Entorno octaédrico del centro metálico del clúster $[W_3S_4(\text{dmpe})_3(\text{OH})_3]^+$ (**7**)⁺ (izquierda) y del clúster $[W_3S_4(\text{dppe})_3H_3]^+$ (**9**)⁺ (derecha)

La tabla 3.7 presenta las distancias de enlace promedio del clúster $[W_3S_4(\text{dppe})_3H_3]^+$ y las distancias equivalentes asociadas al clúster análogo de dmpe, $[W_3S_4(\text{dmpe})_3H_3]^+$. [1] A partir de estos resultados se observa un alargamiento de la distancia intermetálica de 0.021 Å en el complejo de dppe, hecho que se atribuye principalmente a la distribución de los metales en un entorno de alto impedimento estérico marcado por los fenilos de la dppe. Las distancias W-(μ_2 -S) en posición *trans* al hidruro en los compuestos $[W_3S_4(\text{difos})_3H_3]^+$, listadas en la tabla 3.7, son aproximadamente 0.013 Å más largas que el enlace W-(μ_2 -S) *trans* al átomo de fósforo. Sin embargo, las distancias metal-azufre puente de los clústeres $[M_3S_4(\text{difos})_3Y_3]^+$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$; difos = dmpe, dppe; $Y = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH}$) descritas anteriormente (ver tablas 3.3 y 3.6) muestran una tendencia opuesta. Por lo tanto, el alargamiento de la distancia W-(μ_2 -S) en este caso se atribuye a una mayor influencia *trans* del ligando hidruro respecto al fósforo, en comparación con los halógenos y el hidroxilo.

Tabla 3.7Distancias de enlace promedio (Å) más representativas de clústeres hidruro con unidad central [W₃S₄]

Distancia (Å)	[W ₃ S ₄ (dmpe) ₃ H ₃] ⁺ [1]	[W ₃ S ₄ (dppe) ₃ H ₃] ⁺ (9) ⁺
W-W	2.751[4]	2.772[9]
W-(μ ₃ -S)	2.354[2]	2.373[4]
W-(μ ₂ -S) ^[a]	2.341[4]	2.335[1]
W-(μ ₂ -S) ^[b]	2.329[6]	2.322[7]
W-(μ ₂ -S) _{ppm}	2.335[9]	2.329[9]
W-H	-	-
W-P(1) ^c	2.476[9]	2.552[12]
W-P(2) ^d	2.516[5]	2.572[5]

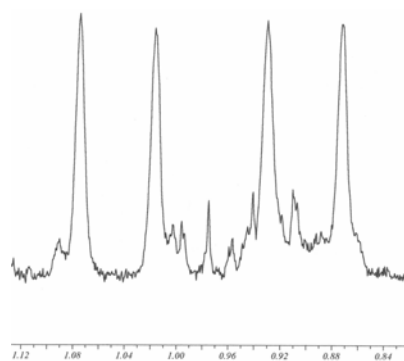
^a Distancia *trans* al enlace M-X^d Distancia *trans* al enlace M-S(2)^b Distancia *trans* al enlace M-P(2)

() Desviación estándar de la medida

^c Distancia *trans* al enlace M-S(1)

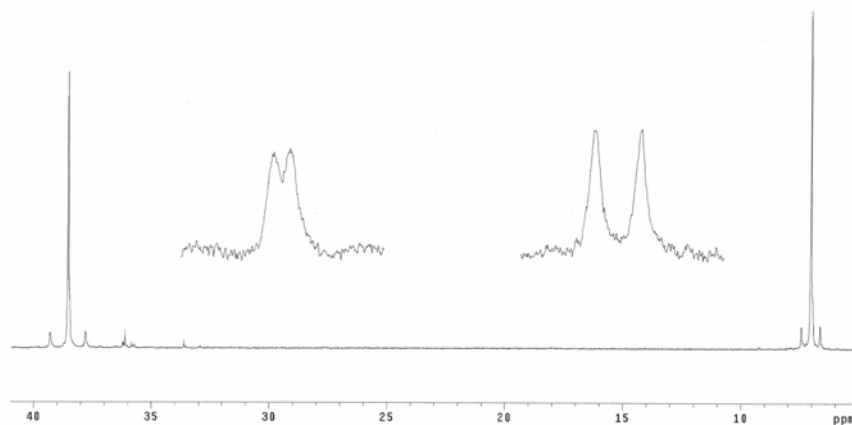
[] Desviación estándar del valor promedio

La existencia de los tres ligandos hidruro, uno por cada átomo de wolframio, ha sido confirmada inequívocamente mediante espectroscopia de RMN de ¹H y ³¹P. El espectro de RMN de protón del compuesto [W₃S₄(dppe)₃H₃]⁺, representado en la figura 3.19, muestra un doblete de dobletes, en la región de resonancia característica de los hidruros, que se solapa con las señales satélites características del acoplamiento ¹H-¹⁸³W. El desplazamiento químico medio de las señales del hidruro es de 0.97 ppm, lo que implica que el entorno del hidrógeno no experimenta un fuerte efecto de apantallamiento por parte del wolframio. Este resultado es poco habitual en hidruros metálicos, los cuales se caracterizan normalmente por tener valores de δ muy negativos; no obstante, en los clústeres de wolframio [W₃S₄(dmpe)₃H₃]⁺ y [W₃S₄(depe)₃H₃]⁺ ya se habían descrito los desplazamientos químicos a -0.91 y -0.80 ppm, respectivamente.[1] Estas observaciones indican que la naturaleza de la difosfina influye en el desplazamiento de las señales de los hidruros, por lo que el mayor carácter dador de la fosfina (dmpe > depe > dppe) favorece la aparición de señales de los hidruros más apantalladas. El doblete de dobletes se atribuye al acoplamiento con dos fósforos no equivalentes que se encuentran enlazados al mismo átomo metálico, donde se observan las constantes de acoplamiento ²J_{P-H} de 58 y 23 Hz.

**Figura 3.19**

Región hidruro del espectro de RMN de ^1H del compuesto $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{H}_3]^+$ (**9**) $^+$ en CD_3CN

El espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{H}_3]^+$ que se representa en la figura 3.20, muestra un espectro de primer orden con dos frecuencias de resonancia diferentes para cada fósforo con desplazamientos químicos a 38.56 y 7.05 ppm, respectivamente. Con el objeto de confirmar de forma inequívoca la presencia de los hidruros, ya observados en el espectro de protón del clúster $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{H}_3]^+$, se ha recurrido a la espectroscopia de RMN de fósforo y se ha realizado un desacoplamiento selectivo de la región alquílica del espectro de protón, con el fin de observar el acoplamiento fósforo-hidruro.

**Figura 3.20**

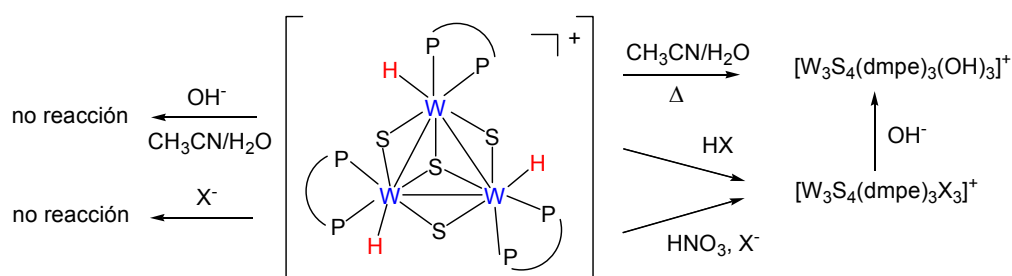
Espectros de RMN de ^{31}P de $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{H}_3]^+$ (**9**) $^+$ en CD_3CN : espectro principal asociado al RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto; espectro insertado de RMN de ^{31}P adquirido mediante desacoplamiento selectivo de los protones alquílicos, donde se puede observar la constante $^2J_{\text{P-H}}$ para cada señal de fósforo.

Las señales de los núcleos de fósforo obtenidos en forma de doblete se corresponden con un acoplamiento P-W-H, tal como se aprecia en el detalle insertado en la figura 3.20. A partir de estas señales podemos calcular las constantes de acoplamiento, ${}^2J_{P-H}$, a 52.1 y 17.8 Hz. Estos valores coinciden, dentro del error experimental, con los determinados a partir del espectro de 1H (${}^2J_{P-H} = 58$ y 23 Hz). Por lo tanto, queda confirmada la presencia de un átomo de hidrógeno unido a cada uno de los átomos de wolframio de este compuesto trinuclear.

3.3.2. REACTIVIDAD

El estudio de la química de los clústeres cuboidales de unidad central $[M_3S_4]$ ($M = Mo, W$) ha avanzado enormemente en los últimos 20 años. Concretamente, los compuestos acuo $[M_3Q_4(H_2O)_9]^{4+}$ ($Q = O, S, Se$) han sido ampliamente estudiados debido a su fácil preparación y a su estabilidad moderada en disoluciones ácidas.[16, 17] Los estudios cinéticos revelan que un aumento del pH produce una aceleración de las reacciones de sustitución en estos compuestos acuo debido a la formación de sus bases conjugadas, que son más lábiles que los correspondientes acuocomplejos. Por otra parte, los estudios de reactividad sobre clústeres con ligandos hidruro, están limitados a la reactividad de los compuestos $[W_3S_4(difos)_3H_3]^+$ (difos = dmpe, depe) frente al cloruro de benzoílo, que resulta en la sustitución de H⁺ por Cl⁻. [1]

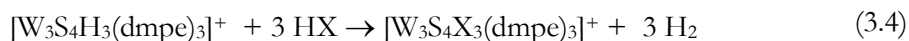
En el transcurso de este trabajo de investigación se han llevado a cabo diferentes ensayos de reactividad del clúster $[W_3S_4(dmpe)_3H_3]^+$. Tal como se representa en el esquema 3.5, el clúster $[W_3S_4(dmpe)_3H_3]^+$ (**8**)⁺ intercambia los hidruros por otros ligandos en mezclas $CH_3CN:H_2O$ (1:1). Concretamente, el hidruro metálico (**8**)⁺ reacciona lentamente con H_2O a reflujo, para dar lugar al complejo $[W_3S_4(dmpe)_3(OH)_3]^+$ (**7**)⁺ identificado por espectrometría de masas a 1181 u.m.a., y que no descompone en estas condiciones de reacción. Este resultado indica de la facilidad de interconversión entre el hidruro (**8**)⁺ y el hidroxilo (**7**)⁺, un proceso ya observado en los hidruros análogos de molibdeno. No obstante, la reacción de sustitución de hidrógenos por hidroxilos no tiene lugar en medio básico (NaOH 0.1 M), a diferencia de lo que ocurre con la síntesis del compuesto $[W_3S_4(dmpe)_3(OH)_3]^+$ (**7**)⁺, el cual se prepara a partir del derivado bromado $[W_3S_4(dmpe)_3Br_3]^+$ (**3**)⁺ con NaOH.



Esquema 3.5

Diagrama de diferentes ensayos de reactividad sobre el clúster hidruro $[W_3S_4(dmpe)_3H_3]^+$ (**8**)⁺

Por otra parte, se ha observado que el compuesto $[W_3S_4(dmpe)_3H_3](PF_6)$ (**8**) de color rosa reacciona con un exceso de HCl 0.1 M para formar el complejo de color azul identificado mediante espectrometría de masas (pico molecular a 1237 u.m.a.) como $[W_3S_4(dmpe)_3Cl_3]^+$. Además, la reacción llevada a cabo en ácido nítrico en presencia de una sal de cloruro, también da lugar a esta sustitución de hidruros por cloros. El desprendimiento de hidrógeno observado en la reacción entre el hidruro (**8**) y el medio ácido, así como el cambio de color de la disolución, son indicativos del transcurso de la reacción. Resultados análogos se obtienen al sustituir HCl por HBr, con la consiguiente formación del correspondiente clúster bromado $[W_3S_4(dmpe)_3Br_3]^+$ (**3**)⁺. El esquema de reacción se representa en la ecuación 3.4.



Cabe destacar que tanto el hidruro $[W_3S_4(dmpe)_3H_3](PF_6)$ (**8**) como el hidroxido $[W_3S_4(dmpe)_3(OH)_3](PF_6)$ (**7**) reaccionan con HCl y HBF₄ en mezclas CH₃CN:H₂O (1:1) para dar lugar a los compuestos halogenados $[W_3S_4(dmpe)_3Cl_3]^+$ y $[W_3S_4(dmpe)_3F_3]^+$, respectivamente. El complejo $[W_3S_4(dmpe)_3F_3]^+$ ha sido identificado por espectrometría de masas, con la aparición del pico molecular a 1187 u.m.a. y mediante RMN de fósforo, donde se observan dos señales a 10.30 y 13.50 ppm asociadas a los dos núcleos de fósforo del clúster no equivalentes. Por lo tanto, estos resultados indican que el hidruro (**8**) y el hidroxido (**7**) muestran un comportamiento químico similar frente a ácidos.

El estudio cinético de los procesos de intercambio de ligandos hidruro por otros ligandos proporciona una valiosa información sobre la naturaleza del enlace W-H y el

mecanismo de la reacción. En estrecha colaboración con el prof. M. G. Basallote y su grupo se ha llevado a cabo un estudio cinético del proceso de sustitución de ligandos en medio ácido representado en la reacción 3.4. La ausencia de reacción entre los clústeres hidruro $[W_3S_4(\text{difos})_3H_3]^+$ (difos = dmpe, dppe) con un exceso de ión haluro indican que los protones juegan un papel crucial en esta reacción. La reactividad de los hidruros $[W_3S_4(\text{difos})_3H_3]^+$ con ácidos depende de la naturaleza de la fosfina; la sustitución de la dmpe por dppe hace que el clúster no reaccione con ácidos. Este hecho se puede atribuir al mayor impedimento estérico de la difosfina y/o a la menor basicidad de la fosfina dppe frente a la dmpe. Este trabajo constituye el primer estudio de la reacción de transferencia protónica realizado sobre un hidruro metálico polinuclear.

Los estudios cinéticos sobre la reacción entre el clúster $[W_3S_4(\text{dmpe})_3H_3]^+$ y HX (X = Cl, Br) se hicieron en primer lugar en mezclas $CH_3CN:H_2O$ (1:3) mediante la técnica de stopped-flow, que permite realizar determinaciones de constantes cinéticas en tiempos cortos de reacción a partir de los cambios observados en los espectros UV-Vis. Los cambios espectrales en función del tiempo observados en esta reacción se corresponden con el cambio de color de rosa a azul, característicos de la conversión del hidruro $[W_3S_4(\text{dmpe})_3H_3]^+$ al compuesto halogenado $[W_3S_4(\text{dmpe})_3X_3]^+$. En la figura 3.21 se indican las bandas de UV-Vis típicas del hidruro precursor $(\mathbf{8})^+$ y del producto $[W_3S_4(\text{dmpe})_3Br_3]^+$ $(\mathbf{3})^+$, así como los espectros de los intermedios, I_1 e I_2 , identificados para esta reacción y que revelan la existencia de tres etapas cinéticas consecutivas.

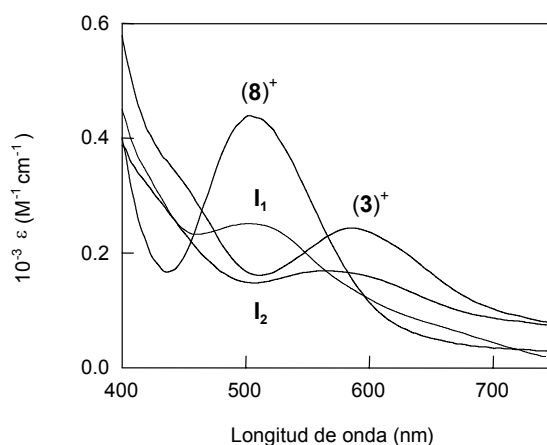
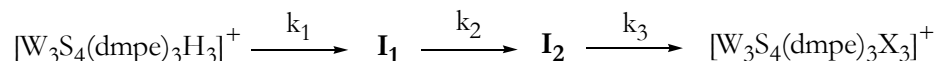


Figura 3.21

Espectro UV-Vis de los complejos $[W_3S_4(\text{dmpe})_3H_3]^+$ $(\mathbf{8})^+$ y $[W_3S_4(\text{dmpe})_3Br_3]^+$ $(\mathbf{3})^+$ y los intermedios formados en esta reacción con HBr, obtenidos a partir del análisis de los cambios espectrales con el tiempo

Los experimentos se han llevado a cabo variando la concentración y la naturaleza del ácido, así como de la relación CH₃CN:H₂O de la mezcla de reacción. Los resultados obtenidos han permitido calcular las constantes de velocidad asociadas a las tres etapas cinéticas de la reacción, esquematizadas en el esquema 3.6.



Esquema 3.6

Diagrama de las tres etapas asociadas a la reacción de sustitución de ligandos hidruro por halógenos en (8)⁺

Los ensayos cinéticos realizados en mezclas CH₃CN:H₂O (1:3) indican que la primera etapa de reacción es de orden global dos y de primer orden respecto a la concentración del ácido HX. Además, la constante de velocidad no depende de la naturaleza del ácido y permanece inalterada al añadir un exceso de sal de X⁻ ($k_1 = 1.07 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Por otra parte, las constantes cinéticas de la segunda y tercera etapa son independientes de la naturaleza y de la concentración tanto del ácido como del anión X⁻. Las constantes de velocidad obtenidas para estas dos últimas etapas de reacción ($k_2 = 0.29 \text{ s}^{-1}$ y $k_3 = 0.019 \text{ s}^{-1}$) son menores que para la primera. Con el objetivo de determinar las especies involucradas en la primera etapa de reacción se han llevado a cabo una serie de experimentos variando la proporción de agua:acetonitrilo en el medio de reacción. Los valores de k_1 obtenidos apenas varían en función del disolvente, lo que sugiere que la especie atacante a los enlaces W-H en esta primera etapa de reacción es el protón solvatado H⁺_{H₂O}.

En cambio, los resultados cinéticos obtenidos para la primera etapa de reacción en acetonitrilo puro indican que la constante k_1 es muy dependiente de la naturaleza del ácido HX, y se observa un elevado valor de la constante cinética para la primera etapa de reacción con el HCl ($k_1 = 3.41 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). Este valor disminuye en presencia de una sal de haluro, hecho que concuerda con que la especie atacante en este caso es la molécula HX en equilibrio con HX₂⁻. Por otra parte, se ha observado que la cinética del proceso con HBF₄ es más lenta que con HX; puesto que la molécula HBF₄ no existe en acetonitrilo puro, se concluye que la especie atacante en esta primera etapa de reacción es el protón solvatado H⁺_{CH₃CN}.

Todos los resultados cinéticos asociados a la primera etapa de reacción indican que la velocidad de ataque al enlace W-H es muy dependiente del medio de reacción, y

sigue el orden ($HCl_{CH_3CN} > H^+_{CH_3CN} > H^+_{H_2O}$). Este hecho indica que la protonación del hidruro metálico (**8**) está condicionada no sólo por una reorganización electrónica sobre los enlaces W-H, sino también por la rotura de los enlaces H-X o H^+ -disolvente, y que este último proceso puede llegar a ser el más importante a la hora de determinar la velocidad del proceso de reacción.

Una vez estudiada la etapa inicial asociada al mecanismo de reacción representado en el esquema 3.6, conviene analizar el resto de las etapas involucradas en la reacción mediante el estudio de la naturaleza de los intermedios I_1 e I_2 . Estudios teóricos combinados con resultados experimentales han contribuido a determinar la naturaleza de estos intermedios, tal como detallaremos a continuación. En primer lugar, la técnica de UV-Vis ha demostrado que I_1 es independiente de la naturaleza del ácido y del disolvente. Los estudios teóricos llevados a cabo cuando un equivalente de la especie ácida ataca al hidruro indican que la protonación del metal está más favorecida en términos energéticos frente a la de los azufres μ_2 -S y μ_3 -S, y que la especie más estable es el aducto con dihidrógeno, donde se observa una interacción directa W-(H_2). Por otra parte, los espectros de RMN de protón en diferentes condiciones experimentales no muestran ninguna señal asociada a la presencia de dihidrógeno coordinado al metal en el intermedio I_1 , por lo que se baraja la hipótesis de la existencia de una vacante de coordinación en el centro metálico. Los análisis de masas de $(\mathbf{8})^+$ con un equivalente de ácido indican la existencia de la especie $[W_3S_4(dmpe)_3]^{2+}$ (566 u.m.a) como pico base; en la figura 3.22 se puede observar que existe una buena concordancia entre los espectros de masas calculado y experimental.

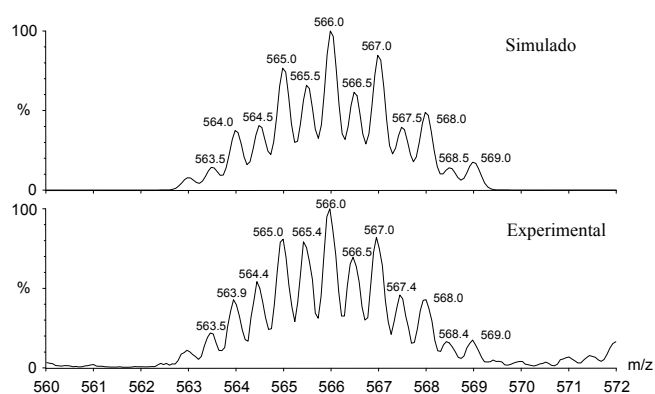
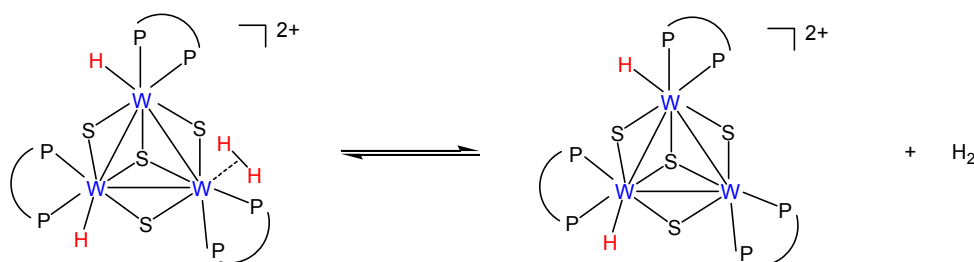


Figura 3.22

*Espectro de masas de la mezcla de reacción del complejo $[W_3S_4(dmpe)_3H_3]^+$ (**8**)⁺ con HNO_3 en CH_3CN*

Así, las condiciones de ionización del electrospray dan lugar a la formación instantánea del complejo con tres vacantes de coordinación, y tal como cabría esperar, no se detecta la especie con dihidrógenos. Los cálculos mecanocuánticos indican que la disociación de la especie $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_2(\text{H}_2)]^{2+}$ en $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_2]^{2+}$ solamente requiere $1.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, y debido a que el cambio entrópico es favorable, el equilibrio representado en el esquema 3.7 debe estar desplazado hacia la derecha.

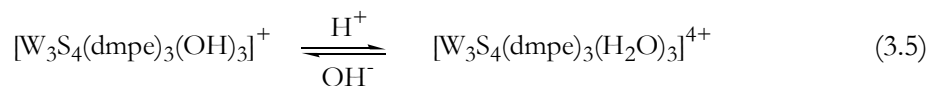


Esquema 3.7

Equilibrio de disociación del intermedio I_1 obtenido tras el ataque de un protón al hidruro $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3]^+$ (**8**)⁺

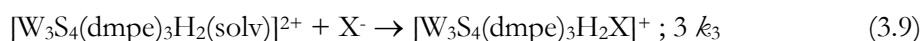
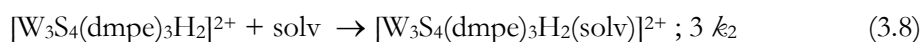
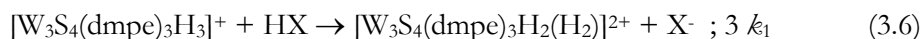
Así, tanto las evidencias experimentales como las calculadas teóricamente, apoyan la formulación del intermedio I_1 como el complejo con una vacante de coordinación en cada centro metálico, $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3]^{4+}$, en equilibrio con el complejo con dihidrógenos.

El espectro de UV-Vis y de RMN del intermedio I_2 es independiente del ácido utilizado así como de la relación $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ empleada. Dicho espectro coincide con el obtenido al acidificar el clúster hidroxilo $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{OH})_3]^+$ (**7**)⁺ con HNO_3 en las mismas condiciones de los experimentos de stopped-flow. Por otra parte, los resultados de RMN indican la formación de I_2 a partir del hidruro (**8**)⁺ en medio ácido, con la desaparición de las señales hidruro en el espectro de protón y la aparición de las señales de fósforo a 7.5 y -2.2 ppm en CD_3CN . Este espectro es similar al obtenido al acidificar el complejo hidroxilo (**7**)⁺, y se ha observado que adiciones sucesivas de ácido y base demuestran la existencia de un equilibrio en disolución, tal como se representa en la ecuación 3.5. Los experimentos de masas por electrospray llevados a cabo a partir de disoluciones de (**8**)⁺ con HNO_3 son consistentes con la presencia de oxígeno en el clúster, aunque no se obtienen resultados concluyentes.



La formulación del intermedio I₂ como [W₃S₄(dmpe)₃(H₂O)₃]⁴⁺ queda refrendada por la reactividad del clúster hidroxilo (7)⁺ frente a ácidos. Así, el clúster [W₃S₄(dmpe)₃(OH)₃]⁺ reacciona con HCl en mezclas CH₃CN:H₂O (1:3) para dar lugar al complejo de color azul [W₃S₄(dmpe)₃Cl₃]⁺, identificado por espectrometría de masas y obtenido en una única etapa cinética (k_{obs} = 0.017 s⁻¹). Esta constante de velocidad coincide con el valor de k₃ obtenido a partir de disoluciones recién preparadas del hidruro (8)⁺ con HNO₃, para dar lugar a la especie [W₃S₄(dmpe)₃Cl₃]⁺ tras la adición de X⁻; no obstante, la reacción de la sal de haluro con disoluciones ácidas preparadas y conservadas durante varias horas, no da lugar a ningún tipo de reacción, de lo que se deduce que los productos secundarios que se forman en disolución no reaccionan con haluros. Por lo tanto, el intermedio I₂ es probablemente el acuocomplejo [W₃S₄(dmpe)₃(H₂O)₃]⁴⁺, cuya naturaleza depende del pH del medio. Por otra parte, el espectro UV-Vis de I₂ en acetonitrilo es similar al obtenido en presencia de agua, por lo que parece razonable formular este intermedio como [W₃S₄(dmpe)₃(solvente)₃]⁴⁺. El último paso en el mecanismo propuesto consiste en la sustitución del disolvente coordinado por el anión X⁻.

Todos los resultados cinéticos y la identificación de cada uno de los intermedios detectados experimentalmente, hacen posible proponer el mecanismo de reacción del hidruro [W₃S₄(dmpe)₃H₃]⁺ (8)⁺ con ácidos, expresado en las ecuaciones 3.6-3.9. Por simplicidad, la descripción del mecanismo se lleva a cabo haciendo referencia a un solo centro metálico. La descripción completa con todas las especies involucradas requiere suponer que la reacción transcurre secuencialmente bajo control estadístico a los tres centros, en relación 3:2:1 para cada etapa cinética.

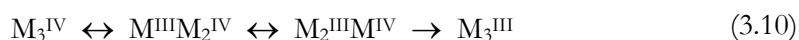


En resumen, la sustitución ácida del hidruro coordinado al metal transcurre mediante los tres procesos consecutivos de protonación (ecuación 3.6), que dan lugar a un complejo inestable que disocia rápidamente H_2 para formar un intermedio coordinativamente insaturado, I_1 (ecuación 3.7). Una vez formado este intermedio, la reacción continúa con la adición de solvente a la vacante de coordinación, para dar lugar al intermedio I_2 (ecuación 3.8), donde la molécula de solvente se sustituye por el anión X en la última etapa (ecuación 3.9) para dar lugar al compuesto halogenado final $[W_3S_4(dmpe)_3X_3]^+$.

3.4. PROPIEDADES REDOX

El estudio de las propiedades redox de los compuestos trinucleares de unidad central $[M_3S_4]$ ($M = Mo, W$) es de especial importancia para comprender la reactividad frente a metales (M'), con el objeto de obtener clústeres heterobimetálicos cuboidales de unidad central $[M_3M'S_4]$. Los estudios sintéticos en medio acuoso demuestran que en muchos casos la fuerza motora para que transcurra la reacción entre el ion acuoso $[M_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ y un metal depende de la capacidad del metal para reducir el clúster trinuclear.[41]

En la literatura se han descrito estudios electroquímicos, llevados a cabo mediante la técnica de voltametría cíclica, de varios clústeres trinucleares, concretamente, estudios sobre los compuestos $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$, $[Mo_{3-x}WS_4(Hnta)_3]^{3-}$ ($x = 0-3$), $[M_3S_4(acac)_3(py)_3]^+$ y $[Mo_3S_4Cp^*_3]^+$ ($M = Mo, W$).[35, 42-44] El comportamiento electroquímico en estos clústeres se atribuye a la reducción del núcleo metálico $[M_3S_4]$ a través de dos procesos de transferencia monoelectrónica cuasirreversible, seguido de una última etapa irreversible, tal como se expresa en la ecuación 3.10. El último proceso no se observa en todos los casos, debido a las limitaciones impuestas por el propio disolvente.



Los experimentos de voltametría cíclica publicados para el complejo $[Mo_3S_4(dmpe)_3Cl_3](PF_6)$ en acetona revelan un comportamiento análogo, con la aparición de las dos primeras reducciones monoelectrónicas a -0.64 y -0.85 V.[1] Sin embargo, en nuestro trabajo hemos observado que el cambio de disolvente por

acetonitrilo origina una coalescencia de los dos primeros procesos de reducción para dar lugar a una única onda a -0.69 V, tal como se aprecia en la figura 3.24. La segunda onda detectada en acetonitrilo a -1.38 V se observa también en acetona a potenciales similares. Estas diferencias en el comportamiento redox también se han descrito en los derivados acuo [Mo₃S₄]⁴⁺. [45, 46]

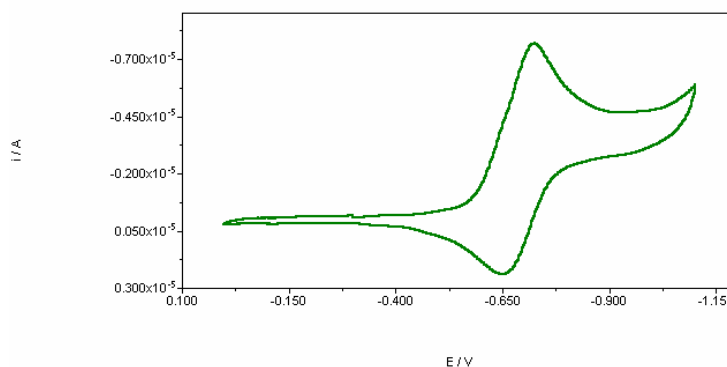


Figura 3.24

Voltograma del clúster [Mo₃S₄(dmpe)₃Cl₃](PF₆) (1) en acetonitrilo a 50 mV·s⁻¹

Los datos electroquímicos obtenidos para los compuestos de fórmula [M₃S₄(difos)₃Y₃](PF₆) (M = Mo, W; difos = dmpe, dppe; Y = Cl, Br, H, OH) numerados del (1) al (9) se resumen en la tabla 3.8; las medidas se han llevado a cabo en acetonitrilo y utilizando TBAPF₆ como electrolito soporte. En la mayoría de los casos se observan dos procesos de reducción, el primero de ellos cuasirreversible. Una comparación entre los potenciales de reducción de la primera onda entre los derivados de molibdeno y wolframio apoyan la hipótesis de un proceso redox centrado en la unidad trimetálica. Este hecho, unido a los antecedentes que se acaban de exponer, son consistentes con el mecanismo de reducción expresado en la ecuación 3.11 consistente en una transferencia bielectrónica cuasirreversible seguida de un proceso irreversible probablemente monoeléctrico.



Todos los compuestos descritos, excepto el clúster hidroxilo (7) y el hidruro (8), muestran dos ondas de reducción entre -0.4 y -2.0 V. La separación entre los potenciales

de picos catódicos (E_c) y anódicos (E_a) para el primer proceso oscila entre 68 y 110 mV y las relaciones i_c/i_a se encuentran en el intervalo entre 0.40 y 0.55 en función de la velocidad de barrido, aproximándose a la unidad cuando la velocidad aumenta, hecho característico de un proceso cuasirreversible controlado por difusión.

Tabla 3.8

Potenciales electroquímicos de los complejos (1)-(9) en acetonitrilo.^a

Compuesto	Reducción (V)		Oxidación (V)	
	$E_{1/2}(\Delta E^b)$ o E_c^c	E_c^c	$E_{1/2}(\Delta E^b)$ o E_a^c	E_a^c
[Mo ₃ S ₄ (dmpe) ₃ Cl ₃](PF ₆) (1)	-0.69 (0.068)	-1.38	-	-
[Mo ₃ S ₄ (dmpe) ₃ Br ₃](PF ₆) (2)	-0.56 (0.102)	-1.20	-	-
[W ₃ S ₄ (dmpe) ₃ Br ₃](PF ₆) (3)	-0.95 (0.110)	-1.34	1.19 (0.08)	-
[Mo ₃ S ₄ Cl ₃ (dppe) ₃](PF ₆) (4)	-0.50 (0.068)	-1.34	-	-
[Mo ₃ S ₄ Br ₃ (dppe) ₃](PF ₆) (5)	-0.39 (0.068)	-1.15	-	-
[W ₃ S ₄ Br ₃ (dppe) ₃](PF ₆) (6)	-0.94 (0.095)	-1.62	1.29 (0.065)	-
[W ₃ S ₄ (dmpe) ₃ (OH) ₃](PF ₆) (7)	-1.01	-	0.60	0.97
[W ₃ S ₄ (dmpe) ₃ H ₃](PF ₆) (8)	-1.71 (0.103)	-	-	-
[W ₃ S ₄ (dppe) ₃ H ₃](PF ₆) (9)	-1.56 (0.070)	-2.03	-	-

^a $E_{1/2}$ (ferroceno/ferroceno⁺) = 0.44 V (ΔE = 66 mV)

^b $\Delta E = |E_a - E_c|$

^c Potenciales medidos a 100 mV·s⁻¹

Los resultados que se incluyen en la tabla 3.8 muestran que los derivados de molibdeno, en comparación con sus análogos de wolframio, presentan una menor diferencia entre el potencial del pico catódico (E_c) y anódico (E_a) en el primer proceso de reducción, de lo que se deduce que en los clústeres de molibdeno estos procesos son más reversibles. La segunda onda de reducción es completamente irreversible para todos los compuestos, debido a que no se observa la onda correspondiente durante el barrido de oxidación, tal como se aprecia en la figura 3.25.

Los potenciales de onda media ($E_{1/2}$) representados en la tabla 3.8 para el primer proceso de reducción de los compuestos de molibdeno [Mo₃S₄(difos)₃Y₃]⁺ (difos = dmpe, dppe; Y = Cl, Br), experimentan un desplazamiento a potenciales más anódicos de *ca.* 180 mV al sustituir la dmpe por la dppe.

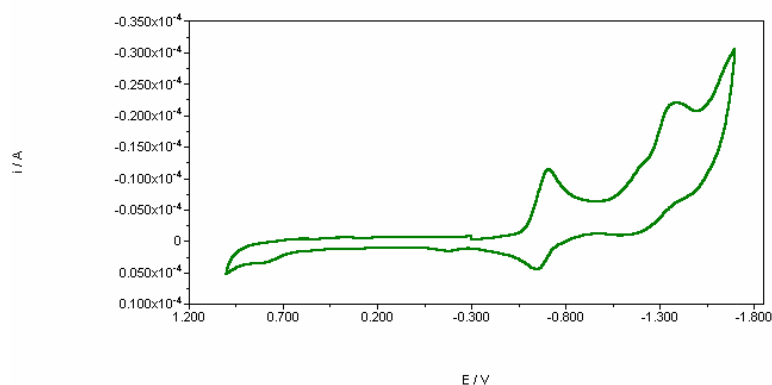


Figura 3.25

Voltograma del clúster $[Mo_3S_4(dmpe)_3Cl_3](PF_6)$ (1) en acetonitrilo a 100 mV s^{-1}

Este hecho se atribuye a la menor basicidad de la dppe. Sin embargo, no hay cambios significativos cuando la dmpe se sustituye por dppe en los clústeres análogos de wolframio con bromo. Sin embargo, sí que se observa un desplazamiento anódico de 150 mV al reemplazar dmpe por dppe en los hidruros $[W_3S_4(difos)_3H_3](PF_6)$. Por otro lado, la sustitución de cloro por bromo origina también un desplazamiento del potencial de onda media hacia potenciales más anódicos en *ca.* 120 mV, debido a la mayor basicidad del cloro respecto al bromo. Como consecuencia, el compuesto que puede reducirse con mayor facilidad es el clúster $[Mo_3S_4(dppe)_3Br_3](PF_6)$ (5). La sustitución de bromo por hidrógeno en los clústeres $[W_3S_4(dmpe)_3Br_3](PF_6)$ (3) y $[W_3S_4(dppe)_3Br_3](PF_6)$ (6) produce un desplazamiento catódico de 760 y 620 mV, respectivamente. Este hecho concuerda con la mayor capacidad dadora del hidruro frente al bromo. Por otra parte, la sustitución de bromo en (3) por hidroxilo no produce cambios importantes en el potencial de reducción, el cual experimenta un desplazamiento catódico de 60 mV respecto al clúster bromado.

El segundo proceso redox observado es completamente irreversible y los potenciales de reducción, medidos a 100 mV/s y asociados a este proceso, se muestran en la tabla 3.8. En general, el segundo proceso para los clústeres de wolframio aparece a potenciales más catódicos que para los de molibdeno, al igual que ocurre con la primera onda de reducción. En el caso del molibdeno, el valor de E_c se encuentra afectado principalmente por la naturaleza del halógeno, donde se observan desplazamientos anódicos de *ca.* 185 mV cuando el cloro se sustituye por bromo y de *ca.* 50 mV al

cambiar dmpe por dppe. En el caso de los compuestos de wolframio, el valor de E_c se ve afectado por la naturaleza de la fosfina y se observa un desplazamiento catódico de 280 mV cuando se sustituye la dmpe por la dppe, contrariamente a la tendencia observada los clústeres de molibdeno. Cabe destacar que el valor más alto de potencial de reducción se ha registrado para el complejo catiónico hidruro $[W_3S_4(dppe)_3H_3](PF_6)$ (**9**), con un valor de -2.03 V.

Un análisis comparativo entre los compuestos con fosfinas descritos en esta sección y compuestos clúster con acetiletonatos o trinitriloacetatos, muestra que los potenciales de reducción de los clústeres con fosfinas están desplazados a potenciales más anódicos; así, los clústeres trinucleares $[M_3S_4(acac)_3(py)_3]^+$ de molibdeno y wolframio muestran un primer proceso de reducción a -0.74 y -1.35 V, respectivamente, y una segunda onda a -0.96 y -1.55 V para los derivados de Mo y W, respectivamente.[35, 43]

La falta de estudios sobre procesos de oxidación en complejos $[M_3S_4]$ contrasta con los diferentes trabajos electroquímicos publicados sobre la reducción de estos compuestos. En el momento de iniciar esta investigación, únicamente se había descrito en la literatura la oxidación de complejos de molibdeno y wolframio con ligandos dadores- π , $[M_3S_4Cp'_3]^+$, a potenciales de 1.17 V para el clúster de molibdeno y de 1.58 V para el compuesto de wolframio.[44] Los estudios electroquímicos realizados sobre los clústeres numerados del (**1**)-(9), muestran que únicamente los compuestos de wolframio con grupos bromo ((**3**)) e hidroxilo ((**9**)) presentan ondas de oxidación dentro del intervalo de potenciales accesible. La figura 3.26 muestra el voltagrama cíclico del clúster de wolframio bromado $[W_3S_4(dppe)_3Br_3](PF_6)$ (**6**), donde se aprecia la existencia de un proceso de oxidación cuasirreversible a 1.29 V.

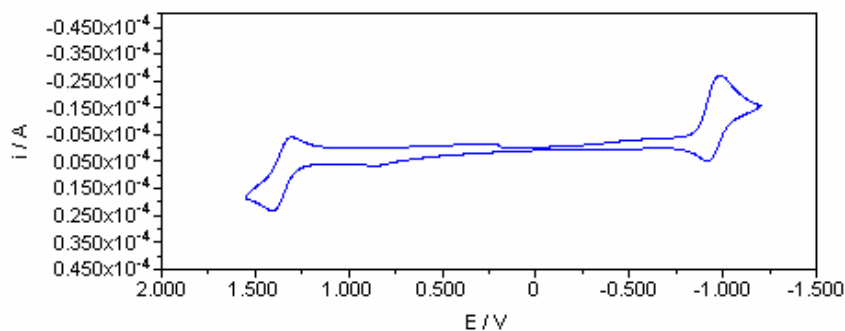


Figura 3.26

*Voltagrama del clúster $[W_3S_4(dppe)_3Br_3](PF_6)$ (**6**) en acetonitrilo a 100 mV s^{-1}*

La sustitución de la fosfina dppe por dmpe origina un desplazamiento catódico de 105 mV. El clúster hidroxido $[W_3S_4(dmpe)_3(OH)_3](PF_6)$ (7) es más fácil de oxidar que los complejos análogos bromados y su oxidación transcurre mediante dos procesos irreversibles.

En general, se puede concluir que los clústeres triangulares de molibdeno con difosfinas son más fáciles de reducir que sus complejos análogos de wolframio. Además, estos potenciales de reducción dependen fundamentalmente del metal y, en menor medida, de la naturaleza de los ligandos externos (halógenos, hidruros, hidroxos y fosfinas). Cabe señalar que los complejos más difíciles de reducir son los hidruros de wolframio. El hecho de que los complejos cuboidales trinucleares con difosfinas puedan reducirse con mayor facilidad que los clústeres derivados con otros ligandos, como ligandos acuo, acetatos y ciclopentadienilos, los convierte en buenos candidatos para la incorporación de un segundo metal en la posición vacante del cubo. En el campo de la oxidación, sólo los complejos de wolframio con grupos bromo e hidroxido presentan ondas de oxidación en el intervalo de potenciales accesible por el disolvente y el electrolito soporte.

3.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] F. A. Cotton, R. Llusar, C. T. Eagle, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4332-4338.
- [2] F. A. Cotton, R. Llusar, *Polyhedron* 6 (1987) 1741-1745.
- [3] V. P. Fedin, M. N. Sokolov, Y. V. Mironov, B. A. Kolesov, S. V. Tkachev, V. Y. Fedorov, *Inorg. Chim. Acta* 167 (1990) 39-45.
- [4] V. P. Fedin, A. Müller, K. Hegetschweiler, M. N. Sokolov, V. E. Fedorov, *Zh. Neorg. Khim.* 39 (1994) 1663-1667.
- [5] S. C. Lee, R. Holm, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 840-856.
- [6] F. A. Cotton, P. A. Kibala, C. S. Miertschin, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 548-553.
- [7] F. A. Cotton, P. A. Kibala, M. Matusz, C. S. McCaleb, R. B. W. Sandor, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 2623-2630.
- [8] T. Saito, N. Yamamoto, T. Yamagata, H. Imoto, *Chem. Lett.* (1987) 2025-2028.
- [9] M. Sasaki, G. Sakane, T. Ouchi, T. Shibahara, *J. Cluster Science* 9 (1998) 25.
- [10] F. A. Cotton, P. A. Kibala, C. S. McCaleb, B. W. Sandor, *Acta Cryst. C* 45 (1989) 1126-1128.

- [11] V. P. Fedin, M. N. Sokolov, A. O. Gerasko, A. V. Virovets, N. V. Podberezskaya, V. Y. Fedorov, *Inorg. Chim. Acta* 187 (1991) 81-90.
- [12] V. P. Fedin, M. N. Sokolov, K. G. Myakishev, O. A. Gerasko, V. Y. Fedorov, *Polyhedron* 10 (1991) 1311-1317.
- [13] M. Feliz, R. Llusar, S. Uriel, C. Vicent, M. G. Humphrey, N. T. Lucas, M. Samoc, B. Luther-Davies, *Inorg. Chim. Acta* 349 (2003) 69-77.
- [14] M. Nasreldin, A. Olatunji, P. W. Dimmock, A. G. Sykes, *Journal of the Chemical Society. Dalton Transition* (1990) 1765-1769.
- [15] D. M. Sellsell, V. P. Fedin, G. J. Lamprecht, M. N. Sokolov, M. R. J. Elsegood, A. G. Sykes, *Inorganic Chemistry* 36 (1997) 2982-2987.
- [16] R. Llusar, S. Uriel, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 1271-1290.
- [17] R. Hernandez-Molina, A. G. Sykes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1999) 3137-3148.
- [18] T. Shibahara, G. Sakane, S. Mochida, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 10408-10409.
- [19] M. Maeyama, G. Sakane, R. Pierattelli, I. Bertini, T. Shibahara, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 2111-2119.
- [20] 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* 175 (1990) 217-229.
- [21] V. P. Fedin, B. A. Kolesov, Y. V. Mironov, V. Y. Fedorov, *Polyhedron* 8 (1989) 2419-2423.
- [22] E. d. Hoffmann, V. Stroobant, *Mass Spectrometry: principles and applications*, John Wiley & Sons Ltd, England 2002.
- [23] J. B. Fenn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 42 (2003) 3871-3894.
- [24] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*, Vol. 44, Alhambra, Madrid 1980.
- [25] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Vol. Part B, New York 1997.
- [26] S.-B. Yu, A. B. Watson, *Chem. Rev.* 99 (1999) 2353-2377.
- [27] S. B. Yu, M. Droege, B. Segal, S. H. Kim, T. Sanderson, A. D. Watson, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 1325-1328.
- [28] S. Yu, M. Droege, S. Downey, B. Segal, W. Newcomb, T. Sanderson, S. Crofts, S. Suravajjala, E. Bacon, W. Earley, D. Delecki, A. Watson, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 1576-1581.

- [29] G. F. Nieckarz, T. J. R. Weakley, W. K. Miller, B. E. Miller, D. K. Lyon, D. R. Tyler, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1721-1724.
- [30] F. A. Cotton, R. Llusar, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 1303-1305.
- [31] F. A. Cotton, S. K. Mandal, *Inorg. Chim. Acta* 192 (1992) 71-79.
- [32] gNMR 4.0, Oxford, 1995.
- [33] H. Kunkely, A. Vogler, *Inorg. Chim. Acta* 343 (2003) 357-360.
- [34] K. Hegetschweiler, M. Wörh, M. D. Meienberger, R. Nesper, H. W. Schmalle, R. D. Hancock, *Inorg. Chim. Acta* 250 (1996) 35-47.
- [35] T. Shibahara, M. Yamasaki, G. Sakane, K. Minami, T. Yabuki, A. Ichimura, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 640-647.
- [36] I. Dance, M. Scudder, *Chemistry-a European Journal* 2 (1996) 481-486.
- [37] S.-B. Yu, M. Droege, B. Segal, S. Downey, T. Sanderson, J. Fellmann, A. Watson, *Inorg. Chim. Acta* 263 (1997) 61-67.
- [38] M. Peruzzini, R. Poli, in Elsevier (Ed.): Elsevier, Elsevier Science, Ltd., Amsterdam 2001, p. 564.
- [39] H. Akashi, T. Shibahara, H. Kuroya, *Polyhedron* 9 (1990) 1671-1676.
- [40] T. Shibahara, M. Yamasaki, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 1687-1688.
- [41] A. G. Sykes, D. M. Saysell, *J. Cluster Science* 6 (1995) 449-461.
- [42] T. Shibahara, G. Sakane, Y. Naruse, K. Taya, H. Akashi, A. Ichimura, H. Adachi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 68 (1995) 2769-2782.
- [43] R. Hernandez-Molina, M. Sokolov, W. Clegg, P. Esparza, A. Mederos, *Inorg. Chim. Acta* 331 (2002) 52-58.
- [44] K. Herbst, P. Zanello, M. Corsini, N. D'Amelio, L. Dahlenburg, M. Brorson, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 974-981.
- [45] P. Zanello, *Coord. Chem. Rev.* 83 (1988) 199-275.
- [46] P. Kathirgamanathan, M. Martinez, A. G. Sykes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1985) 953.

4. CLÚSTERES DERIVADOS DE LA UNIDAD [M₃M'S₄]

4.1. Introducción	75
4.2. Complejos cuboidales $[M_3CuS_4]$ coordinados a difosfinas	82
4.2.1. Síntesis	82
4.2.2. Reactividad	88
4.2.3. Estructura	91
4.2.4. Propiedades redox	100
4.2.5. Propiedades de óptica no lineal	103
4.3. Complejos cuboidales $[M_3M'S_4]$ ($M' = Ni, Pd$) coordinados a difosfinas	106
4.3.1. Síntesis	106
4.3.2. Reactividad y propiedades catalíticas de clústeres $[M_3NiS_4]$	112
4.3.3. Propiedades catalíticas de clústeres $[M_3PdS_4]$	118
4.3.4. Estructura	121
4.3.5. Propiedades redox	128
4.4. Referencias bibliográficas	135

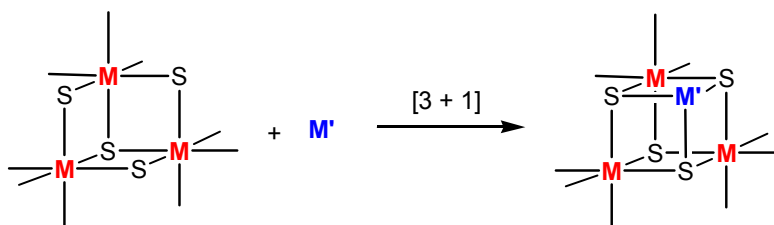
“Es difícil definir los límites de la química inorgánica. Sus objetos de estudio pueden ir desde los confines de la química física y la química orgánica, hasta los de la física teórica.”

Editorial, Inorganic Chemistry, 1962.

4.1. INTRODUCCIÓN

La química de los clústeres heterobimetálicos con unidad central $[M_3M'S_4]$ ha sido desarrollada predominantemente en medio acuoso, y los avances más notables se han obtenido para los compuestos de molibdeno, donde los heterometales incorporados en el ion cuboidal $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$, de acuerdo con la estrategia de síntesis $[3 + 1]$, varían desde los elementos del grupo 6 hasta los del grupo 15.[1] Para el wolframio, el número de heterometales incorporados es más restringido. Este hecho se atribuye a la mayor dificultad al reducir el wolframio en comparación con el molibdeno. Aunque el objetivo de este trabajo es el desarrollo de una química no acuosa de clústeres heterobimetálicos de molibdeno y wolframio con unidades $[M_3M'S_4]$, donde M' puede ser Cu, Ni o Pd, resulta conveniente analizar los aspectos más relevantes de la química acuosa de los clústeres $[M_3M'S_4]$ con fines comparativos.[2-4]

La incorporación de metales tales como cobre, níquel y paladio al clúster $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ se ha llevado a cabo por reacción directa entre el clúster y el metal en medio ácido (HCl o Hpts), para dar lugar a los complejos heterobimetálicos de fórmula $[Mo_3M'S_4(H_2O)_{10}]^{4+}$ con 16 electrones, cuando el heterometal es níquel o paladio, y de 17 electrones, en el caso del cobre.[5-8]. El procedimiento de introducción del heterometal M' a la unidad trimetálica se representa en el esquema 4.1 y los rendimientos obtenidos para el níquel y el paladio oscilan alrededor del 80 %.



Esquema 4.1

Esquema general de obtención de clústeres de unidad $[M_3M'S_4]$ mediante síntesis de construcción por bloques

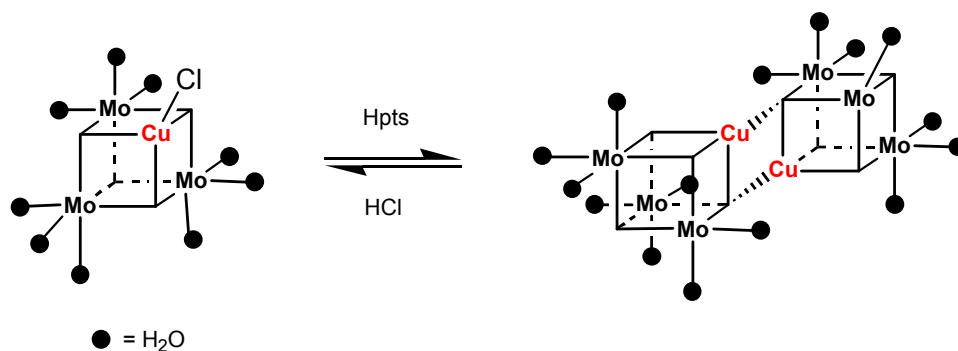
En el caso de los clústeres de cobre $[Mo_3CuS_4]$ es posible obtener el derivado con 16 electrones metálicos mediante reacción del ión acuoso $[Mo_3S_4]^{4+}(ac)$ con un compuesto de Cu(I), por ejemplo CuCl, o con una sal de Cu(II) en presencia de un agente

reductor como el NaBH_4 . Sin embargo, todos los derivados de níquel y paladio descritos hasta la fecha contienen 16 electrones para la formación del enlace metal-metal. La reacción entre el ion acuo $[\text{Mo}_3\text{S}_4]^{4+}$ y una sal de Ni(II) para dar el complejo $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ en rendimientos del 40%, transcurre únicamente en presencia de un reductor como el NaBH_4 . [9] Este compuesto heterobimetálico también ha sido sintetizado mediante un proceso de autoorganización a partir de $[\text{NH}_4]_2(\text{MoS}_4)$ y níquel en polvo en HCl 2 M aunque los rendimientos obtenidos son considerablemente menores, cercanos al 24 %. [10]

La estrategia sintética representada en el esquema 4.1 puede extenderse a los tioclústeres de wolframio de fórmula $[\text{Mo}_{3-x}\text{W}_x\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ ($x=1-3$) con rendimientos comprendidos entre el 80 y el 90 %. Los clústeres heterobimetálicos de níquel y paladio, a diferencia de sus homólogos de cobre, son relativamente estables al aire. Por ejemplo, el complejo $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ descompone un 15 % después de estar expuesto al aire durante un mes en disoluciones acuosas ácidas. [11] La acidez del medio es un factor clave para la estabilidad de estos clústeres en disoluciones acuosas. En general, los complejos de wolframio son menos estables que sus análogos de molibdeno. [1] Como se ha comentado anteriormente, los clústeres de cobre $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ y $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{5+}$ contienen 17 y 16 electrones metálicos, respectivamente. Aunque ambos son inestables en disoluciones ácidas, es posible estabilizar el complejo $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{5+}$ de 16 electrones en presencia de ácido clorhídrico debido a la coordinación del ión cloruro al heterometal, evitando la desproporción de éste clúster en $\text{Cu}^{2+}(\text{ac.})$ y $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$. [12] La existencia de compuestos $[\text{Mo}_3\text{Cu}]$ con 16 electrones también se detecta en la primera etapa de la reacción de oxidación del complejo de 17 electrones. [6] La reacción de transmetalación de $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{M}'(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ ($\text{M}' = \text{Fe}, \text{Ni}$) en presencia de un exceso 10 molar de una sal de Cu^{2+} en HCl 2M, produce también el complejo acuo de 16 electrones $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{5+}$ como principal producto de reacción. [13] Cuando aumenta la concentración de clúster $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ en 0.1 M, la reacción con la sal de Cu^{2+} en condiciones similares da lugar al clúster de 17 electrones $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{H}_2\text{O})_9\text{Cl}]^{3+}$ como producto mayoritario (rdto = 37 %), mientras que el clúster de 16 electrones se obtiene con un rendimiento del 5%. [12]

El ión acuo de Cu con 17 electrones cristaliza a partir de disoluciones concentradas de ácido paratoluensulfónico en una estructura de cubo doble unido por aristas de fórmula $\{[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{H}_2\text{O})_9]_2\}(\text{pts})_8 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$; la distancia Cu-Cu en este

compuesto es de 2.426 Å consistente con un enlace metal-metal de orden uno.[5] Existe un equilibrio de interconversión en solución acuosa entre la estructura de cubo doble y la de cubo sencillo, en función del carácter coordinante del ácido, tal como se representa en el esquema 4.2.



Esquema 4.2

Equilibrio entre los clústeres de estructura de cubo único $[Mo_3CuS_4(H_2O)_9Cl]^{3+}$ y el doble cubo $[Mo_6Cu_2S_8(H_2O)_{18}]^{8+}$

Los iones acuo de níquel con 16 electrones metálicos cristalizan en estructuras de cubo sencillo tanto en el caso de los complejos de molibdeno $[Mo_3Ni]$ como en los clústeres de molibdeno/wolframio $[Mo_3WNi]$. En cambio, un aumento del contenido de wolframio en estos clústeres para dar los compuestos con unidades $[MoW_2]$ y $[W_3]$ provoca un cambio en la estructura cristalina para dar lugar a los complejos formulados como $\{M_3NiS_4(H_2O)_9\}_2(pts)_8 \cdot 20H_2O$. [14] El acuocomplejo de paladio $[Mo_3Pd]$ también forma estructuras de cubo doble en presencia de ácido paratoluensulfónico, y al añadir HCl, estos clústeres pasan a formar estructuras de cubo sencillo, tal como se representa en el esquema 4.2 para los complejos de cobre. [15] En todos los clústeres con 16 electrones metálicos, la coordinación del cloro al heterometal confiere a estos sistemas una estabilidad adicional.

La sustitución de las moléculas de agua coordinadas a los metales del grupo 6 en estos complejos acuo heterobimetálicos $[M_3M'S_4]$ por ligandos mono-, [16] bi-, [17] o tridentados, [7] conduce a nuevos derivados de esta unidad. En algunos casos, estos derivados son más estables que el complejo acuo de partida lo que ha hecho posible la cristalización de ciertas unidades clúster. Por ejemplo, la adición de H₃nta al clúster acuo $[Mo_3CuS_4(H_2O)_9Cl]^{4+}$ da lugar a la cristalización del cubano de 16 electrones

$[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{Hnta})_3\text{Cl}]^{2-}$ como sal de K^+ o $[\text{NH}_4]^+$. [12] En otras ocasiones, la sustitución se realiza sobre el complejo trinuclear de partida. Así, el clúster aniónico de 17 electrones $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{tdci})_3\text{Br}]^{3+}$, sintetizado a partir del precursor trinuclear con el mismo entorno de coordinación $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tdci})_3]^{4+}$ y cobre metal en MeOH, constituye el único ejemplo de clúster $[\text{Mo}_3\text{Cu}]$ de 17 electrones con estructura de cubo sencillo. [18] Otras veces, estos procesos de sustitución conducen a resultados inesperados. Éste es el caso de la reacción de $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ con amoníaco concentrado para obtener $[\{(\text{NH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\mu_2\text{-O})\}_2]\text{Cl}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, donde las dos unidades cuboidales están unidas por dos átomos de oxígeno; el oxidante del clúster está sin identificar. [19]

El aumento de estabilidad al sustituir las moléculas de agua ha sido descrito también para los clústeres de níquel $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{Hnta})(\text{nta})_2\text{Cl}]$ [7] y paladio $[\text{Mo}_3\text{PdS}_4(\text{taccn})_3\text{Cl}]^{3-}$. [15] Este último complejo ha servido como producto de partida para la realización de numerosos estudios de reactividad sobre el heterometal e investigaciones sobre su actividad catalítica en reacciones de adición estereoselectiva de alcoholes o ácidos carboxílicos a acetilenos que tienen incorporados grupos aceptores de densidad electrónica. [15, 20] El átomo de cloro unido al paladio en este complejo $[\text{Mo}_3\text{PdS}_4(\text{taccn})_3\text{Cl}]^{3-}$ puede ser sustituido por ligandos dadores- π de diversa naturaleza como son CO, isonitrilos, alquenos y alquinos. El clúster acuo de paladio $[\{\text{Mo}_3\text{PdS}_4(\text{H}_2\text{O})_9\}_2]^{8+}$ también coordina CO para dar lugar al clúster $[\text{Mo}_3\text{PdS}_4(\text{H}_2\text{O})_9(\text{CO})]^{4+}$, lo que provoca la conversión de estructura de cubo doble a cubo sencillo. Tal como destacábamos anteriormente, este proceso es inducido también por los iones cloruro, además de bromuro, tiocianato así como fosfinas solubles en agua. [11, 21] La coordinación del monóxido de carbono al heterometal es de especial relevancia dado que esta reacción se considera como una medida de la actividad catalítica de estos compuestos en procesos de hidrosulfuración. Los ensayos de reactividad frente a CO han sido realizados sobre los clústeres acuo de molibdeno y wolframio con níquel, ya que éste es uno de los metales más utilizados como promotores en procesos de hidrosulfuración (HDS), y han revelado la formación del complejo $[\text{M}_3\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_9(\text{CO})]^{4+}$, más estable que el clúster acuo de partida. En cambio, el clúster análogo de cobre reacciona con CO de un modo diferente obteniéndose el ion trinuclear $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9(\text{CO})]^{4+}$ mas $[\text{Cu}(\text{CO})]^+$. [11] Por otra parte, los complejos acuo de níquel $[\text{Mo}_{3-x}\text{W}_x\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ ($x=1-3$)

también coordinan etileno, proceso que se ve favorecido al aumentar el número de átomos de wolframio en el clúster.[14]

La formación de compuestos supramoleculares con el ligando cucurbiturilo (cuc = $C_{36}H_{36}N_{24}O_{12}$; molécula cuya estructura se representa en la figura 4.1), facilita la cristalización de estos complejos acuo $[Mo_3M'S_4]$ ($M' = Ni, Pd$) en el seno de disoluciones acuosas de HCl, como consecuencia de la interacción por enlaces de hidrógeno entre los ligandos acuo y los oxígenos de los grupos carbonilo asociados al ligando cucurbiturilo. Un ejemplo representativo es el aducto con unidad $[Mo_3Ni]$ de fórmula $\{[Mo_3NiS_4(H_2O)_7Cl_3](C_{36}H_{36}N_{24}O_{12})\}Cl$. [22, 23].

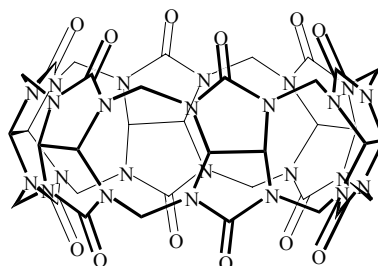


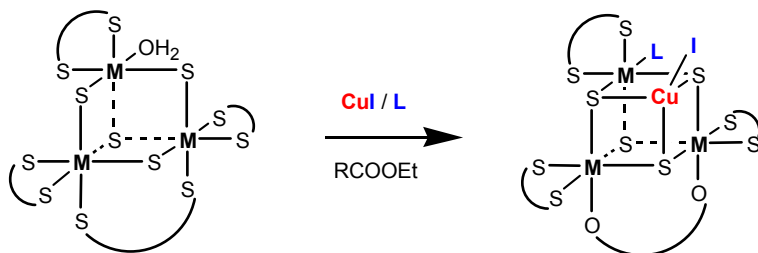
Figura 4.1

Representación del ligando macrocíclico cucurbiturilo

En algunos casos existen moléculas huésped dentro de la cavidad del cucurbiturilo, como por ejemplo el ión piridinio en los compuestos $\{[Mo_3NiS_4(H_2O)_8Cl_2](pyH^+ \subset cuc)\}Cl_3$ y $\{[Mo_3PdS_4(H_2O)_6Cl_4](pyH^+ \subset cuc)\}Cl$. También se han aislado los aductos de níquel y paladio de fórmula $[Mo_3M'S_4(H_2O)_{9-x}Cl_x(PhSO_2)]^{(3-x)+}$, los cuales muestran la disposición típica (clúster)(cucurbiturilo)(clúster).[24] Pero sin duda alguna, el ejemplo más interesante de aducto clúster/cucurbiturilo lo constituye el compuesto $[Mo_3PdS_4(H_2O)_6Cl_3(P(OH)_3)]^{2+}$, que es el primer ejemplo estructuralmente caracterizado de clúster heterobimetálico que contiene $P(OH)_3$ como ligando.[25] Además, se ha aislado el compuesto análogo con arsénico $[Mo_3PdS_4(H_2O)_6Cl_3(As(OH)_3)]^{2+}$. [22]

Paralelamente al desarrollo de la química acuosa de los clústeres $[M_3M'S_4]$, surge una química no acuosa como resultado de insertar cobre en unidades $[M_3S_4]$ coordinadas a ditiolfosfatos ($dtp = (EtO)_2PS_2^-$), ditiocarbamatos ($dtc = Et_2NCS_2^-$) y ditiolfosfinatos ($R_2PS_2^-$). Se han sintetizado complejos heterobimetálicos con

unidades de 16 electrones $[M_3CuS_4]^{5+}$ ($M = Mo, W$), a partir del clúster trinuclear $[M_3S_4((EtO)_2PS_2)_3(\mu_2-(EtO)_2-PS_2)(L)]$ ($L = H_2O, CH_3CN$) y CuI en disolventes orgánicos en presencia de varios acetatos, tal como se representa en el esquema 4.3, obteniéndose una gran número de compuestos tetranucleares de fórmula $[M_3CuS_4((EtO)_2PS_2)_3(\mu_2-(O_2CR)(L))]$ ($R = CH_3, CF_3, CCl_3$; $L = DMF, DMSO, py, CH_3CN$) identificados mediante difracción de rayos X.[26-28]



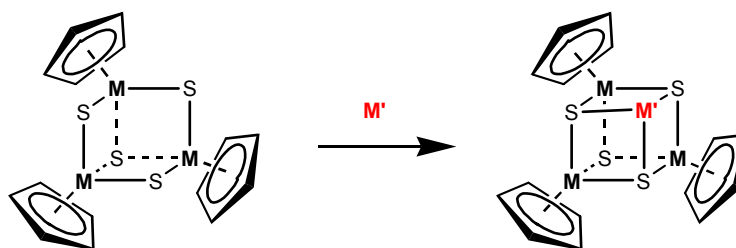
Esquema 4.3

Esquema general de obtención de derivados $[M_3CuS_4((EtO)_2PS_2)_3(\mu_2-(O_2CR)(L))]$ ($M = Mo, Ni$)

Los derivados de ditiocarbamato y ditioposfinato $[Mo_3CuS_4(Et_2NCS_2)_3(\mu_2-Et_2NCS_2)(py)I]$ y $[Mo_3CuS_4(R_2PS_2)_3(\mu_2-R_2PS_2)(py)I]$ ($R = Et, nPr$) también han sido preparados por reacción entre el precursor trinuclear y CuI en piridina.[29-31] Se ha observado que la presencia de ligandos acetato en el medio de reacción no produce sustitución de los ditiocarbamatos o los ditioposfinato puentes, a diferencia de lo observado en los compuesto con ditioposfosatos. Todos los complejos $[M_3CuS_4]$ coordinados a ditioposfinato, ditiocarbamato y ditioposfinato sintetizados hasta la fecha contienen 16 electrones metálicos y cristalizan en estructura de cubo sencillo. Además, este entorno de ligandos bidentados dadores de azufre confiere a estos clúster $[M_3CuS_4]$ una gran estabilidad frente a la oxidación, a diferencia de lo observado para los complejos acuo equivalentes.

La química no acuosa de los derivados heterobimetálicos con níquel y paladio ha sido desarrollada con posterioridad a la del cobre. En el año 2001 Brorson *et al.* describen la síntesis del clúster $[M_3NiS_4Cp^*_3]^+$ ($M = Mo, W$), que contiene una vacante de coordinación en el níquel, a partir del precursor $[M_3S_4Cp^*_3]^+$ y $Ni(cod)_2$ en THF. [32, 33] La síntesis del derivado análogo de paladio se lleva a

cabo de forma equivalente sustituyendo el complejo de níquel por Pd₂(dba)₃. [34] El procedimiento de síntesis general se representa en el esquema 4.4.



Esquema 4.4

Esquema general de obtención de derivados [M₃M'S₄Cp*₃]⁺ (M = Mo, Ni; M' = Ni, Pd)

La posterior adición de ligandos coordinantes a la mezcla de reacción, como es la trifenilfosfina, da lugar a los derivados heterobimetálicos [M₃NiS₄Cp*₃(PPh₃)⁺ (M = Mo, W; M' = Ni, Pd) en rendimientos de *ca.* 85 %. Otros ligandos que pasan a ocupar la posición vacante del níquel en el clúster [M₃NiS₄Cp*₃]⁺ son sulfuros, derivados de piridina, alcoholes e incluso AsPh₃. [34, 35] Siguiendo la ruta sintética del esquema 4.4, Hidai y colaboradores obtienen los compuestos [Mo₃NiS₄Cp*₃(PPh₃)⁺ y [Mo₃NiS₄Cp*₃(CO)]⁺ con rendimientos del 42 y 24 %, respectivamente. [36] Estos mismos autores identifican estructuralmente el clúster [Mo₃PdS₄Cp*₃(dba)]⁴⁺ que se obtiene a partir de [Mo₃S₄Cp*₃]⁴⁺ y Pd(dba)₂ en un rendimiento del 48 %; su posterior disolución en diclorometano y la adición de 1 equivalente de Pd(dba)₂ con burbujeo de CO, da lugar al doble cubano [{Mo₃PdS₄Cp*₃]₂(μ-CO)]⁸⁺ con un rendimiento del 60 %.

El primer intento de introducir níquel a un clúster [M₃S₄] coordinado a fosfinas es la reacción entre el trímero de Mo(IV) [Mo₃S₄(PEt₃)₄(MeOH)Cl₄] y Ni(cod)₂ en THF. [37] Sin embargo, esta reacción no conduce al clúster [Mo₃NiS₄] esperado, sino que en su lugar se obtiene el complejo pentanuclear [Mo₃Ni₂S₄(PEt₃)₅Cl₄], con una estructura de pirámide de base cuadrada en la que un átomo de molibdeno ocupa los vértices. En 2001, Hidai y colaboradores consiguen preparar el primer derivado [Mo₃NiS₄] donde el molibdeno se encuentra coordinado a fosfinas, utilizando como producto de partida el clúster acuo heterobimetálico de fórmula [Mo₃NiS₄(H₂O)₉Cl]Cl₃. [17] Las moléculas de agua en este compuesto se sustituyen por dppe tratando el ión sólido acuo con este ligando en metanol,

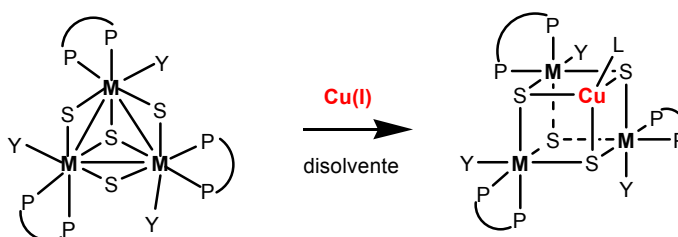
obteniéndose el complejo $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dppe})_3\text{Cl}_4]$ con un rendimiento del 43 %. A diferencia de la reactividad observada en el átomo de níquel para los complejos coordinados a ciclopentadienilos, el átomo de cloro unido al níquel en este último compuesto no puede sustituirse por ligandos tales como CO, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ o $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$. La síntesis del derivado de paladio con dppe $[\text{Mo}_3\text{PdS}_4(\text{dppe})_3(\eta^1\text{-dppe})\text{Cl}_3]\text{Cl}$ se lleva a cabo a partir de $[\text{Mo}_3\text{PdS}_4(\text{H}_2\text{O})_9\text{Cl}]\text{Cl}_3$ siguiendo el mismo esquema de reacción con un rendimiento del 50 %. A continuación, describimos los resultados de nuestro trabajo obtenidos al incorporar metales de transición en los complejos clúster trinucleares $[\text{M}_3\text{S}_4]$ coordinados a difosfinas.

4.2. COMPLEJOS CUBOIDALES $[\text{M}_3\text{CuS}_4]^{4+}$ COORDINADOS A DIFOSFINAS

En esta sección se describe la síntesis de clústeres heterobimetálicos de molibdeno y wolframio con difosfinas de fórmula $[\text{M}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{X}_4]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), así como los primeros clústeres cuboidales hidruro de unidad $[\text{W}_3\text{CuS}_4]$, mediante la estrategia de construcción por bloques. Además, se discute la caracterización y reactividad de cada uno de los compuestos, así como las propiedades redox, sus características como atenuantes ópticos y los estudios de reactividad y ensayos catalíticos llevados a cabo sobre estos compuestos.

4.2.1. SÍNTESIS

Los clústeres heterobimetálicos de molibdeno y wolframio de fórmula $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4](\text{PF}_6)$ (**10**), $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_4](\text{PF}_6)$ (**11**), $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_4](\text{PF}_6)$ (**12**), $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3\text{Cl}](\text{PF}_6)$ (**13**) y $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ (**14**), se han sintetizado mediante reacción entre el correspondiente clúster trinuclear y un derivado mononuclear de Cu(I), concretamente, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{X}$ o CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), en THF, tal como se representa en el esquema 4.5.



Esquema 4.5

Síntesis de clústeres de unidad [M₃CuS₄] con *dmpe* (M = Mo, W; Y = Cl, Br, H; L = Cl, Br, CH₃CN)

La reacción transcurre con un cambio de color de verde a marrón para los compuestos de molibdeno y de azul a verde para los derivados de wolframio. Todas las reacciones de incorporación de cobre a la unidad trinuclear llevadas a cabo indican que los mejores rendimientos se obtienen utilizando el complejo de Cu(I) con acetonitrilo, con valores del 73 y 49 % para los complejos de molibdeno (**10**) y (**11**), respectivamente, y del 58 % para el clúster de wolframio (**12**). La sustitución de *dmpe* por *dppe* en el producto de partida impide la incorporación del cobre al clúster trinuclear, obteniéndose un sólido amarillo sin identificar y que es insoluble en disolventes de uso convencional.

Los tres cationes [M₃CuS₄(*dmpe*)₃X₄]⁺, (**10**)⁺, (**11**)⁺ y (**12**)⁺, contienen 16 electrones metálicos, que es la población electrónica más habitual para estos derivados de cobre; además, se ha observado que estos compuestos son estables al aire a diferencia de los derivados acuo análogos.[2] Los intentos de sintetizar unidades clúster [Mo₃S₄] con 17 electrones a partir del clúster trinuclear y cobre metal en acetonitrilo seco, de acuerdo con el esquema de reacción descrito por Hegetschweiler *et al.* para el derivado [Mo₃CuS₄(*tdci*)₃Br]Br₃, han fracasado.[18] En todos los casos se obtienen los derivados de 16 electrones [M₃CuS₄(*dmpe*)₃X₄]⁺ con rendimientos inferiores al 3 % junto con el producto mayoritario mononuclear identificado por masas y RMN como [MO(*dmpe*)₂X]⁺. También se han llevado a cabo intentos de reducción del clúster de molibdeno (**10**) con magnesio o amalgamas de Mg/Na en THF seco, en las mismas condiciones descritas por Saito *et al.* para la síntesis de complejos de unidad [Mo₆S₈] tipo Chevrel con fosfinas, y en todos los casos se han obtenido mezclas de las especies trinuclear (**1**)⁺ y tetranuclear de 16 electrones (**10**)⁺. [38]

El procedimiento de síntesis representado en el esquema 4.5 puede extenderse a los hidruros trinucleares de wolframio. El clúster trinuclear $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3](\text{PF}_6)$ (**8**) reacciona con cantidades estequiométricas de CuCl en CH_2Cl_2 , observándose un cambio de color de rosa a rojo, para dar lugar a la especie estable identificada como $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3\text{Cl}]^+$ (**13**)⁺. Así, el fragmento CuCl ha sido incorporado a la unidad trinuclear $[\text{W}_3\text{S}_4]$ con un rendimiento del 93 %. Paralelamente, se han llevado a cabo intentos de obtención de estos clústeres hidruro heterobimetálicos por adición de borohidruro a una suspensión del $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_4]^+$ (**12**)⁺ en THF, pero en todos los casos se observa una descoordinación del CuBr y se obtiene el clúster hidruro trinuclear (**8**)⁺. La reacción del hidruro trinuclear (**8**) con $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ en diclorometano proporciona el complejo $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ (**14**)²⁺ con un rendimiento del 83 %, pero en este caso el fragmento incorporado es el catión $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ en lugar de CuCl . No obstante, el clúster (**14**)²⁺ evoluciona en disolución, con una descomposición de un 20 % en 24 horas, a diferencia del catión (**13**)⁺ que es estable. Por lo tanto, todo parece indicar que al igual que sucede con los complejos acuo $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4]$, la coordinación del cloro al cobre estabiliza estos clústeres heterobimetálicos.[1] Cabe destacar que los complejos (**13**) y (**14**) constituyen el primer ejemplo de hidruros clúster heterobimetálicos con unidades $[\text{M}_3\text{M}'\text{S}_4]$.

Los clústeres cuboidales numerados del (**10**) al (**14**) han sido caracterizados mediante espectrometría de masas, análisis elemental y espectroscopía de infrarrojo y RMN de fósforo. Posteriormente, en la sección 4.2.3, se presentará un análisis completo de la estructura de los complejos del (**10**) al (**13**) realizado mediante la técnica de difracción de rayos X en monocristal.

Los clústeres cuboidales numerados del (**10**) al (**14**) han sido caracterizados mediante la técnica de espectrometría de masas y en todos los casos se observa un pico molecular de intensidad máxima. El pico molecular asignado a cada uno de los cationes monocargados (**10**)⁺-(**13**)⁺, muestra una relación masa/carga superior a la del producto trinuclear de partida y, en todos los casos, se observa que la diferencia de masa entre el producto obtenido y el de partida coincide con el fragmento CuX ($\text{X} = \text{Cl}$ ó Br), tal como se observa en la figura 4.2 para el compuesto $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4](\text{PF}_6)$ (**10**).

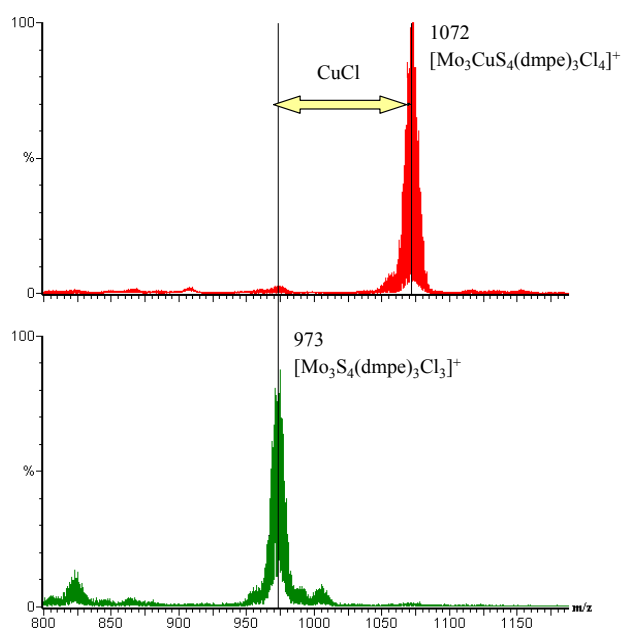


Figura 4.2

*Espectros de masas de los iones $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4]^+$ (**10**)⁺ y $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$ (**1**)⁺ y asignación de picos (u.m.a.) a 25 V y utilizando como fase móvil CH_2Cl_2*

El clúster hidruro (**14**) presenta también el pico molecular característico del catión (**14**)²⁺ como pico más intenso a 620 u.m.a. Al igual que sucede en los complejos numerados del (**10**) al (**13**), existe una concordancia excelente entre la distribución isotópica teórica y experimental del pico molecular del catión (**14**)²⁺, tal como se ilustra en la figura 4.3.

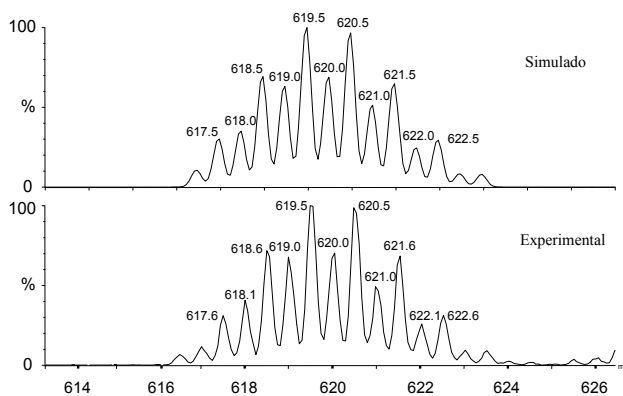
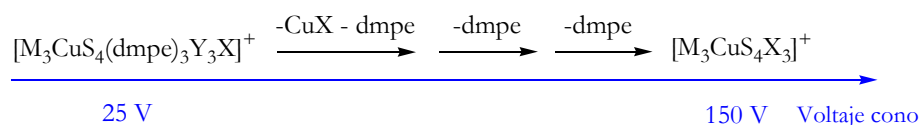


Figura 4.3

*Espectros de masas simulado y experimental del ion $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ (**14**)²⁺ a 15 V utilizando como fase móvil CH_2Cl_2*

Para esta especie, el pico a 620 u.m.a. se obtiene independientemente del tipo de disolvente utilizado como fase móvil. La diferencia de relación masa/carga entre los picos moleculares del catión $(14)^{2+}$ y su precursor trinuclear $(8)^+$ coincide con la del fragmento incorporado $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$.

Se han realizado estudios de la fragmentación de los cationes $(10)^+$ al $(14)^{2+}$ en las condiciones de ionización del electrospray. En los compuestos que contienen el fragmento CuX , $[\text{M}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Y}_3\text{X}]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{H}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) numerados del $(10)^+$ al $(13)^+$, a medida que aumenta el voltaje de cono se observa la pérdida simultánea de CuX y dmpe , seguida de las fragmentaciones consecutivas de un segundo y tercer equivalente de difosfina, tal como se expresa en el esquema 4.6. En cambio, el clúster hidruro $(14)^{2+}$ muestra la pérdida del fragmento $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})]$ sin observarse fragmentaciones de las difosfinas coordinadas a los átomo de wolframio a mayores voltajes de cono.



Esquema 4.6

Esquema de fragmentación de $[\text{M}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Y}_3\text{X}]^+$ vs voltaje de cono

En ningún caso se observan pérdidas de halógenos o del hidrógeno coordinado al metal del grupo 6, ni tampoco se observa fragmentación alguna de la unidad $[\text{M}_3\text{S}_4]$, lo que ratifica la gran estabilidad de esta unidad clúster trimetálica.

La espectroscopia de IR se utiliza como técnica de rutina en esta tesis doctoral para identificar los diferentes complejos sintetizados a modo de huella dactilar. En este apartado, merecen ser destacados los valores de la frecuencia de vibración W-H de los complejos $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3\text{Cl}](\text{PF}_6)$ (**13**) y $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ (**14**) que se observan en ambos clústeres a 1769 cm^{-1} y que es muy similar a la frecuencia registrada a 1719 cm^{-1} en el clúster hidruro trinuclear de partida (**8**).[39]

Los compuestos descritos en esta sección ((**10**)-(14)) han sido caracterizados también mediante espectroscopia de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y las frecuencias de resonancia observadas se han contrastado con las de los trímeros precursores. Al

igual que los cationes trinucleares, [M₃S₄(dmpe)₃X₃]⁺ y [W₃S₄(dmpe)₃H₃]⁺, los clústeres tetrametálicos [M₃CuS₄(dmpe)₃X₄]⁺ (M = Mo, W; X = Cl, Br) numerados del (10)⁺ al (12)⁺ y los hidruros [W₃CuS₄(dmpe)₃H₃Cl]⁺ (13)⁺ y [W₃CuS₄(dmpe)₃H₃(CH₃CN)]²⁺ (14)²⁺ muestran en el espectro de fósforo dos señales de resonancia cuya multiplicidad coincide con la del clúster trinuclear de partida, excepto para los hidruros (13)⁺ y (14)²⁺, que presentan dos singletes frente a los dobletes registrados para el precursor [W₃S₄(dmpe)₃H₃]⁺ (8)⁺. En la figura 4.4 se aprecian estas dos señales características para el hidruro (14)²⁺.

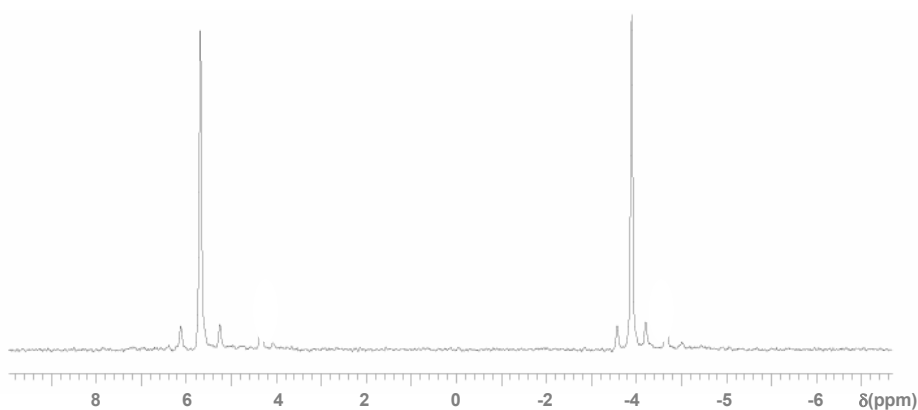


Figura 4.4

Espectro de RMN de ³¹P{¹H} del clúster hidruro [W₃CuS₄(dmpe)₃H₃(CH₃CN)]²⁺ (14)²⁺ en CD₃CN

En la tabla 4.1 se recogen los desplazamientos y multiplicidades de dichas señales de los compuestos (10)-(14), junto con los desplazamientos químicos de los clústeres trinucleares precursores, (1)-(3) y (8), resaltados en azul. Los derivados clúster de molibdeno muestran señales de resonancia a mayores frecuencias que los derivados de wolframio, tal como ocurre con los trímeros precursores. A partir de los resultados representados en la tabla 4.1 se puede analizar el efecto de la incorporación del fragmento CuX o [Cu(CH₃CN)]⁺ a la especie trinuclear. En general, la inserción del cobre en los compuestos trinucleares origina un desplazamiento de las señales de fósforo de entre 4 y 6 ppm, aproximadamente. Esta variación se produce tanto hacia campos altos como bajos, por lo que no es posible generalizar el efecto magnético que el heterometal produce sobre los núcleos de fósforo.

Tabla 4.1

Desplazamientos químicos (ppm) del espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los átomos de fósforo pertenecientes a la difosfina de los compuestos tetranucleares (**10**)-(**14**) y de sus precursores ((**1**)-(**3**) y (**8**)) en acetonitrilo

Producto	δ (ppm)	
$[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4](\text{PF}_6)$ (10)	25.20 (c)	30.34 (c)
$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3](\text{PF}_6)$ (1)	21.77 (c)	31.54 (c)
$[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_4](\text{PF}_6)$ (11)	19.71 (c)	29.22 (c)
$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3](\text{PF}_6)$ (2)	15.13 (c)	29.13 (c)
$[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_4](\text{PF}_6)$ (12)	-2.56 (s)	-2.37 (s)
$[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3](\text{PF}_6)$ (3)	0.02 (s)	2.03 (s)
$[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3\text{Cl}](\text{PF}_6)$ (13)	-5.74 (s)	6.66 (s)
$[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ (14)	-4.00 (s)	5.90 (s)
$[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3](\text{PF}_6)$ (8)	-7.61 (d)	11.74 (d)

4.2.2. REACTIVIDAD

Esta sección se centra, por una parte, en la reactividad del ligando hidruro en los complejos cuboidales $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3\text{Cl}]^+$ (**13**)⁺ y $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ (**14**)²⁺ frente a ácidos, bases y sales, y por otra, en la reactividad del heterometal en estos complejos hidruro frente a ligandos tales como monóxido de carbono y/o etileno. Por último, se presentan los resultados obtenidos al utilizar el clúster catiónico $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4]^+$ (**10**)⁺ como catalizador en reacciones de ciclopropanación de diazocompuestos.

El hidruro (**13**)⁺ no reacciona en acetonitrilo con cloruro de tetrabutilamonio en exceso, comportándose del mismo modo que su precursor trinuclear (**8**)⁺. En cambio, este compuesto heterobimetálico sí que reacciona a temperatura ambiente con un exceso de HCl en una mezcla $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1) para dar el clúster trinuclear $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$ identificado por espectrometría de masas. La reacción transcurre con un cambio de color de rojo a azul, con la descoordinación del fragmento CuCl. Por lo tanto, la reacción entre el trímero precursor (**8**)⁺ o el hidruro tetrametálico (**13**)⁺ con HCl conduce al mismo producto final.

El calentamiento a reflujo de una disolución de (**13**)⁺ en diclorometano, no produce cambio alguno en la naturaleza del compuesto; sin embargo, al calentar el

derivado $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ (**14**)²⁺ se obtiene una mezcla de especies de fórmula $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_2(\text{OH})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$, $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ y $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ identificadas por espectrometría de masas a 1254, 1270 y 1286 u.m.a., respectivamente. La coexistencia de estos compuestos en disolución se atribuye a la presencia de trazas de agua en la mezcla de reacción. Por lo tanto, el hidruro (**14**)²⁺ es más reactivo frente a bases, como el agua, que el complejo (**13**)⁺. En este contexto, cabe destacar que el hidroxocomplejo $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ puede prepararse alternativamente mediante reacción entre el clúster trinuclear $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{OH})_3]^+$ (**7**)⁺ y el catión $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$. De nuevo, la técnica de espectrometría de masas resulta ser de gran utilidad en la identificación de este producto. La figura 4.5 muestra el espectro de masas experimental del catión $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ a 1286 u.m.a. junto con el simulado, donde se aprecia la excelente concordancia entre ambos.

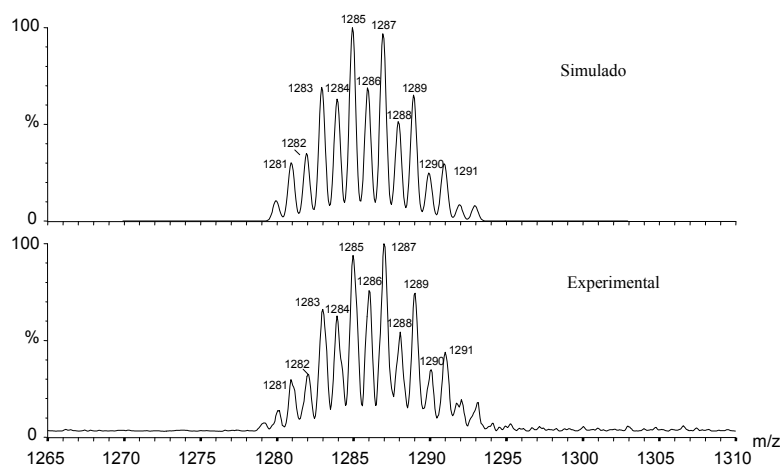


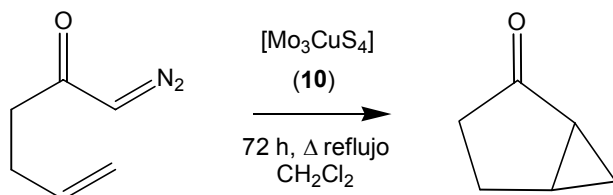
Figura 4.5

Espectros de masas simulado y experimental del ion $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ a 20 V utilizando como fase móvil CH_2Cl_2

Los estudios sobre la reactividad del heterometal en los compuestos (**13**) y (**14**) han ido encaminados a la sustitución selectiva del cloro o del acetonitrilo coordinado al cobre, por ligandos tales como monóxido de carbono o etileno. En ningún caso se observa reacción, y los espectros de masas sugieren que el clúster tetranuclear de partida permanece inalterado. Estos resultados contrastan con los

ensayos de reactividad sobre el clúster acuo $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{H}_2\text{O})_9(\text{CO})]^{4+}$, que también posee 16 electrones metálicos, frente a CO para dar lugar a los productos finales identificados como $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ y $[\text{Cu}(\text{CO})]^+$, tal como se ha comentado en la introducción del presente capítulo.[11]

Por último, se ha investigado la actividad catalítica del clúster $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4]^+$ (**10**)⁺ en procesos de ciclopropacación de diazocompuestos en estrecha colaboración con el grupo dirigido por la prof.^a J. Pérez del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Valencia. El compuesto 1-diazo-5-penten-2-ona reacciona en diclorometano a reflujo en presencia del catalizador $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4]^+$ (**10**)⁺ durante tres días para dar lugar al producto biciclo[3.1.0]pentan-2-ona en rendimientos superiores al 95 %, tal como se presenta en el esquema 4.7. La cuantificación de los reactivos y productos se ha llevado a cabo mediante cromatografía de gases.



Esquema 4.7

*Ciclopropacación de 1-diazo-5-penten-2-ona en diclorometano utilizando $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4]^+$ (**10**)⁺ como catalizador*

El espectro de masas del producto de reacción indica que no ha habido descomposición del clúster (**10**)⁺, por lo que se demuestra que este complejo actúa efectivamente como un catalizador idóneo en reacciones de ciclopropacación. En la literatura se han descrito diferentes procesos de ciclopropacación enantioselectivos con complejos de rodio y cobre.[40] Concretamente, Pfaltz *et al.* han descrito la actividad de diferentes catalizadores de Cu(I), generados *in situ* por reducción de complejos de Cu(II) coordinados a semicorrinas quirales, en la reacción de ciclación expresada en el esquema 4.7, con rendimientos que oscilan entre el 45 y 58 %, y con un control enantiomérico de entre el 46 y el 95 %.[41]

4.2.3. ESTRUCTURA

La estructura de estos compuestos cuboidales ha sido determinada por difracción de rayos X en monocristal. Los clústeres $[Mo_3CuS_4(dmpe)_3Cl_4]^+$ (**10**)⁺ y $[W_3CuS_4(dmpe)_3Br_4]^+$ (**12**)⁺ cristalizan en el sistema monoclinico y grupo espacial $P2_1/n$, mientras que los complejos $[Mo_3CuS_4(dmpe)_3Br_4]^+$ (**11**)⁺ (grupo espacial $P-3$) y $[W_3CuS_4(dmpe)_3H_3Cl]^+$ (**13**)⁺ (grupo espacial $P6_3$) cristalizan en un sistema hexagonal y trigonal, respectivamente. Los cuatro clústeres poseen una unidad central $[M_3CuS_4]$ con estructura cuboidal ligeramente distorsionada, tal y como se observa en la figura 4.6. Esta unidad $[M_3CuS_4]$ puede describirse como dos tetraedros de diferente tamaño interpenetrados, en donde sobre cada una de las caras del tetraedro metálico existe un átomo de azufre apuntado a los tres metales. Los compuestos (**11**) y (**13**) poseen un eje C_3 , impuesto por la simetría del grupo espacial, que pasa a través del átomo de azufre S(1) y el cobre. En los complejos (**10**) y (**12**), con un catión clúster por unidad asimétrica, existen pequeñas desviaciones en las distancias M-M y M-Cu, por lo que se puede considerar que existe una simetría efectiva C_{3v} .

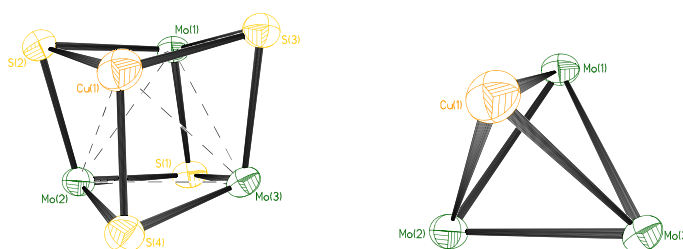


Figura 4.6

Esquema de la unidad central $[Mo_3CuS_4]$

En estos compuestos, la distancia Mo-Cu es aproximadamente 0.03 Å más larga que la longitud de enlace Mo-Mo, mientras que en los clústeres de wolframio esta diferencia es mayor (alrededor de 0.1 Å). Por lo tanto, existe un alargamiento a lo largo del eje C_3 , lo que resulta en una unidad $[M_3Cu]$ en forma de pirámide trigonal con el átomo de cobre ocupando el vértice singular.

La figura 4.7 muestra el diagrama ORTEP simplificado de la estructura del catión $[Mo_3CuS_4(dmpe)_3Cl_4]^+$ (**10**). Las distancias de enlace más relevantes de los clústeres (**10**)-(12) se listan en las tablas 4.2 y 4.3 para los complejos de molibdeno y

de wolframio, respectivamente. Las características estructurales básicas de este compuesto (**10**), coinciden con las de los clústeres (**11**) y (**12**) y no se aprecia ninguna reorganización estructural en los enlaces metal-ligando al pasar de $[M_3S_4(dmpe)_3X_3]^+$ a $[M_3CuS_4(dmpe)_3X_4]^+$. En los clústeres con halógenos, la distancia M-M presenta un alargamiento de entre 0.01 y 0.02 Å al coordinarse el cobre a la trímero cuboidal. Sin embargo, la adición del cobre al hidruro trinuclear no origina diferencias significativas en las distancias W-W.

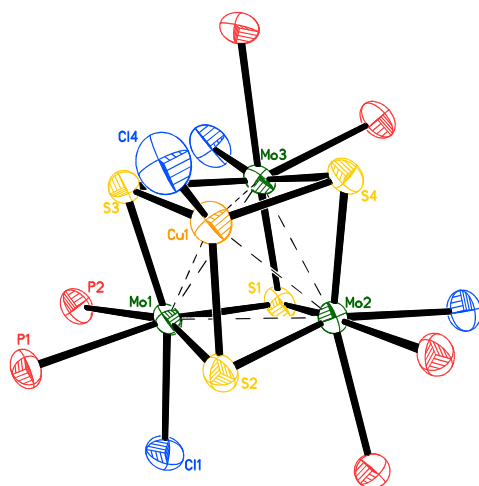


Figura 4.7

Representación ORTEP del catión $[Mo_3CuS_4(dmpe)_3Cl_4]^+$ (**10**)⁺ donde los átomos de C e H de la fosfina se han omitido por claridad

La figura 4.8 muestra los entornos de coordinación del Mo y Cu en el clúster (**10**), que son similares a los de los compuestos (**11**) y (**12**). De forma análoga a lo observado en el trímero de partida y sin considerar los enlaces metal-metal, cada átomo de molibdeno o wolframio se encuentra en un entorno de coordinación pseudo-octaédrico, con dos de las tres posiciones externas, una *trans* al μ_3 -S(1) y otra *trans* al μ_2 -S(2), ocupadas por la dmpe, y el halógeno (Cl ó Br) que ocupa la restante posición *trans* al azufre μ_2 -S(2). El entorno de coordinación del átomo de cobre es pseudotetraédrico y está definido por los tres azufres apuntados y un halógeno.

Tabla 4.2

Distancias de enlace promedio (\AA) más representativas para los cústeres cuboidales $(\mathbf{10})^+$ - $(\mathbf{11})^+$ y del precursor $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$

Dist. (\AA)	$[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4]^+$ $(\mathbf{10})^+$	$[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_4]^+$ $(\mathbf{11})^+$	Dist. (\AA)	$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+[\mathbf{42}]$
Mo-Mo	2.782[1]	2.7935(11)	Mo-Mo	2.766(4)
Mo-Cu	2.823[8]	2.8227(16)		
Mo-(μ_3 -S(1))	2.370[1]	2.353(3)	Mo-(μ_3 -S(1))	2.360(9)
Mo-(μ_3 -S(2)) ^a	2.320[2]	2.325(2)	Mo-(μ_2 -S(2)) ^a	2.290(7)
Mo-(μ_3 -S(2)) ^b	2.361[2]	2.358(2)	Mo-(μ_2 -S(2)) ^b	2.336(7)
Cu-(μ_3 -S(2))	2.305[2]	2.304(2)		
Mo-X (X = Cl, Br)	2.473[13]	2.6203(12)	Mo-X (X = Cl, Br)	2.473(7)
Mo-P(1) ^c	2.536[4]	2.552(2)	Mo-P(1) ^c	2.534(8)
Mo-P(2) ^d	2.590[5]	2.605(3)	Mo-P(2) ^d	2.605(8)
Cu-X (X = Cl, Br)	2.1798(16)	2.276(3)		

^a Distancia *trans* al enlace M-X

^c Distancia *trans* al enlace M-S(1)

() Desviación estándar de la medida

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

^d Distancia *trans* al enlace M-S(2)

[] Desviación estándar del valor promedio

Tabla 4.3

Distancias de enlace promedio (\AA) más relevantes de los clústeres cuboidales $(\mathbf{12})^+$ y $(\mathbf{13})^+$ así como de los respectivos precursores trinucleares $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3]^+$ y $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3]^+$

Dist. (\AA)	$[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_4]^+$ ($\mathbf{12}$) ⁺	$[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3\text{Cl}]^+$ ($\mathbf{13}$) ⁺	Dist. (\AA)	$[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3]^+[\mathbf{43}]$	$[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3]^+[\mathbf{44}]$
W-W	2.780[2]	2.7624(7)	W-W	2.759(2)	2.751[4]
W-Cu	2.884[7]	2.8508(18)			
W-(μ_3 -S(1))	2.363[2]	2.369(3)	W-(μ_3 -S(1))	2.37(1)	2.354[2]
W-(μ_3 -S(2)) ^a	2.331[5]	2.367(2)	W-(μ_2 -S(2)) ^a	2.30(1)	2.341[4]
W-(μ_3 -S(2)) ^b	2.365[5]	2.371(2)	W-(μ_2 -S(2)) ^b	2.33(1)	2.329[6]
Cu-(μ_3 -S(2))	2.320[13]	2.380(2)			
W-X (X=Br, H)	2.627[12]	-	W-X (X=Br, H)	2.641(4)	-
W-P(1) ^c	2.540[2]	2.485(3)	W-P(1) ^c	2.51(1)	2.476[9]
W-P(2) ^d	2.598[3]	2.528(3)	W-P(2) ^d	2.61(1)	2.516[5]
Cu-X (X=Cl, Br)	2.303(2)	2.207(4)			

^a Distancia *trans* al enlace M-X

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

^c Distancia *trans* al enlace M-S(1)

^d Distancia *trans* al enlace M-S(2)

() Desviación estándar de la medida

[] Desviación estándar del valor promedio

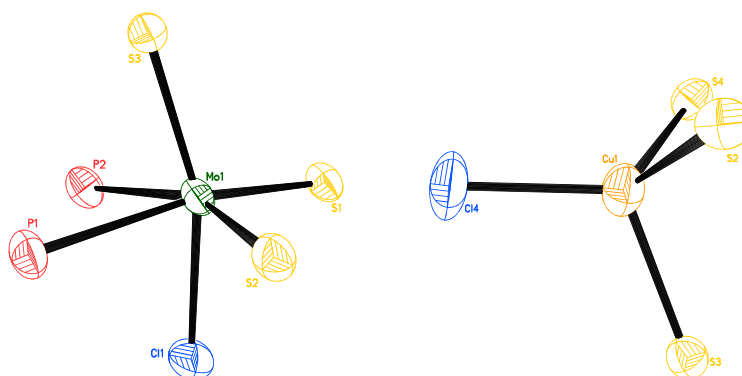


Figura 4.8

*Entornos de coordinación del Mo y del Cu en el clúster $[Mo_3CuS_4(dmpe)_3Cl_4]^+$ (**10**)⁺*

Las características estructurales básicas del compuesto hidruro (**13**) coinciden con las de los clústeres (**10**)-(**12**), con la diferencia de que se requieren tres ligandos hidruro en lugar de halógenos por unidad clúster para compensar la carga del compuesto $[W_3CuS_4(dmpe)_3H_3Cl]^+$. La figura 4.9 muestra el diagrama ORTEP de la estructura del hidruro cuboidal (**13**). Al igual que ocurre con el hidruro trinuclear $[W_3S_4(dmpe)_3H_3]^+$, la determinación de las coordenadas de los hidrógenos no ha podido llevarse a cabo mediante experimentos de difracción de rayos X, pero sus posiciones pueden inferirse a partir de la disposición de los otros ligandos situados alrededor del centro metálico.

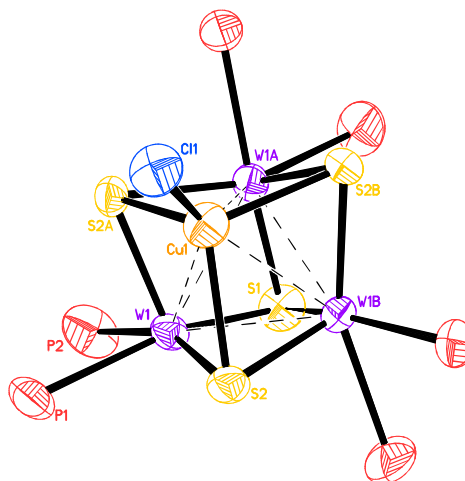


Figura 4.9

*Esquema estructural de la unidad clúster del catión $[W_3CuS_4(dmpe)_3H_3Cl]^+$ (**13**)⁺*

Un análisis del entorno de coordinación del wolframio indica que la tercera posición externa del entorno octaédrico del átomo metálico, que en los complejos de fórmula $[M_3CuS_4(dmpe)_3X_3]^+$ ($M = Mo, W$; $X = Cl, Br$) está ocupada por el halógeno, se encuentra vacía, tal como se aprecia en la figura 4.10. Por consiguiente, disponemos de tres vacantes de coordinación, una por cada átomo de wolframio, que pueden asignarse a las tres posiciones de los átomos de hidrógeno. Esta situación es análoga a la descrita para los hidruros $[W_3S_4(dmpe)_3H_3]^+$ (**7**)⁺ y $[W_3S_4(dppe)_3H_3]^+$ (**9**)⁺ y ya ha sido discutida en el capítulo anterior.

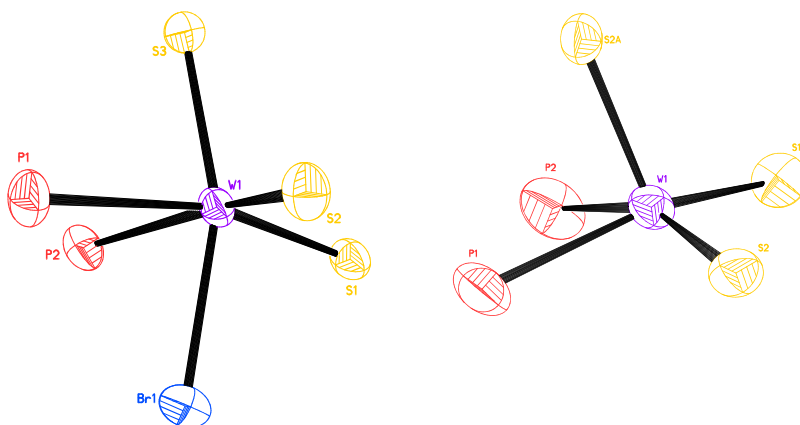


Figura 4.10

Entornos de coordinación del wolframio en los clústeres $[W_3CuS_4(dmpe)_3Br_4]^+$ (**12**)⁺ (izquierda) y $[W_3CuS_4(dmpe)_3H_3Cl]^+$ (**13**)⁺ (derecha)

Al igual que ocurre en el clúster (**9**)⁺, la existencia de los tres ligandos hidruro, uno por cada átomo de wolframio, se confirma inequívocamente mediante espectroscopia de RMN de 1H tanto para el clúster (**13**)⁺ como para el (**14**)²⁺. Los espectros de RMN de protón de estos compuestos muestran un doblete de dobletes en la región del hidruro a -0.32 y 0.11 ppm, respectivamente; la figura 4.11 muestra las señales características de los hidruros para el compuesto (**13**)⁺. La forma de las señales es similar a la del precursor trinuclear $[W_3S_4(dmpe)_3H_3]^+$ (**8**)⁺. La diferencia en el desplazamiento químico de las señales del hidruro al pasar del clúster trinuclear $[W_3S_4(dmpe)_3H_3]^+$ ($\delta = -0.84$ ppm) al tetranuclear, sugiere una disminución del apantallamiento del hidruro al coordinarse el átomo de cobre. Este hecho puede atribuirse a efectos electrónicos y/o magnéticos debidos a la interacción del cobre

con los azufres y el wolframio. La naturaleza del ligando coordinado al cobre influye también en el desplazamiento químico de las señales de los hidruros.

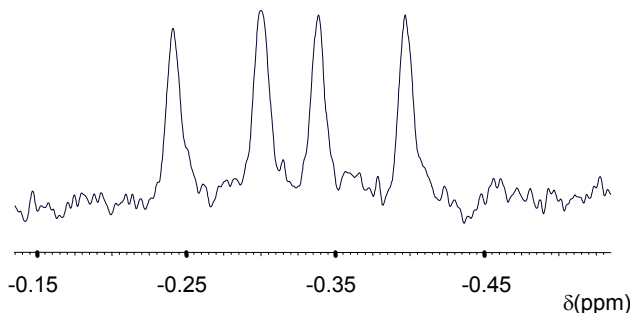


Figura 4.11

*Espectro de RMN de ¹H del compuesto [W₃CuS₄(dmpe)₃H₃Cl]⁺ (**13**)⁺ en la región del hidruro en CD₂Cl₂*

La presencia de un doblete de dobletes observado en el espectro de RMN de protón de estos hidruros heterbimetálicos, (**13**)⁺ y (**14**)⁺, se atribuye al acoplamiento con dos fósforos no equivalentes que se encuentran enlazados al mismo átomo metálico con unas constantes de acoplamiento ²J_{P-H} de 48 y 29 Hz, que apenas difieren de las constantes observadas en el precursor trinuclear.

La unidad central M₃CuS₄ presenta tres tipos de distancias M-μ₃-S: una correspondiente al enlace M-S(1) y dos correspondientes a los enlaces M-S(2) que se diferencian en su posición en *trans* al enlace M-P o M-X. En los compuestos cuboidales numerados del (**10**) al (**13**), la distancia entre el metal M y el átomo de azufre S(1) coordinado a la unidad [M₃], es similar a la distancia M-S(2) *trans* al enlace M-P. Por otro lado, las distancias M-S(1) para estos compuestos, que se encuentran alrededor de 2.36 Å, no presentan diferencias estadísticamente significativas respecto a las de los enlaces correspondientes en los clústeres trinucleares de partida.

Las distancias M-S(2) experimentan un aumento promedio de 0.03 Å en los derivados cuboidales (**10**)-(**13**) respecto a las medidas en los trímeros precursores. Este aumento se puede atribuir al cambio en la hapticidad del ligando azufre al coordinarse al cobre que pasa de ser puente, M-(μ₂-S), a ser apuntado. En los clústeres halogenados, (**10**)-(**12**), la distancia M-S(2) *trans* al enlace M-halógeno es entre 0.03 y 0.05 Å más corta que la *trans* al enlace M-P, como consecuencia de la

menor influencia *trans* del halógeno frente a la fosfina. En cambio, el hidruro cuboidal (**13**) no muestra diferencias significativas entre las distancias W-S(2). Este resultado contrasta con el observado para el hidruro trinuclear precursor, donde la distancia W-S(2) *trans* al átomo de hidrógeno es mayor que la *trans* a la fosfina. Tal como cabe esperar, los enlaces Cu-S(2) son, en todos los casos, más cortos que los enlaces M-S.

Estos compuestos cuboidales presentan, de forma análoga a los trímeros precursores, dos tipos de distancias M-P. La distancia M-P(2) *trans* al enlace M-S(2) es aproximadamente 0.05 Å mayor que la distancia M-P(1) *trans* al enlace M-S(1). Si comparamos las distancias M-P con las observadas para los compuestos trinucleares, únicamente se aprecia un cambio significativo en la distancia Mo-P(1) para el compuesto de wolframio, (**12**), que se alarga 0.03 Å respecto a la del trímero precursor $[W_3S_4(dmpe)_3Br_3]^+$.

Desde el punto de vista electrónico, estos clústeres con unidad central $[M_3CuS_4]$ se clasifican en función del número de electrones metálicos que participan en la unidad clúster en compuestos con 16 y 17 electrones. La tabla 4.4 atiende a esta clasificación y recoge las distancias de enlace metal-metal asociadas a los compuestos (**10**)-(**13**) descritos en esta sección, junto con las distancias intermetálicas de clústeres de unidad central $[M_3CuS_4]$ descritos en la literatura.

Los clústeres (**10**)-(**13**) de unidad central $[M_3CuS_4]^{5+}$ poseen 16 e⁻ para formar el enlace metal-metal. Las distancias de enlace Mo-Mo y Mo-Cu en (**10**) y (**11**) muestran pequeñas diferencias en comparación con las distancias asociadas al clúster aniónico de 16 e⁻ $[Mo_3CuS_4(Hnta)_3Cl]^{2-}$.^[12] En cambio, los otros complejos de unidad $[M_3CuS_4]^{5+}$ de 16 e⁻, $[M_3CuS_4(dtp)_3(\mu_2-O_2CCH_3)(L)I]$ (dtp = (Et₂O)PS₂; L = DMF, py) que contienen un ligando carboxilato puente entre los dos átomos de molibdeno o wolframio, presentan un acortamiento de estas distancias M-M y un cambio de la simetría global de la unidad $[M_3Cu]$ a C_s.^[26, 45] Esta circunstancia hace que las distancias de enlace en los clústeres de 16 e⁻ listados en la tabla 4.4 no puedan ser directamente comparables, aunque es posible vislumbrar algunas tendencias. Las distancias de enlace promedio M-M en los clústeres de fórmula $[M_3CuS_4(dtp)_3(\mu_2-O_2CCH_3)(L)I]$ son todas inferiores (entre 0.03 y 0.06 Å) a las observadas en los compuestos (**10**)-(**13**). Esta menor distancia M-M va acompañada de un alargamiento en las distancias de enlace M-Cu de *ca.* 0.03 Å respecto a las observadas en los clústeres (**10**)-(**13**).

Tabla 4.4*Comparación entre las distancias intermetálicas de los compuestos cuboidales de unidad central [M₃CuS₄]*

	Compuesto	Distancia M-M (Å)			Distancia M-Cu (Å)		
		Max.	Min.	Media	Max.	Min.	Media
16 e ⁻	[Mo ₃ CuS ₄ (dtp) ₃ (μ ₂ -O ₂ CCH ₃)(DMF)I][26]	2.770(2)	2.679(2)	2.732[47]	2.807(3)	2.885(3)	2.849[39]
	[Mo ₃ CuS ₄ (Hnta) ₃ Cl](NH ₄) ₂ ·3H ₂ O[12]	2.778(1)	2.778(1)	2.778(1)	2.838(2)	2.838(2)	2.838(2)
	[Mo ₃ CuS ₄ (dmpe) ₃ Cl ₄]PF ₆ (10)	2.7835(6)	2.7815(6)	2.782[1]	2.8250(8)	2.8204(8)	2.823[8]
	[Mo ₃ CuS ₄ (dmpe) ₃ Br ₄]PF ₆ (11)	2.7935(11)	2.7935(11)	2.7935(11)	2.8227(16)	2.8227(16)	2.8227[16]
	[W ₃ CuS ₄ (dtp) ₃ (μ ₂ -O ₂ CCH ₃)(py)I][45]	2.7668(3)	2.6872(4)	2.737[43]	2.960(1)	2.8406(9)	2.910[62]
	[W ₃ CuS ₄ (dmpe) ₃ Br ₄](PF ₆) (12)	2.7816(8)	2.7784(8)	2.780[2]	2.8882(18)	2.876(2)	2.884[7]
	[W ₃ CuS ₄ (dmpe) ₃ H ₃ Cl](PF ₆) (13)	2.7624(7)	2.7624(7)	2.7624(7)	2.8508(18)	2.8508(18)	2.8508(18)
17e ⁻	[Mo ₃ CuS ₄ (tdci) ₃ Br]Br ₃ [18]	2.838(2)	2.822(2)	2.832[8]	2.924(2)	2.902(2)	2.916[12]
	[(H ₂ O) ₉ Mo ₃ S ₄ CuCuS ₄ Mo ₃ (H ₂ O) ₉](pts) ₈ [5]	2.738(2)	2.722(2)	2.730[8]	2.952(2)	2.778(2)	2.886[94]

La unidad central $[\text{M}_3\text{CuS}_4]^{4+}$ con 17 e⁻ para la formación del enlace metal-metal, únicamente ha sido identificada en dos compuestos clúster de molibdeno: uno con estructura de cubo sencillo, $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{tdci})_3\text{Br}]^{3+}$, y otro con estructura de cubo doble que comparte una arista, $[\{\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{H}_2\text{O})_9\}_2]^{8+}$. [5, 18] En cualquier caso, los compuestos con 17 e⁻ en la unidad $[\text{Mo}_3\text{M}']$ presentan mayores distancias Mo-Cu que los clústeres con 16 e⁻. Los cálculos de orbitales moleculares realizados sobre clústeres con estructura de cubo sencillo $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4]$, sugieren que el electrón adicional en estos sistemas ocupa un orbital antienlazante Mo-Cu y Mo-Mo, hecho que justifica las mayores distancias Mo-Mo y Mo-Cu observadas en el compuesto $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{tdci})_3\text{Br}]^+$. [46, 47]

4.2.4. PROPIEDADES REDOX

En la literatura se describen varios estudios electroquímicos sobre tiocomplejos heterobimetálicos $[\text{M}_3\text{M}'\text{S}_4]$ (M = Mo, W), donde el metal incorporado es níquel, hierro o paladio. La mayor parte de estos estudios tratan de complejos acuo, lo que justifica la ausencia de resultados electroquímicos en el caso de los compuestos de cobre, dada su gran inestabilidad. En esta sección se presentan los primeros estudios electroquímicos realizados sobre clústeres $[\text{M}_3\text{CuS}_4]$ coordinados a difosfinas. La tabla 4.5 lista los potenciales redox de los derivados $[\text{M}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{X}_4](\text{PF}_6)$ (M = Mo, W; X = Cl, Br) numerados del (10) al (12) así como los del hidruro (13) de fórmula $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3\text{Cl}](\text{PF}_6)$, junto con los potenciales de los precursores trinucleares (1)-(3) y (8), resaltados en azul. En general, en todos los compuestos de unidad $[\text{M}_3\text{CuS}_4]$ se observan dos ondas de reducción. Los resultados del hidruro $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ (14) no se incluyen en la tabla 4.5 debido a la falta de reproducibilidad de los resultados. La figura 4.12 muestra el voltograma cíclico del compuesto $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4](\text{PF}_6)$ (10) junto al de su precursor $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3](\text{PF}_6)$ (1).

Para los compuestos cuboidales de molibdeno con cobre, (10) y (11), se observa un primer proceso de reducción cuasirreversible seguido de una segunda etapa irreversible. El intercambio de cloro por bromo produce un desplazamiento anódico de 90 y 120 mV para la primera y segunda onda de reducción, respectivamente.

Tabla 4.5

Potenciales electroquímicos de los clústeres tetranucleares (10)-(12) y sus precursores trinucleares (1)-(3) y (8)

Compuesto	Reducción (V)		Oxidación (V)	
	E _{1/2} (ΔE ^b) o E _c ^c	E _c ^c	E _{1/2} (ΔE ^b) o E _a ^c	E _a ^c
[Mo ₃ CuS ₄ (dmpe) ₃ Cl ₄](PF ₆) (10) ^a	-0.38 (0.060)	-0.76	-	-
[Mo ₃ S ₄ (dmpe) ₃ Cl ₃](PF ₆) (1) ^b	-0.69 (0.068)	-1.38	-	-
[Mo ₃ CuS ₄ (dmpe) ₃ Br ₄](PF ₆) (11) ^a	-0.29 (0.060)	-0.64	-	-
[Mo ₃ S ₄ (dmpe) ₃ Br ₃](PF ₆) (2) ^b	-0.56 (0.102)	-1.20	-	-
[W ₃ CuS ₄ (dmpe) ₃ Br ₄](PF ₆) (12) ^a	-0.77 (0.070)	-	-	-
[W ₃ S ₄ (dmpe) ₃ Br ₃](PF ₆) (3) ^b	-0.95 (0.110)	-1.34	1.19 (0.08)	-
[W ₃ CuS ₄ (dmpe) ₃ H ₃ Cl](PF ₆) (13) ^c	-1.51 (0.156)	-	-	-
[W ₃ S ₄ (dmpe) ₃ H ₃](PF ₆) (8) ^b	-1.71 (0.103)	-	-	-

^a Medidas en acetona

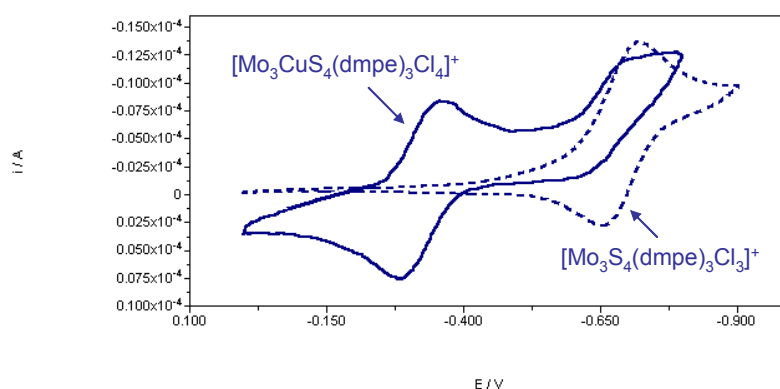
^b Medidas en acetonitrilo

^c Medidas en diclorometano

^c E_{1/2} (ferroceno/ferroceno⁺) = 0.44 V (ΔE = 66 mV)

^d ΔE = |E_a - E_c|

^e Potenciales medidos a 100 mV s⁻¹

**Figura 4.12**

Voltograma cíclico de los compuestos [Mo₃CuS₄(dmpe)₃Cl₄](PF₆) (10) y su precursor [Mo₃S₄(dmpe)₃Cl₃](PF₆) (1) en acetona a 500 mV s⁻¹

Los correspondientes precursores trinucleares muestran una reducción cuasirreversible a -0.69 V para [Mo₃S₄(dmpe)₃Cl₃](PF₆) (1) y de -0.56 V para [Mo₃S₄(dmpe)₃Br₃](PF₆) (2), que se atribuye a una reducción bieletrónica Mo₃^{IV} ↔ Mo₂^{III}Mo^{IV}. [48] La primera onda cuasireversible de los clústeres de 16 electrones (10) y (11), puede asignarse tentativamente a un proceso de reducción monoelectrónico

para dar lugar al clúster de 17 electrones. El análisis de EPR y los cálculos teóricos realizados sobre el acuocomplejo $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4]^{4+}$ de 17 electrones indican que los tres iones de molibdeno no son equivalentes entre sí, lo que es compatible con una asignación de estados de oxidación para los metales de Mo^{III} , Mo^{IV} y Mo^{IV} junto con Cu^{I} . [46] Por lo tanto, la primera onda de reducción para **(10)** y **(11)** se puede atribuir, por analogía, al proceso $\text{Mo}_3^{\text{IV}}\text{Cu}^{\text{I}} \leftrightarrow \text{Mo}^{\text{III}}\text{Mo}_2^{\text{IV}}\text{Cu}^{\text{I}}$. Dado que los potenciales asociados a la segunda reducción de los clústeres **(10)** y **(11)** se encuentran próximos a los potenciales de reducción bielectrónicos asociados a los precursores trinucleares $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3](\text{PF}_6)$ **(1)** y $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3](\text{PF}_6)$ **(2)**, esta segunda reducción irreversible puede asignarse al proceso de reducción monoelectrónico $\text{Mo}^{\text{III}}\text{Mo}_2^{\text{IV}}\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Mo}_2^{\text{III}}\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Cu}^{\text{I}}$. En resumen, las dos ondas de reducción observadas en los complejos $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4]^{5+}$ pueden asociarse tentativamente a un proceso monoelectrónico cuasirreversible, seguido de una reducción monoelectrónica irreversible, tal como se representa en la ecuación 4.1.



Se puede concluir que el proceso de reducción bielectrónico observado en los trímeros **(1)** y **(2)** se divide en dos procesos de reducción monoelectrónicos al introducir cobre en la unidad trimetálica $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$ para dar lugar a los correspondientes compuestos cuboidales **(10)** y **(11)**. Además, los compuestos $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4]$ obtenidos son más fáciles de reducir que los clústeres triangulares precursores.

En el caso del clúster de wolframio $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_4](\text{PF}_6)$ **(12)**, se observa una única onda de reducción cuasirreversible a -0.77 V, mientras que el precursor trinuclear muestra una onda a -0.95 V, lo que supone un desplazamiento anódico del potencial redox de *ca.* 0.2 V al incorporarse el cobre a la especie trinuclear. Este comportamiento es similar al observado en los clústeres heterobimetálicos de molibdeno. La ausencia de una segunda onda en el derivado de wolframio **(12)** se debe, probablemente, a que dicho proceso ocurre a potenciales que se encuentran fuera del intervalo permitido por el disolvente. El clúster de unidad $[\text{M}_3\text{CuS}_4]$ más difícil de reducir es el hidruro $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3\text{Cl}](\text{PF}_6)$ **(13)**, que presenta una única onda de reducción cuasirreversible a -1.51 V. Al igual que sucede

en los otros complejos, la inserción de cobre va acompañada de un desplazamiento anódico, en este caso de 0.2 V.

El comportamiento electroquímico observado para los derivados [M₃CuS₄] difiere del observado en los clústeres acuo [Mo₃FeS₄] y [Mo₃NiS₄]. La incorporación de hierro o níquel al clúster [Mo₃S₄]⁴⁺ acuo da lugar a procesos de reducción a potenciales más catódicos que el precursor trinuclear.[16] Por otra parte, los derivados [M₃M'S₄Cp'₃(PPh₃)⁺ (M = Mo, W; M' = Ni, Pd, Pt) y [Mo₃NiS₄Cp'₃(PPh₃)⁺ muestran la misma tendencia con un desplazamiento máximo de 390 mV a potenciales más catódicos.[34] Así, el sistema [M₃CuS₄] constituye el único ejemplo donde la incorporación de un segundo metal al clúster trinuclear correspondiente produce una disminución de los potenciales de reducción.

4.2.5. PROPIEDADES DE ÓPTICA NO LINEAL

Los materiales ópticos atenuadores están siendo objeto de numerosos estudios debido al creciente interés de estos sistemas como dispositivos ópticos de protección.[49] Tal como se discute en la introducción, los clústeres de metales de transición en general y concretamente algunos tio- y selenoclústeres con estructuras cuboidales, presentan propiedades ópticas atenuadoras.[50, 51] La utilización de complejos clúster en este campo tiene numerosas ventajas, ya que estos compuestos combinan la presencia de átomos metálicos pesados con la versatilidad estructural del entorno de coordinación.

En estrecha colaboración con el prof. M. Humphrey y su grupo, hemos llevado a cabo un estudio de las propiedades de ONL de los clústeres [M₃CuS₄(dmpe)₃X₄]⁺ (M = Mo, W; X = Cl, Br) numerados del (10) al (12), así como sus respectivos precursores trinucleares, [M₃S₄(dmpe)₃X₃]⁺, y los derivados [M₃S₄(dppe)₃X₃]⁺ ((1)-(6)). La tabla 4.6 lista los resultados de respuesta óptica lineal y no lineal de estos compuestos.

El hecho de que todos los complejos [M₃S₄(difos)₃X₃]⁺ (M = Mo, W; difos = dmpe, dppe; X = Cl, Br) ((1)-(6)) y [M₃CuS₄(dmpe)₃X₄]⁺ ((10)-(12)) presentan absorciones de baja intensidad en la región del visible, sugiere el uso potencial de estos compuestos como atenuadores ópticos de banda ancha.

Tabla 4.6*Resultados de óptica lineal y no lineal de los clústeres (1)-(6) y (10)-(12) en acetonitrilo*

Compuesto	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm) [$\epsilon(10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$]	F _{15%}	Sección transversal ($\times 10^{-18} \text{ cm}^2$)		$\sigma_{\text{ef}}/\sigma_0$
			Estado fundamental, σ_0	Estado excitado, σ_{ef}	
[Mo ₃ CuS ₄ (dmpe) ₃ Cl ₄](PF ₆) (10)	364 [h, 5.4], 493 [2.4], 649 [h, 0.42]	0.25	6.8	8.2	1,2
[Mo ₃ CuS ₄ (dmpe) ₃ Br ₄](PF ₆) (11)	381 [h, 4.5], 499 [2.0], 661 [h, 0.37]	0.45	6.3	7.0	1,1
[W ₃ CuS ₄ (dmpe) ₃ Br ₄](PF ₆) (12)	348 [h, 5.2], 435 [1.6], 594 [0.38]	0.50	1.0	6.0	6
[Mo ₃ S ₄ (dmpe) ₃ Cl ₃](PF ₆) (1)	341 [6.0], 398 [4.6], 634 [0.42]	0.22	1.1	6.3	5,7
[Mo ₃ S ₄ (dmpe) ₃ Br ₃](PF ₆) (2)	353 [5.5], 410 [h, 4.0], 642 [0.37]	0.14	1.1	6.8	6,2
[W ₃ S ₄ (dmpe) ₃ Br ₃](PF ₆) (3)	317 [h, 13], 348 [h, 8.1], 583 [0.71]	0.40	1.1	5.8	5,3
[Mo ₃ S ₄ (dppe) ₃ Cl ₃](PF ₆) (4)	309 [h, 16], 357 [8.5], 409 [7.9], 486 [h, 1.3], 643 [0.61]	0.10	1.9	11	5,8
[Mo ₃ S ₄ (dppe) ₃ Br ₃](PF ₆) (5)	353 [h, 9.5], 419 [8.9], 458 [h, 6.5], 653 [0.51]	0.10	3.5	10	2,9
[W ₃ S ₄ (dppe) ₃ Br ₃](PF ₆) (6)	327 [14], 364 [12], 578 [0.80]	0.10	2.1	8.6	4,1

En todos los clústeres trinucleares numerados del (1) al (6) y cuboidales heterobimetálicos ((10)-(12)), se observa que el intercambio de molibdeno por wolframio produce un desplazamiento promedio hacia el azul de 67 nm, mientras que el intercambio de cloro por bromo da lugar a bandas de absorción menos energéticas, con un desplazamiento promedio de solamente 10 nm. Estos resultados sugieren que los orbitales involucrados tienen una importante contribución de los metales, tal como predicen los cálculos teóricos. Por otra parte, la sustitución de dmpe por dppe en [M₃S₄(difos)₃X₃]⁺ produce cambios menores en la longitud de onda de los máximos de absorción. La introducción de cobre en los clústeres trinucleares (1)-(3) produce un desplazamiento del máximo de absorción hacia el rojo de 15 nm como valor promedio.

Las propiedades de ONL de tercer orden de estos compuestos clúster se han evaluado mediante la técnica Z-scan a 523 nm.[52] Una inspección preliminar de las propiedades ópticas atenuadoras de estos compuestos clúster se realiza a partir de la medida de la fluencia umbral de atenuación F_{15%}, que se define como la energía por unidad de superficie transversal necesaria para reducir en un 15% la transmitancia a través de la muestra. En general, se obtienen menores valores de F_{15%} en los clústeres de molibdeno que en los de wolframio y la incorporación del cobre en los clústeres [M₃S₄(dmpe)₃X₃]⁺ produce un aumento de F_{15%} en *ca.* 0.1 J·cm⁻². Los resultados descritos en la literatura en los clústeres cuboidales [WM₃(μ₃-Br)(μ₃-S)₃Br₃] (M = Cu, Ag) muestran una disminución de F_{15%} al sustituir Cu por Ag; sin embargo, las diferencias en las condiciones experimentales impide realizar un análisis comparativo entre resultados.[53]

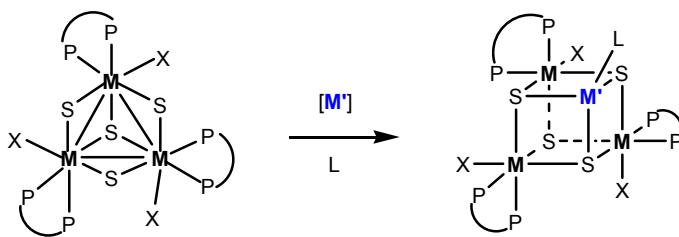
La sección transversal del estado excitado σ_{ef} se considera como la medida de la capacidad óptica atenuadora de una sustancia en las condiciones del experimento. El valor de σ_{ef} debe considerarse únicamente como la medida del poder atenuador de una sustancia en determinadas condiciones experimentales y puede contener contribuciones de varios estados excitados con multiplicidades distintas. A igualdad de condiciones experimentales, una relación elevada de σ_{ef} respecto a σ₀, es uno de los criterios para valorar la capacidad de un material como atenuador óptico. En base a este criterio, todos los clústeres investigados son atenuantes ópticos eficientes, tal como reflejan los resultados listados en la tabla 4.6, aunque no es posible establecer tendencias sistemáticas con la composición

molecular. De hecho, todos los valores oscilan en el mismo orden de magnitud, lo que sugiere un mecanismo común en su poder atenuante que probablemente sea básicamente de origen térmico.

4.3. COMPLEJOS CUBOIDALES $[M_3M'S_4]$ ($M' = Ni, Pd$) COORDINADOS A DIFOSFINAS

4.3.1. SÍNTESIS

La obtención de clústeres heterobimetálicos de molibdeno y wolframio de unidad $[M_3M'S_4]$ con difosfinas, que tienen incorporados un metal de transición M' del grupo 10 como son el níquel y el paladio, se realiza mediante la estrategia de síntesis de construcción por bloques, tal como se representa en el esquema 4.8.



Esquema 4.8

Síntesis de clústeres de fórmula $[M_3M'S_4(difos)_3X_3(L)]^+$ ($M' = Ni, Pd$)

Como precursor $[M']$ se han utilizado los complejos de $M'(0)$, $Ni(cod)_2$ y $Pd_2(dba)_3$, y como disolvente diclorometano o acetonitrilo. Estos compuestos han sido utilizados por varios autores como producto de partida en la obtención de clústeres estables de molibdeno y wolframio $[M_3M'S_4]^{4+}$ ($M' = Ni, Pd$) con 16 electrones. Brorson *et al.* describen la síntesis de derivados clúster $[M_3M'S_4Cp'_3]^+$ mediante la estrategia de síntesis descrita en el esquema 4.8.[32-34] Hidai y colaboradores obtienen derivados con ciclopentadienilos $[M_3M'S_4Cp^*_3]^+$ en condiciones similares.[36, 54] Cabe destacar que los precursores de níquel y paladio ($Ni(cod)_2$ y $Pd_2(dba)_3$) son productos de partida habituales en química organometálica. A diferencia de la reacción de inserción con cobre que sólo se observa para los trímeros de molibdeno con dmpe, $[M_3S_4(dmpe)_3X_3]^+$ ($M = Mo, W$;

X = Cl, Br), la incorporación de níquel transcurre tanto en los complejos coordinados a dmpe como en los derivados con dppe. En el presente trabajo hemos aislado los siguientes derivados heterobimetálicos de níquel: [Mo₃NiS₄(dmpe)₃Cl₃(CH₃CN)](PF₆) (**15**), [Mo₃NiS₄(dmpe)₃Br₃(CH₃CN)](PF₆) (**16**), [Mo₃NiS₄(dppe)₃Br₃(CH₃CN)](PF₆) (**17**) y [W₃NiS₄(dmpe)₃Br₃(CH₃CN)](PF₆) (**18**) en rendimientos que oscilan entre el 31 y el 79 %. En todos los complejos, el átomo de níquel está coordinado a una molécula de acetonitrilo, que es el disolvente de reacción; además, estos clústeres contienen 16 electrones metálicos y son estables tanto en disolución como en estado sólido. Sin embargo, los trómeros coordinados a bromo y dppe, [Mo₃S₄(dppe)₃Br₃]⁺ (**5**)⁺ y [W₃S₄(dppe)₃Br₃]⁺ (**6**)⁺, no reaccionan con Ni(cod)₂ en las mismas condiciones experimentales.

Tal y como se ha descrito en la introducción de este capítulo, Hidai y colaboradores aíslan el complejo [Mo₃NiS₄(dppe)₃Cl₄] (rdto. 43 %) a partir del clúster acuoso [Mo₃NiS₄(H₂O)₉Cl]Cl₃, donde el níquel se encuentra coordinado a un átomo de cloro.[17] El complejo resultante es muy insoluble en los solventes habituales y todos los intentos publicados de sustituir el cloro por otros ligandos han sido infructuosos. En contraposición, la molécula de CH₃CN coordinada al átomo de níquel en la serie de complejos de fórmula general [M₃NiS₄(difos)₃X₃(CH₃CN)]⁺, puede sustituirse por varios ligandos tal como se detalla en la siguiente sección.

Los intentos de obtención de los derivados de níquel [M₃NiS₄] siguiendo el procedimiento de síntesis desarrollado por Sykes *et al.* en medio acuoso, es decir, mediante reacción entre el clúster trinuclear [Mo₃S₄(dmpe)₃X₃](PF₆) (X = Cl, (**1**); X = Br, (**2**)) y [W₃S₄(dmpe)₃H₃](PF₆) (**8**) con un exceso de NiCl₂·6H₂O en metanol seguida de la adición de una sal de borohidruro, resultan en la reducción del cloruro de níquel (II) a níquel metal y en la recuperación del producto de partida.[9] Adicionalmente, se han realizado intentos de obtención del primer hidruro heterobimetálico [W₃NiS₄] a partir de [W₃NiS₄(dmpe)₃Br₃(CH₃CN)](PF₆) (**18**) y borohidruro en THF o mediante reacción entre el hidruro trinuclear [W₃S₄(dmpe)₃H₃](PF₆) (**8**) y Ni(cod)₂ en acetonitrilo, y en todos los casos se obtiene el trómero (**8**).

La reacción entre [Mo₃S₄(dmpe)₃Cl₃]⁺ (**1**)⁺ y Pd₂(dba)₃ en acetonitrilo conduce a una mezcla de productos identificados como [Mo₃PdS₄(dmpe)₃Cl₃(CH₃CN)]⁺ y [Mo₃PdS₄(dmpe)₃Cl₃(CO)]⁺ mediante las técnicas de espectrometría de RMN de fósforo y masas. La existencia de CO en disolución

puede atribuirse a una descomposición del ligando dba coordinado al complejo precursor $\text{Pd}_2(\text{dba})_2$. La coexistencia de estas especies en disolución sugiere una competencia de los ligandos CH_3CN y CO a coordinarse al átomo de paladio. Cuando la reacción se lleva a cabo en disolventes no coordinantes, como el CH_2Cl_2 , en presencia de un exceso de monóxido de carbono o ión cloruro, se obtienen los complejos $[\text{Mo}_3\text{PdS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3(\text{CO})]^+$ (**25**)⁺ y $[\text{Mo}_3\text{PdS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$ (**27**) con rendimientos del 84 y 71 %, respectivamente. La reacción entre el clúster (**25**) con cloruro de tetrabutilamonio en diclorometano, da lugar a la sustitución del ligando CO por Cl , lo que constituye una vía de síntesis alternativa de obtención del clúster neutro $[\text{Mo}_3\text{PdS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]$ (**27**). Por otra parte, la reacción entre el clúster de wolframio $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3]^+$ (**3**)⁺ y $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ en cantidades estequiométricas y en presencia de CO en diclorometano, da lugar al complejo $[\text{W}_3\text{PdS}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3(\text{CO})]^+$ identificado por masas a 1502 u.m.a. y por RMN de fósforo con dos singletes a -8.29 y -8.84 ppm.

El hidruro trinuclear de wolframio reacciona con $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ en diclorometano y atmósfera de CO a temperatura ambiente, con el consiguiente cambio de color de rosa a rojo, para dar lugar al hidruro heterobimetálico de paladio $[\text{W}_3\text{PdS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3(\text{CO})]^+$ (**26**)⁺ con un rendimiento del 90 %. Este hidruro (**26**), junto con los clústeres hidruro (**13**) y (**14**) descritos en la sección anterior, constituyen los únicos ejemplos de hidruros heterobimetálicos de unidad $[\text{W}_3\text{M}'\text{S}_4]$ ($\text{M}' = \text{Cu}, \text{Ni}$). Además, este complejo $[\text{W}_3\text{PdS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3(\text{CO})]^+$ (**26**)⁺ junto con el hidruro $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3\text{Cl}]^+$ (**13**)⁺ son estables al aire tanto en estado sólido como en disolución, lo que contrasta con la inestabilidad observada para la mayoría de los hidruros. Al igual que en los trímeros hidruro $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{difos})_3\text{H}_3]^+$ ($\text{difos} = \text{dmpe}, (\mathbf{8})^+; \text{dppe}, (\mathbf{9})^+$), se han llevado a cabo ensayos de reactividad del clúster (**26**) frente a sales y ácidos. Concretamente, la reacción de (**26**) con HCl en $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1), da lugar al clúster $[\text{W}_3\text{PdS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3(\text{CO})]^+$ resultado de la sustitución de hidruros por cloros; en cambio, la reacción de este hidruro con TBACl no da lugar a esta sustitución, por lo que se deduce que el comportamiento de este complejo (**26**) es análogo al hidruro de partida (**8**). Cabe señalar que la sustitución de CO por Cl no se da en ninguno de los casos, al contrario de lo que ocurre con el clúster $[\text{Mo}_3\text{PdS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3(\text{CO})]^+$ (**25**)⁺, lo que indica la mayor labilidad del CO en este derivado de molibdeno frente al de hidruro de wolframio.

Los clústeres carbonilo de paladio muestran la frecuencia característica de vibración *stretching* C-O del ligando carbonilo a 2049 cm⁻¹ para el clúster de molibdeno [Mo₃PdS₄(dmpe)₃Cl₃(CO)](PF₆) (**25**) y a 2008 cm⁻¹ para el clúster de wolframio [W₃PdS₄(dmpe)₃H₃(CO)](PF₆) (**26**). En la figura 4.13 se presenta el espectro de IR del complejo (**25**), donde se indica la banda de vibración característica del carbonilo. La coordinación del CO al paladio produce una disminución considerable de la frecuencia de vibración frente a la del ligando libre (2143 cm⁻¹). Esta disminución se toma como medida del poder retrodonador del metal que es mayor para el complejo (**26**). Los valores de $\nu(\text{CO})$ para estos compuestos son ligeramente inferiores que el descrito para el clúster de paladio [Mo₃PdS₄(tacn)₉(CO)]Cl(PF₆)₃ (2085 cm⁻¹).[15]

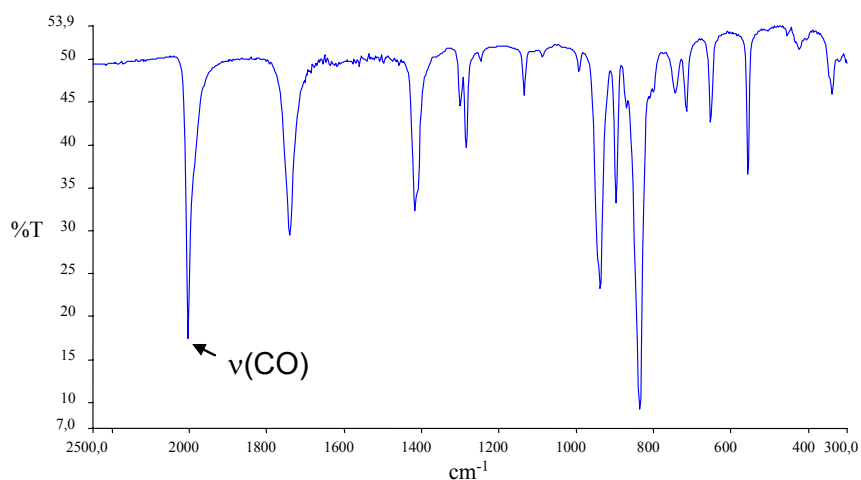


Figura 4.13

Espectro de IR del clúster [W₃PdS₄(dmpe)₃H₃(CO)](PF₆) (**25**)

Las frecuencias de vibración del ligando CO en los derivados de Pd(II) oscilan entre 2150 y 2100 cm⁻¹, mientras que en los complejos de Pd(0), por ejemplo [Pd(CO)(PPh₃)₃], aparecen alrededor de 1955 cm⁻¹. [15] Por lo tanto, los clústeres [M₃PdS₄] presentan valores intermedios, y en consecuencia, un estado de oxidación intermedio entre el Pd(0) y Pd(II). El entorno de coordinación tetraédrico del paladio en estos compuestos se corresponde más con un estado de oxidación cero para el heterometal, mientras que el estado de oxidación Pd(II) se asocia a una geometría cuadrado-plana. [55] Estas observaciones ponen de manifiesto la dificultad de asignar

estados de oxidación en compuestos clúster; un hecho que ha sido ya destacado por numerosos investigadores. En el caso concreto de estos compuestos clúster, $[M_3PdS_4]$, los cálculos de orbitales moleculares realizados por Harris y Bahn sugieren que el estado de oxidación del paladio es cero y que las características electrónicas particulares de estos sistemas condicionan un efecto de retrodonación del CO al metal menor que el que corresponde a los complejos de Pd(0); no obstante, estos autores reconocen las dificultades y limitaciones de asignar estados de oxidación en estos compuestos clúster.[47]

Los clústeres cuboidales (15)-(18) y (25)-(26) han sido caracterizados mediante la técnica de espectrometría de masas y, al igual que en el resto de los complejos clúster descritos en este trabajo, se observa un pico molecular muy intenso. Este pico muestra una relación masa/carga superior al producto trinuclear de partida y la diferencia de masa entre el producto obtenido y el de partida coincide con el fragmento incorporado Ni(CH₃CN) o Pd(CO). A medida que aumenta el voltaje de cono, se observa la pérdida del ligando CH₃CN o CO coordinado al heterometal, seguida de la fragmentación consecutiva de las difosfinas, tal como se puede apreciar en la figura 4.14.

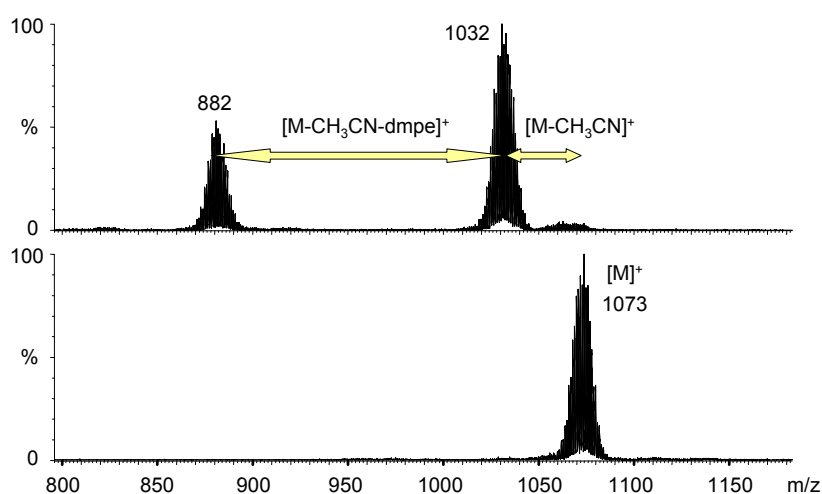


Figura 4.14

Espectro de masas del clúster $[Mo_3NiS_4(dmpe)_3Cl_3(CH_3CN)]^+$ (15)⁺ y estudio de fragmentaciones a 25 y 100 V utilizando CH₂Cl₂ como fase móvil

Al contrario de lo que ocurre con los derivados heterobimetálicos de cobre [M₃CuS₄], no se observa la pérdida del heterometal en las condiciones del electrospray, por lo que se deduce que las unidades [M₃NiS₄] y [M₃PdS₄] son entidades robustas. La asignación de estos picos se hace por comparación entre la distribución isotópica teórica y experimental para cada uno de los compuestos y en todos los casos se observa una excelente concordancia.

Todos los compuestos clúster cuboidales (15)-(18) y (25)-(27) descritos en este estudio, han sido caracterizados por espectroscopia de RMN de ³¹P{¹H}. Estos compuestos de fórmula general [M₃M'S₄(difos)₃Y₃(L)]⁺ (M = Mo, W; M' = Ni, Pd; difos = dmpe, dppe; Y = Cl, Br, H; L = CH₃CN; CO, Cl), al igual que sus trímeros precursores, muestran dos señales de resonancia asociadas a los seis átomos de fósforo que se encuentran localizados tres por encima y tres por debajo del plano trimetálico. En la tabla 4.7 se recogen los desplazamientos y multiplicidades de dichas señales de los compuestos (15)-(18) y (25)-(27), junto con los desplazamientos químicos de los clústeres trinucleares (1)-(4) precursores (resaltados en azul).

Tabla 4.7

Desplazamientos químicos (ppm) del espectro de RMN ³¹P{¹H} de los átomos de fósforo pertenecientes a la difosfina de los compuestos tetranucleares (15)-(18) y sus precursores ((1)-(4)) en CD₂Cl₂

Producto	δ (ppm)	
[Mo ₃ NiS ₄ (dmpe) ₃ Cl ₃ (CH ₃ CN)](PF ₆) (15)	17.74 (c)	25.26 (c)
[Mo ₃ Pd(dmpe) ₃ Cl ₃ (CO)](PF ₆) (25)	20.49 (c)	24.58 (c)
[Mo ₃ Pd(dmpe) ₃ Cl ₄](PF ₆) (27)	20.41 (c)	27.25 (c)
[Mo ₃ (dmpe) ₃ Cl ₃](PF ₆) (1)	21.22 (c)	31.50 (c)
[Mo ₃ NiS ₄ (dmpe) ₃ Br ₃ (CH ₃ CN)](PF ₆) (16)	22.90 (c)	10.95 (c)
[Mo ₃ S ₄ (dmpe) ₃ Br ₃](PF ₆) (2)	29.16 (c)	14.89 (c)
[Mo ₃ NiS ₄ (dppe) ₃ Cl ₃ (CH ₃ CN)](PF ₆) (17)	33.74 (t)	26.59 (t)
[Mo ₃ S ₄ (dppe) ₃ Cl ₃](PF ₆) (4)	35.59 (t)	26.01 (t)
[W ₃ NiS ₄ (dmpe) ₃ Br ₃ (CH ₃ CN)](PF ₆) (18)	-8.55 (s)	-10.55 (s)
[W ₃ S ₄ (dmpe) ₃ Br ₃](PF ₆) (3)	2.50 (s)	-0.04 (s)
[W ₃ Pd(dmpe) ₃ H ₃ (CO)](PF ₆) (26)	-10.12 (d)	3.01 (d)
[W ₃ S ₄ (dmpe) ₃ H ₃](PF ₆) (8)	-7.55 (d)	11.68 (d)

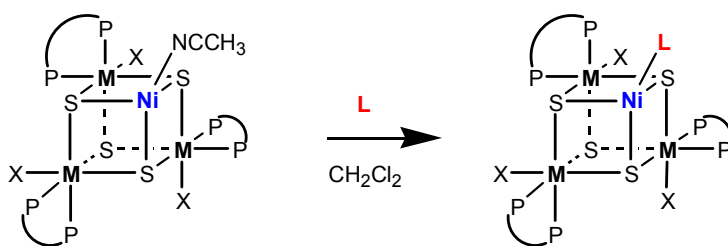
A partir de estos resultados se puede concluir que la incorporación del heterometal, níquel o paladio, produce un desplazamiento de las señales hacia campos más bajos,

a diferencia de los que ocurre con la coordinación del cobre, donde una de las señales se desplaza a campos más bajos y otra a campos más altos. Cabe señalar que la incorporación del heterometal no modifica la multiplicidad de las señales.

4.3.2. REACTIVIDAD Y PROPIEDADES CATALÍTICAS DE CLÚSTERES $[M_3NiS_4]$

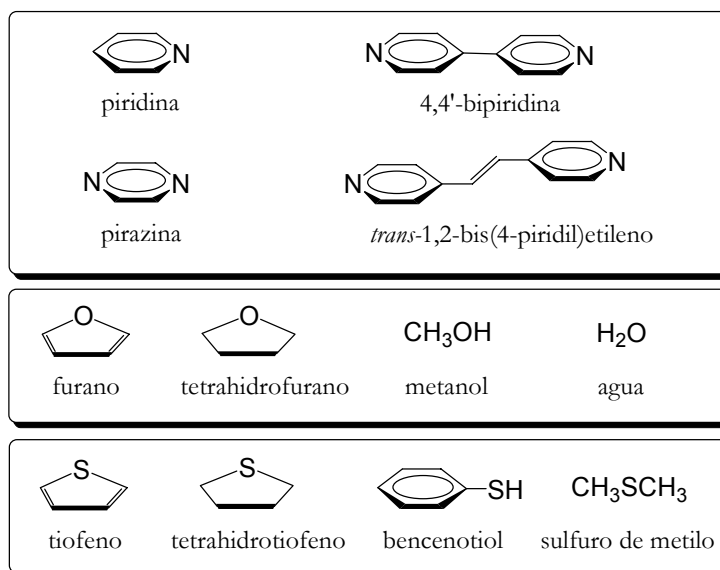
La importancia de los complejos de unidad $[M_3NiS_4]$ ($M = Mo, W$) como modelos en procesos catalíticos de hidrogenación (HDN) e hidrosulfuración (HDS) nace de la capacidad del heterometal para activar los enlaces C-N y C-S. En este sentido, resulta de gran interés estudiar la coordinación de ligandos con átomos de azufre o nitrógeno enlazados al heterometal en estos compuestos $[M_3NiS_4]$, ya que los productos obtenidos constituyen un modelo estructural del modo de coordinación del sustrato al centro activo de los catalizadores heterogéneos industriales MoNi. En la presente sección se presenta la reactividad de los clústeres $[M_3NiS_4(dmppe)_3X_3(CH_3CN)]^+$ ($M = Mo, W$; $X = Cl, Br$) frente a ligandos con átomos de nitrógeno o azufre con carácter dador- σ . Paralelamente, se ha investigado la reactividad de estos complejos clúster $[M_3NiS_4]$ frente a ligandos dadores que contienen oxígeno, fósforo y halógenos, así como frente a etileno y monóxido de carbono. Esta última reacción se toma como medida de la capacidad catalítica de hidrosulfuración de un determinado compuesto.[10]

En el esquema 4.9 se representa el procedimiento seguido para la sustitución del ligando acetonitrilo coordinado al níquel en los complejos $[Mo_3NiS_4(dmppe)_3Cl_3(CH_3CN)]^+$ (**15**)⁺ y $[W_3NiS_4(dmppe)_3Br_3(CH_3CN)]^+$ (**18**)⁺. El esquema 4.10 presenta los ligandos L utilizados como dadores de nitrógeno, azufre y oxígeno.



Esquema 4.9

Síntesis de clústeres de fórmula $[M_3NiS_4(difos)_3X_3(L)]^+$

**Esquema 4.10**

Ligandos investigados que contienen átomos de nitrógeno, oxígeno o azufre dadores de electrones

Los complejos **(15)** y **(18)** reaccionan con un exceso de piridina (py) y tetrahidrotiofeno (tht) para dar los productos de sustitución [M₃NiS₄(dmpe)₃X₃(py)](PF₆) (M = Mo, X = Cl **(19)**; M = W, X = Br, **(22)**) y [M₃NiS₄(dmpe)₃X₃(tht)](PF₆) (M = Mo, X = Cl **(20)**; M = W, X = Br, **(23)**). Los rendimientos obtenidos oscilan entre el 78 y el 91 %. La caracterización de los productos se ha realizado por espectrometría de masas y RMN. Desafortunadamente, estos complejos no cristalizan bien por lo que no ha sido posible realizar un estudio estructural completo de los mismos. Sin embargo, la estructura de los precursores con acetonitrilo [Mo₃NiS₄(dmpe)₃Cl₃(CH₃CN)]⁺ **(15)**⁺ que se presenta en la sección 4.3.4, no sugiere que exista una activación del enlace C-N (1.131(6) Å), debido a que no existen diferencias significativas respecto a la distancia C-N del acetonitrilo libre. Estos resultados son equivalentes a los obtenidos recientemente por Brorson y colaboradores al cristalizar los derivados [{Mo₃NiS₄Cp'₃]₂(μ-L)]²⁺ (L = 4,4'-bipiridina y 1,4-ditiano).[35] La figura 4.15 muestra la estructura del complejo [{Mo₃NiS₄Cp'₃]₂(μ-(4,4'-bipy))]²⁺ donde la bipiridina actúa como puente de unión entre los dos clústeres cuboidales. La coordinación de los dos clústeres al mismo ligando parece favorecer la cristalización de este compuesto.

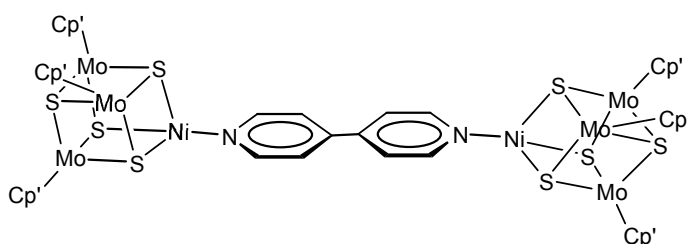


Figura 4.15

Estructura del compuesto $[\{Mo_3NiS_4Cp'_3\}_2(\mu-(4,4'-bipy))](pts)_2$. [35]

Sin embargo, la reacción del compuesto de níquel (**15**) con el ligando 4,4'-bipiridina produce únicamente una sustitución parcial del acetonitrilo, tal como se observa en el espectro de masas representado en la figura 4.16. En dicho espectro se identifican los dos picos a 1073 y 1118 u.m.a. que corresponden a las especies $[Mo_3NiS_4(dmpc)_3Cl_3(CH_3CN)]^+$ y $[Mo_3NiS_4(dmpc)_3Cl_3(4,4'-bipy)]^+$, respectivamente. La reacción de (**15**) con el ligando *trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno conduce a resultados análogos. Por otra parte, también se han llevado a cabo estudios de reactividad de los clústeres heterobimetálicos de molibdeno (**15**)⁺ y wolframio (**18**)⁺ con sulfuro de metilo; la identificación mediante espectrometría de masas del bruto de reacción indica existencia de una mezcla compleja de compuestos en disolución, donde la especie mayoritaria se corresponde con el catión $[M_3NiS_4(dmpc)_3X_3(CH_3SCH_3)]^+$ (M = Mo, W; X = Cl, Br).

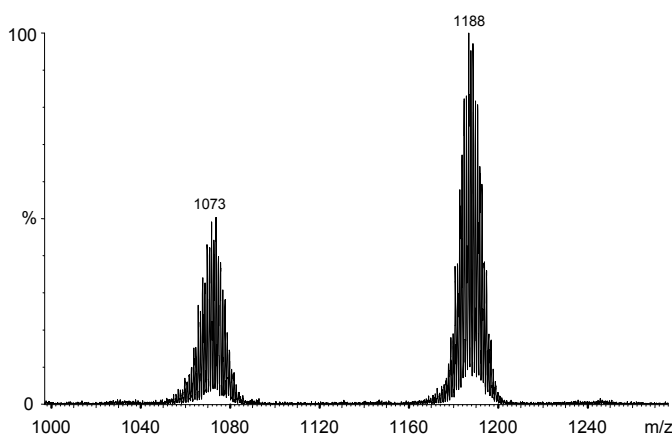


Figura 4.16

Espectro de masas de la mezcla de reacción de $[Mo_3NiS_4(dmpc)_3Cl_3(CH_3CN)]^+$ (**15**)⁺ y $[Mo_3NiS_4(dmpc)_3Cl_3(4,4'-bipy)]^+$ en CH_2Cl_2 a 25 V

El clúster [Mo₃NiS₄(dmpe)₃Cl₃(CH₃CN)](PF₆) (**15**) de molibdeno no reacciona con ligandos nitrogenados, como la pirazina o los compuestos derivados del ferroceno tales como son [(*E*)-(η⁵-C₅H₅)Fe(η⁵-C₅H₄)(CH=CH)(C₅H₄N)] o [(*E,E*)-(η⁵-C₅H₅)Fe(η⁵-C₅H₄)(CH=CH)(C₆H₄)(CH=CH)(C₅H₄N)]. Por otra parte, tampoco reacciona con ligandos con azufre tales como el tiofeno y el becenotiol. En ningún caso se observa reacción entre el clúster (**15**) y los ligandos que contienen oxígeno listados en el esquema 4.10. Sin embargo, el complejo (**15**) reacciona con TBACl para dar lugar a un producto cristalino e insoluble en disolventes convencionales y caracterizado como [Mo₃NiS₄(dmpe)₃Cl₄] mediante difracción de rayos X en monocristal. El ligando cloro coordinado al níquel es inerte frente a la sustitución por fosfinas y CO, tal como sucedía con el derivado análogo con dppe, publicado por Hidai *et al.*[17]

El complejo de molibdeno (**15**) reacciona con fosfinas, como la trifenilfosfina o dmpe, originando la descoordinación del níquel y regenerando el clúster trinuclear de partida. El grupo de Brorson y Hidai han preparado varios derivados clúster con trifenilfosfina, [M₃NiS₄Cp[#]₃(PPh₃)]⁺ (M = Mo, W; Cp[#] = Cp', Cp*), que han sido aislados e identificados estructuralmente.[32, 33, 36] Se ha observado que este ligando fosfina es muy inerte frente a la sustitución por otros ligandos.[36]

La posible coordinación de un doble enlace al heterometal se ha investigado tanto en el clúster de molibdeno [Mo₃NiS₄(dmpe)₃Cl₃(CH₃CN)](PF₆) (**15**) como en el de wolframio [W₃NiS₄(dmpe)₃Br₃(CH₃CN)](PF₆) (**18**). Los ensayos realizados no evidencian la coordinación del etileno al níquel en mezclas CH₂Cl₂:MeOH (10:1), a diferencia de los resultados obtenidos en la serie de acuocomplejos de fórmula [Mo_xW_{3-x}NiS₄(H₂O)₉(C₂H₄)]⁴⁺ (x = 0-2), en los que tal como se detalla en la introducción del presente capítulo, la coordinación se ve favorecida al aumentar el número de átomos de wolframio de la unidad trimetálica.[14]

La reacción de los clústeres de unidad central [Mo₃NiS₄] con CO se puede tomar como una medida de su actividad catalítica.[10] El catalizador heterogéneo industrial NiWS reacciona con monóxido de carbono y el valor de la frecuencia de la banda de CO aparece a 2090 cm⁻¹ frente al valor de 2143 cm⁻¹ del ligando libre. El hecho ya mencionado de que los complejos clúster acuo [Mo₃NiS₄(H₂O)₉]⁴⁺ reaccionen con CO, ha sido considerado como una prueba de su uso potencial como catalizador en procesos de HDS. La literatura también describe la coordinación de CO a los derivados [Mo₃NiS₄Cp[#]₃(CO)]⁺ (Cp[#] = Cp', Cp*) y su solubilidad en

solventes orgánicos los hace más apropiados como modelos en estos procesos catalíticos.[34, 36] En este trabajo se ha estudiado la reacción del derivado de molibdeno (**15**) y de wolframio (**16**) con monóxido de carbono en meclas $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}$ (10:1). La reacción transcurre a temperatura ambiente y se observa un cambio de color de verde a marrón que es instantáneo en el complejo de wolframio y paulatino en el derivado de molibdeno. La reacción es cuantitativa y se identifican los productos $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3(\text{CO})](\text{PF}_6)$ (**21**) y $[\text{W}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3(\text{CO})](\text{PF}_6)$ (**24**) mediante espectrometría de masas, RMN e infrarrojo.

La frecuencia de vibración stretching C-O en los clústeres de molibdeno, (**15**) y (**21**), y de wolframio, (**16**) y (**24**), constituye una medida de las propiedades electrónicas del heterometal en estos compuestos. Los valores de estas frecuencias aparecen listadas en la tabla 4.8 junto con las de otros derivados $[\text{M}_3\text{NiS}_4]$ descritos en la literatura.[10, 34, 36, 56] Estos valores son muy similares, entre 2060 cm^{-1} para el acuocomplejo $[\text{W}_3\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_9(\text{CO})]^{4+}$ y 2017 cm^{-1} para el clúster de wolframio $[\text{W}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3(\text{CO})]^+$ (**24**)⁺, y son inferiores a la frecuencia de vibración del CO libre (2143 cm^{-1}).

Tabla 4.8

Frecuencias de vibración de CO de los clústeres de unidad $[\text{M}_3\text{NiS}_4]$

Compuesto	ν_{CO} (cm^{-1})	Ref.
$[\text{Mo}_3\text{NiS}_4\text{Cp}^*(\text{CO})]^{4+}$	2020	[36]
$[\text{Mo}_3\text{NiS}_4\text{Cp}'(\text{CO})]^{4+}$	2032	[34]
$[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3(\text{CO})]^+$ (21) ⁺	2038	-
$[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_9(\text{CO})]^{4+}$	2060	[56]
$[\text{W}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3(\text{CO})]^+$ (24) ⁺	2017	-
$[\text{W}_3\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_9(\text{CO})]^{4+}$	2045	[10]

La capacidad de poder retrodonador Ni-CO deducida a partir de estos valores, al igual que sucedía en los complejos análogos de paladio en la sección 4.3.1, se corresponde con un estado de oxidación intermedio entre Ni(0) y Ni(II).[47, 57] De nuevo, aparece la polémica de asignación de estados de oxidación a los metales en clústeres. En la última sección de este capítulo abordaremos las propiedades electroquímicas de estos clústeres heterobimetálicos de níquel y paladio, donde

ahondaremos en esta polémica desde una perspectiva distinta. Por último, trataremos este mismo punto en el capítulo seis a través de metodologías mecanocuánticas *ab initio* combinadas con esquemas de partición topológica.[58, 59]

La técnica de espectrometría de masas ha permitido el seguimiento de las reacciones estudiadas en esta sección y ha contribuido a la caracterización de los compuestos numerados del (19) al (24). De nuevo, la característica principal de los espectros de masas de estos compuestos es la presencia del pico correspondiente al ion molecular de fórmula general [M₃NiS₄(dmpe)₃X₃(L)]⁺ (M = Mo, W; X = Cl, Br; L = py, tht, CO) a voltajes de cono bajos (5-25 V). Al aumentar el voltaje de cono (45 V) se observan fragmentaciones que corresponden a la pérdida de los ligandos piridina y tetrahidrotiofeno, al igual que ocurría con los derivados con acetonitrilo [M₃NiS₄(dmpe)₃X₃(CH₃CN)]⁺. En los derivados con CO, (21) y (24), la fragmentación de este ligando se observa a mayor voltaje de cono (90-100 V).

Los compuestos numerados del (19) al (24) han sido caracterizados mediante espectroscopía de RMN. Los espectros de RMN de ¹H y de ¹³C son consistentes con la coordinación de los ligandos py, tht y CO al átomo de níquel de la unidad [M₃NiS₄]. Concretamente, la señal de resonancia del monóxido de carbono en el espectro de ¹³C es un singlete que aparece a 182.2 ppm para el complejo de molibdeno (21) y a 180.3 ppm para el de wolframio (24). Estos desplazamientos son ligeramente inferiores a los descritos en la literatura para [Mo₃NiS₄(H₂O)₉(CO)]⁴⁺ (M = Mo: 189.0 ppm; W: 186.8 ppm).[10] Los espectros de RMN de ³¹P{¹H} de estos compuestos [M₃NiS₄(dmpe)₃Cl₃(L)]⁺ indican que el tipo de ligando coordinado al níquel apenas afecta al entorno magnético de los núcleos de fósforo pertenecientes al clúster.

Por último, se ha investigado la actividad catalítica de los compuestos [M₃NiS₄(difos)₃X₃(CH₃CN)](PF₆) (15)-(18) en procesos de HDS, en condiciones similares a las industriales en atmósfera de hidrógeno. Este trabajo ha sido realizado en la empresa danesa Topsoe en colaboración con el Dr. M. Brorson. Todas las pruebas se han realizado con 1-octanotiol y la reacción se ha llevado a cabo en un autoclave a 25 bares de presión de H₂, durante 16 horas y a temperaturas que oscilan entre 160 y 180 °C. El disolvente utilizado ha sido metanol para los ensayos realizados con (15) como catalizador y en acetona para las reacciones con los clústeres (15)-(18). En todos los casos, se observa la formación de un precipitado marrón que se disuelve al añadir una pequeña cantidad de pentano. Los análisis del

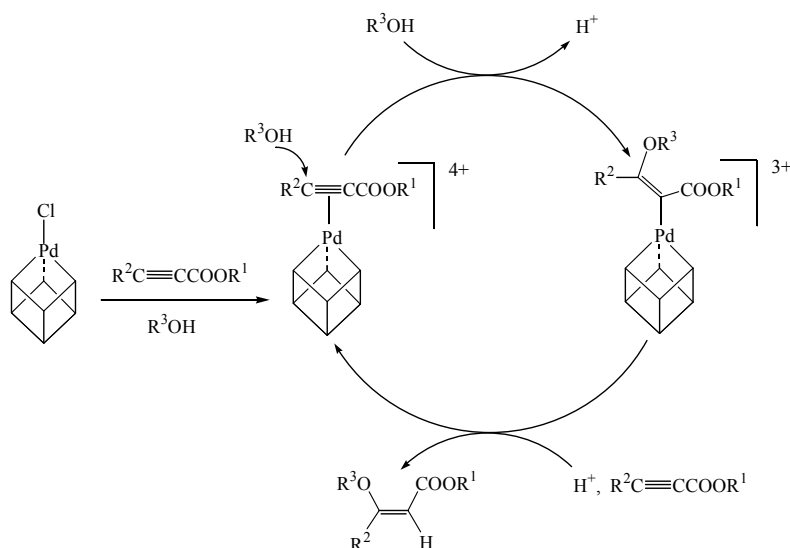
producto de reacción se realizan mediante cromatografía de gases. En ninguno de los ensayos se observan los productos de hidrodesulfuración del 1-octanotiol y en todos los casos se obtiene como producto mayoritario el disulfuro de dioctilo. Los experimentos realizados en estas condiciones de reacción con un catalizador comercial heterogéneo MoNi, resultan en la completa desulfuración del 1-octanotiol para proporcionar *n*-octano como producto mayoritario. Al igual que ocurre en nuestros complejos, (15) al (18), los derivados clúster coordinados a ciclopentadienilos $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4\text{Cp}'_3\text{L}]^+$ tampoco han resultado activos como catalizadores en procesos de hidrodesulfuración de benzotiofeno o hidrodesnitrogenación de la quinolina, en condiciones imilares a las utilizadas en el proceso industrial (30 bar, 130 °C).[35]

Por lo tanto, se puede concluir que hasta la fecha no se ha encontrado ningún entorno de coordinación en clústeres $[\text{M}_3\text{NiS}_4]$ que sirva como modelo molecular de los catalizadores heterogéneos MNiS utilizados en la industria. La ausencia de actividad catalítica ha sido atribuida, en base a cálculos mecanocuánticos, a la baja densidad electrónica del níquel.[47] Sin embargo, la escasa retrodonación Ni-CO, consecuencia de la baja densidad electrónica en el heterometal, se observa también en los catalizadores industriales. Estos resultados se encuentran en aparente contradicción, por lo que se necesitan estudios adicionales para comprender estos resultados. En este sentido, el siguiente capítulo aborda el tratamiento mecanocuántico de los complejos $[\text{M}_3\text{NiS}_4]$ y el posterior análisis de la densidad electrónica mediante teorías topológicas.

4.3.3. PROPIEDADES CATALÍTICAS DE CLÚSTERES $[\text{M}_3\text{PdS}_4]$

La utilización de clústeres heterobimetálicos de unidad $[\text{Mo}_3\text{PdS}_4]$ como catalizadores está limitada a unos pocos trabajos. Hidai *et al.* describen por primera vez la actividad catalítica del clúster $[\text{Mo}_3\text{PdS}_4(\text{tacn})_3\text{Cl}]^{3+}$ en la adición de alcoholes o ácidos carboxílicos a acetilenos que contienen grupos atrayentes de electrones, en condiciones suaves de reacción y sin que se observe en el transcurso de la reacción descomposición de la unidad clúster.[15, 20] En primer lugar, la reacción de adición de R^3OH a $\text{R}^2\text{C}\equiv\text{CHCOOR}^1$ catalizada por $[\text{Mo}_3\text{PdS}_4(\text{tacn})_3\text{Cl}]^{3+}$ da lugar, como producto mayoritario, al isómero *trans* (*Z*)- $(\text{R}^3\text{O})\text{R}^2\text{C}=\text{CHCOOR}^1$ ($\text{R}^1 = \text{Me, Et, }^t\text{Bu}$,

Ph, R² = H, R³ = Me; R¹ = R³ = Me, R² = COOMe, Me; R¹ = Ph, R² = Et, R³ = Me; R¹ = Me, R³ = H, R² = Et, PhCH₂). En estos procesos las conversiones son superiores al 93 % y el isómero *E* se obtiene como máximo en una concentración del 3 %. El ciclo catalítico propuesto por estos autores se representa en el esquema 4.11.



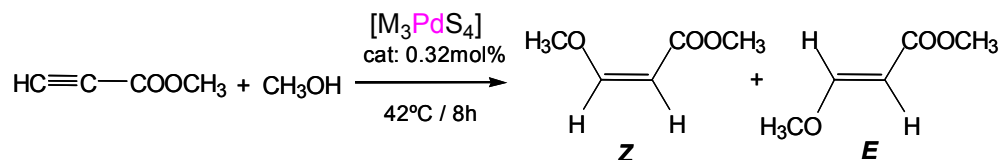
Esquema 4.11

Ciclo catalítico de conversión de R²HC≡CHCOOR¹ a (R³O)R²C=CHCOOR¹

Tal como se expresa en el esquema 4.11, la reacción de adición de alcoholes a alquinos implica la sustitución inicial del cloro unido al paladio por el éster alquínic, seguido de un ataque nucleofílico del alcohol al carbono deficiente de densidad electrónica y que está situado en la posición externa de coordinación. En la última etapa, se propone la protólisis del enlace Pd-C, que puede dar lugar al producto de adición en *trans*. Esta reacción es uno de los pocos ejemplos donde la unidad clúster [Mo₃PdS₄] actúa como catalizador.

En vista a los buenos resultados catalíticos descritos para los clústeres de unidad [Mo₃PdS₄], se ha decidido investigar el poder catalítico de los complejos de molibdeno [Mo₃PdS₄(dmp₃e)₃Cl₃(CO)]⁺ (**25**)⁺ y [Mo₃PdS₄(dmp₃e)₃Cl₄] (**27**) y el clúster heterobimetálico de wolframio [W₃PdS₄(dmp₃e)₃H₃(CO)]⁺ (**26**)⁺ en la reacción de adición de MeOH al alquino HC≡CHCOOMe, según las condiciones especificadas en el esquema 4.12. Este trabajo se ha realizado en estrecha colaboración con el Prof.

M. Laguna y la Dra. M. Contel del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Zaragoza. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 4.9.



Esquema 4.12

Adición estereoselectiva de metanol a metilpropiolato catalizada por clústeres $[\text{M}_3\text{PdS}_4]$

Tabla 4.9

Conversión de $\text{HC}\equiv\text{CCOOMe}$ a $\text{MeOCH}=\text{CHCOOMe}$ catalizada por clústeres $[\text{M}_3\text{M}'\text{S}_4]$

Catalizador	Cat (%mol)	Conversión (%)	Isomero Z (%) ^a	Isomero E (%) ^a	Ref
$[\text{Mo}_3\text{PdS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3(\text{CO})]^+$ (25) ⁺	0.32	100	88	11	-
$[\text{Mo}_3\text{PdS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4]$ (27)	0.32	100	95	-	-
$[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{CN})](\mathbf{15})^+$	0.32	0	-	-	-
$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$ (1) ⁺	0.32	0	-	-	-
$[\text{W}_3\text{PdS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3(\text{CO})]^+$ (26) ⁺	0.32	0	-	-	-
$[\text{Mo}_3\text{PdS}_4(\text{H}_2\text{O})_9\text{Cl}]^{3+}$	0.29	20	15	-	[15]
$[\text{Mo}_3\text{PdS}_4(\text{tacn})_3\text{Cl}]^{3+}$	0.29	100	97	0.8	[15]
$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9\text{Cl}]^+$	0.29	0	-	-	[15]

^aRendimiento determinado por GC-MS

A partir de los resultados listados en la tabla 4.9, se puede concluir que los clústeres de unidad $[\text{Mo}_3\text{PdS}_4]$ coordinados a difosfinas, (**25**)⁺ y (**27**), dan lugar a una conversión del metilpropiolato del 100 %, al igual que ocurre con el derivado $[\text{Mo}_3\text{PdS}_4(\text{tacn})_3\text{Cl}]^{3+}$. [15] La ausencia de actividad catalítica en el trímero $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$ (**1**)⁺ confirma la validez del mecanismo propuesto por Hidai, donde el paladio es el centro activo para estos complejos con difosfinas. Este hecho justifica la falta de actividad catalítica observada en el clúster de níquel

[Mo₃NiS₄(dmpe)₃Cl₃(CH₃CN)]⁺ (**15**)⁺. Cabe destacar que el tipo de ligando coordinado al molibdeno afecta a las propiedades catalíticas de esta unidad clúster; así, la conversión del metilpropiolato mejora al sustituir los ligandos acuo por dmpe o tacn. El complejo de wolframio, [W₃PdS₄(dmpe)₃H₃(CO)]⁺ (**26**)⁺, donde el cambio del metal del grupo 6 va acompañado de diferencias su el entorno de coordinación, no cataliza este proceso. Los mejores resultados en cuanto a la estereoselectividad de la reacción de adición de metanol a metilpropiolato se observan para el catalizador neutro [Mo₃PdS₄(dmpe)₃Cl₄] (**27**), donde se obtiene el isómero isómero (*Z*)-(MeO)HC=CHCOOMe, con un rendimiento del 95 %. En contra, la reacción catalizada por el clúster [Mo₃PdS₄(dmpe)₃Cl₃(CO)]⁺ (**25**)⁺ proporciona una mezcla de isómeros *Z* y *E* con rendimientos del 88 y 11 %, respectivamente.

Por último, las reacciones de adición de ácido acético a metilpropiolato llevadas a cabo en presencia del clúster (**27**) y en las mismas condiciones de reacción que las descritas en la literatura (40 °C, 8 horas, en CH₃CN), no han dado lugar en ningún caso al producto de adición esperado MeCOOCH≡CHCOOMe.[20]

4.3.4. ESTRUCTURA

La estructura de los clústeres heterobimetálicos de níquel [Mo₃NiS₄(dmpe)₃Cl₃(CH₃CN)]⁺ (**15**)⁺, [Mo₃NiS₄(dmpe)₃Br₃Cl_{0.3}(CH₃CN)_{0.7}]^{0.7+}, [Mo₃NiS₄(dmpe)₃Cl₄], y [W₃NiS₄(dmpe)₃Br₃(CO)]⁺ (**24**)⁺ y de paladio [W₃PdS₄(dmpe)₃H₃(CO)]⁺ (**26**)⁺ y [Mo₃PdS₄(dmpe)₃Cl₄] (**27**) ha sido determinada mediante difracción de rayos X en monocristal. Con excepción del clúster mezcla [Mo₃NiS₄(dmpe)₃Br₃Cl_{0.3}(CH₃CN)_{0.7}]^{0.7+} y los compuestos [Mo₃NiS₄(dmpe)₃Cl₄] y (**27**) que cristalizan en sistemas cúbicos, el resto de los clústeres cristalizan en grupos espaciales centrosimétricos y en el sistema monoclinico. El compuesto con mezcla de ligandos, [Mo₃NiS₄(dmpe)₃Br₃Cl_{0.3}(CH₃CN)_{0.7}]^{0.7+}, cristaliza como una mezcla racémica de dos enantiómeros en una relación 40/60; sin embargo, el proceso de cristalización de los complejos neutros [Mo₃NiS₄(dmpe)₃Cl₄] y [Mo₃PdS₄(dmpe)₃Cl₄] (**27**) en un grupo espacial *P*2₁3 (en ambos casos) resulta en la obtención de uno de los enantiómeros. Es necesario recordar que estos clústeres, al igual que sus precursores trinucleares, no tienen elementos impropios de simetría y por lo tanto, pueden presentar actividad óptica.

Todos los derivados poseen una unidad central $[M_3M'S_4]$ con características estructurales análogas a las observadas en los clústeres de cobre $[M_3CuS_4]$ descritos en la sección 4.2.3, tal como se representa en la figura 4.17 para el catión **(15)**⁺. Al igual que los derivados con cobre, estos complejos poseen 16 electrones para la formación del enlace metal-metal.

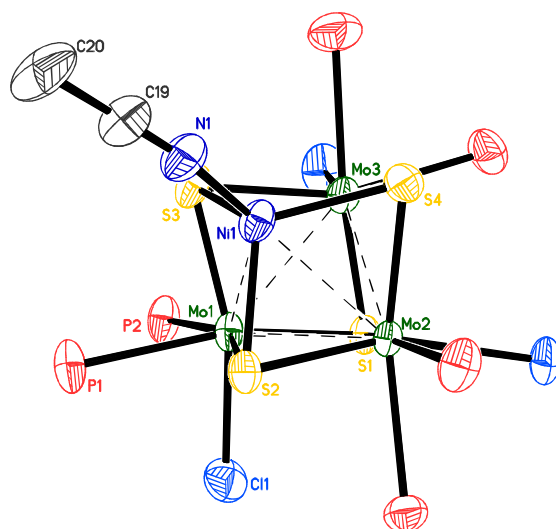
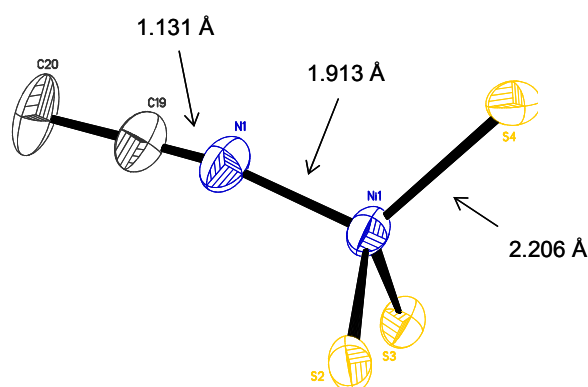


Figura 4.17

Esquema estructural de la unidad clúster del catión $[Mo_3NiS_4(dmpe)_3Cl_3(CH_3CN)]^+$ **(15)**⁺

El entorno de coordinación del níquel en el clúster **(15)**⁺ es tetraédrica (figura 4.18) y las distancias Ni-N-C no revelan ninguna activación del enlace N-C en este compuesto, tal y como se ha discutido en la sección 4.3.2. Este fenómeno también se observa para el complejo $[Mo_3NiS_4(dmpe)_3Br_3Cl_{0.3}(CH_3CN)_{0.7}]^{0.7+}$, aunque en este caso el desorden en la posición de coordinación del níquel hace que la afirmación sea menos concluyente.

Las distancias promedio más relevantes de estos clústeres $[M_3M'S_4]$ se listan en la tabla 4.10, para los compuestos de molibdeno, y en la tabla 4.11, para los derivados de wolframio, donde también se incluyen los datos estructurales publicados de los precursores trinucleares.

**Figura 4.18**

Entorno de coordinación del Ni en el clúster $[Mo_3NiS_4(dmpe)_3Cl_3(CH_3CN)]^+$ (**15**)⁺

La unidad tetrametálica $[M_3Ni]$ posee una simetría C_{3v} con los átomos de molibdeno o de wolframio situados en la base de una pirámide trigonal y el heterometal en el vértice. Esta pirámide trigonal está achatada a lo largo del eje C_3 con valores promedio de la distancia Mo-Mo de *ca.* 2.80 Å y de la distancia W-W de 2.78 Å, y longitudes de enlace M-Ni de 2.67 Å para el caso del molibdeno y 2.73 Å para el de wolframio. Este hecho contrasta con la tendencia observada para los clústeres de $[M_3CuS_4]$ descritos en la sección sección 4.2.3, donde, con excepción del hidruro $[W_3CuS_4(dmpe)_3H_3Cl]^+$ (**13**)⁺, existe un alargamiento a lo largo del eje C_3 de la unidad $[W_3Cu]$. La incorporación de níquel en el clúster trinuclear produce un ligero alargamiento (entre 0.02 y 0.04 Å) de la distancia M-M, al igual que sucedía en los complejos de cobre. La introducción de paladio en el clúster $[M_3S_4]$ de molibdeno o wolframio produce también un ligero alargamiento (entre 0.02 y 0.04 Å) de la distancia M-M. Sin embargo, la distorsión de a unidad tetrametálica $[Mo_3Pd]$ es muy pequeña para el clúster (**27**), con una ligera compresión a lo largo del eje C_3 . En contraposición, la unidad $[W_3Pd]$ en el clúster hidruro (**26**)⁺ presenta un alargamiento a lo largo del eje ternario.

Aunque en primera instancia se pueden atribuir las distorsiones en la unidad tetrametálica a la naturaleza del metal incorporado, cobre, níquel o paladio, también influyen otros factores tales como la naturaleza de los ligandos coordinados al metal o incluso al heterometal.

Tabla 4.10

Distancias promedio más relevantes (Å) de los compuestos cuboidales de unidad central [Mo₃NiS₄] con dmpe

Dist. (Å)	[Mo ₃ NiS ₄ (dmpe) ₃ Cl ₃ (CH ₃ CN)] ⁺ (15) ⁺	[Mo ₃ NiS ₄ (dmpe) ₃ Br ₃ Cl _{0.3} (CH ₃ CN) _{0.7}] ^{0.7+}	[Mo ₃ NiS ₄ (dmpe) ₃ Cl ₄]	[Mo ₃ PdS ₄ (dmpe) ₃ Cl ₄] (27)	[Mo ₃ S ₄ (dmpe) ₃ Cl ₃] ⁺ [Cotton, 1987 #1871]
Mo-Mo	2.795[17]	2.8056(9)	2.8115(8)	2.8039(14)	2.766(4)
Mo-M ^P	2.672[5]	2.6728(13)	2.6849(10)	2.7820(13)	-
Mo-(μ ₃ -S(1))	2.365[5]	2.366(2)	2.3784(17)	2.366(3)	2.360(9)
Mo-(μ ₃ -S(2)) ^a	2.343[16]	2.3274(17)	2.3366(13)	2.337(3)	2.290(7)
Mo-(μ ₃ -S(2)) ^b	2.368[3]	2.3687(17)	2.3690(13)	2.370(3)	2.336(7)
M ^P -(μ ₃ -S(2))	2.206[6]	2.1995(16)	2.2149(14)	2.373(3)	-
Mo-X	2.506[6]	2.6600(9)	2.5420(15)	2.531(3)	2.473(7)
Mo-P(1) ^c	2.541[10]	2.5340(19)	2.5516(15)	2.540(3)	2.534(8)
Mo-P(2) ^d	2.585[13]	2.5943(19)	2.5807(15)	2.578(3)	2.605(8)

^a Distancia *trans* al enlace M-X

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

^c Distancia *trans* al enlace M-S(1)

^d Distancia *trans* al enlace M-S(2)

() Desviación estándar de la medida

[] Desviación estándar del valor promedio

Tabla 4.11

Distancias promedio más relevantes (Å) de los compuestos cuboidales de unidad central [M₃NiS₄]

Dist. (Å)	[W ₃ NiS ₄ (dmpe) ₃ Br ₃ (CO)] ⁺ (24) ⁺	[W ₃ PdS ₄ (dmpe) ₃ H ₃ (CO)] ⁺ (26) ⁺	[W ₃ S ₄ (dmpe) ₃ Br ₃] ⁺ [43]	[W ₃ S ₄ (dmpe) ₃ H ₃] ⁺ [44]
W-W	2.784[3]	2.770[18]	2.759(2)	2.751[4]
W-M'	2.735[6]	2.906[45]		
W-(μ ₃ -S(1))	2.385[6]	2.374[67]	2.37(1)	2.354[2]
W-(μ ₃ -S(2)) ^a	2.332[8]	2.374[38]	2.30(1)	2.341[4]
W-(μ ₃ -S(2)) ^b	2.367[2]	2.372[53]	2.33(1)	2.329[6]
M ² -(μ ₃ -S(2))	2.228[9]	2.482[49]		2.335[9]
W-X	2.637[15]	-	2.641(4)	-
W-P(1) ^c	2.526[3]	2.489[39]	2.51(1)	2.476[9]
W-P(2) ^d	2.595[8]	2.514[43]	2.61(1)	2.516[5]

^a Distancia *trans* al enlace M-X

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

^c Distancia *trans* al enlace M-S(1)

^d Distancia *trans* al enlace M-S(2)

() Desviación estándar de la medida

[] Desviación estándar del valor promedio

Por ejemplo, en el compuesto $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (**15**)⁺, la sustitución del ligando cloro coordinado al átomo de molibdeno por bromo produce un alargamiento de la distancia Mo-Mo de 0.011 Å, sin apenas afectar a la distancia Mo-Ni; en cambio, el intercambio del ligando CH_3CN coordinado al níquel por Cl en este compuesto produce un alargamiento de la distancia Mo-Mo de 0.016 Å y Mo-Ni de 0.013 Å.

En general, se puede concluir que las mayores distorsiones de la unidad $[\text{M}_3\text{M}']$ se observan para los complejos con níquel, donde sistemáticamente se produce un achatamiento de la pirámide trigonal definida por los metales a lo largo de eje ternario que atraviesa el heterometal. La coordinación del níquel o el paladio al trímero cuboidal transcurre sin cambios en el entorno de coordinación del compuesto trinuclear precursor. Al igual que se ha observado en los clústeres $[\text{M}_3\text{CuS}_4]$, la coordinación de Ni ó Pd produce un alargamiento en las distancias Mo-($\mu_2\text{-S}(2)$) que se convierte en Mo-($\mu_3\text{-S}(2)$) en estos complejos tetrametálicos. Tal y como sucede en los clústeres trinucleares, las diferencias en las distancias M-S(2) y M-P se atribuyen a la naturaleza de los ligandos situados en posición *trans* a estos enlaces.

El análisis estructural del complejo hidruro $[\text{W}_3\text{PdS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3(\text{CO})]^+$ (**26**)⁺ no ha permitido encontrar las posiciones de los átomos de hidrógeno; tal como sucede con el resto de compuestos hidruro descritos en los capítulos 3 y 4 de esta memoria, se observa una vacante de coordinación en el entorno octaédrico de cada átomo de wolframio. La presencia de los tres átomos de hidrógeno se ha confirmado por espectroscopia de RMN de ^1H , de forma análoga a como se ha procedido con los otros hidruros.

Desde el punto de vista electrónico, todos los clústeres con unidad central $[\text{M}_3\text{M}'\text{S}_4]$ (M = Mo, W; M' = Ni, Pd) sintetizados hasta la fecha contienen 16 electrones metálicos. Las tablas 4.12 y 4.13 resumen las distancias intermetálicas en complejos de molibdeno y wolframio de 16 electrones, respectivamente. En estas tablas se incluyen ejemplos representativos de clústeres con diferentes entornos de coordinación y que contienen, como heterometales, cobre, níquel o paladio. La distancia M-M en los compuestos cuboidales de unidad $[\text{M}_3\text{M}'\text{S}_4]$ (M = Mo, W; M' = Cu, Ni, Pd) aumenta según el orden $\text{Cu} < \text{Ni} < \text{Pd}$ entre los compuestos que contienen ligandos de características similares coordinados al molibdeno o al wolframio, tal como se refleja en las tablas 4.12 y 4.13.

Tabla 4.12

Comparación de distancias intermetálicas (*A*) para los compuestos cuboidales de unidad central [Mo₃M'S₄] con 16 electrones metálicos

M'	Compuesto	Mo – Mo	Mo – M'	Ref.
Cu	[Mo ₃ CuS ₄ (dtp) ₃ (μ ₂ -O ₂ CCH ₃)(DMF)]	2.732[47]	2.849[39]	[26]
	[Mo ₃ CuS ₄ (Hnta) ₃ Cl](NH ₄) ₂ ·3H ₂ O	2.778(1)	2.838(2)	[12]
	[Mo ₃ CuS ₄ (dmpe) ₃ Cl ₄] ⁺ (10) ⁺	2.782[1]	2.823[8]	-
	[Mo ₃ CuS ₄ (dmpe) ₃ Br ₄] ⁺ (11) ⁺	2.7935(11)	2.8227[16]	-
Ni	[Mo ₃ NiS ₄ (H ₂ O) ₁₀] ⁴⁺	2.755[10]	2.640[9]	[7]
	[Mo ₃ NiS ₄ (H ₂ O) ₉ (CO)] ⁴⁺	2.744[8]	2.677[7]	[56]
	[Mo ₃ NiS ₄ (Hnta)(nta) ₂ Cl] ⁵⁻	2.775[3]	2.668[6]	[7]
	[Mo ₃ NiS ₄ (dmpe) ₃ Cl ₃ (CH ₃ CN)] ⁺ (15) ⁺	2.795[17]	2.672[5]	-
	[Mo ₃ NiS ₄ (dmpe) ₃ Cl ₄]	2.8115(8)	2.6849(10)	-
	[Mo ₃ NiS ₄ Cp* ₃ (CO)] ⁺	2.833[7]	2.763[2]	[36]
	[Mo ₃ NiS ₄ Cp* ₃ (PPh ₃)] ⁺	2.841[12]	2.751[3]	[36]
	[{Mo ₃ NiS ₄ Cp* ₃ } ₂ (μ-C ₄ H ₈ S ₂)] ²⁺	2.819[14]	2.707[10]	[35]
[{Mo ₃ NiS ₄ Cp* ₃ } ₂ (μ-(4,4'-bipy))] ²⁺	2.840[10]	2.711[4]	[35]	
Pd	[{Mo ₃ PdS ₄ (H ₂ O) ₉ } ₂] ⁸⁺	2.773[12]	2.799[37]	[15]
	[Mo ₃ PdS ₄ (tacn) ₃ (CO)] ⁴⁺	2.800[2]	2.850[4]	[15]
	[Mo ₃ PdS ₄ (tacn) ₃ Cl] ³⁺	2.819[5]	2.793[4]	[15]
	[Mo ₃ NiS ₄ (dmpe) ₃ Cl ₄] (27)	2.8039(14)	2.7820(13)	-
	[Mo ₃ PdS ₄ Cp* ₃ (dba)] ⁺	2.844[11]	2.903[31]	[36]
	[Mo ₃ PdS ₄ Cp* ₃ (PPh ₃)] ⁺	2.850[6]	2.898[5]	[36]

Por otra parte, las distancias M-M' más cortas se observan en los clústeres que contienen níquel (promedio de 2.70 Å), mientras que los derivados de cobre muestran las distancias más largas (2.85 Å como valor promedio). Un análisis de las distancias intermetálicas en función del entorno de coordinación de los metales del grupo 6 indica que las distancias M-M disminuyen en función el tipo de ligando coordinado al metal, tal como sigue: ligando acuo > nitrilotriacético > tetraazaciclononano > difosfina > ciclopentadienilo. Así, el intercambio de ligandos acuo por ciclopentadienilos en el clúster [Mo₃NiS₄(H₂O)₉(CO)]⁴⁺ para dar lugar a [Mo₃NiS₄Cp*₃(CO)]⁺ resulta en un alargamiento de las distancias M-M de *ca.* 0.1 Å.

Tabla 4.13

Comparación de distancias intermetálicas (\AA) para los compuestos cuboidales de unidad central $[\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4]$ con 16 electrones metálicos

M'	Compuesto	W – W	W – M'	Ref.
Cu	$[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dtp})_3(\mu_2\text{-O}_2\text{CCH}_3)(\text{py})\text{I}]$	2.737[43]	2.910[62]	[45]
	$[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3\text{Cl}]^+ (\mathbf{13})^+$	2.7624(7)	2.8508(18)	-
	$[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_4]^+ (\mathbf{12})^+$	2.780[2]	2.884[7]	-
Ni	$[\text{W}_3\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_9(\text{C}_2\text{H}_4)]^{4+}$	2.7137(9)	2.701(2)	[14]
	$[\{\text{W}_3\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_9\}_2]^{8+}$	2.747[7]	2.66[4]	[14]
	$[\text{W}_3\text{NiS}_4\text{Br}_3(\text{dmpe})_3(\text{CO})]^+ (\mathbf{24})^+$	2.784[3]	2.735[5]	-
	$[\text{W}_3\text{NiS}_4\text{Cp}'_3(\text{PPh}_3)]^+$	2.809[2]	2.733[9]	[33]
Pd	$[\text{W}_3\text{PdS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3(\text{CO})]^+ (\mathbf{26})^+$	2.770[18]	2.906[45]	-
	$[\text{W}_3\text{PdS}_4\text{Cp}'_3(\text{PPh}_3)]^+$	2.805[8]	2.910[10]	[34]

En general, el intercambio de ligandos coordinados al heterometal apenas afecta a las distancias intermetálicas en la unidad $[\text{M}_3\text{M}'\text{S}_4]$. Las distancias M-M' son ligeramente más cortas cuando el heterometal se encuentra coordinado a un ligando dador- σ respecto a si el ligando tiene carácter aceptor- π . Por ejemplo, el intercambio de CO por Cl en el clúster $[\text{Mo}_3\text{PdS}_4(\text{tacn})_3(\text{CO})]^{4+}$ da lugar a un alargamiento de 0.06 \AA .

4.3.5. PROPIEDADES REDOX

Los primeros estudios redox sobre clústeres $[\text{M}_3\text{M}'\text{S}_4]$ tratan, tal como se ha especificado en la sección 4.2.4, de las propiedades electroquímicas de los complejos acuo de hierro y níquel.[16] La incorporación de hierro o níquel al acuocomplejo $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ conduce a la formación de los derivados $[\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ ($\text{M}' = \text{Fe}, \text{Ni}$) que son *ca.* 0.45 V más difíciles de reducir que sus precursores trinucleares. Estos complejos acuo $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4]^{4+}$ y $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4]^{4+}$ presentan tres procesos de reducción monoeléctricos e irreversibles donde el potencial de la tercera onda es muy similar al potencial de reducción del precursor trinuclear, donde $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Mo}_2^{\text{III}}]$ se reduce a $[\text{Mo}_3^{\text{III}}]$. Por otra parte, los resultados experimentales de susceptibilidad magnética, espectroscopia ^{57}Fe -Mössbauer y XPS apoyan una asignación para el estado de oxidación de estos tiocubanos $[\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ de $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Mo}_2^{\text{III}}\text{M}'^{\text{III}}]$. [57,

60, 61] En base a estas observaciones, estos autores proponen el mecanismo de reducción representado en la ecuación 4.2.



Los datos de voltametría cíclica publicados por Brorson y colaboradores sobre los derivados $[\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4\text{Cp}'_3(\text{PPh}_3)]^+$ ($\text{M}' = \text{Ni}, \text{Pd}$) únicamente describen dos procesos reversibles, uno de oxidación y otro de reducción, que en el caso concreto del clúster con níquel va acompañado de una segunda onda de oxidación irreversible.[34] El número de electrones asociado a cada proceso redox ha sido evaluado mediante el uso de un patrón interno. La onda de reducción del complejo $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4\text{Cp}'_3(\text{PPh}_3)]^+$ es monoelectrónica, y tal como cabría esperar en base a la carga del clúster aparece desplazada 0.6 V a potenciales más catódicos que el del compuesto acuo $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$. Estos datos concuerdan con el mecanismo propuesto en la ecuación 4.3 para el primer proceso de reducción, aunque estos autores no hacen referencia a los estados de oxidación de los metales. Los estudios electroquímicos del compuesto $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dppe})_3\text{Cl}_4]$ no describen a procesos de reducción en este clúster.[17] La tabla 4.14 presenta los resultados electroquímicos de los complejos de níquel $[\text{M}_3\text{NiS}_4(\text{difos})\text{X}_3\text{L}]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; difos = dmpe, dppe; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}, \text{NC}_5\text{H}_5, \text{SC}_4\text{H}_8, \text{CO}$) numerados del (15) al (24) y preparados en esta tesis doctoral, junto con los resultados redox de los trímeros precursores ((1)-(4)) (destacados en azul). Los clústeres de molibdeno muestran tres ondas de reducción, al igual que se observa en los derivados acuo, donde la primera de ellas aparece a un potencial similar al de los derivados con ciclopentadienilos. En la figura 4.19 se observa el voltagrama cíclico del clúster (15) junto al de su precursor trinuclear (1), donde se aprecian los dos primeros procesos de reducción del complejo (15) desplazados a potenciales más catódicos respecto a los del precursor (1). Estos hechos son también consistentes con el mecanismo propuesto en la ecuación 4.2. Por otra parte, los clústeres de wolframio muestran la tendencia general de los trímeros precursores, es decir, un desplazamiento catódico al sustituir molibdeno por wolframio. Estas observaciones justifican que para los complejos de wolframio únicamente se registren dos procesos de reducción.

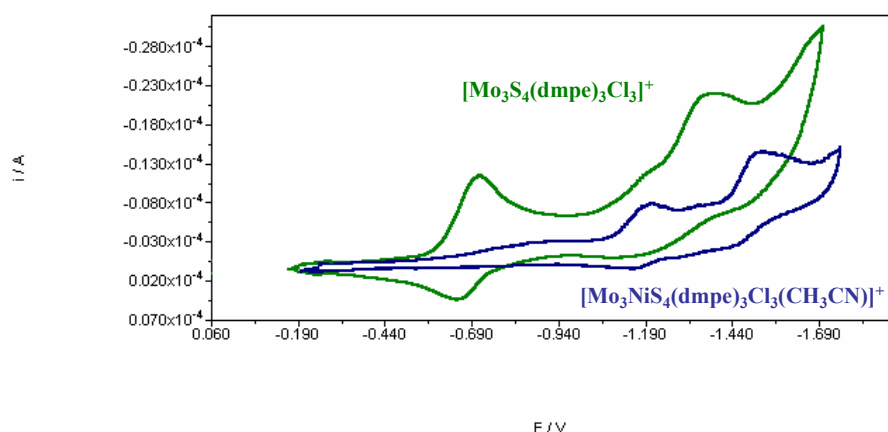


Figura 4.19

Voltograma del clúster $[Mo_3NiS_4(dmpe)_3Cl_3(CH_3CN)](PF_6)$ (**15**) y de su precursor trinuclear $[Mo_3S_4(dmpe)_3Cl_3](PF_6)$ (**1**) en diclorometano a $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

En la zona de oxidación, tanto los complejos de molibdeno como los de wolframio $[M_3NiS_4(\text{difos})X_3L]^+$, muestran dos ondas reversibles. Tal como se ha mencionado anteriormente, los complejos análogos con ciclopentadienilos presentan dos ondas de oxidación monoelectrónicas, mientras que no existen procesos de oxidación para los derivados acuo. Conviene señalar que en los trímeros precursores $[M_3S_4Cp'_3]^+$ existe un proceso de oxidación bielectrónico que se desdobla en dos procesos monoelectrónicos al incorporar níquel a esta unidad clúster trinuclear. Los compuestos derivados coordinados a difosfinas son más fáciles de oxidar (entre 0.2 y 0.4 V) que los derivados con ciclopentadienilos. La similitud entre las intensidades relativas de onda en los voltagramas de estos clústeres con difosfinas y ciclopentadienilos es consistente con la formulación de dos oxidaciones monoelectrónicas de los derivados $[M_3NiS_4(\text{difos})X_3L]^+$, tal como se expresa en la ecuación 4.3, aunque esta hipótesis no ha sido confirmada experimentalmente.



Tabla 4.14

Potenciales electroquímicos de los clústeres de unidad $[M_3NiS_4]$ (**15**)-(**24**) y sus precursores trinucleares (**1**)-(**4**)^c

Compuesto	Reducción (V)			Oxidación (V)	
	$E_{1/2}(\Delta E^b)$ o E_c^e	E_c^e	E_c^e	$E_{1/2}(\Delta E^d)$	$E_{1/2}(\Delta E^d)$
$[Mo_3NiS_4(dmpe)_3Cl_3(CH_3CN)](PF_6)$ (15) ^a	-1.27	-1.61	-1.77	0.43 (0.075)	0.80 (0.035)
$[Mo_3NiS_4(dmpe)_3Cl_3(NC_5H_5)](PF_6)$ (19)	-1.21	-1.50	-1.69	0.44 (0.062)	0.80 (0.086)
$[Mo_3NiS_4(dmpe)_3Cl_3(SC_4H_8)](PF_6)$ (20)	-1.15	-1.44	-1.59	0.45 (0.045)	0.86 (0.088)
$[Mo_3NiS_4(dmpe)_3Cl_3(CO)](PF_6)$ (21)	-1.16	-1.43	-1.69	0.44 (0.067)	1.18 (0.102)
$[Mo_3S_4(dmpe)_3Cl_3](PF_6)$ (1) ^b	-0.69 (0.068)	-1.38	-	-	-
$[Mo_3NiS_4(dmpe)_3Br_3(CH_3CN)](PF_6)$ (16)	-1.26	-1.70	-1.88	0.45 (0.077)	0.80 (0.077)
$[Mo_3S_4(dmpe)_3Br_3](PF_6)$ (2) ^b	-0.56 (0.102)	-1.20	-	-	-
$[Mo_3NiS_4(dppe)_3Cl_3(CH_3CN)](PF_6)$ (18)	-1.18	-1.47	-1.74	0.56 (0.065)	0.94 (0.085)
$[Mo_3S_4Cl_3(dppe)_3](PF_6)$ (4) ^b	-0.50 (0.068)	-1.34	-	-	-
$[W_3NiS_4(dmpe)_3Br_3(CH_3CN)](PF_6)$ (17) ^a	-1.57	-1.63	-	0.25 (0.055)	0.60 (0.075)
$[W_3NiS_4(dmpe)_3Br_3(NC_5H_5)](PF_6)$ (22)	-1.49	-1.76	-	0.23 (0.034)	0.56 (0.071)
$[W_3NiS_4(dmpe)_3Br_3(SC_4H_8)](PF_6)$ (23)	-1.50	-1.61	-	0.24 (0.055)	0.63 (0.081)
$[W_3S_4(dmpe)_3Br_3](PF_6)$ (3) ^b	-0.95 (0.110)	-1.34	-	1.19 (0.08)	-
$[W_3NiS_4(dmpe)_3Br_3(CO)](PF_6)$ (24)	-1.48	-1.70	-	0.23 (0.066)	0.98 (0.087)

^a Medidas en diclorometano

^b Medidas en acetonitrilo

^c $E_{1/2}$ (ferroceno/ferroceno⁺) = 0.44 V ($\Delta E = 66$ mV)

^d $\Delta E = |E_a - E_c|$

^e Potenciales medidos a 100 mV s⁻¹

Los complejos de wolframio son más fáciles de oxidar que los de molibdeno, tal y como indican los resultados listados en la tabla 4.14. El potencial de oxidación de la segunda onda se ve fundamentalmente afectado por la naturaleza del ligando coordinado al níquel y los potenciales más anódicos se observan cuando el heterometal se encuentra coordinado a un grupo aceptor- π como es el carbonilo. Por otra parte, se observa que el tipo de difosfina, así como la clase de halógeno coordinado al molibdeno o al wolframio, no influye de forma significativa en los potenciales de oxidación. Cabe señalar que el potencial de onda media de oxidación del clúster $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dppe})_3\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)$ (**18**) (0.56 V) es similar al descrito en la literatura para $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dppe})_3\text{Cl}_4]$ (0.66 V), hecho consistente con la similitud entre los entornos de coordinación de ambos compuestos.[17]

Los potenciales redox de los compuestos derivados de paladio, $[\text{Mo}_3\text{PdS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3(\text{CO})](\text{PF}_6)$ (**25**), $[\text{Mo}_3\text{PdS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4]$ (**26**) y $[\text{W}_3\text{PdS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3(\text{CO})](\text{PF}_6)$ (**27**), se presentan en la tabla 4.15 junto a las de sus precursores. Estos complejos presentan dos ondas de reducción en el voltagrama cíclico, la segunda de ellas irreversible, y uno o dos procesos de oxidación reversibles. La figura 4.20 muestra el voltagrama cíclico del clúster de molibdeno (**25**), donde se aprecia la existencia de un proceso de oxidación cuasirreversible a 1.24 y una onda de reducción a -0.87 V.

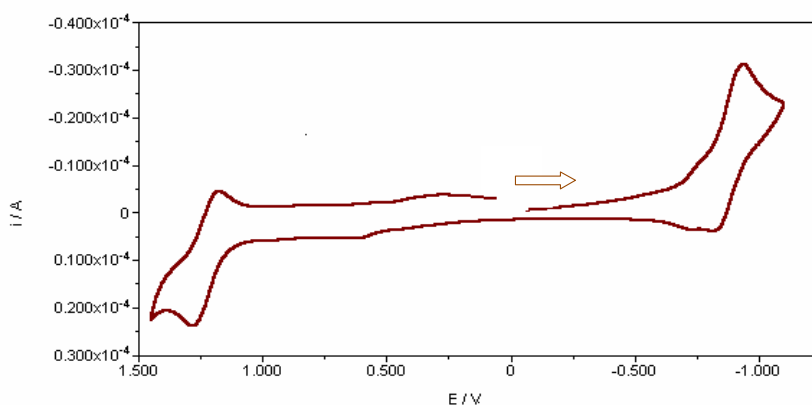


Figura 4.20

Voltagrama del clúster $[\text{Mo}_3\text{PdS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3(\text{CO})](\text{PF}_6)$ (**25**) en diclorometano a $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Tabla 4.15

Potenciales electroquímicos de los clústeres de unidad $[M_3PdS_4]$ (**25**)-(**27**) y sus precursores trinucleares (**1**) y (**8**)^c

Compuesto	Reducción (V)		Oxidación (V)	
	$E_{1/2}(\Delta E^b)$ o E_c^e	E_c^e	$E_{1/2}(\Delta E^d)$	$E_{1/2}(\Delta E^d)$
$[Mo_3PdS_4(dmpe)_3Cl_3(CO)](PF_6)$ (25) ^a	-0.87 (0.097)	-1.55	1.24 (0.107)	-
$[Mo_3PdS_4(dmpe)_3Cl_4]$ (26) ^a	-0.56	-0.76	0.60 (0.093)	0.81 (0.096)
$[Mo_3S_4(dmpe)_3Cl_3](PF_6)$ (1) ^b	-0.69 (0.068)	-1.38	-	-
$[W_3PdS_4(dmpe)_3H_3(CO)](PF_6)$ (27) ^a	-0.93 (0.387)	-1.58	0.57 (0.108)	-
$[W_3S_4(dmpe)_3H_3](PF_6)$ (8) ^b	-1.71 (0.103)	-1.61	-	-

^a Medidas en diclorometano

^b Medidas en acetonitrilo

^c $E_{1/2}$ (ferroceno/ferroceno⁺) = 0.44 V (ΔE = 66 mV)

^d $\Delta E = |E_a - E_c|$

^e Potenciales medidos a 100 mV · s⁻¹

Los estudios electroquímicos publicados sobre el clúster $[\text{M}_3\text{PdS}_4\text{Cp}'_3(\text{PPh}_3)]^+$ únicamente describen un proceso de reducción que ha sido evaluado como monoelectrónico.[34] A diferencia de lo que se observa en los clústeres con níquel, la sustitución de difosfinas por ciclopentadienilos resulta en complejos más difíciles de reducir (entre *ca.* 0.3 y 0.4 V). Cabe señalar que el potencial de reducción del clúster (25) es similar al descrito en la literatura para el compuesto $[\text{Mo}_3\text{PdS}_4(\text{dppe})_4\text{Cl}_3]^+$ (-0.83 V).[17] Debido al restringido número de compuestos de paladio investigados resulta difícil establecer tendencias. En este sentido, la sustitución de molibdeno por wolframio no resulta tan clara como para el resto de los compuestos estudiados en esta memoria, si comparamos los potenciales del clúster (25) y (27). Como tendencia general, se puede concluir que la introducción de paladio en la unidad $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$ resulta en complejos más fáciles de reducir que los derivados análogos con níquel. En oxidación, se observan uno o dos procesos cuasirreversibles, y de nuevo resulta difícil establecer tendencias por comparación de los valores de potenciales de onda media que son similares a los observados en los derivados con ciclopentadienilos.[34] Con las investigaciones realizadas y los datos publicados en la bibliografía no ha sido posible proponer un mecanismo redox para estos compuestos.

Una comparación entre las propiedades electroquímicas de los clústeres heterobimetálicos $[\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4]$ con las de sus trímeros precursores permite diferenciar dos tipos de comportamientos dependiendo del efecto que la introducción del heterometal tiene sobre los potenciales redox. En este sentido, la introducción de cobre resulta en un desplazamiento anódico de los potenciales de reducción frente al desplazamiento catódico observado al incorporar los metales del grupo 10, níquel o paladio. Cabe señalar que todos los compuestos preparados a partir de los clústeres trinucleares $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{difos})_3\text{Y}_3]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; difos = dmpe, dppe; $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH}, \text{H}$) contienen 16 electrones metálicos. Estas evidencias experimentales, junto a los resultados de los análisis de XPS para el derivado acuoso $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ de 16 electrones y de los experimentos de EPR para el acuocomplejo $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ de 17 electrones sugieren estados de oxidación para los complejos $[\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4]$ con difosfinas de $[\text{Mo}_3^{\text{IV}}\text{Cu}^{\text{I}}]$ en el caso del cobre y de $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Mo}_2^{\text{III}}\text{Ni}^{\text{II}}]$ en el caso del níquel.[16, 46] Esta asignación indica que la reacción de incorporación de Ni(0) al clúster trinuclear transcurre con una oxidación del heterometal, mientras que en el caso de los derivados de cobre, la reacción entre el trímero precursor, $[\text{Mo}_3^{\text{IV}}]$, y el

complejo de Cu(I) tiene lugar sin cambios en el estado de oxidación de los metales. Estos resultados concuerdan con las elevadas frecuencias *stretching* del CO medidas para los complejos [Mo₃NiS₄], aunque están en contradicción con los últimos resultados mecanocuánticos realizados por Harris y colaboradores.[47] Puesto que los estudios teóricos descritos para estos sistemas se basan en metodologías semiempíricas, en el capítulo 5 abordamos una investigación sobre sistemas modelo [Mo₃], [Mo₃Cu] y [Mo₃Ni] utilizando métodos *ab initio* combinados con los análisis topológicos del enlace que permiten descomponer con rigor matemático las propiedades de las moléculas en sus contribuciones atómicas.

4.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. Hernandez-Molina, M. N. Sokolov, A. G. Sykes, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 223-230.
- [2] R. Llusar, S. Uriel, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 1271-1290.
- [3] M. Hidai, S. Kuwata, Y. Mizobe, *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 46-52.
- [4] R. Hernandez-Molina, A. G. Sykes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1999) 3137-3148.
- [5] T. Shibahara, H. Akashi, H. Kuroya, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 3313-3314.
- [6] M. Nasreldin, Y.-J. Li, E. M. Frank, A. G. Sykes, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 4283-4289.
- [7] T. Shibahara, M. Yamasaki, H. Akashi, T. Katayama, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 2693-2699.
- [8] T. Murata, H. Gao, Y. Mizobe, F. Nakano, S. Motomura, T. Tanase, S. Yano, M. Hidai, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 8287-8288.
- [9] P. W. Dimmock, G. J. Lampchert, A. G. Sykes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1991) 955-960.
- [10] I. Schmidt, J. Hyldtoft, J. Hjortkjaer, J. H. Jacobsen, *Acta Chem. Scan.* 50 (1996) 871-874.
- [11] R. Hernandez-Molina, A. G. Sykes, *Coord. Chem. Rev.* 187 (1999) 291-302.
- [12] H. Akashi, T. Shibahara, *Inorg. Chim. Acta* 300-302 (2000) 572-580.
- [13] T. Shibahara, T. Asano, G. Sakane, *Polyhedron* 10 (1991) 2351-2352.
- [14] T. Shibahara, G. Sakane, M. Maeyama, H. Kobashi, T. Yamamoto, T. Watase, *Inorg. Chim. Acta* 251 (1996) 207-225.

- [15] T. Murata, Y. Mizobe, H. Gao, Y. Ishii, T. Wakabayashi, F. Nakano, T. Tanase, S. Yano, M. Hidai, I. Echizen, H. Nanikawa, S. Motomura, *JACS* 116 (1994) 3389-3398.
- [16] T. Shibahara, G. Sakane, Y. Naruse, K. Taya, H. Akashi, A. Ichimura, H. Adachi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 68 (1995) 2769-2782.
- [17] D. Masui, Y. Ishii, M. Hidai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 73 (2000) 931-938.
- [18] K. Hegetschweiler, M. Wörh, M. D. Meienberger, R. Nesper, H. W. Schmalke, R. D. Hancock, *Inorg. Chim. Acta* 250 (1996) 35-47.
- [19] H. Akashi, T. Shibahara, *Inorg. Chim. Acta* 282 (1998) 50-54.
- [20] T. Wakabayashi, Y. Ishii, T. Murata, Y. Mizobe, M. Hidai, *Tetrahedron Lett.* 36 (1995) 5585-5588.
- [21] D. M. Saysell, G. J. Lampchert, J. Darkwa, A. G. Sykes, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 5531-5535.
- [22] M. N. Sokolov, D. N. Dybtsev, V. P. Fedin, *Russ. Chem. Bull.* 52 (2003) 1041-1060.
- [23] V. P. Fedin, V. Gramlich, M. Worle, T. Weber, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 1074-1077.
- [24] M. N. Sokolov, R. Hernandez-Molina, D. N. Dybtsev, E. V. Chubarova, S. F. Solodovnikov, N. V. Pervukhina, C. Vicent, R. Llusar, V. Fedin, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* 628 (2002) 2335-2339.
- [25] M. Sokolov, A. Virovets, D. Dybtsev, E. Chubarova, V. Fedin, D. Fenske, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 4816-4817.
- [26] X. Wu, S. Lu, L. Zu, Q. Wu, J. Lu, *Inorg. Chim. Acta* 133 (1987) 39-42.
- [27] Y. Zheng, H. Zhan, X. Wu, J. Lu, *Transition Met. Chem.* 14 (1989) 161-164.
- [28] H. Zhan, Y. Zheng, X. Wu, J. Lu, *Inorg. Chim. Acta* 156 (1989) 277-280.
- [29] H. Diller, H. Keck, A. Kruse, W. Kuchen, D. Mootz, R. Wiskemann, *Zeitschrift für Naturforsch Section B* 48 (1993) 291-296.
- [30] H. Diller, H. Keck, H. Wunderlich, W. Kuchen, *J. Organomet. Chem.* 489 (1995) 123-127.
- [31] S. F. Fu, H. B. Chen, J. Q. Huang, Q. J. Wu, Q. L. Sun, J. Li, J. X. Lu, *Inorg. Chim. Acta* 232 (1995) 43-50.
- [32] K. Herbst, B. Rink, L. Dahlenburg, M. Brorson, *Organometallics* 20 (2001) 3655-3660.
- [33] K. Herbst, L. Dahlenburg, M. Brorson, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 1989-1992.

- [34] K. Herbst, P. Zanello, M. Corsini, N. D'Amelio, L. Dahlenburg, M. Brorson, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 974-981.
- [35] K. Herbst, M. Monari, M. Brorson, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 1336-1338.
- [36] I. Takei, K. Suzuki, Y. Enta, K. Dohki, T. Suzuki, Y. Mizobe, M. Hidai, *Organometallics* 22 (2003) 1790-1792.
- [37] T. Saito, Y. Kajitani, T. Yamagata, H. Imoto, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 2951-2955.
- [38] T. Saito, N. Yamamoto, T. Nagase, T. Tsuboi, K. Kobayashi, T. Yamagata, H. Imoto, K. Unoura, *Inorg. Chem.* 1990 (1990) 764-770.
- [39] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Vol. Part B*, New York 1997.
- [40] M. P. Doyle, *Chem. Rev.* 86 (1986) 919-939.
- [41] C. Piqué, B. Föhndrich, A. Pfaltz, *Synlett* (1995) 491-492.
- [42] F. A. Cotton, R. Llusar, *Polyhedron* 6 (1987) 1741-1745.
- [43] F. A. Cotton, S. K. Mandal, *Inorg. Chim. Acta* 192 (1992) 71-79.
- [44] F. A. Cotton, R. Llusar, C. T. Eagle, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4332-4338.
- [45] Y. Zheng, H. Zhan, X. Wu, *Acta Cryst. C* 45 (1989) 1990-1992.
- [46] R. Miyamoto, S. Kawata, M. Iwaizumi, H. Akashi, T. Shibahara, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 542-546.
- [47] C. S. Bahn, A. Tan, S. Harris, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 2770-2778.
- [48] F. Estevan, M. Feliz, R. Llusar, J. A. Mata, S. Uriel, *Polyhedron* 20 (2001) 527-535.
- [49] S. Shi, W. Ji, S. H. Tang, J. P. Lang, X. Q. Xin, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 3615-3616.
- [50] Q.-F. Zhang, Y.-N. Xiong, T.-S. Lai, W. Ji, X.-Q. Xin, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 3446-3449.
- [51] H.-W. Hou, X.-Q. Xin, S. Shi, *Coord. Chem. Rev.* 153 (1996) 25-56.
- [52] I. R. Whittall, A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, M. Samoc, *Adv. Organomet. Chem.* 43 (1999) 349-405.
- [53] S. Shi, W. Ji, J. P. Lang, X. Q. Xin, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 3570-3572.
- [54] T. Ikada, S. Kuwata, Y. Mizobe, M. Hidai, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 5793-5797.
- [55] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York 1988.
- [56] T. Shibahara, S. Mochida, G. Sakane, *Chem. Lett.* (1993) 89-92.
- [57] D. M. Saysell, C. D. Borman, C.-H. Kwak, A. G. Sykes, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 173-178.
- [58] B. Silvi, A. Savin, *Nature* 371 (1994) 683-686.

- [59] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford 1990.
- [60] H. Akashi, N. Uryu, T. Shibahara, *Inorg. Chim. Acta* 261 (1997) 53-57.
- [61] E. I. Stiefel, K. Matsumoto, *ACS Symposium Series, ACS Symposium Series*, Honolulu (Hawai) 1995.

**5. ESTUDIOS MECANOCUÁNTICOS
DE CLÚSTERES $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$ Y $[\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4]$
CON DIFOSFINAS**

5.1. Introducción	141
5.2. Fundamentos y metodología	141
5.2.1. El método Hartree-Fock	144
5.2.2. Teoría de funcionales de densidad	145
5.2.3. Funciones de base	149
5.3. Análisis topológico	152
5.3.1. Teoría de átomos en moléculas (AIM)	152
5.3.2. La función de localización electrónica (ELF)	154
5.4. Programas de cálculo y visualización	160
5.5. Estudios mecanocuánticos de clústeres $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$ y $[\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4]$ ($\text{M}' = \text{Cu}, \text{Ni}$) con difosfinas	161
5.5.1. Metodología de cálculo	166
5.5.2. Optimización de geometrías	169
5.5.3. Análisis vibracional	177
5.5.4. Análisis topológico	180
5.5.4.1. Análisis AIM	180
5.5.4.2. Análisis ELF	185
5.5.4.3. Análisis OM frente al análisis topológico	198
5.6. Referencias bibliográficas	204

"... the modern concepts of chemical bonding must account, on one hand at least, for the systematics found empirically in previous decades and centuries by inductive and typically chemical approaches, which are still being extended by further chemical laboratory research. On the other hand, and of course primarily, one has to apply the deductive reductionistic approaches made possible by the modern physical theory of relativistic quantized fields and the respective approximations to it, and one should also try to create new schemes of ordering the manifold of chemical facts along lines which can be assessed by this basic theory."

W.H. Eugen Schwarz, "Chemical bonding: state of the art in conceptual quantum chemistry - An introduction", Theor. Chem. Acc. 105, 271(2001)

5.1. INTRODUCCIÓN

El concepto de clúster metálico se utiliza para describir un grupo de dos o más átomos metálicos con un enlace directo entre ellos. No obstante, la idea de enlace directo metal-metal conduce a cierta ambigüedad, debido al amplio intervalo de distancias intermetálicas observadas para metales con el mismo orden de enlace. En los últimos 40 años se ha llevado a cabo un gran esfuerzo en formular la descripción electrónica del enlace en clústeres metálicos; para ello se han realizado estudios combinados de cálculos basados en la teoría de orbitales moleculares con técnicas espectroscópicas y de difracción de rayos X.

El desarrollo de diferentes metodologías en el campo de la Química Teórica y Computacional, ha estimulado la investigación de la naturaleza metal-metal y metal-ligando de diferentes sistemas clúster. En este capítulo se presentan estudios teóricos basados en métodos *ab initio* con objeto de profundizar en la naturaleza del enlace en los compuestos trinuclear $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$ y tetranucleares $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4]^+$ y $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4]$. En general, los cálculos se llevan a cabo a partir de clústeres modelo más sencillos y proporcionan resultados que, combinados con los datos experimentales, determinan propiedades de los complejos tales como la población electrónica o frecuencias de vibración. Adicionalmente, se realiza un estudio combinado de análisis de las propiedades topológicas de la densidad electrónica y de la función de localización electrónica en los clústeres derivados de las unidades $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$, $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4]$ y $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4]$, dando lugar a una interpretación alternativa del enlace a la teoría de orbitales moleculares. En el siguiente apartado se introducen las distintas herramientas de cálculo para resolver la ecuación de Schrödinger, junto con la descripción de la teoría de funcionales de densidad como una metodología de cálculo adecuada para determinar las propiedades moleculares en sistemas inorgánicos en general.

5.2. FUNDAMENTOS Y METODOLOGÍA

El desafío de resolver la ecuación de Schrödinger para sistemas muy diversos ha originado el desarrollo de una gran variedad de métodos de cálculo. Uno de los objetivos de la Química Cuántica es reproducir con exactitud y precisión las medidas

experimentales, de manera que se puedan predecir propiedades de interés químico para los diferentes sistemas moleculares. Los avances de la Química Cuántica y Computacional en la última década han hecho posible obtener resultados cada vez más exactos sobre sistemas moleculares con un elevado número de electrones, como es el caso de los complejos de metales de transición.

Aunque la ecuación de Schrödinger únicamente calcula la solución exacta para sistemas monoeléctricos, los sistemas polielectricos se pueden resolver realizando diferentes aproximaciones. De entre las diferentes metodologías para la resolución de la ecuación de Schrödinger, cabe destacar la metodología *ab initio* basada en el método de Hartree-Fock y la de funcionales de densidad que utiliza la densidad electrónica en lugar de la función de onda para calcular la energía del sistema. A continuación se presenta una introducción general a estas dos metodologías.

La descripción mecanocuántica de las mayoría de los sistemas de interés químico se basa en encontrar soluciones aproximadas de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, expresada en la ecuación 5.1.

$$\hat{H}\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (5.1)$$

donde E es la energía del sistema y \hat{H} el operador hamiltoniano.

La expresión 5.1 se denomina ecuación de valores propios. El conjunto de las funciones sobre las cuales actúa el operador se denominan funciones propias, para las que se encuentra asociado respectivamente un valor constante denominado valor propio. En la ecuación 5.1, los valores propios son las energías correspondientes a diferentes estados estacionarios del sistema molecular.

Existen diferentes aproximaciones para simplificar la solución de la ecuación de Schrödinger. Concretamente, la aproximación de Born-Oppenheimer se utiliza para simplificar el problema molecular de separación de movimientos nucleares y electrónicos, suponiendo que los núcleos son masas puntuales e infinitamente más pesadas que la masa del electrón. Dado que los núcleos se mueven muy lentamente respecto a los electrones, éstos se consideran estáticos respecto al movimiento electrónico. Por consiguiente, en el hamiltoniano de un sistema molecular, el término de la energía cinética de los núcleos se desprecia y el término de repulsión

electrostática entre núcleos se considera constante. Así, el nuevo hamiltoniano que solo contempla los términos relativos a los electrones se denomina hamiltoniano electrónico, y viene dado por la ecuación 5.2.

$$\hat{H}_{elect} \Psi_{elect} = \left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_I \frac{Z_I e^2}{r_{iI}} + \sum_i \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} \right) \Psi_{elect} = E_{elect} \Psi_{elect} \quad (5.2)$$

La función de onda electrónica Ψ_{elect} depende explícitamente de las coordenadas de los electrones y de forma paramétrica de las coordenadas de los núcleos, de modo que la energía asociada E_{elect} depende de la posición de los núcleos. Esto significa que para diferentes posiciones de los núcleos hay una función de onda y una energía diferente. La energía total del sistema debe tener en cuenta la repulsión nuclear y se calcula según la ecuación 5.3.

$$E_{tot} = E_{elect} + \sum_I \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (5.3)$$

En este contexto, la energía asociada a la función de onda electrónica para cada átomo teniendo en cuenta el efecto del apantallamiento electrónico, se denomina energía potencial efectiva. La expresión de la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear es análoga a la electrónica y viene representada en la ecuación 5.4.

$$\hat{H}_{nucl} \Psi_{nucl} = \left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{1}{M_I} \nabla_I^2 + \sum_I \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} + E_{elect}(R_I) \right) \Psi_{nucl} = E \Psi_{nucl} \quad (5.4)$$

Los dos últimos términos del hamiltoniano nuclear constituyen la energía total, $E_{tot}(R_I)$, como una función potencial para el movimiento nuclear y que describe la superficie de energía potencial para el sistema. La función de onda nuclear Ψ_{nucl} describe los estados vibracionales, rotacionales y traslacionales de la molécula.

Por consiguiente, la aproximación de Born-Oppenheimer permite expresar la función de onda total del sistema descrito en la ecuación 5.1 como un producto de la

función de onda electrónica por la función de onda nuclear, tal como se representa en la ecuación 5.5.

$$\Psi(r_i, R_I) = \Psi_{elect}(r_i, R_I) \cdot \Psi_{nucl}(R_I) \quad (5.5)$$

5.2.1. EL MÉTODO HARTREE-FOCK

El método de Hartree-Fock se basa en la aproximación orbital donde la función de onda $\Psi(r)$ se expresa como el producto antisimétrico de funciones de onda monoeléctricas $\phi_i(r_i)$ u orbitales.[1-3] La función de onda resultante debe ser antisimétrica y normalizada. Este último requisito se cumple a través de la construcción del determinante de Slater con las funciones espín orbitales: $\phi_i(r_i)\alpha(\zeta)$ ó $\phi_i(r_i)\beta(\zeta)$. Los orbitales $\phi_i(r_i)$ se contruyen a partir de un conjunto predefinido de funciones monoeléctricas conocidas como *funciones de base*. En el estudio mecanocuántico molecular, estas funciones de base se encuentran centradas en los núcleos atómicos y poseen propiedades de simetría semejantes a las de los orbitales atómicos. Un orbital individual se define tal como indica la ecuación 5.6.

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (5.6)$$

donde los coeficientes $c_{\mu i}$ son los *coeficientes de expansión del orbital* y $\chi_1 \dots \chi_N$ son las funciones de base escogidas para el sistema. Los coeficientes $c_{\mu i}$ se calculan haciendo uso del principio variacional que implica la resolución de las ecuaciones de Roothan-Hall que se expresan de forma matricial en la ecuación 5.7.

$$FC = SC\varepsilon \quad (5.7)$$

donde F se denomina la *matriz de Fock*, C es la matriz de coeficientes, S la matriz de solapamiento que indica el solapamiento entre orbitales y ε es la matriz diagonal de energías orbitales; cada uno de estos elementos ε_i es la energía orbital monoeléctrica de cada orbital ϕ_i .

Bajo un tratamiento Hartree-Fock, cada electrón ve a todos los otros electrones como una distribución promedio, de modo que no se incluye una interacción correlacionada electrón-electrón. Los cálculos de mayor nivel apuntan a solucionar esta negligencia de la correlación electrónica mediante métodos especiales que tratan este fenómeno y que se describe en la próxima sección.

Por otro lado, las matrices de Fock (calculadas a través de la matriz densidad) y los orbitales dependen de sus coeficientes de expansión; como consecuencia, la ecuación 5.7 no es lineal y debe ser resuelta iterativamente. El procedimiento que se realiza para su resolución se denomina *método de campo autoconsistente* (SCF) y está basado en el principio variacional, de modo que en la convergencia la energía es un mínimo y los orbitales generan un campo que produce los mismos orbitales, justificando así el nombre del método. La solución produce un conjunto de orbitales *ocupados* ($\phi_{ij\dots}$) y *virtuales* (no ocupados, denotados de forma convencional como $\phi_{ab\dots}$). El número total de orbitales es igual al número de funciones de base utilizadas.

En la anterior descripción del método Hartree-Fock únicamente se han discutido sistemas electrónicos de capa cerrada, denominados RHF, y que serán objeto de estudio en la presente tesis doctoral. Para sistemas de capa abierta se pueden utilizar orbitales de espín sin restricción en la parte espacial (UHF) o mantener la restricción en la parte espacial para capas donde hayan electrones apareados y utilizar un orbital de espín sin restricción para electrones desapareados (ROH).

5.2.2. TEORÍA DE FUNCIONALES DE DENSIDAD

Tal como se ha comentado anteriormente, la teoría de HF proporciona un tratamiento no adecuado de la correlación entre los movimientos de los electrones en un sistema molecular, especialmente cuando los electrones poseen espines opuestos.

Cuando la teoría de HF cumple el requisito de que la función de onda es antisimétrica y $|\psi|^2$ es constante respecto al intercambio de uno de cada dos electrones, ψ incluye automáticamente los efectos de correlación más importantes provenientes de pares de electrones con el mismo espín; este efecto se denomina *correlación de intercambio*. Sin embargo, en la teoría HF el movimiento de los electrones

de espín opuesto sigue sin estar correlacionado. De entre los métodos que solucionan este problema, denominados métodos de *correlación electrónica* o métodos *post-SCF*, destaca la teoría de *funcionales de densidad*.

Los métodos basados en la teoría de funcionales de densidad (DFT) tienen su origen en una combinación de investigaciones de mecánica cuántica de Thomas-Fermi-Dirac y posteriores trabajos de Slater. La metodología DFT crea un modelo de correlación electrónica mediante funcionales de la densidad electrónica. Con esta teoría, se reescribe el hamiltoniano electrónico de la ecuación de Schrödinger en función de la densidad electrónica, $\rho(r)$, función que restringe las variables físicas de la función de onda electrónica a las imprescindibles para calcular la energía y otras propiedades. De modo que conocida la expresión exacta de $\rho(r)$, se puede obtener la posición de los núcleos a partir de puntos máximos e incluso a partir del gradiente en dichos puntos, $|\nabla\rho(r)|$, se pueden obtener las cargas.

Los teoremas de Hohenberg y Kohn establecen que la densidad electrónica $\rho(r)$, puede utilizarse como una variable fundamental del sistema. El hamiltoniano electrónico definido en la ecuación 5.2, se puede reescribir tal como se indica en la ecuación 5.8.

$$\hat{H}_{elect} \Psi_{elect} = \left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 + \sum_i v_{ext}(r) + \sum_{i<j} \frac{e^2}{r_{ij}} \right) \Psi_{elect} = E_{elect} \Psi_{elect} \quad (5.8)$$

El primer término representa la energía cinética de los electrones, el segundo el potencial de interacción núcleo-electrón o potencial externo y el tercero la repulsión interelectrónica. De modo que a partir del número de electrones n y de $v_{ext}(r)$ se determinan todas las propiedades del sistema.

Además, el primer teorema de Hohenberg y Kohn establece que la densidad electrónica $\rho(r)$ determina de forma directa el potencial externo, $v_{ext}(r)$, de modo que no pueden coexistir dos potenciales externos diferentes que proporcionen la misma densidad electrónica. Este hecho implica que la energía puede expresarse en función de la densidad, es decir, es un funcional de la densidad electrónica, $E(\rho)$. Tal como se expresa en la ecuación 5.9, la energía se puede descomponer en diferentes términos.

$$E(\rho) = T(\rho) + V_{ne}(\rho) + V_{ee}(\rho) = T(\rho) + \int v_{ext}(r)\rho(r)dr + V_{ee}(\rho) \quad (5.9)$$

donde $T(\rho)$ es la energía cinética de los electrones y $V_{ne}(\rho)$ y $V_{ee}(\rho)$ la energía de interacción electrón-núcleo y electrón-electrón, respectivamente. El segundo teorema de Honenberg y Kohn permite introducir el principio variacional para la energía. Dicho teorema establece que para cualquier densidad electrónica aproximada ρ^{approx} , la energía asociada E^{approx} será superior a la energía exacta del estado fundamental, de modo que permite obtener orbitales y energías mediante minimización de la función de densidad obtenida.

En la ecuación 5.9, los funcionales $T(\rho)$ y $V_{ee}(\rho)$ no dependen del potencial externo, por lo que Honerberg y Kohn los denominan funcionales universales.[4, 5] Sin embargo, su construcción en la práctica depende del tipo de sistema de estudio. Posteriormente, Kohn y Sham proponen un procedimiento para convertir la Teoría de Funcionales de Densidad en un conjunto de ecuaciones sobre las cuales se puede operar matemáticamente.[5] La energía que se obtiene al resolver las ecuaciones de Kohn y Sham incluye un término de intercambio-correlación $E_{int-corr}$, además de la energía cinética $T(\rho)$ y de atracción-repulsión de Coulomb $V(\rho)$, tal como se expresa en la ecuación 5.10.

$$E = T(\rho) + V(\rho) + E_{int-corr}(\rho) \quad (5.10)$$

Estas ecuaciones se resuelven iterativamente mediante un proceso SCF y su mayor dificultad radica en que el potencial $v_{ext}(r)$ sigue siendo desconocido. Es importante resaltar que el método DFT no define la función de onda, de modo que los orbitales ϕ_i únicamente proporcionan su densidad electrónica. Las propiedades de mayor interés vienen dadas por la densidad electrónica que se expresa en la ecuación 5.11.

$$\rho(r) = \int |\phi_i(r)|^2 dr \quad (5.11)$$

Actualmente, el problema de estos métodos reside en la dependencia exacta de la energía de intercambio de correlación $E_{int-corr}$ respecto a la densidad. Esta

energía es un funcional de densidad electrónico y se puede dividir en una energía de intercambio, E_{int} , y de correlación, E_{corr} , tal como indica la ecuación 5.12.

$$E_{\text{int corr}} = E_{\text{int}} + E_{\text{corr}} \quad (5.12)$$

A lo largo de la historia de la teoría DFT se han propuesto diferentes funcionales: los funcionales de intercambio son muy similares a los que utiliza la teoría HF, mientras que los de correlación producen cambios sustanciales en los resultados. El primer funcional de intercambio utilizado está basado en el modelo del estado fundamental del gas homogéneo, que es la base de la *aproximación de la densidad local* (LDA), donde los electrones se mueven en un campo uniforme de cargas positivas de un sistema neutro. La ecuación 5.13 representa la forma del funcional.

$$E_{\text{int}}^{\text{LDA}} = -\frac{2}{3} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d^3r \quad (5.13)$$

El método LDA es válido para sistemas de densidades uniformes o de variaciones suaves de densidad, de modo que no resulta adecuado para la mayoría de los sistemas moleculares. En cuanto a los funcionales de correlación locales, los más utilizados en la literatura son los de Perdew 1991 (P91) y el de Vosko, Wolk y Nusair (VWN).[6, 7]

La introducción de gradientes de la densidad en el funcional corrige la no uniformidad de la densidad electrónica. Un funcional muy utilizado es el denominado intercambio de Becke88 que se define según la ecuación 3.14.[8]

$$E_{\text{int}}^{\text{Becke88}} = E_{\text{int}}^{\text{LDA}} - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3r \quad (3.14)$$

donde $x = \rho^{4/3} |\nabla \rho|$, y $\gamma = 0.0042$ Hartrees. Además de la introducción a los funcionales locales de términos correctores que dependen de $\nabla \rho$, se ha desarrollado la aproximación de gradientes generalizados (GGA), que permite un tratamiento más apropiado de sistemas con una densidad electrónica no uniforme. Un ejemplo es el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr.[9]

Recientemente, se han diseñado funcionales que mejoran la energía combinando una parte HF y otra DFT, denominados *funcionales híbridos*. Un funcional híbrido muy utilizado y que proporciona buenos resultados en una gran variedad de sistemas es el funcional de tres parámetros de Becke o B3LYP que se expresa en la ecuación 3.15.[10]

$$E_{\text{int corr}}^{\text{B3LYP}} = E_{\text{int}}^{\text{LDA}} + 0.20(E_{\text{int}}^{\text{HF}} - E_{\text{int}}^{\text{LDA}}) + 0.72\Delta E_{\text{int}}^{\text{B88}} + E_{\text{corr}}^{\text{VWN3}} + 0.81(E_{\text{corr}}^{\text{LYP}} - E_{\text{corr}}^{\text{VWN3}}) \quad (3.15)$$

También se utilizan otros tipos de funcionales como son B3P86 y B3P91.[6, 10, 11] Se ha demostrado que, en general, los funcionales híbridos de Becke dan mejores resultados en sistemas inorgánicos que los funcionales tradicionales.

5.2.3. FUNCIONES DE BASE

La calidad del cálculo depende en gran medida del conjunto de base que se escoja. Las funciones de base que proporcionan mejores resultados son las funciones formadas por un factor exponencial u orbitales de tipo Slater (STO) y que tienen una gran similitud a los orbitales del átomo de hidrógeno. El problema de estas funciones reside en el elevado consumo de tiempo de cálculo.

Otro tipo de funciones de base son las representadas por orbitales gaussianos (GTO), que se aproximan a la forma de un STO mediante una combinación lineal de funciones GTO y que permiten un cálculo integral más rápido. Estas funciones gaussianas χ_j se denominan *primitivas*, y se combinan para formar gaussianas *contraídas* ϕ_i , que representan los STO, tal como se indica en la ecuación 3.16, donde c_i son los *coeficientes de expansión orbital*.

$$\Psi_{OM} = \sum_i c_i \phi_i = \sum_i c_i \sum_j d_{ij} \chi_j \quad (3.16)$$

Los resultados obtenidos dependen del número y tipo de funciones de base escogidas, de modo que cuando la adición de funciones no mejora sustancialmente el

resultado obtenido decimos que hemos alcanzado la saturación de base. A continuación se describen las funciones de base de uso más extendido.

i. Base mínima

Esta base utiliza el número de funciones mínimo para distribuir los electrones de los átomos que forman las moléculas. La base mínima más utilizada es la STO-3G, en la que cada orbital atómico se representa mediante una combinación lineal de tres gaussianas primitivas.

ii. Conjunto de funciones de base de partición de la capa de valencia

Conocidas con el nombre de *Split-Valence* (SV) y en las que se duplica el número de gaussianas contraídas que representan los orbitales de valencia. Un ejemplo es el conjunto 3-21G, en el que se utilizan tres funciones gaussianas primitivas para describir el *core* (1s), dos para los conjuntos 2s y 2p y una para los 2s' y 2p'.

iii. Conjuntos de base extendidos

Estos conjuntos consisten en aumentar el número de funciones gaussianas. Destacan el conjunto de base Doble-Z (DZ), en los cuales el número de gaussianas contraídas se duplica para todos los orbitales de la molécula, no sólo los de valencia. El conjunto de funciones de base con *polarización*, consiste en introducir funciones gaussianas contraídas de mayor número cuántico angular, generalmente en las capas de valencia, de modo que el efecto resultante sea la expansión del volumen donde se encuentra el electrón. Por ejemplo, en el conjunto 6-31G(d,p), se añaden funciones de tipo *d* para todos los átomos excepto el hidrógeno, y funciones *p* para los átomos de hidrógeno. Otro conjunto de base es el denominado conjunto de funciones de base *difusas*, en los cuales se añaden más funciones de tipo *sp* al conjunto de número cuántico principal mayor, con lo que se consigue que los orbitales ocupen una mayor región del espacio. Estas funciones son de especial importancia para sistemas donde los electrones se encuentran relativamente lejos de los núcleos, por lo que la adición de funciones difusas a un átomo produce un aumento de la electronegatividad. Se emplea un signo (+) cuando se introducen funciones difusas correspondiente a un orbital *sp* para todos los átomos excepto el hidrógeno, o dos signos (++) en el caso

de introducir dos conjuntos sp para todos los átomos. Un ejemplo es el conjunto 6-31G++(d,p).

iv. Pseudopotenciales

En sistemas moleculares con átomos pesados ($Z > 20$), los cálculos *all-electron* consumen mucho tiempo de cálculo, de modo que es más ventajoso separar los electrones de la capa de valencia, que determinan las propiedades del sistema, de los electrones de las capas internas, sustituyendo estos últimos por un *pseudopotencial* (ECP). En términos prácticos, se introduce un operador pseudopotencial Γ_{ps} en el hamiltoniano monoeléctrico, que restringe el cálculo a los electrones de valencia. Los ECP deben reproducir simultáneamente las atracciones nucleares apantalladas y el principio de exclusión de Pauli, ya que los electrones de valencia son ortogonales a los del *core*. También se debe cumplir que los valores propios de la ecuación de Schrödinger utilizada sean iguales a los obtenidos mediante un cálculo *all-electron*. La función de onda que se genera debe ser igual a la originada en la zona de valencia y se deben evitar nodos en la zona del *core*. Otra ventaja de los ECP es que incluyen efectos relativísticos de una manera apropiada. Un pseudopotencial utilizado frecuentemente es el denominado LANL2DZ, que está incorporado en el programa Gaussian y se define por el ECP de Hay-Wadt de Los Alamos combinado con un conjunto de funciones de base doble-Z.[12]

Actualmente, la elevada demanda de cálculos que incluyen metales de transición ha extendido el uso de los ECP y existen métodos de cálculo para diseñar conjuntos de funciones de base de la capa de valencia asociados a pseudopotenciales. Un método interesante para obtener funciones de base de alta precisión es el Método de la Coordenada Generadora GCM.[13] La idea básica de este método es obtener una buena adaptación electrónica entre la capa de valencia y el pseudopotencial calculado mediante procesos de optimización de las funciones normalizadas y el cálculo de los exponentes de las funciones difusas que se añaden al conjunto de funciones de base. Los resultados obtenidos son de calidad equiparable a un cálculo *all-electron* pero con un tiempo de cálculo menor.

5.3. ANÁLISIS TOPOLÓGICO

A lo largo de la historia, el concepto de enlace químico ha sido utilizado como un método de representación molecular útil, antes de la llegada de la química cuántica. De hecho, el enlace químico permite describir las moléculas como una combinación de átomos y enlaces, siendo éstos los que ocupan regiones localizadas del espacio y unen centros atómicos. Durante muchos años se han buscado teorías que han permitido descomponer las propiedades de las moléculas en sus contribuciones atómicas. Entre los modelos más tradicionales de descripción del enlace químico, se encuentran el basado en la teoría de Lewis y el modelo de Gillespie.[14, 15] Sin embargo, estas visiones tradicionales del enlace químico, aunque son de gran utilidad debido a su sencillez, tienen también sus limitaciones. Un hecho contradictorio entre estos modelos y la mecánica cuántica es que la descripción tradicional de las moléculas como átomos unidos mediante enlaces químicos no es coherente con el carácter deslocalizado que atribuye la mecánica cuántica a la función de onda.

De este modo, el interés que conlleva el diseño de una teoría del enlace que se base en una partición del espacio físico bien definida a partir de la mecánica cuántica y que recupere en concepto empírico de átomo en una molécula, ha favorecido el desarrollo de estudios topológicos del enlace. En este contexto, la teoría de átomos en moléculas de Bader establece una partición del espacio mediante un estudio topológico de la distribución molecular de carga. Por otra parte, Silvi y Savin introducen un método alternativo de partición del espacio mediante la función de localización electrónica, proporcionando una clasificación de los enlaces químicos.

5.3.1. TEORÍA DE ÁTOMOS EN MOLÉCULAS (AIM)

La función escalar más sencilla que se puede utilizar para la descripción topológica de un sistema químico es la densidad electrónica. El análisis topológico de esta función fue desarrollada por R. F. Bader en el marco de la teoría AIM y ha sido utilizada con éxito en el estudio de sistemas moleculares.[16-18] Esta teoría se basa en la partición del espacio real haciendo uso de las propiedades topológicas de la distribución molecular de carga. En base a este análisis de la densidad electrónica $\rho(r)$ definida como una función escalar, los máximos o puntos críticos (3,-3) aparecen en las

posiciones nucleares. Estos puntos (3,-3) se denominan *atractores* del campo vectorial $\nabla\rho(\mathbf{r}_c)$. Además, los puntos críticos (3,+3) se asocian a mínimos y los puntos (3,-1) ó (3,+1) a puntos de silla de la densidad electrónica.

Un *átomo*, bien sea libre o enlazado, se define como un atractor con una cuenca asociada. Las cuencas atómicas llenan por completo el espacio tridimensional y se encuentran separadas unas de otras por superficies interatómicas, denominadas *separatrices*. Bader atribuye la existencia del enlace entre dos átomos cuando hay un punto crítico (3, -1) (denominado *punto crítico de enlace*) entre los dos núcleos, de manera que las dos trayectorias que unen el punto crítico de enlace con cada atractor respectivamente se denomina *camino de enlace*. La representación gráfica de los caminos de enlace conforma el *gráfico molecular*.

Una manera más detallada de identificar la naturaleza de los puntos críticos de enlace a partir de la densidad electrónica ($\rho(\mathbf{r}_c)$), es mediante el análisis de la Laplaciana ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$) y el término de energía de densidad electrónica total ($H(\mathbf{r}_c)$). Para un punto crítico de enlace, la Laplaciana $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ determina el tipo de curvatura que rige en la zona de enlace. Si $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) < 0$, se obtiene una *interacción de capa abierta* donde la carga se concentra en la región internuclear. El valor $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c) > 0$ se atribuye a una disminución de carga entre la zona internuclear, de modo que se obtiene una *interacción de capa cerrada*. Así, las *interacciones de capa abierta* están asociadas con los enlaces covalentes; en cambio, las de *capa cerrada* se asocian con enlaces iónicos, de hidrógeno e interacciones de van der Waals. Estos criterios tienen validez cuando se analiza el enlace entre elementos de grupos principales. El valor de la energía de densidad electrónica total en el punto crítico de enlace ($H(\mathbf{r}_c)$) proporciona una información complementaria acerca la naturaleza de enlace químico. Esta energía resulta de la suma de los términos de energía cinética ($G(\mathbf{r}_c)$) y energía potencial ($V(\mathbf{r}_c)$) que ayudan a identificar el tipo de interacción interatómica. El valor positivo de energía ($H(\mathbf{r}_c) > 0$) está asociado a interacciones de capa cerrada, mientras que $H(\mathbf{r}_c) < 0$, se dice que existe una interacción de capa abierta entre elementos de grupos principales.

El reconocimiento de las cuencas Ω permite evaluar las propiedades atómicas tales como el volumen atómico y la población electrónica. Estas magnitudes tienen la propiedad de ser aditivas. El *volumen atómico* se define como integral de todos

los elementos de volumen $d\tau$ sobre la cuenca atómica, Ω , tal como se indica en la ecuación 5.17.

$$v(\Omega) = \int_{\Omega} d\tau \quad (5.17)$$

Otra propiedad que se evalúa comúnmente es la *población electrónica* del átomo $N(\Omega)$, que se obtiene integrando la densidad del elemento de volumen sobre la cuenca atómica Ω , tal como representa la ecuación 5.18. La *carga atómica*, $q(\Omega)$, se deduce de manera inmediata a partir de $Z(\Omega) - N(\Omega)$, donde $Z(\Omega)$ es la carga nuclear del átomo objeto de estudio.

$$N(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(v) dv \quad (5.18)$$

Otro método propuesto para determinar poblaciones y cargas atómicas es el método de Mulliken.[19] Esta partición del espacio carece de significado físico, ya que el cálculo de poblaciones orbitales proporcionan valores negativos o mayores que dos, hecho que, en general, es consecuencia del uso de una base no ortogonalizada. Se ha conseguido mejorar en el análisis de Mulliken utilizando una base ortogonalizada obtenida por la transformación simétrica realizada por Löwdin, que da lugar a un análisis con menor dependencia del conjunto de funciones de base. En base al trabajo desarrollado por Löwdin, se ha desarrollado un método de análisis de población más exacto denominado NPA, que define orbitales atómicos bien adaptados al entorno químico del átomo. Aunque este análisis es prácticamente independiente de las funciones de base utilizadas, en la mayoría de los casos la calidad de cálculo de potenciales moleculares electrostáticos y energías de interacción es menor que haciendo uso de un análisis de Mulliken.[20]

5.3.2. LA FUNCIÓN DE LOCALIZACIÓN ELECTRÓNICA ELF

El análisis topológico de la función de localización electrónica es una herramienta matemática alternativa para caracterizar los enlaces químicos a la desarrollada por Bader a partir de la densidad electrónica. En el caso de la teoría AIM, la función potencial es la distribución de densidad de carga electrónica, $\rho(\mathbf{r})$, y en general, se

localiza alrededor de los núcleos (cuencas atómicas). En cambio, la función ELF, $\eta(r)$, desarrollada por Silvi y Savin, describe la partición del espacio en regiones de localización electrónica, que describen cuencas atómicas, de core y de valencia, que se clasifican según su conexión a diferentes núcleos.[21] La existencia de enlace se atribuye a una cuenca de valencia di- o polisínáptica, es decir, conectada a dos o más núcleos.

La función de localización electrónica ELF ha sido propuesta por Becke y Edgecombe a partir de la densidad de probabilidad condicional expresada en la ecuación 5.19.[22]

$$P_{cond}^{\alpha\alpha}(r_1, r_2) = \frac{\pi_{\alpha\alpha}(r_1, r_2)}{\rho_{\alpha}} \quad (5.19)$$

Donde $P_{cond}^{\alpha\alpha}(r_1, r_2)$ es a la densidad de probabilidad para que dos electrones del mismo espín se sitúen en r_1 y r_2 . Esta función se anula para valores $r_1 = r_2$ y su curvatura es una medida de la probabilidad de encontrar un electrón de idéntico espín alrededor de la posición r_1 . La laplaciana de la densidad de probabilidad condicional cuando $r_1 = r_2$ se representa por $D^{\sigma}(r)$, como indica la expresión 5.20.

$$D^{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla \phi_i(r)|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho^{\sigma}(r)|^2}{\rho^{\sigma}(r)} \quad (5.20)$$

donde $\phi_i(r)$ son espín orbitales de Hartree-Fock u orbitales de Kohn-Sham. En las regiones del espacio donde $D^{\sigma}(r)$ es grande, los electrones con espines paralelos se pueden aproximar unos a otros, mientras que para valores pequeños de $D^{\sigma}(r)$ los electrones permanecen separados, de modo que los pares de electrones con espines antiparalelos se localizarán en regiones donde la función $D^{\sigma}(r)$ tome valores pequeños.

Silvi y Savin proponen otra interpretación de la función localización electrónica considerando el exceso de energía cinética local debido a la repulsión de

Pauli, que se atribuye al término T_s , y que está directamente relacionado con el apareamiento de electrones (ecuación 5.21).[21]

$$D^\sigma(r) = T_s - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho^\sigma(r)|^2}{\rho^\sigma(r)} \quad (5.21)$$

Para obtener una función de localización electrónica independiente de la densidad, se define la energía cinética del gas homogéneo de electrones, $D^\sigma(r)$, con la misma densidad electrónica, según la expresión 5.22.

$$D_0^\sigma = 2^{(5/3)} C_F (\rho^\sigma(r))^{(5/3)} \quad (5.22)$$

donde C_F es la constante de Fermi (2.871 a.u.). La función ELF se define tal como representa la ecuación 5.23.

$$\eta(r) = \frac{1}{1 + \left(\frac{D^\sigma(r)}{D_0^\sigma(r)} \right)^2} \quad (5.23)$$

Esta función da lugar al índice de localización electrónica, cuyos valores se encuentran en el intervalo entre 0 y 1, de modo que los valores próximos a 1 implican regiones de localización de pares electrónicos. Según la interpretación de Silvi y Savin, un valor de ELF próximo a 1 significa que la región contiene electrones de baja energía cinética y es consecuencia de la baja repulsión de Pauli. Por consiguiente, esta es una zona de localización electrónica donde existe una gran probabilidad de apareamiento electrónico. Por otro lado, cuando la ELF tiende a cero los electrones poseen una gran energía cinética debido a la elevada repulsión de Pauli. El valor de ELF de 0.5 se toma como referencia para la descripción de zonas de perfecta deslocalización, es decir, de comportamiento de gas electrónico homogéneo.

De acuerdo con esta naturaleza escalar de la función ELF, el espacio molecular puede dividirse, según el análisis del campo gradiente, en atractores y sus

correspondientes cuencas de localización electrónica, tal y como proponen Silvi y Savin.[23] Esta partición, basada en el concepto de dominio, es consistente con la teoría de valencia de Lewis y el modelo TRPECV de Gillespie.[14, 15] Cada uno de los atractores y sus correspondientes cuencas tienen un significado químico concreto, de acuerdo con la definición de ELF. La explicación más directa se basa en la teoría de los sistemas dinámicos de gradientes, donde los atractores de ELF se sitúan en las zonas donde el exceso de energía cinética es mínimo, es decir, donde los electrones se encuentran apareados. La gran parte de los sistemas presentan atractores puntuales, o con forma de esfera o círculo, pero con la ventaja de que la función toma valores que se encuentran entre 0 y 1, facilitando su interpretación.

Las cuencas se clasifican según contengan o no un núcleo en su interior. Las que tienen un núcleo en su interior se denominan *cuencas de core* ($C =$ símbolo atómico), mientras que las cuencas que contienen un núcleo de hidrógeno, se denominan *cuencas protonadas* (V). El resto de cuencas son *cuencas de valencia* ($V =$ lista de átomos) que representa la densidad electrónica distribuida entre las cuencas de *core*, denominadas *cuencas de enlace*, o a la densidad distribuida alrededor de las cuencas de *core* o cuencas que se asocian a *pares libres*. La clasificación de las cuencas de valencia se basa en la conectividad de éstas a las cuencas de *core*. Se considera que una cuenca de valencia está conectada a una de *core* si se cumple que el atractor de valencia y el del *core* están limitados por una misma separatriz. En el caso de que exista un número determinado de *cores* conectados a una misma cuenca de valencia se determina el *orden sináptico* del atractor que pertenece a esta cuenca. De este modo, las cuencas *monosinápticas* se corresponden a los pares solitarios definidos en la teoría de Lewis, mientras que las cuencas *disinápticas* entre dos atractores $V(A,B)$, se atribuyen a enlaces entre los átomos A y B, y las cuencas de orden *polisináptico* o de mayor orden $V(A,B,...)$, a enlaces multicéntricos.

La función ELF permite clasificar los enlaces de forma análoga a como lo hacía Bader. Así, las interacciones que comparten electrones se caracterizan por tener uno o varios atractores di- o polisinápticos entre los núcleos de los átomos enlazados, mientras que las interacciones de capas cerradas no presentan ninguna.

Tal como hemos descrito anteriormente, la función ELF permite dividir el espacio molecular en *dominios de localización*. Este término se define como un volumen finito limitado por una isosuperficie de la función ELF, $\eta(R) = f$, de tal modo que todos los puntos englobados en este dominio toman valores de ELF superiores al

valor “F”. El dominio asociado a un determinado valor de ELF puede contener uno o más atractores.

En este contexto, un dominio de localización se denomina *reducible* si contiene más de un atractor. Si únicamente contiene uno se denomina *irreducible*. Aunque no sea formalmente correcto, se utilizan por comodidad los términos de dominio y cuencas como sinónimos. Si se parte de un valor de $\eta(r)$ muy bajo, el dominio de localización contiene todos los atractores. A medida que va aumentando éste, el dominio se divide en dos o más dominios y a un determinado valor de $\eta(r)$ todos los dominios son irreducibles. Si se colocan en un diagrama los valores de $\eta(r)$ en los cuales tienen lugar las divisiones de los dominios, se obtiene un *diagrama de bifurcación*.

En lo referente al análisis de propiedades atómicas, la función ELF permite su cálculo de manera cuantitativa. A partir de una partición matemática del espacio bien definida, es posible integrar la densidad electrónica $\rho(r)$ sobre la cuenca Ω_i , para calcular la *población de cuenca promedio*, $\bar{N}(\Omega_i)$. Esta población se define como la suma de las contribuciones de espín α y β (ecuación 5.24), que están relacionadas con la densidad de espín para un sistema de capa abierta, mientras que para sistema de capa cerrada $\bar{N}^\alpha(\Omega_i) = \bar{N}^\beta(\Omega_i)$. [24]

$$\bar{N}(\Omega_i) = \int_{\Omega_i} \rho(r) dr = \int_{\Omega_i} \rho^\alpha(r) dr + \int_{\Omega_i} \rho^\beta(r) dr = \bar{N}^\alpha(\Omega_i) + \bar{N}^\beta(\Omega_i) \quad (5.24)$$

Una combinación de los análisis ELF y AIM permite la definición de subcuencas atómicas como intersecciones de cuencas de localización con cuencas atómicas. La contribución del átomo a la población de la cuenca Ω_i , es la integral de la densidad electrónica sobre la subcuenca $\Omega_i \cap \Omega_A$ que puede calcularse a partir de la ecuación 5.25.

$$\bar{N}(\Omega_i)|_A = \int_{\Omega_i \cap \Omega_A} \rho(r) dr \quad (5.25)$$

Por otro lado, se define la *desviación típica* $\sigma(\bar{N};\Omega_i)$ y la *varianza* $\sigma^2(\bar{N};\Omega_i)$ de la población de una cuenca como la incertidumbre cuántica sobre la población de dicha cuenca $\bar{N}(\Omega_i)$, según la ecuación 5.26.

$$\sigma^2(\bar{N};\Omega_i) = \langle N^2 \rangle_{\Omega_i} - \langle N \rangle_{\Omega_i}^2 \quad (5.26)$$

La varianza también puede denominarse fluctuación de cuenca, de modo que se puede definir la fluctuación relativa a la población de la cuenca Ω_i , $\lambda(\bar{N};\Omega_i)$, a partir de la expresión 5.27.

$$\lambda(\bar{N};\Omega_i) = \frac{\sigma^2(\bar{N};\Omega_i)}{\bar{N}(\Omega_i)} \quad (5.27)$$

Esta magnitud es positiva e inferior a la unidad en la mayoría de los casos. Generalmente, una fluctuación relativa mayor que 0.45 indica deslocalización electrónica.[21]

Del mismo modo, se puede definir el intercambio de cuencas como la medida de fluctuación de la supercuenca $\sigma^2(\bar{N};\Omega_i \cup \Omega_j)$, tal como indica la expresión 5.28.

$$\sigma^2(\bar{N};\Omega_i \cup \Omega_j) = \sigma^2(\bar{N};\Omega_i) + \sigma^2(\bar{N};\Omega_j) - 2B(\Omega_i, \Omega_j) \quad (5.28)$$

donde contribuyen la varianza o incertidumbre de cada cuenca y la integral de intercambio entre cuencas.

En último lugar, la varianza se puede expresar en los términos que provienen de la contribución de las otras cuencas o *covarianza*, B_{ij} , de acuerdo con la expresión 5.29.

$$\sigma^2(\bar{N};\Omega_i) = \sum_{i \neq j} \bar{N}(\Omega_i) \bar{N}(\Omega_j) - \bar{N}(\Omega_i, \Omega_j) = \sum_{i \neq j} B_{ij} \quad (5.29)$$

En esta expresión, $\bar{N}(\Omega_i)\bar{N}(\Omega_j)$ es el número de pares electrónicos esperados la población de la cuenca, mientras que $\bar{N}(\Omega_i, \Omega_j)$ es el número real de pares obtenidos por integración de la función de par sobre las cuencas Ω_i y Ω_j . Los valores elevados de covarianza B_{ij} indican una gran deslocalización entre las dos cuencas, es decir, B_{ij} es una medida de la fluctuación de población para estas dos cuencas.

Las cantidades B_{ij} calculadas mediante la partición AIM se indican normalmente como $\lambda_c(\rho)$, y a partir de esta magnitud Àngyan *et al.* definen el orden de enlace topológico (TBO) según la ecuación 5.30.[25]

$$TBO = 2 \cdot \lambda_c(\rho) \quad (5.30)$$

En resumen, la función ELF permite describir enlaces localizados y deslocalizados en compuestos orgánicos, enlaces de hidrógeno, así como estudiar pares libres electrónicos, mecanismos de reacción y reactividad química.[21, 26-37] En sistemas inorgánicos y organometálicos el estudio de la topología de enlace se ha centrado en el estudio de los distintos tipos de enlace metal-metal y metal-ligando.[24]

5.4. PROGRAMAS DE CÁLCULO Y VISUALIZACIÓN

Los cálculos mecanocuánticos que se describen en esta tesis doctoral se han realizado con el programa Gaussian-98.[38] El desarrollo de este programa ha favorecido la accesibilidad del químico experimental al uso de la Química Cuántica como una herramienta para resolver problemas químicos. Como reconocimiento a este hecho, Kohn y Pople, pioneros del programa, fueron galardonados con el premio Nobel en el año 1998. El formato de entrada de datos en el programa Gaussian es sencillo y la información que se obtiene está muy bien esquematizada, generando archivos que pueden visualizarse con programas tales como Molden3.6 y Gaussview.[39, 40] Esta visualización favorece en gran medida la interpretación de los resultados.

Gaussian-98 es compatible con los programas diseñados para el análisis topológico basado en la teoría de átomos en moléculas (AIM) y en la función de localización electrónica (ELF). Dicho análisis se ha efectuado con el conjunto de

programas TopMod, que utiliza como fichero de entrada la función de onda calculada con Gaussian (fichero de extensión “.wfn”).[41, 42] El paquete TopMod, desarrollado por el Prof. B. Silvi, es de uso menos extendido que el programa Gaussian, por lo que es conveniente hacer una breve descripción de sus componentes. TopMod contiene tres programas: **top_grid**, que calcula el valor de la función ELF de una malla tridimensional o caja molecular; **top_bas**, que asigna cada punto de la malla a un atractor, de modo que separa las cuencas; a cada atractor con su cuenca le asigna un color, de forma que cada cuenca tiene un color característico; **top_pop**, que calcula las propiedades de las cuencas, como son las poblaciones, fluctuaciones, etc. Las salidas de las tres rutinas son ficheros binarios, que se pueden convertir en ficheros de texto para su visualización. La visualización de las isosuperficies de la función ELF se ha realizado con el programa Scian, que lee los ficheros de extensión “.stf”. [43]

5.5. ESTUDIOS MECANOCUÁNTICOS DE CLÚSTERES [Mo₃S₄] Y [Mo₃M'S₄] (M' = Cu, Ni) CON DIFOSFINAS

Los compuestos cuboidales tetranucleares de unidad [Mo₃M'S₄] y sus precursores trinucleares [Mo₃S₄] han sido objeto de numerosos estudios mecanocuánticos de diversa complejidad durante los últimos 40 años. Todos estos trabajos se han dirigido al análisis del enlace metal-metal de la unidad clúster y a la influencia de los ligandos externos sobre la interacción molibdeno-molibdeno, así como a la racionalización de las propiedades electrónicas de estos compuestos.

A principios de la década de los sesenta, Cotton y Haas desarrollaron un esquema de orbitales moleculares sencillo para representar el enlace metal-metal en la descripción del clúster trinuclear [Mo₃O₁₃]. [44, 45] Este esquema se construye mediante combinación de los orbitales metálicos pertenecientes a la unidad [Mo₃] de simetría C_{3v}, dando lugar a los siguientes orbitales moleculares:

$$1a_1 : 1/\sqrt{6} (d_{xz}^1 + d_{xz}^2 + d_{xz}^3 + d_{yz}^1 + d_{yz}^2 + d_{yz}^3)$$

$$2a_1 : 1/\sqrt{6} (d_{xy}^1 + d_{xy}^2 + d_{xy}^3)$$

$$a_2 : 1/\sqrt{6} (d_{yz}^1 + d_{yz}^2 + d_{yz}^3 - d_{xz}^1 - d_{xz}^2 - d_{xz}^3)$$

$$1e : 1/\sqrt{6} (2d_{xz}^1 - d_{xz}^2 - d_{xz}^3); 1/\sqrt{2} (d_{xz}^2 + d_{xz}^3)$$

$$2e : 1/\sqrt{6} (2d_{yz}^1 - d_{yz}^2 - d_{yz}^3); 1/\sqrt{2} (d_{yz}^2 + d_{yz}^3)$$

$$3e : 1/\sqrt{6} (2d_{xy}^1 - d_{xy}^2 - d_{xy}^3); 1/\sqrt{2} (d_{xy}^2 + d_{xy}^3)$$

El esquema de Cotton y Haas representado en la figura 5.1 muestra la existencia de nueve orbitales en el clúster responsables de las interacciones metal-metal, de entre las cuales tres son fuertemente enlazantes ($1a_1$ y $1e$) y uno es débilmente enlazante ($2a_1$), distribuyéndose los seis electrones metálicos d en los tres orbitales enlazantes menos energéticos. Este esquema sencillo concuerda con el modelo cualitativo de análisis orbital de Dahl y justifica la estabilidad de estos clústeres trinucleares.[46]

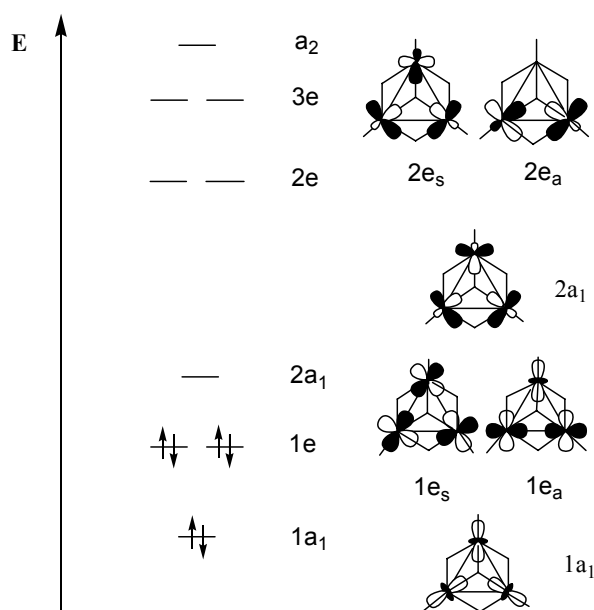


Figura 5.1

Esquema de orbitales moleculares para el sistema $[M_3X_4]$

Generalmente, las especies trinucleares pertenecientes al tipo estructural $[M_3X_{13}]$, con unidad central $[M_3S_4]$ ($M = Mo, W$), contienen seis electrones metálicos para la formación de tres enlaces metal-metal. Por consiguiente, la configuración electrónica para el estado fundamental, siguiendo el esquema de orbitales moleculares representado en la figura 5.1, es $(1a_1)^2 (1e)^4$; además, a cada átomo metálico se atribuye un estado de oxidación formal de IV. Los estudios de orbitales moleculares, empleando funcionales de densidad $X\alpha$ (SCF- $X\alpha$ -SW y DV- $X\alpha$), indican que los

cambios de naturaleza del ligando X en los clústeres de unidad central $[\text{Mo}_3\text{X}_4]$ (X = O, S, Se, Cl) afectan a las estabildades relativas de las energías orbitales y que, en el caso de los clústeres con unidades $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$, es extraño encontrar poblaciones electrónicas de los metales distintas de 6 electrones.[47-50] Además, los cambios en los ligandos internos, así como de los ligandos periféricos, afectan a las contribuciones atómicas a los orbitales frontera (HOMO, HOMO-1, LUMO, ...) y, como consecuencia, a la reactividad del sistema.

Por otro lado, los cálculos semiempíricos llevados a cabo por Wendan *et al.* y Chen *et al.* sugieren la presencia de un enlace muy deslocalizado entre los orbitales *d* del molibdeno y *p* del azufre puente, dando lugar a un sistema de deslocalización continua *d-pπ*, $[\text{Mo}_2(\mu_2\text{-S})]$, comparable con el benceno y con fuertes interacciones entre los enlaces 3c-2e Mo-($\mu_2\text{-S}$)-Mo. Esta deslocalización se atribuye a un fenómeno de “cuasi-aromaticidad”.[51-54] En este contexto, Liu *et al.* apoyan esta idea con cálculos *ab initio* de tipo Hartree-Fock. Además, estos autores proponen un diagrama de OM para la unidad clúster $[\text{M}_3\text{S}_4]$ con un orden energético de orbitales ligeramente diferente al propuesto por Cotton y Haas, donde el orbital virtual $2a_1$ pasa a ocupar un nivel energético superior al $2e$. [55] El diagrama energético de distribución electrónica propuesto por Liu *et al.* coincide con el calculado con metodología extended-Hückel por Hegestchweiler *et al.* para la unidad $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$. [56] El único clúster con 7 electrones metálicos es el preparado por Saito y colaboradores, $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_2(\text{PEt}_3)\text{Cl}_3]$, y los parámetros estructurales del clúster, donde no se observa ninguna distorsión Jahn-Teller, son compatibles con el esquema energético de Cotton y Haas representado en la figura 5.1; de hecho, los electrones se distribuyen en una configuración electrónica $(1a_1)^2 (1e)^4 (2a_1)^1$. [57]

Cotton y Feng han demostrado que la sustitución de los oxígenos puente en los clústeres de unidad central $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-O})_3]$ por cloros, originan una importante estabilización del orbital $2a_1$. Como consecuencia, los clústeres con unidad central $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-X})(\mu_2\text{-Cl})_3]$ (X = O, S, Se) poseen habitualmente ocho electrones para la formación de los enlaces en el clúster, mientras que en los clústeres con unidades $[\text{Mo}_3\text{O}_4]$ y $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$ el número de electrones más frecuente es seis. [47] Por otro lado, Cramer y colaboradores calculan el diagrama de OM mediante cálculos extended-Hückel y estudian el efecto de la sustitución de cloros puente de la

unidad $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Cl})_3]$ por azufres y observan la desestabilización del orbital $2a_1$, obteniendo una energía ligeramente superior al $2e$. [49]

Harris y colaboradores han realizado cálculos mecanocuánticos basados en el método Fenske-Hall sobre clústeres con seis electrones de fórmula $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{SCN})_9]^{5-}$ y $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$, demostrando que la energía del orbital $2a_1$ se ve afectada no sólo por la naturaleza de los ligandos puente, sino también por la de los ligandos terminales. Así, mientras el clúster con tiocianato va asociado con el orden energético de Cotton y Haas, la sustitución de los tiocianatos por H_2O origina una desestabilización del orbital $2a_1$ dando lugar a una energía ligeramente superior al $2e$. [58]

Los estudios *ab initio* realizados por Cotton *et al.* en los clústeres con unidad central $[\text{Mo}_3]$ muestran que los niveles energéticos, y por tanto la disposición de los electrones, depende de la naturaleza de los átomos X de la unidad $[\text{Mo}_3\text{X}_4]$ así como el tipo de ligandos externos. [47] Por ejemplo, los cálculos *ab initio* en el trímero $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PH}_3)_3\text{Cl}_6]^{2-}$ muestran que el orbital HOMO tiene simetría a_1 y un carácter Mo-P principalmente enlazante. [47] En este compuesto, el carácter metal-metal representado por el orbital $1a_1$ se distribuye sobre varios orbitales de menor energía.

Aunque el estado de oxidación formal de los átomos de Mo en los clústeres trinucleares se acepta como Mo(IV), existen discrepancias sobre la asignación de los estados de oxidación del heterometal en los clústeres cuboidales heterobimetálicos. [59, 60] Tal como se ha descrito en el capítulo 4 de la presente tesis doctoral, la coordinación de cobre o níquel al clúster de fórmula $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$ para dar lugar a los correspondientes compuestos cuboidales de 16 electrones $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4]^+$ y $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4]$, considera la posibilidad de una oxidación bielectrónica del níquel cuando éste se incorpora al clúster incompleto.

Shibahara *et al.* han realizado estudios teóricos siguiendo una metodología extended-Hückel para el clúster de 17 electrones de fórmula $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$. [61] El electrón responsable de las propiedades paramagnéticas ocupa un orbital de carácter metálico antienlazante, hecho coherente con el aumento de las distancias intermetálicas observado en el compuesto $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{tdci})_3\text{Br}]^{3+}$ de 17 electrones. [62] En relación al estado de oxidación de los metales pertenecientes al clúster $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$, el centro paramagnético se encuentra deslocalizado entre los tres molibdenos, por lo que la formulación de estados de oxidación de la unidad

tetrametálica es $[\text{Mo}^{\text{IV}}_2\text{Mo}^{\text{III}}\text{Cu}]$. Este hecho es consistente con los resultados electroquímicos presentados en el capítulo 4 de esta memoria.

Por otro lado, estos autores han construido el diagrama de OM del clúster de 16 electrones $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ mediante cálculos de funcionales de densidad X- α . [63] Los resultados muestran que el HOMO tiene una simetría adecuada “a” para favorecer el solapamiento con el LUMO de moléculas sencillas, tales como CO y C_2H_4 , justificando la reactividad de la unidad $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4]$ frente a estas moléculas. En cuanto a los estados de oxidación de los metales, estos cálculos teóricos en combinación con medidas de susceptibilidad magnética, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y voltametría cíclica, son coherentes con la asignación $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Mo}^{\text{III}}_2\text{Ni}^{\text{II}}]$, tal y como detallábamos en el capítulo 4. [60, 64, 65]

Harris *et al.* llevan a cabo el análisis de enlace asociado a la unidad $[\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4]$ ($\text{M}' =$ metal de transición) mediante cálculos de tipo Fenske-Hall, y construyen el diagrama de orbitales moleculares mediante una combinación de los orbitales de los fragmentos trinuclear $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$ y mononuclear $[\text{M}'\text{S}_3]$. [66] Este esquema de OM representado en la figura 5.2, distribuye los 16 electrones asociados al núcleo heterobimetálico $[\text{Mo}_3\text{M}']$ en tres orbitales fuertemente enlazantes ($1e$ y $1a_1$), dos orbitales 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 $3a_1$). En los clústeres con 16 electrones metálicos, 12 electrones ocupan los orbitales enlazantes del clúster y el orbital débilmente antienlazante $2a_1$; los 4 electrones restantes ocupan el orbital HOMO $3e$ de carácter débilmente antienlazante. El carácter enlazante/antienlazante de este último grupo de orbitales, $2a_1$ y $3e$, se ve afectado por las energías relativas de los fragmentos $[\text{Mo}_3]$ y M' . A medida que la energía del fragmento M' aumenta respecto a la del $[\text{Mo}_3]$, estos se combinan en mayor medida con los orbitales no ocupados de la unidad trinuclear y en consecuencia aumenta el carácter enlazante (o disminuye en carácter antienlazante) de este grupo de orbitales $2a_1$ y $3e$. Las energías del fragmento M' aumentan en el orden $\text{Cu} < \text{Pd} < \text{Ni}$ y, por lo tanto, el carácter antienlazante de estos orbitales $2a_1$ y $3e$ disminuye según la secuencia $\text{Cu} > \text{Pd} > \text{Ni}$. En consecuencia, la interacción $\text{Mo}-\text{M}'$ aumenta en el orden $\text{Cu} < \text{Pd} < \text{Ni}$. Este efecto se refleja en las distancias $\text{Mo}-\text{M}'$ que se presentan en esta tesis para los complejos $[\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4]$ coordinados a difosfinas, que son de aproximadamente 2.68 Å para los complejos de níquel, de 2.78 Å para los de paladio y de 2.82 Å para los de cobre.

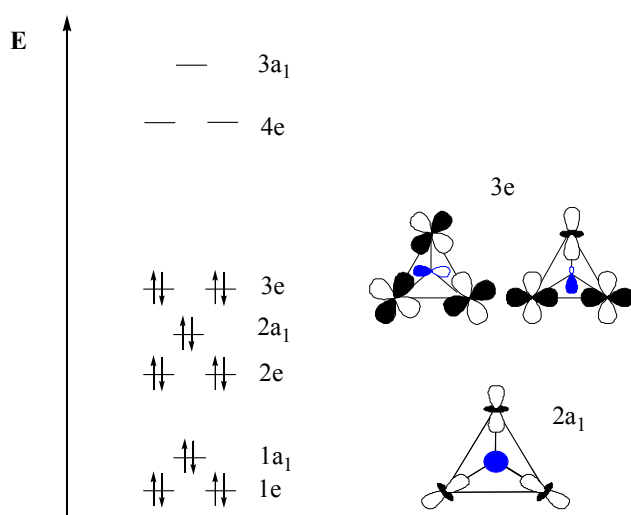


Figura 5.2

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

Harris *et al.* concluyen, basándose en las energías de los fragmentos en estos clústeres $[Mo_3M'S_4]$, que cuando se incorpora un metal de transición a la unidad clúster trinuclear, el heterometal no se oxida, sino que comparte densidad electrónica con la unidad $[Mo_3S_4]$ para la formación de enlaces metal-metal.[66] Este resultado teórico está en aparente contradicción con los resultados experimentales de voltametría cíclica, susceptibilidad magnética y XPS, así como con las frecuencias de vibración *stretching* del CO coordinado al níquel.[61, 63] Estos autores justifican los valores elevados de $\nu(CO)$ a una débil retrodonación electrónica entre los orbitales *d* del heterometal y los orbitales $2\pi^*$ del ligando CO. Con objeto de investigar esta contradicción aparente, se aborda en el presente capítulo un estudio teórico para sistemas modelo $[Mo_3M'S_4]$ y $[Mo_3S_4]$ utilizando métodos *ab initio* combinados con los análisis topológicos del enlace que permiten descomponer con rigor matemático las propiedades de las moléculas en sus contribuciones atómicas.

5.5.1. METODOLOGÍA DE CÁLCULO

Los cálculos mecanocuánticos se han realizado utilizando los métodos de Hartree-Fock Restringido (RHF) y la metodología de funcionales de densidad con el

funcional híbrido de Becke y Lee-Yang-Parr para los efectos de correlación electrónica (B3LYP), y el funcional híbrido de tres parámetros de Becke combinado con el funcional de correlación no local de Perdew (B3P86).[9-11]

Los métodos HF, B3LYP y B3P86 se han utilizado conjuntamente con funciones de bases *all-electron* para todos los átomos (concretamente, para los átomos H, C, P, S y Cl se han utilizado las bases 3-21G(d,p), 6-31G(d,p) y 6-31G++(d,p)) o conjugando el uso de estas bases con combinaciones de distintos pseudopotenciales, para representar el “núcleo electrónico” de los átomos metálicos, y funciones de base de valencia para dichos metales. Esta metodología de cálculo permite la optimización de geometrías y el análisis vibracional de cada sistema. Las diferentes combinaciones de funciones de base y pseudopotenciales utilizadas para estos metales se describen a continuación y proporcionan la correspondiente partición electrónica representada en la tabla 5.1.

- El potencial efectivo de LANL2 de Los Alamos combinado con una función de base doble-Z que representa el resto de los electrones ha sido utilizado para átomo de molibdeno (LANL2DZ).[12]
- El potencial efectivo quasi-relativístico de Stuttgart se ha utilizado para el caso del molibdeno conjuntamente con las funciones de base {31111/411/311/11} (ECP-VBS3), que incluye funciones f de polarización con exponentes $\alpha/2$ (0.524) y 2α (2.097).[67, 68]
- El potencial efectivo relativista de Stevens se ha utilizado para reemplazar los electrones más internos de los átomos de molibdeno, níquel y cobre, respectivamente, y se combina con las funciones de base {4211/4211/411} (ECP-SBKJ) para representar los electrones más externos.[69] La adecuación entre el potencial efectivo y el conjunto de funciones de base se ha realizado mediante el Método de la Coordenada Generadora (CGM), lo que supone añadir una función d difusa adicional ($\zeta = 0.143$) en el átomo de molibdeno.[13, 70] Los conjuntos de funciones de base para Ni, Cu y Mo se aumentan con una función f de polarización con coeficientes $\zeta = 3.130, 3.525$ y 1.043 , respectivamente.[71]

Tabla 5.1

Esquema de partición electrónico para los átomos metálicos de molibdeno, cobre y níquel

Átomo	Electrones (total)	Electrones reemplazados por ECP	Electrones capas más externas del <i>core</i>	Electrones de valencia
Ni	28	10	8	10 (3d ⁸ 4s ²)
Cu	29	10	8	11 (3d ¹⁰ 4s ¹)
Mo	42	28	8	6 (4d ⁵ 5s ¹)

El análisis topológico basado en la teoría AIM y el estudio de la función ELF se ha realizado adecuadamente haciendo uso de bases *all-electron* para todos los átomos.[41, 42] A partir de los parámetros geométricos optimizados, los cálculos AIM y ELF se han llevado a cabo utilizando las siguientes metodologías de cálculo y combinaciones de funciones de base:

- El método B3LYP se ha utilizado conjuntamente con las funciones de base *all-electron* 3-21G(d,p) para los átomos H, P, S, Cl y Mo. Los cálculos se han realizado a partir de los parámetros geométricos optimizados al mismo nivel.
- El funcional B3LYP se ha empleado en combinación con las funciones de base triple-Z de Stuttgart {84211111/641111/51111} (TZValls2) para el átomo de molibdeno y para los átomos H, P, S y Cl se ha utilizado la base 6-31G++(d,p).[67, 68]. Para llevar a cabo los cálculos, se han escogido los parámetros geométricos optimizados con la combinación B3LYP//ECP-VBS3/6-31G++(d,p).
- Se ha utilizado la metodología B3P86 combinada con las funciones de base triple-Z de Ahlrichs (TZVahl) para los átomos de Mo, Cu y Ni (ftp://ftp.chemie.uni-karlsruhe.de/pub/basen).[72] Concretamente, el conjunto de funciones de base utilizado para el átomo de molibdeno es {84211111/641111/51111} con una función f ($\zeta = 1.04835114$); para el átomo de cobre y níquel las funciones de base de esquema {842111/631/411} se han aumentado con funciones p (Cu: $\zeta = 0.155065$; Ni: $\zeta = 0.146588$) y f (Cu: $\zeta = 3.55$; Ni: $\zeta = 3.04$).[73] Para los átomos H, P, S y Cl se ha utilizado la base 6-311G(d,p). Todos los cálculos se han llevado a cabo a partir de las geometrías optimizadas con la combinación B3P86//ECP-SBKJC/6-31G(d,p).

Los cálculos de contribuciones atómicas a los orbitales moleculares en base a la teoría AIM y las contribuciones de estos orbitales a las cuencas calculadas a partir de la función ELF, se han llevado a cabo utilizando el funcional B3P86 combinado con la base 3-21G(d,p) para todos los átomos a partir de las geometrías optimizadas para cada uno de los clústeres con la combinación de funciones de base B3P86//ECP-SBKJC/6-31G(d,p).

5.5.2. OPTIMIZACIÓN DE GEOMETRÍAS

La optimización de las estructuras de los clústeres trinucleares de unidad central $[Mo_3S_4]$ pertenecientes al tipo estructural $[M_3X_{13}]$ se ha realizado sobre el catión $[Mo_3S_4(dmpc)_3Cl_3]^+$ tomando como modelo la especie $[Mo_3S_4(PH_3)_6Cl_3]^+$, donde cada difosfina (dmpc) se ha sustituido por dos monofosfinas más sencillas (PH_3). En la figura 5.3, se representa la estructura de este clúster modelo.

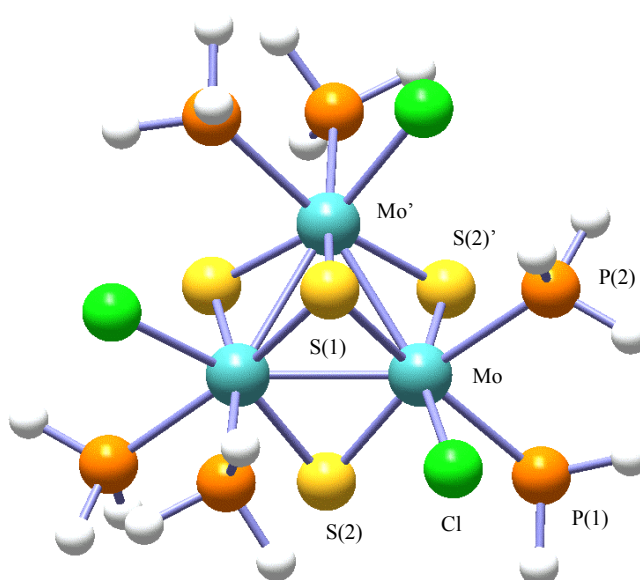


Figura 5.3

Estructura del modelo molecular $[Mo_3S_4(PH_3)_6Cl_3]^+$

La estructura del clúster $[Mo_3S_4(dmpc)_3Cl_3](PF_6)$ ha sido determinada por difracción de rayos X en monocristal.[74] Este compuesto cristaliza en el grupo espacial $R\bar{3}$

(con la unidad clúster localizada en un eje de simetría C_3) y como consecuencia, la optimización de la geometría tanto de esta estructura como la del modelo se ha llevado a cabo imponiendo esta simetría.

Con objeto de investigar la metodología y el tipo de base más adecuado para describir el enlace del catión $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_3]^+$, se ha optimizado su geometría combinando los métodos HF y DFT con bases *all-electron* para todos los átomos excepto los átomos de molibdeno, en los cuales el núcleo electrónico se ha sustituido por potenciales efectivos. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 5.2.

Los métodos DFT proporcionan distancias interatómicas más cercanas a los valores experimentales que los métodos HF. Concretamente, tal como se observa en la tabla 5.2, las distancias intermetálicas optimizadas con el método HF son 0.36 (LANL2DZ) y 0.16 Å (3-21G(d,p)) superiores a los valores experimentales, mientras que las diferencias calculadas con metodologías DFT son aproximadamente un orden magnitud inferior. Probablemente, estas diferencias se deban a una sobrevaloración del carácter iónico calculada por el método HF, lo que implica un incremento de las interacciones repulsivas entre centros metálicos a través de un aumento de la carga atómica neta. De hecho, la carga de los átomos de molibdeno calculada con HF-AIM es 0.2 u.a. mayor que las calculadas con DFT para el mismo conjunto de funciones de base.

Los parámetros geométricos obtenidos utilizando el funcional B3LYP y bases *all-electron* sencillas tal como la 3-21G(d,p), proporciona ligeras desviaciones entre las distancias intermetálicas calculadas y experimentales (0.004 Å), mientras que la desviación estándar calculada para la primera esfera de coordinación del molibdeno es de 0.013 Å. Tal como se muestra en la tabla 5.2, las distancias entre molibdenos calculadas con el mismo funcional, pero con la descripción de los átomos metálicos con el pseudopotencial LANL2DZ, es 0.036 Å superior a la distancia experimental. A pesar de la similitud entre los parámetros geométricos calculados con la base 3-21G(d,p) y los valores experimentales, no podemos descartar que este buen resultado se deba a una cancelación de errores entre los términos energéticos en el proceso de optimización. Recientemente, se ha puesto en duda la calidad de esta base para la descripción del enlace en complejos de metales de transición, a pesar de los buenos resultados encontrados para algunos de estos sistemas.[75]

Tabla 5.2*Parámetros estructurales optimizados y experimentales del trimero $[Mo_3S_4(PH_3)_6Cl_3]^+$*

	HF		B3LYP				B3P86	Exptl ^c
	LanL2DZ	3-21G(d,p)	LanL2DZ	3-21G(d,p)	ECP-VBS3/ 6-31G++(d,p) ^a	ECP-SBKJC/ 6-31G(d,p) ^b	ECP-SBKJC/ 6-31G(d,p) ^b	
Distancias (Å)								
Mo-Mo	3.128	2.929	2.802	2.767	2.775	2.798	2.763	2.766(4)
Mo-S(1)	2.501	2.409	2.449	2.379	2.373	2.387	2.367	2.360(9)
Mo-S(2)	2.628	2.511	2.403	2.355	2.340	2.359	2.341	2.336(7)
Mo-S(2)'	2.227	2.192	2.361	2.303	2.300	2.302	2.285	2.290(7)
Mo-Cl	2.507	2.485	2.508	2.475	2.472	2.485	2.459	2.473(7)
Mo-P(1)	2.645	2.578	2.608	2.545	2.589	2.580	2.532	2.534(8)
Mo-P(2)	2.621	2.598	2.666	2.602	2.662	2.644	2.592	2.605(8)
Ángulos (°)								
Mo'-Mo-S(1)	51.299	52.562	55.110	54.450	54.220	54.111	54.296	54.1
Mo'-Mo-S(2)	91.696	93.912	98.990	98.635	98.583	98.419	98.578	98.4
Mo'-Mo-S(2)'	55.771	56.545	54.682	54.429	53.934	54.046	54.262	54.0
Mo'-Mo-Cl	140.804	140.369	141.367	140.271	141.382	141.617	141.558	136.7
Mo'-Mo-P(1)	141.023	142.338	138.863	140.035	138.908	139.826	140.072	140.9
Mo'-Mo-P(2)	96.831	96.670	93.768	93.996	94.278	94.987	94.593	99.1

^a Los átomos no metálicos se representan por la base 6-31G++(d,p)^b Los átomos no metálicos se representan por la base 6-31G(d,p)^c Distancias y ángulos de enlace promedio de la estructura $[Mo_3S_4(dmpc)_3Cl_3](PF_6)[74]$

Este hecho nos ha llevado a investigar el proceso de optimización con otras bases más completas combinadas con distintos pseudopotenciales, denominados ECP-VBS3 y ECP-SBKJC, para los átomos de Mo, combinadas con las funciones de base *all-electron* 6-31G++(d,p) y 6-31G(d,p) respectivamente para el resto de los átomos. Cabe señalar que la adición de funciones de polarización al conjunto de funciones de base de valencia de los molibdenos asociados al clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_3]^+$, minimizan las desviaciones de las distancias intermetálicas frente a los valores experimentales.[76] Se obtienen desviaciones entre distancias intermetálicas calculadas y experimentales de 0.009 Å para la combinación ECP-VBS3/6-31++G(d,p) y de 0.032 Å para ECP-SBKJC/6-31G(d,p). Aunque los resultados obtenidos en el primero de los casos de ajustan mejor a los experimentales, no hay diferencias significativas entre las desviaciones estándar calculadas para las distancias interatómicas asociadas a la primera esfera de coordinación del molibdeno (*ca.* 0.031 Å). Aunque las combinaciones de bases B3LYP//ECP-VBS3/6-31G++(d,p) y B3LYP//ECP-SBKJC/6-31G(d,p) dan lugar a buenos resultados geométricos, la sustitución del funcional B3LYP por el B3P86 produce una considerable mejora en los parámetros geométricos minimizando las desviaciones intermetálicas hasta 0.002 Å, por lo que podemos concluir que la función de onda obtenida en este caso es adecuada para describir el enlace del compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_3](\text{PF}_6)$.

En todos los cálculos realizados, la distancia Mo-(μ_2 -S) *trans* al átomo de fósforo es mayor que la distancia *trans* al halógeno, lo que refleja la mayor influencia *trans* del átomo de fósforo respecto al cloro. Las diferencias más significativas entre las distancias interatómicas optimizadas mediante cálculos B3LYP utilizando el conjunto de bases 3-21G(d,p) y los cálculos etiquetados como ECP-VBS3/6-31++G(d,p) y ECP-SBKJC/6-31G(d,p) se dan en las distancias Mo-P, de modo que los cálculos con pseudopotenciales muestran un aumento de las distancias Mo-P(1) y Mo-P(2) de *ca.* 0.07 y 0.06 Å, respectivamente. En todos los casos, la distancia de enlace Mo-P(1) en posición *trans* al átomo μ_3 -S(1) es más corta que la distancia Mo-P(2) *trans* al μ_2 -S(2), tal como es de esperar, ya que la distancia Mo-(μ_3 -S(1)) es más larga que la distancia de enlace Mo-(μ_2 -S(2)). Los ángulos calculados con estos conjuntos de funciones de base para la unidad clúster $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S})_3]^{4+}$ muestran desviaciones respecto a los valores experimentales que se encuentran entre 0.4 y 0.1°, siendo el cálculo ECP-SBKJC el más aproximado a los ángulos experimentales. En

general, las mayores discrepancias se dan en los ángulos molibdeno-molibdeno-ligando externo, concretamente, $Mo'-Mo-Cl$ y $Mo'-Mo-P(2)$, con diferencias de entre 4 y 5°.

Los cálculos de optimización de geometrías de los clústeres cuboidales $[Mo_3CuS_4(dmpe)_3Cl_4]^+$ y $[Mo_3NiS_4(dmpe)_3Cl_4]$, cuyas estructuras se han determinado experimentalmente, se han realizado sobre los clústeres modelo $[Mo_3CuS_4(PH_3)_6Cl_4]^+$ y $[Mo_3NiS_4(PH_3)_6Cl_4]$, donde al igual que los compuestos trinucleares, cada difosfina se ha sustituido por dos fosfinas (PH_3). En la optimización de las geometrías se ha impuesto al clúster la simetría C_3 observada cristalográficamente para estos derivados de dmpe. La figura 5.4 representa la geometría molecular general para estos compuestos cuboidales.

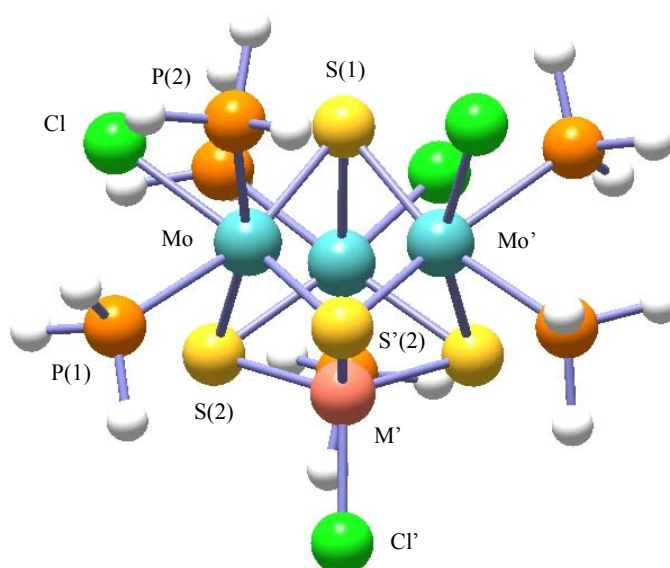


Figura 5.4

Estructura del modelo $[Mo_3M'S_4(PH_3)_6Cl_4]$, sin considerar los enlaces metal-metal

Puesto que el método DFT ha demostrado ser superior al HF para reproducir parámetros geométricos experimentales, los cálculos se han realizado únicamente utilizando la metodología DFT con los funcionales híbridos B3LYP y B3P86. A partir de los resultados obtenidos que se resumen en la tabla 5.3, se concluye que la utilización de bases *all-electron* 3-21G(d,p) al nivel B3LYP conduce a geometrías optimizadas con pronunciadas desviaciones de las distancias metal-

heterometal, concretamente de 0.21 y 0.14 Å para los compuestos $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]^+$ y $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]$, respectivamente.

La optimización de geometrías se ha realizado con éxito utilizando la combinación de funciones de base y potenciales efectivos ECP-SBKJC para los átomos metálicos y la base 6-31G(d,p) para el resto de los átomos, y se puede apreciar que existe una buena concordancia entre las distancias de enlace optimizadas y los valores experimentales. No obstante, las optimizaciones llevadas a cabo con funcionales híbridos B3LYP y B3P86 muestran diferencias importantes entre las geometrías optimizadas para cada uno de los compuestos de unidad $[\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4]$ ($\text{M}' = \text{Cu}, \text{Ni}$).

Los cálculos realizados con el funcional B3LYP y la combinación de funciones de base ECP-SBKJC/6-31G(d,p) para la optimización de la geometría del clúster $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]^+$, dan lugar a desviaciones de las distancias Mo-Mo y Mo-Cu respecto a los valores experimentales de 0.016 y 0.091 Å respectivamente. Estas desviaciones son similares a las obtenidas con el funcional B3P86. En cambio, se observan mayores discrepancias entre las distancias intermetálicas optimizadas y experimentales para $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]$ en función del tipo de funcional. Las desviaciones calculadas entre las distancias Mo-Mo y Mo-Ni optimizadas a un nivel B3P86 respecto a las experimentales son de 0.054 y 0.038 Å, respectivamente, mientras que con B3LYP las diferencias son menores, con valores de 0.021 Å para la distancia Mo-Mo y 0.001 Å para Mo-Ni.

El estudio de las desviaciones estándar de las distancias del primer entorno de coordinación del molibdeno también varía en función del tipo de funcional, obteniéndose mejores resultados utilizando el funcional B3P86. Concretamente, para el clúster $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]^+$, los resultados experimentales se ajustan mejor a las distancias optimizadas con B3P86 (desv. estándar de 0.019 Å) que con B3LYP (desv. estándar de 0.044 Å). Sin embargo, en el caso de $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]$, las desviaciones calculadas son similares con los dos funcionales (B3LYP: 0.024 Å; B3P86: 0.033 Å). Al igual que ocurre con el compuesto trinuclear, en estos clústeres heterobimetálicos la distancia Mo-(μ_3 -S) *trans* al átomo de fósforo es mayor que la distancia *trans* al halógeno, según corresponde a la mayor influencia *trans* del átomo de fósforo respecto al cloro. Las distancias Mo-P optimizadas muestran diferencias de entre 0.002 Å y 0.112 Å respecto a las obtenidas experimentalmente.

Tabla 5.3

Parámetros estructurales optimizados y experimentales de los compuestos cuboidales $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]^+$ y $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]$

	$[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]^+$				$[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]$			
	B3LYP		B3P86		B3LYP		B3P86	
	3-21G(d,p)	ECP-SBKJC/ 6-31G(d,p) ^a	ECP-SBKJC/ 6-31G(d,p) ^a	Exptl ^b	3-21G(d,p)	ECP-SBKJC/ 6-31G(d,p) ^a	ECP-SBKJC/ 6-31G(d,p) ^a	Exptl ^c
Distancias (Å)								
Mo-Mo	2.757	2.798	2.762	2.782[1]	2.752	2.791	2.758	2.8115(8)
Mo-M ^p	2.609	2.914	2.839	2.823[2]	2.545	2.686	2.647	2.6849(10)
Mo-S(1)	2.377	2.387	2.368	2.370[2]	2.383	2.395	2.376	2.3784(17)
Mo-S(2)	2.399	2.398	2.383	2.361[2]	2.401	2.408	2.391	2.3690(13)
Mo-S(2)'	2.348	2.347	2.331	2.320[3]	2.360	2.363	2.345	2.3366(13)
M ^p -S(2)	2.244	2.365	2.324	2.305[2]	2.176	2.239	2.213	2.2149(14)
Mo-Cl	2.470	2.471	2.446	2.473[13]	2.516	2.527	2.495	2.5420(15)
Mo-P(1)	2.531	2.586	2.538	2.536[4]	2.518	2.568	2.517	2.5516(15)
Mo-P(2)	2.569	2.631	2.580	2.590[5]	2.556	2.613	2.560	2.5807(15)
M ^p -Cl ^p	2.166	2.165	2.147	2.1798(16)	2.203	2.214	2.188	2.238(3)
Ángulos (°)								
Mo ² -Mo-M ^p	58.108	61.314	60.890	60.47[7]	57.275	58.698	58.597	58.428(13)
Mo ² -Mo-S(1)	54.555	54.129	54.326	54.05[6]	54.727	54.354	54.523	53.77(3)
Mo ² -Mo-S(2)	100.852	100.093	100.330	100.99[16]	100.267	100.007	100.119	99.39(3)
Mo ² -Mo-S(2)'	55.355	54.717	55.008	52.86[9]	55.379	54.942	55.151	53.84(3)
Mo ² -Mo-Cl	140.336	141.229	141.107	137.72[46]	140.937	141.951	141.771	137.73(4)
Mo ² -Mo-P(1)	139.189	139.041	139.039	139.63[30]	139.031	138.227	137.848	139.52(4)
Mo ² -Mo-P(2)	95.131	94.807	94.538	101.19[39]	95.032	94.988	94.661	101.13(4)

^a Los átomos no metálicos se representan por la base 6-31G(d,p)

^b Distancias y ángulos de enlace promedio de la estructura $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4](\text{PF}_6)$

^c Distancias y ángulos de enlace promedio de la estructura $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4]$

A partir de estos resultados se puede concluir que las geometrías optimizadas con los funcionales B3LYP y B3P86 en combinación con la base ECP-SBKJC/6-31G(d,p) son apropiadas para describir el enlace y las propiedades de los clústeres $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]^+$ y $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]$.

Con el objetivo de comprobar que la validez del modelo molecular utilizado en este trabajo, donde la difosfina dmpe se ha sustituido por dos monofosfinas PH_3 , se ha llevado a cabo la optimización de la geometría del clúster $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4]$ con el funcional B3LYP y la combinación de funciones de base ECP-SBKJC/6-31G(d,p), cuyos resultados se representan en la tabla 5.4.

Tabla 5.4

Parámetros estructurales optimizados y experimentales del compuesto $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4]$

	$[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4]$	
	Calc ^a	Exptl ^b
Distancias (Å)		
Mo-Mo	2.819	2.8115(8)
Mo-Ni	2.693	2.6849(10)
Mo-S(1)	2.397	2.3784(17)
Mo-S(2)	2.399	2.3690(13)
Mo-S(2)'	2.360	2.3366(13)
Ni-S(2)	2.249	2.2149(14)
Mo-Cl	2.583	2.5420(15)
Mo-P(1)	2.585	2.5516(15)
Mo-P(2)	2.628	2.5807(15)
Ni-Cl'	2.245	2.238(3)
Ángulos (°)		
Mo ² -Mo-Ni	58.433	58.428(13)
Mo ² -Mo-S(1)	53.978	53.77(3)
Mo ² -Mo-S(2)	99.876	99.39(3)
Mo ² -Mo-S(2)'	53.978	53.84(3)
Mo ² -Mo-Cl	138.320	137.73(4)
Mo ² -Mo-P(1)	139.879	139.52(4)
Mo ² -Mo-P(2)	101.782	101.13(4)

^a Cálculo B3LYP//ECP-SBKJC/6-31G(d,p), donde los átomos no metálicos se representan por la base 6-31G(d,p)

^b Distancias y ángulos de enlace promedio de la estructura $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4]$

Las distancias y ángulos de enlace se ajustan mejor a las experimentales que en el caso del clúster modelo con PH_3 . Sin embargo, las pequeñas diferencias existentes

nos permiten concluir que el modelo utilizado $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]$ es válido, a la vez que rentable, ya que supone un ahorro considerable en el tiempo de cálculo.

Por último, se han llevado a cabo cálculos realizados con relajación de los criterios de optimización y/o de simetría, sin obtenerse cambios significativos en la geometría de los compuestos y con diferencias en la energía de los mismos que afectan únicamente a la quinta cifra decimal.

5.5.3. ANÁLISIS VIBRACIONAL

El cálculo de frecuencias vibracionales se ha realizado sobre estructuras optimizadas a partir de las constantes de fuerza calculadas para cada sistema. Recientemente, se han llevado a cabo varios estudios mecanocuánticos de análisis vibracional en las que se pone de manifiesto que la combinación de funcionales de densidad con pseudopotenciales conduce a resultados teóricos que concuerdan con las frecuencias de vibración determinadas experimentalmente.[13]

Puesto que tenemos resultados geométricos optimizados que están en buena concordancia con los datos experimentales para los cálculos realizados con la combinación de funciones B3P86//ECP-SBKJC/6-31G(d,p), se han llevado a cabo cálculos vibracionales al mismo nivel para cada uno de los complejos $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_3]^+$, $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]^+$ y $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]$. En la tabla 5.5 se resumen las frecuencias IR y Raman calculadas y experimentales de mayor intensidad asociadas a la unidad clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$ y $[\text{M}_3\text{M}'\text{S}_4]$ para cada uno de los complejos. Las frecuencias calculadas muestran desviaciones que oscilan entre el 0 y el 7% respecto a las experimentales, la mayor parte sobreestimadas. Este hecho se puede atribuir en parte a que no se consideran ni efectos anarmónicos ni la corrección de energía vibracional del punto cero.

La buena concordancia entre los resultados teóricos y los experimentales nos ha permitido asignar inequívocamente los distintos modos vibracionales. La frecuencia Raman asignada al modo vibracional *stretching* molibdeno-molibdeno aparece alrededor de 350 cm^{-1} y varía muy poco entre el clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_3]^+$ y los complejos heterobimetálicos $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]^+$ y $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]$. Tal como se aprecia en la tabla 5.5, en el caso del compuesto cubano $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]$ no se obtienen datos de frecuencias en modo Raman, ya que en las condiciones

experimentales de medida la muestra se calcina. Estos valores de $\nu(\text{Mo-Mo})$ difieren significativamente del valor de 200 cm^{-1} asignado para los clústeres de fórmula $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{CN})_{12}]^{6-}$ y $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$, a partir de cálculos basados en la aproximación del campo cristalino y de mecánica molecular, respectivamente.[77, 78] Esta última asignación no parece razonable si consideramos que la distancia Mo-Mo en el clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}](\text{NH}_4)_2$ es de 2.780 \AA , es decir, sólo 0.014 \AA mayor que la distancia intermetálica del clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3](\text{PF}_6)$. El modo vibracional *stretching* molibdeno-cobre y molibdeno-níquel aparece alrededor de 375 cm^{-1} para los clústeres $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]^+$ y $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]$. El único resultado experimental obtenido para realizar esta asignación es el correspondiente al complejo $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]^+$ a 384 cm^{-1} , que difiere en sólo 9 cm^{-1} respecto al valor calculado.

La vibración *stretching* característica Mo- $(\mu_3\text{-S})$ para el compuesto trinuclear aparece a 472 cm^{-1} frente al valor de 475 cm^{-1} calculado. No existen grandes diferencias entre los resultados calculados de la especie trinuclear y los complejos tetranucleares, para los que se observa una disminución del valor de la frecuencia de 6 cm^{-1} para el complejo de cobre y de 14 cm^{-1} para el de níquel. Este hecho se puede atribuir al efecto del aumento de la distancia Mo- $(\mu_3\text{-S})$ sobre las constantes de fuerza interatómicas. En cualquier caso, los resultados se aproximan al valor de 462 cm^{-1} de la frecuencia Mo- $(\mu_3\text{-S})$ experimental y calculada del compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$. [78]

La inserción del heterometal en el clúster trinuclear produce un cambio significativo en algunas de las frecuencias metal-azufre. El valor más afectado corresponde al modo *bending* simétrico que supone la apertura y cierre de los tres grupos Mo-S-Mo respecto al eje de simetría C_3 de la molécula, con una frecuencia de vibración Raman calculada para la especie trinuclear de 190 cm^{-1} ($\nu_{\text{exp}} = 185\text{ cm}^{-1}$). La coordinación del heterometal produce un incremento de las frecuencias calculadas para este modo *bending* de 80 cm^{-1} para el caso del cobre y de 100 cm^{-1} para el del níquel. Estas frecuencias calculadas difieren de las experimentales en sólo 5 y 7 cm^{-1} para los compuestos $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_3]^+$ y $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]^+$, respectivamente.

La frecuencia calculada para los modos de vibración Mo-S-Mo *bending* degenerados es de 447 cm^{-1} para la especie trinuclear. Al contrario que en el caso del *bending* simétrico, la coordinación del heterometal produce una ligera disminución de esta frecuencia calculada de 447 a 433 cm^{-1} .

Tabla 5.5

Selección de las frecuencias de vibración experimentales de los compuestos $[Mo_3S_4(dmpe)_3Cl_3]^+$ (**1**)⁺, $[Mo_3CuS_4(dmpe)_3Cl_4]^+$ (**10**)⁺ y $[Mo_3NiS_4(dmpe)_3Cl_4]$ (**15**) y calculadas a partir de los modelos $[Mo_3S_4(PH_3)_6Cl_3]^+$, $[Mo_3CuS_4(PH_3)_6Cl_4]^+$ y $[Mo_3NiS_4(PH_3)_6Cl_4]$, respectivamente.

Asignación	Modo	$[Mo_3S_4(dmpe)_3Cl_3]^+$		$[Mo_3CuS_4(dmpe)_3Cl_4]^+$		$[Mo_3NiS_4(dmpe)_3Cl_4]$	
		calc ^a	exp	calc ^a	exp	calc ^a	exp
A_1 , bending	Raman	190	185	271	264	290	^b
A_1 , stretching	Raman	-	-	376	384	373	^b
A_1 , stretching	Raman	345	351	347	352	338	^b
A_1 , stretching	IR Raman	430	423 430	416	415 412	414	410 ^b
E_g , bending	IR Raman	447	440 433	433	440 433	433	430 ^b
A_1 , stretching	IR Raman	472	475 475	466	467 469	458	438 ^b

^a Nivel de cálculo: B3P86//ECP-SBKJC/6-31G(d, p).

^b La muestra de este compuesto se calcina en las condiciones experimentales de espectroscopia Raman.

La frecuencia de vibración calculada para el modo *stretching* simétrico de carácter mixto Mo-S-Mo para el compuesto trinuclear es de 430 cm^{-1} , que difiere en 7 cm^{-1} respecto al valor IR obtenido experimentalmente. En este caso, la incorporación del heterometal no produce cambios vibracionales importantes, con una disminución de la frecuencia calculada de aproximadamente 15 cm^{-1} .

En general, podemos concluir que existe una buena concordancia entre las frecuencias de vibración calculados con la combinación B3P86//ECP-SBKJC/6-31G(d,p) y las determinadas experimentalmente. Por otra parte, la introducción del heterometal no produce cambios significativos en las frecuencias Mo-Mo y la frecuencia que experimenta una mayor variación es la correspondiente al modo *bending* simétrico Mo-S-Mo, que sugiere la apertura y cierre de estos grupos respecto al eje ternario.

5.5.4. ANÁLISIS TOPOLOGICO

5.5.4.1. Análisis AIM

De acuerdo con la teoría cuántica de átomos en moléculas de Bader (AIM) descrita en el apartado 5.3.1, la estructura química se define como un entramado de caminos de enlace o líneas de densidad electrónica que unen los núcleos de átomos vecinos de una geometría molecular en equilibrio.[79] La presencia de caminos de enlace indica la existencia de un enlace químico entre átomos.[18]

El gráfico molecular de los clústeres modelo $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_3]^+$, $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]^+$ y $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]$ reproduce los caminos de enlace correspondientes a las interacciones Mo-Mo, Mo-Ni, Mo-S(1), Mo-S(2), M'-S(2), Mo-P, Mo-Cl y M'-Cl. En la tabla 5.6 se reflejan los valores de densidad electrónica, Laplaciana y energía de densidad electrónica total para cada uno de los puntos críticos de enlace (PCE). Es importante resaltar la ausencia del punto crítico de enlace Cu-Mo en el clúster $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]^+$. Este resultado puede justificarse en base al valor más alto de la distancia interatómica Mo-Cu (2.839 \AA) en comparación a la longitud de enlace Mo-Ni (2.647 \AA).

Tabla 5.6

Valores de densidad electrónica ($\rho(r_i)$, [$e \cdot \text{\AA}^{-3}$]), Laplaciana ($\nabla^2 \rho(r_i)$, [$e \cdot \text{\AA}^{-5}$]) y energía de la densidad electrónica total ($H(r_i)$, [$\text{hartree} \cdot \text{\AA}^{-3}$]) para los PCE asociados a los complejos $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_3]^+$, $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]^+$ y $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]^+$ ^a

PCE	$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_3]^+$			$[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]^+$			$[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]^+$		
	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$	$H(\mathbf{r}_c)$	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$	$H(\mathbf{r}_c)$	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)$	$H(\mathbf{r}_c)$
Mo-Mo'	0.06	0.06	-0.02	0.06	0.06	-0.02	0.06	0.05	-0.02
Mo-M'	-	-	-	-	-	-	0.05	0.07	-0.01
Mo-S(1)	0.09	0.17	-0.03	0.09	0.16	-0.03	0.09	0.16	-0.03
Mo-S(2)	0.11	0.17	-0.04	0.10	0.15	-0.03	0.09	0.16	-0.03
Mo-S(2)'	0.09	0.16	-0.03	0.09	0.15	-0.03	0.09	0.16	-0.03
M'-S(2)	-	-	-	0.07	0.18	-0.02	0.09	0.21	-0.03
Mo-Cl	0.07	0.16	-0.02	0.07	0.16	-0.02	0.06	0.16	-0.01
M'-Cl	-	-	-	0.09	0.26	-0.03	0.08	0.24	-0.03
Mo-P(1)	0.06	0.09	-0.02	0.07	0.09	-0.02	0.07	0.10	-0.02
Mo-P(2)	0.07	0.10	-0.02	0.07	0.10	-0.02	0.07	0.11	-0.02

^a Nivel de cálculo: B3P86//TZVahl/6-311G(d,p).

Los valores de densidad electrónica $\rho(r_c)$ en los puntos críticos de enlace para las interacciones metal-metal y metal-ligando son pequeñas para los tres compuestos. Aunque los enlaces covalentes entre elementos de grupos principales se asocian con una acumulación de $\rho(r_c)$ en la región internuclear y $\nabla^2\rho(r_c) < 0$, los estudios realizados con metales de transición han puesto de manifiesto que los valores de $\rho(r_c)$ son bajos para los enlaces M-M y M-L.[80, 81] En el presente estudio se observa que la Laplaciana es positiva ($\nabla^2\rho(r_c) > 0$) para todos los puntos críticos y que el pequeño valor de $\nabla^2\rho(r_c)$ para los pares Mo-Mo y Mo-Ni, hecho que concuerda con la presencia del enlace metal-metal. Por último, cabe destacar que al contrario de lo que ocurre con compuestos con elementos de grupos principales, los valores de energía de densidad electrónica total para cada uno de los PCE para estos clústeres metálicos son negativos y con valores cercanos a cero para todos los puntos críticos. Estos resultados son coherentes con los puntos críticos de enlace M-M y M-L de complejos con metales de transición, como $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, para el cual se describen valores de $H(r_c)$ de entre -0.016 y -0.30 Hartree·Å⁻³ y que se relacionan con una interacción intermedia entre enlace dativo y metálico.[80]

La teoría AIM proporciona una definición de cargas atómicas que es completamente diferente a los otros análisis de población basados en orbitales atómicos. En la tabla 3.7 se presentan los resultados obtenidos de cargas atómicas calculadas mediante el método AIM junto con las cargas de Mulliken para los sistemas $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_3]^+$, $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]^+$ y $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]$. La carga atómica se obtiene por integración de la densidad electrónica asociada a las cuencas atómicas más la carga del núcleo. Las cargas atómicas calculadas según la teoría AIM para los metales y los átomos de azufre de las unidades $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$ y $[\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4]$ siguen la tendencia marcada por la diferencia de electronegatividades. Dicha tendencia no se observa en las cargas de Mulliken y por lo tanto, son menos fiables que las cargas calculadas según la teoría AIM. En contra, no hay grandes diferencias entre las cargas de Mulliken y AIM para los ligandos externos, P y Cl. Las cargas AIM para los átomos de molibdeno son similares para los tres clústeres cuboidales, con valores cercanos a la unidad. Este valor contrasta con el estado formal de IV aceptado para el clúster trinuclear de partida. Cabe señalar que, en general, las cargas AIM calculadas son menores que las cargas formales en complejos con metales de transición.[24] Se puede concluir que el efecto de la coordinación del heterometal (Cu

ó Ni) a la unidad trimetálica no afecta a la población electrónica del molibdeno, por lo que se descarta cualquier tipo de transferencia electrónica del heterometal a la unidad $[Mo_3]$. Estos resultados son coherentes con los publicados por Harris *et al.* para el clúster $[Mo_3NiS_4(H_2O)_9(CO)]^{4+}$.^[66] Por último, las cargas topológicas calculadas son consistentes con un carácter parcialmente iónico para los enlaces Mo-S, M'-S, Mo-Cl y M'-Cl y un carácter dativo para la interacción Mo-P.

Tabla 5.7

Análisis de poblaciones atómicas de Mulliken y AIM de los complejos $[Mo_3S_4Cl_3(PH_3)_6]^+$, $[Mo_3CuS_4Cl_4(PH_3)_6]^+$ y $[Mo_3NiS_4Cl_4(PH_3)_6]$

átomo	$[Mo_3S_4(PH_3)_6Cl_3]^+$		$[Mo_3CuS_4(PH_3)_6Cl_4]^+$		$[Mo_3NiS_4(PH_3)_6Cl_4]$	
	MK	AIM	MK	AIM	MK	AIM
Mo	-0.37	+1.08	-0.37	+1.05	-0.33	+0.99
M'	-	-	0.00	+0.53	+0.14	+0.39
S(1)	+0.16	-0.50	+0.17	-0.49	+0.08	-0.54
S(2)	+0.02	-0.52	+0.08	-0.54	+0.01	-0.54
P(1)	+0.21	+0.26	+0.21	+0.27	+0.19	+0.22
P(2)	+0.21	+0.28	+0.21	+0.30	+0.18	+0.26
Cl	-0.32	-0.56	-0.31	-0.55	-0.41	-0.61
Cl'	-	-	-0.37	-0.56	-0.48	-0.60

^a Nivel de cálculo: B3P86//TZVahl/6-311G(d,p)

La teoría AIM nos da una idea del orden de enlace entre átomos a partir del índice de deslocalización electrónico $\delta(A,B)$. El índice de delocalización $\delta(A,B)$ se define como una medida del número de electrones compartidos o intercambiados entre los átomos A y B. Como consecuencia, un enlace covalente se caracteriza por tener valores elevados de $\delta(A,B)$, mientras que los valores bajos de los índices de deslocalización son característicos de interacciones iónicas de capa cerrada (por ejemplo, enlaces iónicos o puentes de hidrógeno). Por otro lado, Ángyán, Loos y Mayer definen el orden de enlace topológico como el doble de la covarianza entre pares de átomos que en nuestro caso conduce a valores idénticos a los calculados para $\delta(A,B)$.^[25] Posteriormente, Bader señala que el índice de deslocalización $\delta(A,B)$ no implica necesariamente el orden de enlace y recomienda no utilizar el nombre de orden topológico de enlace, ya que entre dos átomos de una molécula siempre se detectan índices de deslocalización distintos de cero.^[82]

En este contexto, se puede estudiar la naturaleza de los diferentes enlaces existentes en los compuestos cuboidales estudiados en esta sección mediante el análisis del índice de deslocalización entre dos átomos. Los índices de deslocalización más importantes para estos compuestos se representan en la figura 5.5. El índice de deslocalización del enlace único Mo-Mo en el clúster trinuclear es de 0.56. En este compuesto de molibdeno el índice de deslocalización es menor que el orden de enlace de la unidad Mo-Mo, a diferencia de lo observado en el complejo de $[\text{Rh}_2(\text{formaminidato})_4]$, donde el índice $\delta(\text{Rh},\text{Rh})$ de 1.008 se corresponde con el mismo orden de enlace.[24] Sin embargo, esta falta de concordancia entre índice de deslocalización y orden de enlace parece ser un hecho característico de los compuestos de molibdeno; por ejemplo, el complejo de molibdeno $[\text{Mo}_2(\text{formaminidato})_4]$ muestra un índice de deslocalización de 2.994 para un orden de enlace de 4. Por otra parte, los índices $\delta(\text{Mo},\text{M}')$ son de 0.58 tanto en el clúster de cobre como en el de níquel; según el diagrama de orbitales moleculares contruido por Harris *et al.* para estos clústeres tetranucleares, donde los diez electrones que ocupan orbitales enlazantes no son suficientes para formar un enlace sencillo metal-metal, por lo que el orden de enlace es inferior a la unidad.[66] Cabe señalar que la incorporación del heterometal a la unidad trimetálica apenas produce cambios en el valor de $\delta(\text{Mo},\text{Mo})$. Se puede correlacionar el índice de deslocalización con las distancias intermetálicas Mo-M'. Así, el índice de deslocalización $\delta(\text{Mo},\text{Ni})$ (0.46) es mayor que el índice $\delta(\text{Mo},\text{Cu})$ (0.20), con una mayor distancia intermetálica optimizada es para el par Mo-Ni (2.647 Å) frente a la distancia de enlace Mo-Cu (2.839 Å). En cambio, esta tendencia no se observa en todas las interacciones interatómicas. Así, en el clúster trinuclear, la distancia Mo-S(2) *trans* al fósforo es más larga (2.341 Å) que la distancia de enlace Mo-S(2)' *trans* al cloro (2.285 Å), siendo el índice de deslocalización mayor el $\delta(\text{Mo},\text{S}(2))$. Es importante destacar que la coordinación del heterometal M' al clúster trinuclear produce una disminución de los índices de deslocalización $\delta(\text{Mo},\text{S}(2))$ y $\delta(\text{Mo},\text{S}(2)')$ de entre 0.10 y 0.20, mientras que $\delta(\text{Mo},\text{S}(1))$ no muestra variación alguna (0.88). En todos los casos, los valores obtenidos concuerdan con el carácter predominantemente covalente del enlace Mo-S(2). Los índices de deslocalización $\delta(\text{M}',\text{S}(2))$ son menores que los observados para $\delta(\text{Mo},\text{S}(2))$ y son de 0.54 para el cubano de cobre y de 0.72 para el de níquel. El valor

superior de $\delta(Ni,S(2))$ frente a $\delta(Cu,S(2))$ se puede atribuir al mayor carácter covalente del enlace níquel-azufre respecto al cobre-azufre.

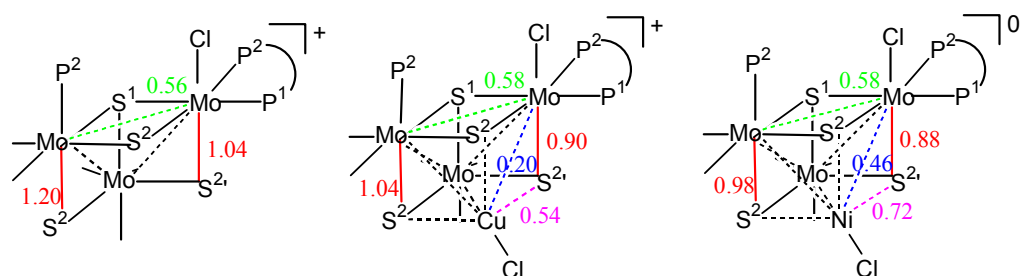


Figura 5.5

Índices de deslocalización más relevantes para los complejos $[Mo_3S_4(PH_3)_6Cl_3]^+$, $[Mo_3CuS_4(PH_3)_6Cl_4]^+$ y $[Mo_3NiS_4(PH_3)_6Cl_4]$

El resto de los índices de deslocalización calculados que incluyen átomos metálicos ($\delta(Mo,Cl) \approx 0.64$, $\delta(M',Cl') \approx 0.76$, $\delta(Mo, P(1)) \approx 0.58$ y $\delta(Mo, P(2)) \approx 0.54$) confirman el carácter parcialmente iónico del enlace metal-cloro, así como la naturaleza dativa de la interacción Mo-P.

5.5.4.2. Análisis ELF

El estudio de la función ELF se basa en la partición del espacio molecular en atractores y sus cuencas de localización electrónica asociadas. La presencia de atractores de valencia di- o polisínápticos indica una interacción con electrones compartidos; mientras que los atractores monosínápticos están asociados a pares solitarios.

En la figura 5.6 se representan los atractores de *core* y de valencia calculados a partir de la función ELF para la unidad $[Mo_3S_4]$ del complejo $[Mo_3S_4(PH_3)_6Cl_3]^+$. La localización de los atractores no depende del conjunto de funciones de base utilizado. El enlace metal-metal en este compuesto se asocia a la presencia de tres atractores disínápticos $V(Mo,Mo)$ y uno trisínáptico $V(Mo,Mo,Mo)$ que unen los tres *cores* de molibdeno. La existencia de enlace Mo-S se justifica por la detección de atractores de valencia disínápticos $V(Mo,S)$ que están conectados con los atractores de *core* $C(Mo)$ y $C(S)$. Existen tres atractores de valencia que unen el átomo de azufre

apuntado $V(\text{Mo},\text{S}(1))$ y seis atractores que conectan el Mo con los azufres puente: tres $V(\text{Mo},\text{S}(2))$ y tres $V(\text{Mo},\text{S}(2)')$. La equivalencia de estos atractores disinápticos se debe a la simetría C_3 impuesta a la molécula. La función ELF localiza los atractores monosinápticos $V(\text{S}(1))$ y $V(\text{S}(2))$ que representan los pares solitarios de los azufres.

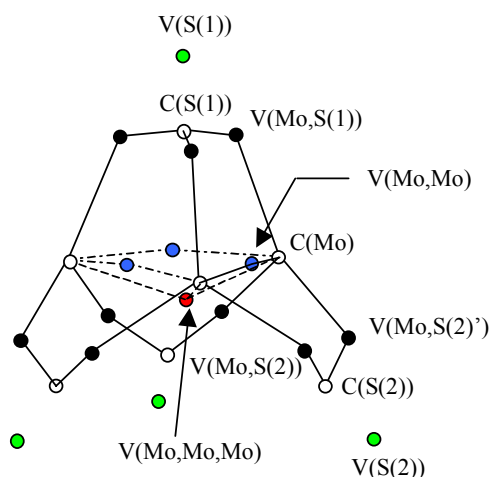
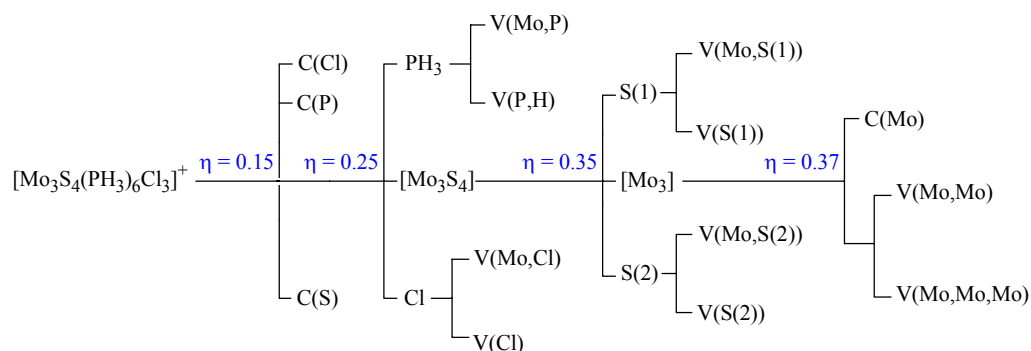


Figura 5.6

Representación de atractores de core y de valencia (ELF) en la unidad $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$ del complejo $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_3]^+$. El código de colores para cada atractor es: $C(\text{S}), C(\text{Mo})$, blanco; $V(\text{Mo},\text{Mo},\text{Mo})$, rojo; $V(\text{Mo},\text{Mo})$, azul; $V(\text{Mo},\text{S})$, negro; $V(\text{S})$, verde.

Tal como se describe en la sección 5.3.2, el concepto de dominio de localización, considerado como un volumen molecular envuelto por una isosuperficie cerrada ELF ($\eta(\mathbf{r}) = \text{constante}$), permite definir unidades químicas de un sistema determinado. La reducción de los dominios de localización que se obtiene aumentando el valor de $\eta(\mathbf{r})$ da lugar a un diagrama que refleja la jerarquía de las cuencas como una propiedad de un sistema químico determinado. En el esquema 5.1 se muestra el diagrama de bifurcación del complejo $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_3]^+$, con una primera bifurcación a un valor de ELF de $\eta(\mathbf{r}) = 0.15$, que separa los dominios de los *cores* de los átomos más ligeros del dominio reducible restante. Al aumentar el valor de ELF ($\eta(\mathbf{r}) = 0.25$) este dominio se divide en seis dominios de valencia de las fosfinas PH_3 , tres dominios de valencia característicos de los cloros y un dominio reducible de la unidad $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$. La siguiente bifurcación tiene lugar a $\eta(\mathbf{r}) = 0.35$ y

separa el dominio de valencia de los azufres del dominio asociado a los *cores* de molibdeno. En otras palabras, a valores bajos de ELF se identifican tres unidades químicas diferentes: las fosfinas y los cloros por un lado y por otro lado la unidad $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$. A medida que hay un aumento del valor de $\eta(x)$, se produce la separación de los dominios de valencia molibdeno-azufre y azufre del dominio $[\text{Mo}_3]$, dividiéndose este último en tres cuencas disinápticas $V(\text{Mo},\text{Mo})$ y una trisináptica $V(\text{Mo},\text{Mo},\text{Mo})$. Cabe destacar que el diagrama de bifurcación es prácticamente independiente de la base utilizada.



Esquema 5.1

Diagrama de bifurcación del complejo $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_3]^+$

La tabla 5.8 muestra las poblaciones, varianzas y contribución atómica de cada una de las cuencas para el complejo $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PH}_3)_6]^+$ obtenidas mediante cálculos B3LYP y B3P86 con diferentes bases *all-electron*. La población del *core* del molibdeno oscila entre 39.35 e⁻ y 38.87 e⁻ en función del tipo de base. Este resultado concuerda con una asignación del estado de oxidación del Mo(III) frente al estado formal de oxidación de IV asignado para los clústeres de unidad central $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$. Los estados de oxidación calculados a través de este enfoque o mediante el método AIM son inferiores a los estados formales, debido a las diferencias en el esquema de partición.[24] No obstante, la carga ELF se acerca a la carga formal asignada para el molibdeno, tal como cabe esperar.

Las diferencias más notables en las poblaciones obtenidas a partir de los cálculos con 3-21G(d,p) y las otras bases *all-electron*, se encuentran por una parte en las cuencas $V(\text{Cl})$ y $V(\text{Mo},\text{Cl})$ y por otra en las cuencas $V(\text{S}(2))$ y $V(\text{Mo},\text{S}(2))$.

Tabla 5.8

Población de valencia promedio (N , [e^-]), varianza (σ^2 , [e^-] 2) y contribución atómica para cada cuenca ($[e^-]$) del trimero $[Mo_3S_4(PH_3)_6Cl_3]^+$

cuenca	B3LYP		B3P86		
	3-21G(d,p)	TZValls2/ 6-31G++(d,p) ^a	TZVahl/6-311G(d,p) ^b		
	N	N	N	σ^2	Contribución atómica
V(Mo,Mo,Mo)	0.34	0.17	0.16	0.16	Mo, 0.05 x 3
V(Mo,Mo)	0.23	0.36	0.42	0.38	Mo, 0.20 x 2
V(Mo,S(1))	1.40	1.48	1.43	1.00	Mo, 0.26; S(1), 1.15
V(Mo,S(2))	1.63	1.08	1.05	0.78	Mo, 0.23; S(2)', 0.81
V(Mo,S(2)')	1.59	1.50	1.27	0.90	Mo, 0.24; S(2), 1.00
V(Mo,Cl)	-	0.56	0.62	0.51	Mo, 0.10; Cl, 0.51
V(Mo,P(1))	1.96	1.95	1.99	1.10	Mo, 0.26; P(1), 1.73
V(Mo,P(2))	1.96	1.93	1.97	1.07	Mo, 0.23; P(2), 1.72
C(Mo)	39.35	39.22	38.87	2.50	Mo, 38.87
V(S(1))	2.79	2.70	2.92	1.37	S(1), 2.91
V(S(2))	3.72	4.45	4.83	1.95	Mo, 0.10; S(2), 4.64
V(Cl)	4.14	3.83	3.82	1.64	Mo, 0.03; Cl, 3.78
V(Cl)	3.36	3.23	3.38	1.52	Mo, 0.03; Cl, 3.36

^a Los átomos no metálicos se representan por la base 6-31G++(d,p)

^b Los átomos no metálicos se representan por la base 6-311G(d,p)

En el primer caso, el cálculo con 3-21G(d,p) da lugar a dos cuencas monosinápticas V(Cl), mientras que en los otros dos cálculos se identifica una cuenca adicional V(Mo,Cl). Esta inconsistencia aparente se debe a la topología plana del atractor asociado a la cuenca V(Mo,Cl). Se dice que este atractor es plano porque el valor de ELF en este punto, $\eta(r) = 0.838$, es muy similar al calculado en el punto de silla de orden 1 ($\eta(r) = 0.834$) localizado en la separatriz entre esta cuenca y las dos cuencas V(Cl). De hecho, las dos únicas cuencas V(Cl) calculadas a un nivel 3-21G(d,p) suman una población total de 7.5 e⁻, que se aproxima a la población electrónica del anión Cl⁻. Tal como cabe esperar, la suma de las poblaciones de las cuencas V(Cl) y V(Mo,Cl) calculadas con otras bases *all-electron* más complejas proporcionan valores similares (*ca.* 7.72 e⁻). Análogamente, la escasa separación detectada entre las cuencas V(Mo,S(2)) y V(S(2)) explica las diferencias de las poblaciones calculadas en los tres niveles de cálculo.

El análisis del enlace metal-ligando para el primer entorno de coordinación del molibdeno en el clúster $[Mo_3S_4Cl_3(PH_3)_6]^+$ se realiza en base a los resultados de poblaciones y varianza representados en la tabla 5.8. La topología del ligando PH₃ en el clúster es muy similar a la de la fosfina libre, con una población promedio de la cuenca disináptica V(Mo,P) de 1.98 e⁻ para los tres cálculos frente a una población de la cuenca V(P) de 2.10 e⁻ asociada a la molécula PH₃. La población de la cuenca V(Mo,P) es coherente con la formación de un enlace dativo P→Mo, con una contribución atómica del fósforo a la cuenca V(Mo,P) de *ca.* 90 %. La disminución de la población electrónica tras la coordinación al Mo puede atribuirse a una transferencia débil de carga del fósforo a los hidrógenos. Los resultados de estas distancias optimizadas (tabla 5.2) muestran que el enlace Mo-P(1) *trans* al azufre apuntado S(1) es 0.06 Å más corto que el Mo-P(2) *trans* al azufre puente; este hecho justifica la mayor población electrónica de la cuenca V(Mo,P(1)) (1.99 e⁻) frente a V(Mo,P(2)) (1.97 e⁻). Las cuencas V(Mo-P(1)) y V(Mo-P(2)) muestran un considerable valor de varianza (tabla 5.8); las contribuciones promedio más importantes a este elevado valor de σ^2 se atribuyen a las cuencas V(P,H) (44 %), C(Mo) (16 %) y C(P) (13 %) (e⁻)⁻¹.

En cuanto al enlace metal-cloro, tal como se ha mencionado previamente, existen dos tipos de cuencas alrededor del átomo de cloro: dos cuencas monosinápticas V(Cl) con una población total de 7.20 e⁻ y una cuenca disináptica

$V(\text{Mo},\text{Cl})$ con una población de 0.62 e-. La suma de las poblaciones de estas tres cuencas se aproxima a la población AIM de la capa de valencia del cloro (7.82 frente a 7.56 e-). La existencia de una cuenca disináptica Mo-Cl con una baja población es compatible con una naturaleza del enlace parcialmente covalente, donde el 82 % de la población de la cuenca se localiza en la cuenca atómica de cloro, indicando una gran polarización del enlace. La población $V(\text{Mo},\text{Cl})$ tiene una varianza elevada ($\sigma^2 = 0.51 \text{ (e)}^2$), que proviene de la interacción de esta cuenca con las dos cuencas monosinápticas $V(\text{Cl})$, en concordancia a la topología plana del atractor $V(\text{Mo},\text{Cl})$ descrita anteriormente.

En cuanto al dominio de valencia $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S})_3]$, el azufre apuntado, S(1), está rodeado por tres cuencas disinápticas $V(\text{Mo-S}(1))$ asociadas a los tres enlaces covalentes Mo-S(1), con una población de 1.43 e- cada uno, y una cuenca monosináptica $V(\text{S}(1))$ poblada por 2.92 e-. Por otro lado, las cuencas que incluyen los enlaces metal-azufre, Mo-S(2), tienen poblaciones diferentes de 1.05 y 1.27 e- debido a la asimetría en la coordinación de los átomos de azufre: *trans* al P o *trans* al Cl, respectivamente. Estas diferencias de población se pueden relacionar con las distancias interatómicas optimizadas del trímero $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_3]^+$ (tabla 5.2) ya que la distancia de enlace Mo-S(2) *trans* al P es 0.056 Å más larga que la distancia *trans* al Cl, y por lo tanto, la población electrónica para la cuenca $V(\text{Mo},\text{S}(2)')$ es 0.78 e- mayor. En lo referente al diagrama de bifurcación representado en el esquema 5.1, cabe destacar que estas diferencias en las poblaciones de las cuencas apenas afectan al valor de $\eta(\tau)$ en la reducción del dominio del azufre S(2), que contiene una población global de 7.15 e-, y se divide en dos cuencas disinápticas Mo-S(2) y una monosináptica de azufre que contiene dos pares de electrones solitarios. Cabe señalar que la mayor contribución a las cuencas Mo-S proviene de los átomos de azufre, que participan en un 80 % a la cuenca Mo-S(1) y en un 78 %, como valor promedio, a la cuenca Mo-S(2), resultados coherentes con el carácter parcialmente iónico del enlace.

La unidad central del clúster trinuclear $[\text{Mo}_3]$ conforma una entidad específica donde los tres centros metálicos se encuentran enlazados entre sí, de modo que esta entidad incluye tres cuencas disinápticas $V(\text{Mo},\text{Mo})$ y una trisináptica $V(\text{Mo},\text{Mo},\text{Mo})$. Una cuenca trisináptica es la evidencia topológica de un enlace tricéntrico, tal como se observa en la molécula de diborano, $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ y moléculas que contienen ligandos planos con átomos de carbono tetracoordinados.[83, 84] La figura 5.7 muestra la supercuenca $[\text{Mo}_3]$ y su separación en los cuatro dominios

previamente descritos. El hecho de que esta separación tiene lugar en un pequeño intervalo de valores de ELF justifica que se puedan considerar las cuatro cuencas como una entidad química única.

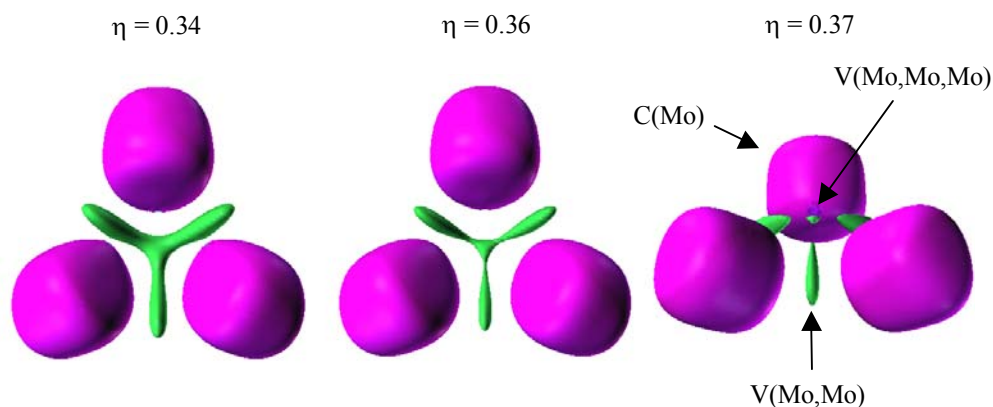


Figura 5.7

De izquierda a derecha, isosuperficies de ELF a $\eta = 0.34$, 0.36 y 0.37 de la unidad $[Mo_3]$ perteneciente al clúster $[Mo_3S_4(PH_3)_6Cl_3]^+$ incluyendo los cores de Mo (rosal) y las cuencas de valencia Mo-Mo (verde).

La población total de esta supercuenca $[Mo_3]$ es de $1.42 e^-$, que es mayor que la población calculada para la cuenca disínaptica intermetálica del dímico con cuatro enlaces $[Mo_2(\text{formamidinato})_4]$ ($0.68 e^-$). Por otra parte, en los dímicos de fórmula $[M_2(\text{formamidinato})_4]$, donde M es un metal de la segunda serie de transición, el enlace metal-metal se debe a la fluctuación de electrones entre cores.[24] En cambio, para la unidad $[Mo_3]$ la covarianza entre cores Mo-Mo' es pequeña, $B(Mo,Mo') = 0.12 e^-$, a pesar del gran valor de la varianza de la población del core de Mo, $\sigma^2 = 2.50 (e^-)^2$. Estos resultados indican que para llevar a cabo un análisis de la interacción metal-metal es necesario considerar conjuntamente la población, varianza y covarianza de las cuencas involucradas. Cabe destacar que las cuencas que más contribuyen a este elevado valor de varianza son $V(S(2))$ y $V(Mo,S(2))$, con 0.25 y $2 \times 0.17 e^-$, respectivamente. Este hecho es coherente con la descripción del enlace deslocalizado Mo-(μ_2 -S)-Mo propuesto por Li *et al* para clústeres de unidad $[Mo_3S_4]^{4+}$. [55] Sin embargo, estos autores atribuyen esta deslocalización, que denominan “pseudoaromaticidad”, a la existencia de un enlace $3c-2e^-$. Sin embargo, en el clúster

$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_3]^+$ no se observa ninguna cuenca trisináptica $V(\text{Mo},\text{S},\text{Mo})$ que involucre un enlace $3c-2e^-$.

A través del análisis topológico de la función ELF de los compuestos cuboidales heterobimetálicos, $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]^+$ y $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]$, se localizan los atractores de *core* y de valencia asociados a la unidad $[\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4]$ ($\text{M}' = \text{Cu}$ ó Ni), tal como se representa en la figura 5.8. La presencia de tres atractores de valencia disinápticos $V(\text{Mo},\text{Mo})$ que une los dos *cores* de Mo, indica la existencia de la interacción molibdeno-molibdeno en el clúster (línea discontinua). Análogamente, la presencia del atractor tetrasináptico $V(\text{M}',\text{Mo},\text{Mo},\text{Mo})$, conectado a los cuatro *cores* metálicos, se atribuye a la interacción del heterometal con la unidad trimetálica $[\text{Mo}_3]$. Cabe señalar que únicamente en el caso del clúster $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]$ existe un atractor $V(\text{Ni},\text{Mo})$. Este hecho puede relacionarse con la menor distancia optimizada molibdeno-níquel (2.647 Å) frente a la molibdeno-cobre (2.839 Å).

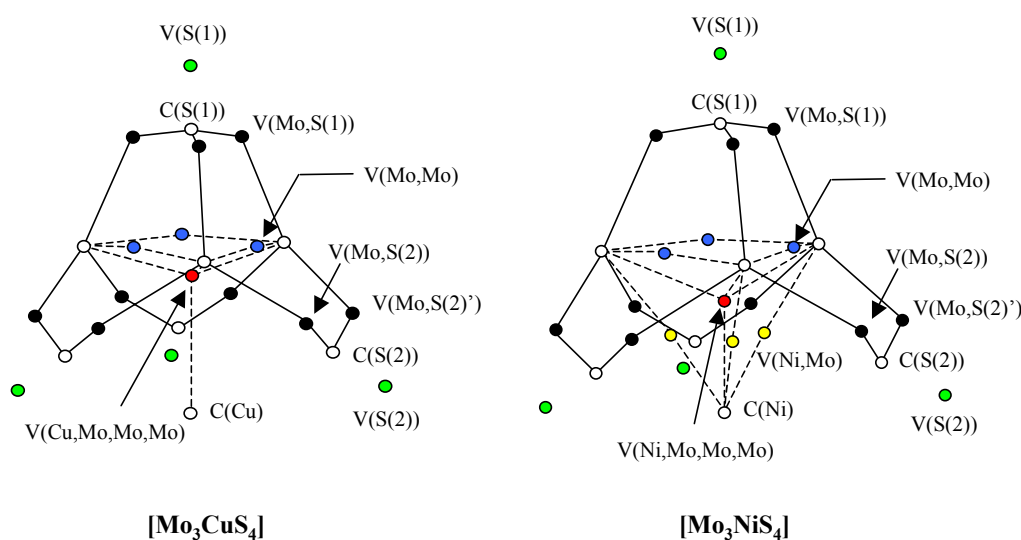


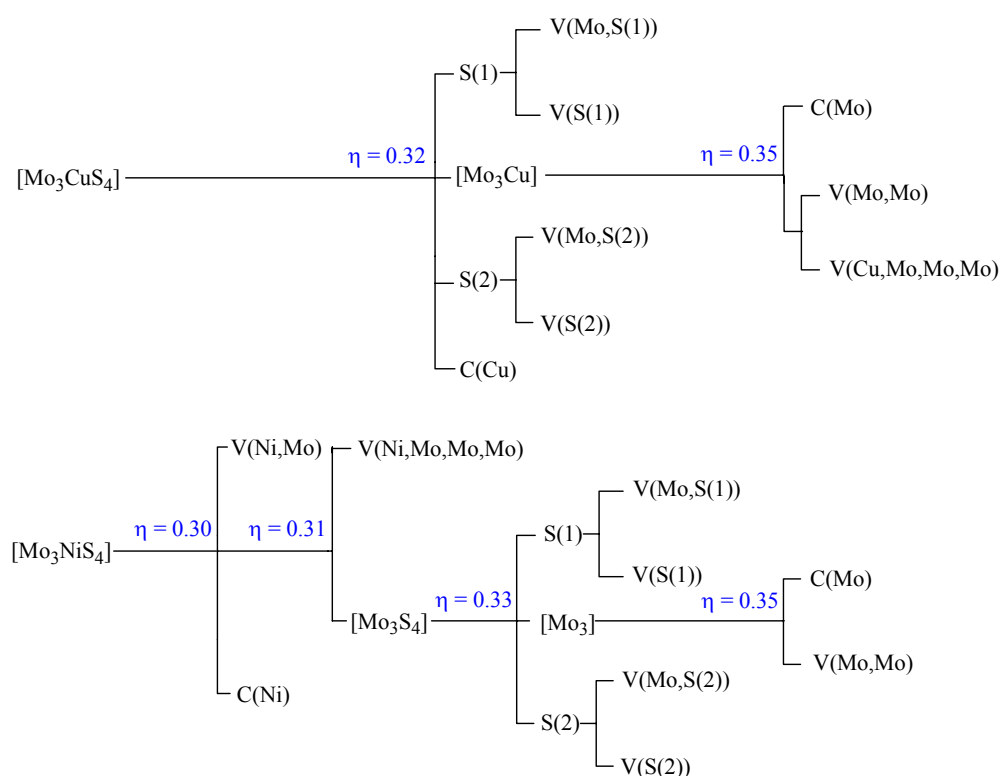
Figura 5.8

Representación de atractores de core y de valencia (ELF) en la unidad $[\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4]$ ($\text{M}' = \text{Cu}$ ó Ni) del complejo $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_3]^+$. El código de colores para cada atractor es: $C(S)$, $C(\text{Mo})$, blanco; $V(\text{M}',\text{Mo},\text{Mo},\text{Mo})$, rojo; $V(\text{Mo},\text{Mo})$, azul; $V(\text{Ni},\text{Mo})$, amarillo; $V(\text{Mo},\text{S})$, negro; $V(\text{S})$, verde.

Al igual que ocurre en el clúster trinuclear, la existencia de los enlaces Mo-S se manifiesta por la aparición de atractores de valencia disinápticos $V(\text{Mo},\mu_3\text{-S})$ que

conectan los atractores de *core* $C(\text{Mo})$ y $C(\text{S})$. La presencia de tres atractores $V(\text{Mo},\text{S}(2))$ y tres $V(\text{Mo},\text{S}(2)')$ se relaciona con los dos tipos de distancias generadas por la simetría C_3 de la molécula. Sin embargo, no se observa el atractor $V(\text{M}',\text{S}(2))$ asociado a la interacción $\text{M}'\text{-S}(2)$, aunque el análisis AIM sí que muestra la existencia de un punto crítico de enlace y la distancia entre los átomos se corresponda con una distancia de enlace. En su lugar, se pueden observar los atractores de valencia monosinápticos $V(\text{S}(2))$ asociados a los pares de electrones libres, al igual que ocurre en el clúster trinuclear.

El diagrama de bifurcación de los compuestos $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]^+$ y $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]$ coincide con el descrito para el clúster trinuclear, $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_3]^+$, en las dos primeras bifurcaciones, hasta separar los dominios asociados a las fosfinas PH_3 y a los átomos de cloro pertenecientes a la unidad clúster, en este caso $[\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4]$. En el esquema 5.2 se presentan los diagramas de bifurcación de este dominio para los clústeres de cobre y níquel.



Esquema 5.2

Diagrama de bifurcación de los dominios $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4]$ y $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4]$

El diagrama de bifurcación del dominio $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4]$ es muy similar al descrito para la especie trinuclear ($[\text{Mo}_3\text{S}_4]$, esquema 5.1), con la principal diferencia de que existe un carácter heterobimetálico asociado al dominio $[\text{Mo}_3\text{Cu}]$ y una bifurcación a valores de ELF ligeramente más bajos ($\eta(r) = 0.35$). Así, el dominio $[\text{Mo}_3\text{Cu}]$ se divide en tres $C(\text{Mo})$, tres cuencas de valencia $V(\text{Mo},\text{Mo})$ y la cuenca $V(\text{Cu},\text{Mo},\text{Mo},\text{Mo})$. Por otra parte, el diagrama de bifurcación del dominio $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4]$ expresado en el esquema 5.2, proporciona una primera bifurcación en las tres cuencas de valencia $V(\text{Ni},\text{Mo})$ y el *core* $C(\text{Ni})$ a un valor de $\eta(r) = 0.30$, seguido de una separación de la cuenca trisináptica $V(\text{Ni},\text{Mo},\text{Mo},\text{Mo})$ de la entidad $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$. El esquema de bifurcación de este dominio hacia mayores valores de ELF es idéntica a la observada para el clúster trinuclear.

La tabla 5.9 muestra las poblaciones de las cuencas (N), sus varianzas y las contribuciones atómicas a cada cuenca calculadas para los compuestos $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]^+$ y $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]$. Las poblaciones de los *cores* de molibdeno ($38.88 e^-$ para el compuesto con cobre y $38.96 e^-$ para el clúster con níquel) no muestran diferencias significativas respecto a las calculadas para el clúster trinuclear ($38.87 e^-$). Por lo tanto, el estado de oxidación Mo(III) asociado a la unidad $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$ permanece invariable frente a la introducción del heterometal M'. Esta misma conclusión se obtiene a partir del análisis de cargas AIM discutido en la sección 5.5.4.1. Por otro lado, la población calculada de los *cores* del cobre es de $27.10 e^-$ y la del níquel de $25.99 e^-$, de modo que en ambos casos el estado de oxidación formal de M' corresponde a II, aunque el balance de cargas global de la unidad heterobimetálica $[\text{Mo}_3\text{M}']^{12+}$, atendiendo a criterios formales (S^{2-} y Cl^-), no se cumple teniendo en cuenta las cargas Mo(III) y M'(II). Estos resultados no concuerdan con los obtenidos por Harris y colaboradores.[66] En cambio, se aproximan a los estados de oxidación propuestos en el capítulo 4 mediante experimentos de voltametría cíclica para los clústeres con difosfinas como $[\text{Mo}_3^{\text{IV}}\text{Cu}^{\text{I}}]$ y $[\text{Mo}_2^{\text{III}}\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Ni}^{\text{III}}]$, en base a los potenciales redox del trimero precursor, y que son coherentes con los resultados de los resultados redox y de XPS para el derivado $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ conjuntamente con los análisis EPR para el clúster acuo $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$. [61, 63] Además, el estado de oxidación de II calculado para el níquel puede relacionarse con la frecuencia de vibración $\nu(\text{CO})$ en $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmppe})_3\text{Cl}_3(\text{CO})]^+$ que se estima como intermedia entre la frecuencias observadas en compuestos de Ni(0) y Ni(II).

Tabla 5.9

Población de valencia promedio (N , [e]), varianza (σ^2 , [e^2]) y contribución atómica para cada cuenca ($[e]$) de $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]^+$ y $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]$

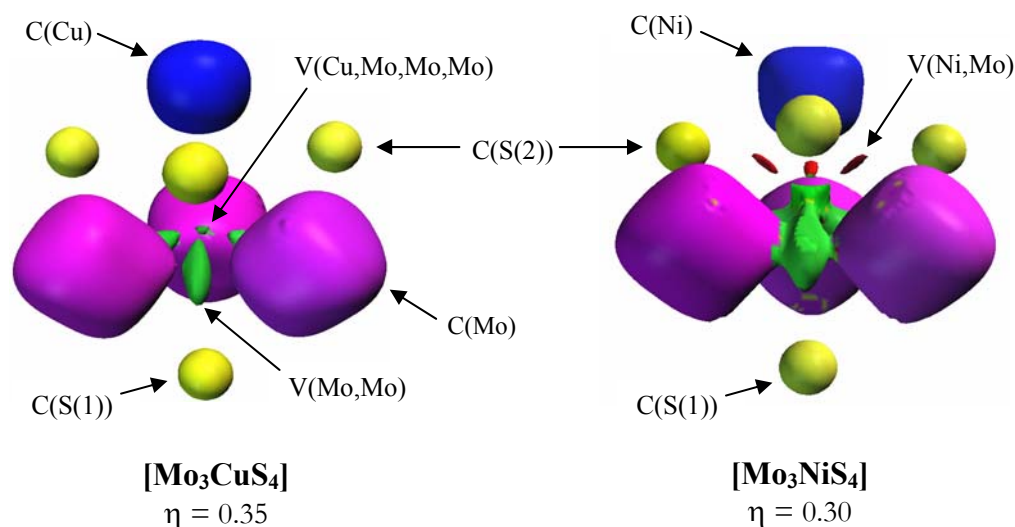
cuenca	$[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]^+$			$[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]$		
	B3P86//TZVahl/6-311G(d,p) ^(a)			B3P86//TZVahl/6-311G(d,p) ^(a)		
	N	σ^2	Contribución atómica	N	σ^2	Contribución atómica
V(M',Mo,Mo,Mo)	0.36	0.54	Mo, 0.08 x 3; Cu, 0.12	0.25	0.23	Mo, 0.05 x 3; Ni, 0.11
V(Mo,Mo)	0.45	0.40	Mo, 0.22 x 2	0.46	0.42	Mo, 0.25 x 2
V(Mo,M')	-	-	-	0.21	0.20	Mo, 0.08; Ni, 0.12
V(Mo,S(1))	1.46	1.00	Mo, 0.26; S(1), 1.18	1.47	1.00	Mo, 0.26; S(1), 1.22
V(Mo,S(2))	1.55	1.06	Mo, 0.28; S(2), 1.23; Cu, 0.04	1.58	1.08	Mo, 0.27; S(2), 1.26; Ni, 0.04
V(Mo,S(2)')	1.72	1.15	Mo, 0.23; S(2)', 1.37; Cu, 0.04	1.65	1.12	Mo, 0.26; S(2)', 1.35; Ni, 0.04
V(S(2))	4.08	1.81	Cu, 0.16; S(2), 3.89	4.13	1.80	Ni, 0.21; S(2), 3.93
V(Mo,Cl)	0.64	0.52	Mo, 0.10; Cl, 0.54	0.75	0.60	Mo, 0.10; Cl, 0.65
V(Mo,P(1))	1.96	1.08	Mo, 0.26; P(1), 1.70	2.00	1.10	Mo, 0.25; P(1), 1.75
V(Mo,P(2))	1.96	1.09	Mo, 0.24; P(2), 1.71	2.00	1.09	Mo, 0.24; P(2), 1.76
C(Mo)	38.88	2.50	Mo, 38.88	38.96	2.54	Mo, 38.96
C(M')	27.10	1.41	Cu, 27.10	25.99	2.05	Ni, 25.99
V(S(1))	2.89	1.35	S(1), 2.88	2.87	1.34	S(1), 2.86
V(Cl)	3.47	1.60	Cl, 3.41	3.85	1.63	Cl, 3.83
V(Cl)	3.96	1.54	Cl, 3.69	3.25	1.48	Cl, 3.23
V(Cl) ^(b)	2.70	1.37	Cl, 2.55; Cu, 0.15	2.44	1.25	Cl, 3.38; Ni, 0.05

^(a) Los átomos no metálicos se representan por la base 6-311G(d,p)

^(b) Se obtienen tres cuencas monosinápticas V(Cl)_{M'}

Las poblaciones de las cuencas C(Cl), C(P), C(S), V(Mo,P), V(Cl) y V(Mo,Cl) de los clústeres $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]^+$ y $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]$ no difieren significativamente respecto al clúster trinuclear, tal como muestran los resultados de las tablas 5.8 y 5.9. Este hecho se debe a que la introducción del fragmento $[\text{M}^i\text{Cl}]$ en el trímero cuboidal no produce cambios importantes en las distancias molibdeno-ligando pertenecientes a la segunda esfera de coordinación. Las mayores diferencias recaen en las poblaciones de las cuencas que involucran los átomos de azufre y molibdeno. No obstante, las poblaciones de las cuencas de valencia V(S(1)) (*ca.* 2.88 e⁻) y V(Mo,S(1)) (*ca.* 1.47 e⁻) no muestran cambios importantes respecto a las del trímero precursor, tal como indican los resultados listados en las tablas 5.8 y 5.9. Las cuencas asociadas a los enlaces Mo-(μ_2 -S) de los clústeres de unidad $[\text{Mo}_3\text{M}^i\text{S}_4]$, V(Mo,S(2)) y V(Mo,S(2)'), dan lugar a poblaciones de *ca.* 1.57 y 1.70 e⁻ respectivamente, siendo menor la población de la cuenca situada en *trans* al fósforo. Un hecho distintivo entre los clústeres $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$ y $[\text{Mo}_3\text{M}^i\text{S}_4]$ es que la coordinación del heterometal a la unidad trimetálica produce un aumento de población de *ca.* 0.52 e⁻ para la cuenca V(Mo,S(2)) y de 0.43 e⁻ para la cuenca V(Mo,S(2)'). Este aumento de la población electrónica no va acompañada de una disminución de las distancias Mo-(μ_2 -S). Por otra parte, se observa una ligera disminución de la población de las cuencas de valencia V(S(2)) para los clústeres tetranucleares (*ca.* 4.10 e⁻) respecto al complejo trinuclear (4.83 e⁻). Al igual que ocurre en el clúster trinuclear, la mayor contribución a las cuencas V(S(2)), V(Mo,S(2)) y V(Mo,S(2)') proviene de los azufres, con un 96 % a la cuenca V(S(2)) y 80 % para las cuencas V(Mo, μ_2 -S) como valor promedio. En cambio, la incorporación del heterometal, cobre o níquel, a la unidad trimetálica da lugar a una contribución de Mⁱ de *ca.* 5 %.

La unidad clúster $[\text{Mo}_3\text{Cu}]$ conforma una entidad específica donde los cuatro centros metálicos se encuentran conectados por una cuenca tetrasináptica V(Cu,Mo,Mo,Mo) y tres disinápticas V(Mo,Mo), con un valor de isosuperficie de $\eta(r) = 0.35$, tal como se observa en la figura 5.9. En cambio, la bifurcación del dominio $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4]$ proporciona una primera localización de tres cuencas V(Ni,Mo) a $\eta(r) = 0.30$, expresadas en la figura 5.9, seguida de la bifurcación del dominio $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4]$ en la supercuenca V(Ni,Mo,Mo,Mo) y en las tres cuencas V(Ni,Mo) a un valor de isosuperficie ligeramente superior ($\eta(r) = 0.31$).

**Figura 5.9**

De izquierda a derecha, isosuperficies de ELF a $\eta = 0.35$ y 0.30 de la unidades $[Mo_3CuS_4]$ y $[Mo_3NiS_4]$, respectivamente. El código de colores utilizado es el siguiente: core (Mo) = rosa; core (M') = azul; core (S) = amarillo; $V(Mo,Mo)$ y $V(Mo,Mo,Mo)$ = verde; $V(Ni,Mo)$ = rojo. No se representan las cuencas $V(Mo,S(1))$, $V(Mo,S(2))$ y $V(S(2))$ para una mejor visualización de las cuencas metálicas.

Cabe añadir que, según los resultados de población electrónica reflejados en las tabla 5.8 y 5.9, la coordinación del heterometal en el clúster trinuclear apenas afecta a la población de la cuenca disináptica $V(Mo,Mo)$ del clúster trinuclear. En cambio, cuando el heterometal que se incorpora es níquel, la población total de las cuencas de valencia metálicas asociadas a la unidad $[Mo_3M']$ ($2.26 e^-$) aumenta frente a la población de la unidad trinuclear ($1.42 e^-$), mientras que la coordinación de cobre únicamente produce un incremento de $0.29 e^-$.

En cuanto a la fluctuación de las cuencas, y al igual que ocurre en el clúster trinuclear, el mayor valor de varianza corresponde al *core* del molibdeno (*ca.* $2.52 (e^-)^2$) con una covarianza entre *cores* de molibdenos $B(Mo,Mo')$ de solamente $0.12 e^-$. Las cuencas que más contribuyen a este elevado valor de varianza de $C(Mo)$ en los dos clústeres heterobimetálicos son $V(S(2))$, con $0.12 e^-$ para el clúster de unidad $[Mo_3Cu]$ y una mayor participación de $0.22 e^-$ para el clúster $[Mo_3Ni]$; también se observa una contribución de la cuenca $V(Mo,S(2))$ de $2 \times 0.21 e^-$ tanto en el cubano de cobre como en el de níquel. En general, estos valores indican una deslocalización $Mo-(\mu_2-S)-Mo$ similar a la que se observa en el trímero precursor, por lo que se puede afirmar

que la coordinación del heterometal no produce ningún cambio en esta deslocalización electrónica. En cuanto a la varianza de los *cores* de los heterometales ($1.41 (e^-)^2$ para el *core* de cobre y $2.05 (e^-)^2$ para el de níquel), la contribución más importante a estas varianzas recae sobre la cuenca $V(S(2))$, con una covarianza entre cuencas de $3 \times 0.18 e^-$ para el clúster de cobre y, ligeramente superior para el compuesto de níquel, $3 \times 0.24 e^-$. Por lo tanto, la existencia de deslocalización azufre-molibdeno y azufre-heterometal indica que la unidad $[Mo_3M'S_4]$ se comporta como un entidad química única.

Se puede concluir que, desde el punto de vista de la topología de la función ELF, la coordinación del heterometal a la unidad $[Mo_3S_4]$ lleva asociada la aparición de cuencas de carácter heterobimetálico ($V(M',Mo,Mo,Mo)$) y, únicamente en el caso del níquel, de una cuenca disináptica $V(Ni,Mo)$. En general, la incorporación del fragmento $[M'Cl]$ al clúster $[Mo_3S_4(PH_3)_6Cl_3]^+$ produce un incremento de población en las cuencas asociadas a la unidad $[Mo_3S_4]$ con pocos cambios en la población de las cuencas asociadas a las fosfinas y los cloros. La coordinación del heterometal conlleva el aumento de población de las cuencas $V(Mo,S(2))$ pertenecientes al clúster trinuclear que va acompañado de un alargamiento de las distancias molibdeno-azufre, y no se observa la formación de una cuenca disináptica $V(M',S(2))$ asociada a la interacción heterometal-azufre. Al mismo tiempo, disminuye la población de la cuenca $V(S(2))$, atribuida a los pares solitarios, en presencia del heterometal, mientras que tanto en las cuencas de valencia disinápticas $V(Mo,S(2))$ como en las monosinápticas $V(S(2))$ existe una ligera contribución del heterometal (*ca.* 5 %). Por último, la deslocalización electrónica $Mo-(\mu_2-S)-Mo$ del clúster trinuclear no se ve afectado en presencia del heterometal, pero sí que se observa una deslocalización importante entre el azufre enlazado al heterometal, $S(2)$, y M' .

5.5.4.3. ANÁLISIS OM FRENTE AL ANÁLISIS TOPOLÓGICO

El esquema simplificado de orbitales moleculares para el enlace en los clústeres trinucleares de tipo estructural $[Mo_3X_{13}]$ asigna a los tres enlaces M-M a la ocupación de 6 electrones metálicos en los tres orbitales de simetría a_1 (HOMO-1) y $1e$ (HOMO). Aunque este resultado se reproduce básicamente para todos los complejos trinucleares pertenecientes a este tipo estructural, la situación se complica debido a la

interacción del metal con los orbitales de los ligandos, tal como se detalla en la introducción de esta memoria.

El orden energético de los orbitales moleculares HOMO y HOMO-1 calculados para el clúster $[Mo_3S_4(PH_3)_6Cl_3]^+$ es en todos los casos $1a_1 < 1e < 2e < 2a_1$, tal como se representa en el diagrama energético de la figura 5.10, con una diferencia de energías entre los orbitales HOMO y LUMO de aproximadamente 3.2 eV, lo que justifica que la mayoría de estos compuestos $[M_3S_4]$ tengan una población metálica de 6 electrones. Cabe señalar que dependiendo de la base, el orden energético de la parte alta del diagrama llega a invertirse, lo cual se justifica dada la pequeña diferencia energética (0.02 eV) entre estos orbitales $2e$ y $2a_1$.

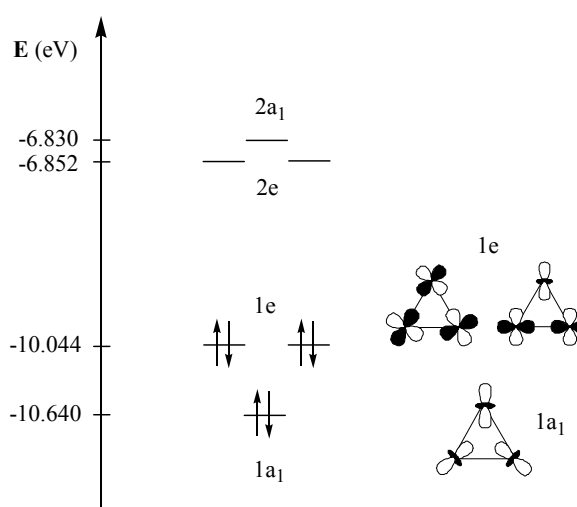


Figura 5.10

Diagrama energético de orbitales moleculares del compuesto $[Mo_3S_4(PH_3)_6Cl_3]^+$

Con objeto de evaluar el carácter metálico de estos orbitales, hemos calculado sus contribuciones atómicas en base a la definición de átomo de la teoría AIM. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 5.10. Los orbitales HOMO y HOMO-1 tienen un carácter metálico de aproximadamente el 40 %, con una contribución importante de los átomos de cloro, seguida de la contribución de los átomos de azufre. Una inspección de los diagramas de contorno de estos orbitales muestran el carácter enlazante Mo-Mo y Mo-S. Cabe señalar que la contribución al orbital HOMO-2 proviene fundamentalmente de los azufres puente (38.5 %) y de los

átomos de cloro (38 %). Las contribuciones principalmente metálicas a estos orbitales se pone de manifiesto experimentalmente en las diferencias entre los espectros de UV-Vis de los clústeres trinucleares de molibdeno y de wolframio. El hecho de que tengan lugar reacciones de intercambio de halógenos coordinados al molibdeno, concuerda con la elevada participación de estos halógenos a los orbitales HOMO y HOMO-1; por ejemplo, la sustitución de cloros por hidruros en el clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$ (**1**)⁺ ha permitido obtener el compuesto identificado como $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3]^+$.

Tabla 5.10

Análisis AIM de las contribuciones atómicas promedio (%) a los orbitales HOMO y HOMO-1 para el compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_3]^+$

átomo	$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_3]^+$	
	1a ₁	1e
Mo	40	45
S(1)	14	9
S(2)	8	16
P(1)	2	2
P(2)	2	2
Cl	37	25

^a Nivel de cálculo: B3P86//3-21G(d,p)

Una perspectiva diferente que relaciona la visión de orbitales moleculares del enlace con la topología, consiste en calcular las contribuciones orbitales a las cuencas de valencia asociadas al enlace metálico en el trímero $[\text{Mo}_3]$, es decir, con las tres cuencas disinápticas $V(\text{Mo},\text{Mo})$ y la cuenca trisináptica $V(\text{Mo},\text{Mo},\text{Mo})$. Las contribuciones orbitales a estas cuencas se extiende sobre un gran número de orbitales. No obstante, las mayores contribuciones a las tres cuencas $V(\text{Mo},\text{Mo})$ provienen de los orbitales HOMO (1e) y HOMO-1 (1a₁), con un valor del 14 % de la población de la cuenca $V(\text{Mo},\text{Mo})$, mientras que la participación de los otros orbitales son inferiores al 5 %. Los orbitales HOMO contribuyen, en primer lugar, a las cuencas de *core* de los átomos de molibdeno con 0.45 electrones, seguido de las cuencas de valencia $V(\text{Cl})$ y $V(\text{S}(2))$ con 0.31 y 0.16 electrones, respectivamente. El orbital 1a₁ (HOMO-1) contribuye en 0.03 electrones a la cuenca trisináptica $V(\text{Mo},\text{Mo},\text{Mo})$, que tiene una población de 0.16 e⁻, lo que sugiere una participación

del 19 %. De nuevo, la contribución orbital a esta cuenca proviene de un gran número de orbitales, aunque siempre con porcentajes inferiores al 12 %. Al igual que sucede con los orbitales HOMO, este orbital HOMO-1 contribuye fundamentalmente a las cuencas de *core* C(Mo) con 0.21 electrones metálicos.

La figura 5.11 representa el diagrama energético simplificado para los complejos cuboidales $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]^+$ y $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]$ utilizando en mismo funcional y base que en la construcción del diagrama de orbitales moleculares del clúster trinuclear $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_3]^+$. En el caso del clúster con níquel, $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]$, el orden energético de orbitales ($1a_1 < 1e < 2e < 2a_1 < 3e$) es similar al descrito por Harris *et al.*[66] Sin embargo, en el caso del clúster $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]^+$ existe una ligera desestabilización energética del orbital 2e, con una diferencia 0.12 eV entre dicho orbital degenerado y el orbital $2a_1$. Como consecuencia se obtiene un esquema energético ligeramente diferente al descrito para el clúster análogo de níquel ($1a_1 < 1e < 2a_1 < 2e < 3e$).

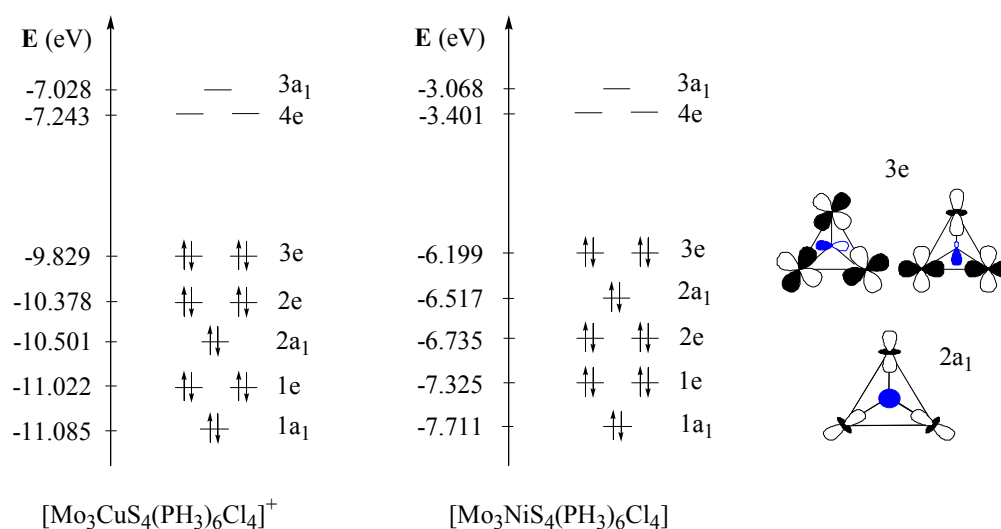


Figura 5.11

Diagrama energético de orbitales moleculares de los compuestos $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]^+$ y $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]$

En cuanto a los orbitales no ocupados más bajos en energía, el orden energético ($4e < 3a_1$) es idéntico para ambos compuestos. Si se comparan las energías de los orbitales HOMO ($3e$) en los tres sistemas, se observa que en los complejos de cobre

y níquel la energía del orbital 3e es 0.2 eV y 3.8 eV superior, respectivamente, que la energía del HOMO en el clúster trinuclear. Este hecho puede atribuirse al mayor carácter electronegativo del cobre respecto al níquel.

En el esquema energético de Harris y colaboradores, el enlace metálico en compuestos $[\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4]$ ($\text{M}' = \text{Ni}, \text{Pd}$) se asocia a la ocupación de cinco orbitales enlazantes ($1a_1$ y $1e$) y al orbital centrado en el heterometal, $2e$, y a tres orbitales $2a_1$ y $3e$ ligeramente antienlazantes. Tal como se detalla en la introducción, el carácter enlazante/antienlazante de estos orbitales depende de la energía relativa de los orbitales asociados a los fragmentos $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$ y $[\text{M}'\text{S}_3]$. La diferencia de energía entre los orbitales HOMO y los LUMO es de 2.6 eV para el complejo $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]^+$ y de 2.8 eV para el clúster $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]$, lo que resulta en clústeres de 16 electrones metálicos y en un menor carácter antienlazante de los orbitales $2a_1$ y $3e$ en el clúster $[\text{Mo}_3\text{Ni}]$ que en $[\text{Mo}_3\text{Cu}]$. Al igual que procedíamos con el trímero precursor, hemos calculado las contribuciones atómicas a estos orbitales “metálicos” en base al método AIM y los resultados se presentan en la tabla 5.11.

Tabla 5.11

Análisis AIM de las contribuciones atómicas promedio (%) a los orbitales HOMO y HOMO-1 para los compuestos $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]^+$ y $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]$

átomo	$[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]^+$					$[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]$				
	$1a_1$	$1e$	$2a_1$	$2e$	$3e$	$1a_1$	$1e$	$2e$	$2a_1$	$3e$
Mo	5	24	9	37	6	27	21	28	15	15
Cu	21	1	29	11	26	16	1	29	29	36
S(1)	3	8	4	7	1	7	6	3	4	2
S(2)	14	8	16	16	13	8	9	9	6	15
P(1)	5	2	-	2	-	2	-	-	-	-
P(2)	6	3	1	1	2	2	3	-	2	2
Cl	36	52	17	23	4	32	53	9	8	5
Cl_M	8	2	16	11	49	6	4	20	7	23

^a Nivel de cálculo: B3P86//3-21G(d,p)

En el caso del clúster con níquel, los átomos de molibdeno contribuyen a los orbitales enlazantes $1a_1$, $1e$ y $2e$ con valores que oscilan entre el 21 y el 28 %. También existe una contribución importante del heterometal a los orbitales $1a_1$ (16 %) y $2e$ (29 %) y una contribución del cloro enlazado al molibdeno del 53 % al

orbital 1e. Los orbitales ligeramente antienlazantes $2a_1$ y $3e$ tienen un carácter metálico cercano al 50 %. Una inspección de los diagramas de contorno de estos orbitales muestran el carácter enlazante y ligeramente antienlazante de las interacciones metal-metal y metal-azufre. En general, los orbitales asociados al enlace metálico tienen contribuciones de los metales que oscilan entre el 22 y el 57 %. Esta situación se reproduce de forma similar en el clúster de cobre, $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]^+$. A partir de estos resultados se puede concluir que en ninguno de los dos sistemas se puede decir que el orbital $2e$ está centrado únicamente en el heterometal, al contrario de lo que afirman Harris *et al.* La participación de los átomos de azufre a estos orbitales metálicos no varía significativamente respecto al trímero precursor; de hecho, el valor máximo se observa para el azufre S(2) enlazado al molibdeno y al heterometal, con una contribución atómica a los HOMO ($3e$) del 15 %. Otro aspecto a destacar en estos compuestos tetranucleares es la participación de los átomos de cloro a estos orbitales metálicos, que supone una contribución de entre el 15 y el 57 %. Concretamente, los átomos de cloro coordinados al molibdeno tienen una participación elevada en los orbitales $1a_1$ y $1e$, con valores cercanos al 30 y al 50 %, respectivamente. Además, el átomo de cloro unido al heterometal muestra una contribución a los HOMO del 23 % en el clúster de níquel y del 49 % para el complejo de cobre. Este resultado justifica la influencia que el ligando coordinado al heterometal tiene en los potenciales de oxidación de estos clústeres de unidad $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4]$. Por ejemplo, la sustitución del ligando CH_3CN por CO en $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (**15**)⁺ produce un desplazamiento anódico considerable (320 mV) de la segunda onda de oxidación.

Finalmente, la visión ELF del enlace metálico en estos compuestos se asocia a la existencia de las cuencas de carácter metálico de valencia $V(\text{Cu},\text{Mo},\text{Mo},\text{Mo})$ y $V(\text{Mo},\text{Mo})$ en el complejo $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]^+$ y a las cuencas $V(\text{Ni},\text{Mo},\text{Mo},\text{Mo})$, $V(\text{Mo},\text{Mo})$ y $V(\text{Ni},\text{Mo})$ en el clúster $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]$. Las contribuciones de los orbitales “metálicos” a la cuenca tetrasináptica $V(\text{M}',\text{Mo},\text{Mo},\text{Mo})$ suponen un 20 % de la población de esta cuenca cuando $\text{M}' = \text{Cu}$, y del 36 % cuando $\text{M}' = \text{Ni}$. La participación de estos orbitales a las cuencas disinápticas $V(\text{Mo},\text{Mo})$ y $V(\text{Ni},\text{Mo})$ oscilan entre el 7 y el 17 %. Al igual que sucede en el trímero precursor, resulta difícil establecer una comparación entre el modelo orbital y la visión ELF del enlace metálico.

5.6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C. C. J. Roothan, *Rev. Mod. Phys.* 23 (1951) 69.
- [2] J. A. Pople, R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* 22 (1959) 571-574.
- [3] R. McWeeny, G. Dierksen, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 4852.
- [4] P. Honenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [5] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [6] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Physical Review B* 46 (1992) 6671-6687.
- [7] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Canadian Journal of Physics* 58 (1980) 1200-1211.
- [8] A. D. Becke, *Physical Review a* 38 (1988) 3098-3100.
- [9] C. Lee, Y. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785-789.
- [10] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648-5652.
- [11] J. P. Perdew, *Phys. Rev.* 33 (1986) 8822-8824.
- [12] P. J. Hay, R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 270-299.
- [13] F. R. Sensato, R. Custodio, Q. B. Cass, E. Long, M. Z. Hernandez, R. L. Longo, J. Andres, *Journal of Molecular Structure-Theochem* 589 (2002) 251-264.
- [14] G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Dover, New York 1966.
- [15] R. J. Gillespie, *Molecular Geometry*, Van Nostrang Reinhold, London 1972.
- [16] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford 1990.
- [17] R. F. W. Bader, *Chemical Reviews* 91 (1991) 893-928.
- [18] R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 7314-7323.
- [19] E. D. Glendering, A. D. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, *NBO Program Manual 3.0*, Wisconsin,
- [20] P. V. Schleyer, in *Wiley (Ed.):* , Vol. 1, John Wiley & sons 1998.
- [21] A. Savin, B. Silvi, F. Colonna, *Can. J. Chem.* 74 (1996) 1088-1096.
- [22] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Phys. Chem.* 90 (1990) 5397.
- [23] B. Silvi, A. Savin, *Nature* 371 (1994) 683-686.
- [24] R. Llusar, A. Beltrán, J. Andrés, F. Fuster, B. Silvi, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 9460-9466.
- [25] J. G. Ángyán, M. Loos, I. Mayer, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 5244-5248.
- [26] I. Fourre, B. Silvi, P. Chaquin, A. Sevin, *J. Comput. Chem.* 20 (1999) 897-910.

- [27] N. H. Werstiuk, H. M. Muchall, S. Noury, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 11601-11605.
- [28] X. Krokidis, B. Silvi, M. E. Alikhani, *Chem. Phys. Lett.* 292 (1998) 35-45.
- [29] S. Noury, F. Colonna, A. Savin, B. Silvi, *J. Mol. Struct.* 450 (1998) 59.
- [30] S. Berski, Z. Latajka, *Theochem-Journal of Molecular Structure* 389 (1997) 147-154.
- [31] M. Biczysko, Z. Latajka, *Chem. Phys. Lett.* 313 (1999) 366-373.
- [32] J. A. Dobado, J. Molina, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 4755-4761.
- [33] D. B. Chesnut, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 7635-7638.
- [34] X. Krokidis, S. Noury, B. Silvi, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 7277-7282.
- [35] F. Fuster, A. Sevin, B. Silvi, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 852-858.
- [36] F. Fuster, A. Sevin, B. Silvi, *J. Comput. Chem.* 21 (2000) 509-514.
- [37] E. Chamorro, J. C. Santos, B. Gomez, R. Contreras, P. Fuentealba, *Journal of Chemical Physics* 114 (2001) 23-34.
- [38] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., 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, 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, J. A. Pople, *Gaussian 98 Revision A.7*, Pittsburgh P. A., 1998.
- [39] G. Schaftenaar, J. H. Noordik, "Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures" 2000.
- [40] I. Gaussian, *Gaussview 1.0* 1997.
- [41] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, *TopMod package* Paris, 1997.
- [42] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, B. Silvi, *Comp. and Chem.* 23 (1999) 597-604.
- [43] E. Pepke, J. Murray, J. Lyons, T.-Z. Hwu, *Scian (Supercomputer Computations Res. Inst.) Tallahassee, Florida*, 1993.
- [44] F. A. Cotton, T. E. Haas, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 10-17.
- [45] F. A. Cotton, T. E. Haas, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 1217-1227.

- [46] P. J. Vergamini, H. Vahrenkamp, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* (1971) 6327-6329.
- [47] F. A. Cotton, X. Feng, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 3666-3670.
- [48] G. Sakane, T. Shibahara, H. Adachi, *J. Cluster Science* 6 (1995) 503-521.
- [49] R. E. Cramer, K. Yamada, H. Kawaguchi, K. Tatsumi, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1743-1746.
- [50] J. Mizutani, H. Imoto, T. Saito, *J. Cluster Science* 6 (1995) 523-532.
- [51] C. Wendan, Z. Qianer, H. Jinshun, L. Jiayi, *Polyhedron* 8 (1989) 2785-2789.
- [52] C. Wendan, Z. Qianer, H. Jinshun, L. Jiayi, *Polyhedron* 9 (1990) 1625-1631.
- [53] C. Wendan, G. Guocong, J. Jinshun, L. Jiayi, *Polyhedron* 14 (1995) 3649-3654.
- [54] Z. Chen, J. Lu, C. Liu, Q. Zhang, *Polyhedron* 10 (1991) 2799-2807.
- [55] J. Li, C. Liu, J. Lu, *Polyhedron* 13 (1994) 1841-1851.
- [56] M. J. Mayor-López, J. Weber, K. Hegetschweiler, M. D. Meienberger, F. Joho, S. Leoni, R. Nesper, G. J. Reiss, W. Frank, B. A. Kolesov, V. P. Fedin, V. E. Fedorov, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 2633-2644.
- [57] J. Mizutani, H. Imoto, T. Saito, *J. Cluster Science* 6 (1995) 523-532.
- [58] S. Harris, *Polyhedron* 8 (1989) 2843-2882.
- [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, *JACS* 116 (1994) 3389-3398.
- [60] D. M. Saysell, C. D. Borman, C.-H. Kwak, A. G. Sykes, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 173-178.
- [61] R. Miyamoto, S. Kawata, M. Iwaizumi, H. Akashi, T. Shibahara, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 542-546.
- [62] K. Hegetschweiler, M. Wörh, M. D. Meienberger, R. Nesper, H. W. Schmalle, R. D. Hancock, *Inorg. Chim. Acta* 250 (1996) 35-47.
- [63] T. Shibahara, G. Sakane, Y. Naruse, K. Taya, H. Akashi, A. Ichimura, H. Adachi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 68 (1995) 2769-2782.
- [64] H. Akashi, N. Uryu, T. Shibahara, *Inorg. Chim. Acta* 261 (1997) 53-57.
- [65] E. I. Stiefel, K. Matsumoto, *ACS Symposium Series, ACS Symposium Series, Honolulu (Hawai)* 1995.
- [66] C. S. Bahn, A. Tan, S. Harris, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 2770-2778.
- [67] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* 77 (1990) 123.

- [68] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* 294 (1998) 143-152.
- [69] W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P. G. Jasien, *Canadian Journal of Chemistry- Revue Canadienne De Chimie* 70 (1992) 612-630.
- [70] H. F. De Souza, P. H. Guadagnini, R. Custodio, J. D. Goddard, *J. Comput. Chem.* 21 (2000) 1119-1131.
- [71] A. W. Ehlers, M. Bohme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Hollwarth, V. Jonas, K. F. Kohler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* 208 (1993) 111-114.
- [72] R. Ahlrichs, K. May, *Physical Chemistry Chemical Physics* 2 (2000) 943-945.
- [73] A. J. Wachtters, *Journal of Chemical Physics* 52 (1970) 1033-&.
- [74] F. A. Cotton, R. Llusar, *Polyhedron* 6 (1987) 1741-1745.
- [75] *Faraday Discussions in Quantum Inorganic Chemistry* (York, England) (2003).
- [76] M. Feliz, R. Llusar, J. Andres, S. Berski, B. Silvi, *New Journal of Chemistry* 26 (2002) 844-850.
- [77] T. V. Basova, B. A. Kolesov, D. G. Samsonenko, V. P. Fedin, *Russ. J. Inorg. Chem.* 45 (2000) 1098-1104.
- [78] V. P. Fedin, B. A. Kolesov, Y. V. Mironov, V. Y. Fedorov, *Polyhedron* 8 (1989) 2419-2423.
- [79] R. J. Gillespie, P. L. A. Popelier, *Chemical Bonding and Molecular Geometry*, Oxford University Press 2001.
- [80] R. Bianchi, G. Gervasio, D. Marabello, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 2360-2366.
- [81] R. Bianchi, G. Gervasio, D. Marabello, *Chem. Commun.* (1998) 1535-1536.
- [82] X. Fradera, M. A. Austen, R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A* 103 (1998) 304-314.
- [83] B. Silvi, *J. Mol. Struct.* 614 (2002) 3-10.
- [84] R. Choukroun, B. Donnadieu, J. S. Zhao, P. Cassoux, C. Lepetit, B. Silvi, *Organometallics* 19 (2000) 1901-1911.

6. SECCIÓN EXPERIMENTAL

6.1. Síntesis	211
6.1.1. Técnicas generales	211
6.1.2. Síntesis de precursores	112
6.1.3. Síntesis y reactividad de clusters cuboidales $[M_3S_4]$	214
6.1.4. Síntesis y reactividad de clusters cuboidales $[M_3CuS_4]$	223
6.1.5. Síntesis y reactividad de clusters cuboidales $[M_3NiS_4]$	228
6.1.6. Síntesis y reactividad de clusters cuboidales $[M_3PdS_4]$	236
6.2. Determinación estructural	240
6.2.1. Generalidades de la toma de datos y resolución	240
6.2.2. Estructura de $[Mo_3S_4(dppe)_3Cl_{2.25}Br_{0.75}](BF_4)_{0.5} \cdot Cl_{0.5}$	241
6.2.3. Estructura de $[W_3S_4(dmpe)_3(OH)_3](BPh_4) \cdot CH_2Cl_2 [7^+](BPh_4)CH_2Cl_2$	246
6.2.4. Estructura de $[W_3S_4(dppe)_3H_3](BPh_4) [9^+](BPh_4)$	251
6.2.5. Estructura de $[Mo_3CuS_4(dmpe)_3Cl_4](PF_6)$ (10)	255
6.2.6. Estructura de $[Mo_3CuS_4(dmpe)_3Br_4](PF_6)$ (11)	260
6.2.7. Estructura de $[W_3CuS_4(dmpe)_3Br_4](PF_6)$ (12)	264
6.2.8. Estructura de $[W_3CuS_4(dmpe)_3H_3Cl](PF_6)$ (13)	269
6.2.9. Estructura de $[Mo_3NiS_4(dmpe)_3Cl_3(CH_3CN)](BPh_4) [15^+](BPh_4)$	273
6.2.10. Estructura de $[Mo_3NiS_4(dmpe)_3Br_3Cl_{0.3}(CH_3CN)_{0.7}](PF_6)_{0.7}$	278
6.2.11. Estructura de $[Mo_3NiS_4(dmpe)_3Cl_4]$	283
6.2.12. Estructura de $[W_3NiS_4(dmpe)_3Br_3(CO)](PF_6)$ (24)	287
6.2.13. Estructura de $[W_3PdS_4(dmpe)_3H_3(CO)](BPh_4) [26^+](BPh_4)$	292
6.2.14. Estructura de $[Mo_3PdS_4(dmpe)_3Cl_4]$ (27)	297
6.3. Referencias bibliográficas	301

"La estructura conocida, pero inaccesible aún mediante la síntesis, representa para el químico lo que para otras personas la montaña sin escalar, el mar sin cartografiar, el campo sin cultivar, el planeta ignoto.[...] El desafío único que la síntesis química presenta a la imaginación creativa y a unas manos expertas garantiza su existencia mientras los seres humanos sigan escribiendo libros, pintando cuadros e inventando cosas bellas o prácticas, o ambas cosas a la vez"

R. B. Woodward, "Pointers and Pathways in Research" CIBA of India, Bombay, (1963), p. 21.

6.1. SÍNTESIS

6.1.1. TÉCNICAS GENERALES

Las reacciones en estado sólido se han llevado a cabo en tubos de pírex de 18 mm de diámetro externo y 14 mm de diámetro interno. Los reactivos se introducen en un tubo y se realizan 4 ó 5 ciclos de vacío (10^{-2} Torr, aprox.) y llenado de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido. A continuación se sella el tubo a vacío y se introduce en un horno tubular donde se lleva a cabo la reacción a la temperatura deseada.

Las reacciones en disolución se han realizado en atmósfera de nitrógeno utilizando las técnicas estándar de Schlenck o en caso de alta sensibilidad al aire, en caja seca. Los disolventes empleados se destilan bajo atmósfera de nitrógeno utilizando como agentes desecantes pentóxido de fósforo para el diclorometano y el dibromometano, hidruro de calcio para el acetonitrilo y sodio metal para el tetrahidrofurano y el tolueno. Todos los compuestos obtenidos son estables al aire a menos que se indique lo contrario. La purificación cromatográfica de los productos sintetizados se ha llevado a cabo mediante columnas de gel de sílice, utilizando disolventes comerciales de elevada pureza.

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H , ^{31}P , ^{13}C y bidimensionales se han registrado en los equipos Varian Gemini-300, Unity-400 e Inova-500 utilizando el disolvente deuterado apropiado. Los desplazamientos químicos se indican en δ (ppm) y se toma como referencia el TMS para los espectros de ^1H y ^{13}C , el H_3PO_4 al 85% para los de ^{31}P y el CFCl_3 para los espectros de ^{19}F . Los espectros adquiridos con disolventes no deuterados se registran con un tubo coaxial de D_2O . La simulación de los espectros se ha realizado utilizando el programa gNMR V4.1.0.[1]

Los análisis elementales se han realizado en un analizador C.E., modelo EA 1108. Los espectros de infrarrojo (IR) se han registrado utilizando un equipo Perkin-Elmer System 2000 FT-IR, en pastillas de KBr o polietileno, abarcando la región entre 3100 y 310 cm^{-1} . Las medidas de UV-Vis se han realizado en un equipo Perkin-Elmer Lambda 19.

Los espectros de masas (EM) se han efectuado en un equipo Micromass Quattro LC, utilizando el electrospray como técnica de ionización. El voltaje de cono

se varía desde 5 a 150 V para estudiar las sucesivas fragmentaciones. La composición de los picos de mayor relación masa carga (m/z) se asigna por comparación de la distribución isotópica experimental con la teórica, la cual se obtiene usando el paquete de programas MassLynx NT.[2]

Los experimentos de voltametría cíclica se han realizado con un equipo Echochemie 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 disolución 3 M de KCl. En todos los experimentos se ha empleado CH_3CN o CH_2Cl_2 secos. Como electrolito soporte se ha utilizado hexafluorofosfato de tetrabutilamonio en concentración 0.1 M.

6.1.2. SÍNTESIS DE PRECURSORES

Las fases sólidas de fórmula $\{\text{M}_3\text{S}_7\text{X}_4\}_n$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) y el complejo $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{PF}_6)$ han sido sintetizados siguiendo los procedimientos publicados en la literatura con ligeras modificaciones. A continuación presentaremos una descripción detallada de los métodos de síntesis seguidos para la preparación de cada uno de estos compuestos.

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

En un tubo de pírex se introducen molibdeno en polvo (1.000 g, 10.40 mmol), azufre (0.34 g, 10.40 mmol) y S_2Cl_2 (0.56 mL, 6.90 mmol). Después de desoxigenar los reactivos, se sella el tubo al vacío. La reacción se lleva a cabo en un horno tubular a 425°C durante 48 horas. A continuación, se deja que el fundido alcance la temperatura ambiente, se lava con CH_2Cl_2 y se seca aplicando vacío, obteniéndose 1.900 g (rdto. 84 %) de un sólido rojo teja 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, $\text{Mo}-\mu_2-\text{S}_{\text{ec}}$)

{Mo₃S₇Br₄}_n[4]

En un tubo de pírrex se introducen molibdeno en polvo (1.670 g, 17.00 mmol), azufre (0.677 g, 21.00 mmol) y Br₂ (0.32 mL, 6.23 mmol). Estos reactivos se desgasifican y se sella el tubo al vacío. Éste se introduce en un horno tubular a 300°C durante 120 horas. Transcurrido este tiempo, se deja enfriar hasta temperatura ambiente, se extrae el producto, se lava con CH₂Cl₂ y se seca al vacío. Se obtienen 3.351 g (rdto. 70 %) de un sólido microcristalino de color rojo teja caracterizado como {Mo₃S₇Br₄}_n.

IR (polietileno) cm⁻¹: 557 (f, S_{ax}-S_{ec}), 542 (f, S_{ax}-S_{ec}), 461 (m, Mo-μ₃-S), 392 (d, Mo-μ₂-S_{ax}), 362 (d, Mo-μ₂-S_{ec}), 337 (m, Mo-μ₂-S_{ec}), 331 (d, Mo-μ₂-S_{ax})

{W₃S₇Br₄}_n[4]

Se introducen en un tubo de pírrex wolframio en polvo (1.250 g, 6.80 mmol), azufre (0.508 g, 0.16 mmol) y Br₂ (0.24 mL, 4.67 mmol). Estos reactivos se desgasifican y se sella el tubo al vacío. El tubo se sitúa en el horno, se sube progresivamente la temperatura hasta 300°C y se deja reaccionar durante 120 horas. Seguidamente, se deja enfriar el tubo y se extrae el producto, se lava con CH₂Cl₂ y se seca al vacío, obteniéndose 2.400 g (rdto. 97 %) de un sólido marrón caracterizado como {W₃S₇Br₄}_n.

IR (polietileno) cm⁻¹: 554 (m, S_{ax}-S_{ec}), 543 (f, S_{ax}-S_{ec}), 445 (d, W-μ₃-S), 378 (d, W-μ₂-S_{ec}), 337 (d, W-μ₂-S_{ec}), 329 (d, W-μ₂-S_{ax}), 318 (d, W-μ₂-S_{ax})

[Cu(CH₃CN)₄](PF₆)[5]

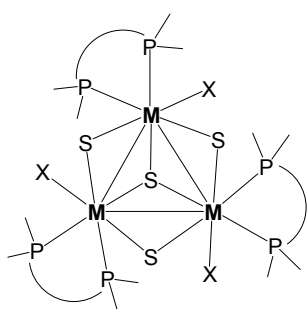
A una suspensión de Cu₂O (0.750 g, 5.24 mmol) en 40 mL de acetonitrilo se le añade gota a gota HPF₆ (disolución acuosa al 15 %) (2.550 g, 17.00 mmol), la suspensión se vuelve incolora al cabo de 2 horas aproximadamente. La mezcla de reacción se filtra, a la disolución resultante se le añaden 20 mL de Et₂O y se enfría a -10°C. Al cabo de varias horas aparece un sólido cristalino blanco, el cual se filtra y se seca por succión. [Cu(CH₃CN)₄](PF₆) se obtiene cuantitativamente y se almacena en desecador ya que se oxida en contacto con la atmósfera adquiriendo una tonalidad azulada.

IR (KBr) cm⁻¹: 2927 (d, C_{sp3}-H), 1366 (m), 831 (i, P-F), 560 (i, P-F), 483 (d), 385 (d)
EM (CH₃CN, 60 V) m/z: 227 (M⁺)

6.1.3. SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE CLUSTERS CUBOIDALES $[M_3S_4]$

$[M_3S_4(\text{difos})_3X_3](PF_6)$ ($M = Mo, W$; difos = dmpe, dppe; $X = Cl, Br$), (1)-(6)

En la descripción de los procesos de síntesis de los clusters triangulares de fórmula $[M_3S_4(\text{difos})_3X_3](PF_6)$ ($M = Mo, W$; difos = dmpe, dppe; $X = Cl, Br$), se presenta el procedimiento general aplicable a los compuestos numerados del (1) al (6) y a continuación se describen los detalles específicos de la preparación y caracterización de cada uno de ellos. En el caso de existir un procedimiento de síntesis publicado para estos compuestos, se hace referencia explícita a la cita bibliográfica, los productos de partida y el rendimiento obtenido.



A una suspensión de $\{M_3S_7X_4\}_n$ en CH_3CN seco se le añade un exceso de difosfina (dmpe o dppe) bajo atmósfera de nitrógeno y se calienta a reflujo durante 24 horas (cuando se utiliza dmpe) o durante 48 horas (en caso de utilizar dppe). Transcurrido el tiempo de reacción se deja que la mezcla alcance la temperatura ambiente, se filtra y el filtrado se evapora a sequedad hasta vacío. El residuo resultante se disuelve en el

mínimo volumen de CH_2Cl_2 y se introduce en una columna cromatográfica. Se lava con CH_2Cl_2 y acetona, y se eluye con una disolución de KPF_6 (10 mg/L) en acetona. Se recoge la fracción de color intenso, se evapora a sequedad y se redisuelve en CH_2Cl_2 para eliminar las sales inorgánicas KPF_6 o KX insolubles. Se filtra la suspensión y el filtrado se evapora a sequedad obteniéndose el producto deseado.

$[Mo_3S_4(\text{dmpe})_3Cl_3](PF_6)$ (1)

Se parte de $\{Mo_3S_7Cl_4\}_n$ (0.100 g, 0.15 mmol) y dmpe (150 μ L, 0.90 mmol) en 25 mL de CH_3CN seco, obteniéndose 0.160 g (rdto. 94 %) de un sólido verde caracterizado como (1).

La síntesis original de este complejo parte de $Mo_3(THF)_3Cl_3$, NaSH y dmpe en THF para obtener el compuesto $[Mo_3S_4(\text{dmpe})_3Cl_3](PF_6) \cdot CH_3OH$ (rdto. 40 %).[6]

Anal. Calc. para $Mo_3Cl_3S_4P_7F_6C_{18}H_{48}$: S, 11.47; C, 19.34; H, 4.33. Exp.: S, 11.49; C, 19.20; H, 4.47

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CH_3CN , 121 MHz) δ : -143.87 (sept, 1P, $^1\text{J}_{\text{P-F}} = 704.0$ Hz), 21.77 (dd, 3P), 31.54 (dd, 3P) (Espectro de segundo orden AA'A''BB'B'')

IR (KBr) cm^{-1} : 1417 (i), 1085 (i), 953 (i), 940 (i), 901 (i), 848 (i, P-F), 557 (d, P-F), 439 (d, Mo- $\mu_3\text{S}$), 423 (d, Mo- $\mu_3\text{S}$), 355 (m, Mo- $\mu_3\text{S}$)

UV-Vis (CH_3CN) nm: 632 (b), 394 (h), 343 (b), 289 (b)

EM (CH_3CN , 80 V) m/z : 973 (M^+), 823 ($\text{M}^+ - \text{dmpe}$)

[Mo₃S₄(dmpe)₃Br₃](PF₆) (2)

Se parte de $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4\}_n$ (0.100 g, 0.12 mmol) y dmpe (120 μL , 0.70 mmol) en 25 mL de CH_3CN seco, obteniéndose 0.140 g (rdto. 93 %) de un sólido verde caracterizado como (2).

Anal. Calc. para $\text{Br}_3\text{Mo}_3\text{S}_4\text{P}_7\text{F}_6\text{C}_{18}\text{H}_{48}$: S, 10.25; C, 17.28; H, 3.87. Exp.: S, 9.98; C, 17.56; H, 4.05

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CH_3CN , 121 MHz) δ : -143.87 (sept, 1P, $^1\text{J}_{\text{P-F}} = 704.0$ Hz), 15.13 (dd, 3P), 29.13 (dd, 3P) (Espectro de segundo orden, AA'A''BB'B'')

IR (KBr) cm^{-1} : 1416 (i), 951 (i), 939 (i), 900 (i), 835 (i, P-F), 557 (i, P-F), 440 (d, Mo- $\mu_3\text{S}$), 420 (d, Mo- $\mu_3\text{S}$), 355 (d, Mo- $\mu_3\text{S}$)

UV-Vis (CH_3CN) nm: 639 (b), 420 (h), 354 (b), 297 (b)

EM (CH_3CN , 80 V) m/z : 1106 (M^+), 957 ($\text{M}^+ - \text{dmpe}$)

[W₃S₄(dmpe)₃Br₃](PF₆) (3)

Se parte de $\{\text{W}_3\text{S}_7\text{Br}_4\}_n$ (0.100 g, 0.09 mmol) y dmpe (100 μL , 0.58 mmol) en 25 mL de CH_3CN seco, obteniéndose 0.130 g (rdto. 96 %) de un sólido azul oscuro caracterizado como (3).

La síntesis original de este complejo parte de WBr_5 , NaBH_4 , NaSH y dmpe en THF y MeOH para obtener el compuesto $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3](\text{Y})$ ($\text{Y} = \text{PF}_6^-$, Br) (rdto. 55-65 %).[7]

Anal. Calc. para $\text{W}_3\text{Br}_3\text{S}_4\text{P}_7\text{F}_6\text{C}_{18}\text{H}_{48}$: S, 8.47; C, 14.27; H, 3.19. Exp.: S, 8.33; C, 14.37; H, 3.15

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CH_3CN , 121 MHz) δ : -143.87 (sept, 1P, $^1\text{J}_{\text{P-F}} = 704.0$ Hz), 0.02 (s, 3P, $^1\text{J}_{\text{P-W}} = 171.5$ Hz), 2.03 (s, 3P, $^1\text{J}_{\text{P-W}} = 170.8$ Hz)

IR (KBr) cm^{-1} : 1417 (i), 951 (i), 940 (i), 901 (i), 835 (i, P-F), 557 (i, P-F), 440 (d, W- $\mu_3\text{S}$), 430 (d, W- $\mu_3\text{S}$), 354 (d, W- $\mu_3\text{S}$)

UV-Vis (CH₃CN) nm: 580 (b), 358 (h), 318 (b), 271 (b)

EM (CH₃CN, 80 V) m/z: 1370 (M⁺), 1221 (M⁺ - dmpe)

[Mo₃S₄(dppe)₃Cl₃](PF₆) (4)

Se parte de {Mo₃S₇Cl₄}_n (0.150 g, 0.23 mmol) y dppe (0.600 g, 1.51 mmol) en 25 mL de CH₃CN seco, obteniéndose 0.385 g (rdto. 90 %) de un sólido verde caracterizado como (4).

La síntesis original de este complejo parte de [R₄N](Mo₃S₄Cl₆) (R = Me, Et) y dppe en MeOH para obtener el compuesto [Mo₃S₄(dppe)₃Cl₃](Cl) (rdto. 51 %).[8]

Anal. Calc. para Mo₃Cl₃S₄P₇F₆C₇₂H₇₈: S, 6.43; C, 50.30; H, 3.64. Exp.: S, 6.58; C, 50.52; H, 3.92

RMN ³¹P{¹H} (CH₃CN, 121 MHz) δ : -143.87 (sept, 1P, ¹J_{P-F} = 704.0 Hz), 26.92 (t, 3P, ³J_{P-Ptrans} = 10.0 Hz), 36.32 (t, 3P, ³J_{P-Ptrans} = 10.0 Hz)

IR (KBr) cm^{-1} : 1483 (i), 1434 (i), 1099 (i), 1024 (i), 839 (m, P-F), 739 (i), 693 (i), 557 (m, P-F), 520 (i), 410 (d, Mo- $\mu_3\text{S}$), 359 (d, Mo- $\mu_3\text{S}$)

UV-Vis (CH₃CN) nm : 638 (b), 490 (h), 408 (b), 350 (h), 302 (h)

EM (CH₃CN, 80 V) m/z : 1718 (M⁺), 1319 (M⁺ - dppe)

[Mo₃S₄(dppe)₃Br₃](PF₆) (5)

Se parte de {Mo₃S₇Br₄}_n (0.150 g, 0.18 mmol) y dppe (0.400 g, 1.00 mmol) en 25 mL de CH₃CN seco, obteniéndose 0.216 g (rdto. 70 %) de un sólido verde caracterizado como (5).

La síntesis original de este complejo parte de [R₄N](Mo₃S₄Br₆) (R = Me, Et) y dppe en MeOH para obtener el compuesto [Mo₃S₄(dppe)₃Br₃](Br) (rdto. 48 %).[8]

Anal. Calc. para Br₃Mo₃S₄P₇F₆C₇₂H₇₈: S, 6.43; C, 46.93; H, 3.64. Exp.: S, 6.30; C, 47.15; H, 3.89

RMN ³¹P{¹H} (CH₃CN, 121 MHz) δ : -143.87 (sept, 1P, ¹J_{P-F} = 704.0 Hz), 21.26 (t, 3P, ³J_{P-Ptrans} = 9.2 Hz), 34.05 (t, 3P, ³J_{P-Ptrans} = 9.2 Hz)

IR (KBr) cm^{-1} : 1484 (i), 1434 (i), 1097 (i), 839 (i, P-F), 740 (i), 692 (i), 557 (m, P-F), 512 (i), 410 (d, Mo- $\mu_3\text{S}$), 357 (d, Mo- $\mu_3\text{S}$)

UV-Vis (CH₃CN) nm : 641 (b), 419 (b), 360 (h), 323 (h)

EM (CH₃CN, 80 V) *m/z* : 1851 (M⁺), 1453 (M⁺- dppe)

[W₃S₄(dppe)₃Br₃](PF₆) (6)

Se parte de {W₃S₇Br₄}_n (0.100 g, 0.09 mmol) y dppe (0.200 g, 0.50 mmol) en 25 mL de CH₃CN seco, obteniéndose 0.160 g (rdto. 77 %) de un azul oscuro caracterizado como (6).

Anal. Calc. para W₃Br₃S₄P₇F₆C₇₂H₇₈: S, 5.68; C, 41.46; H, 3.21. Exp.: S, 5.75; C, 41.33; H, 3.23

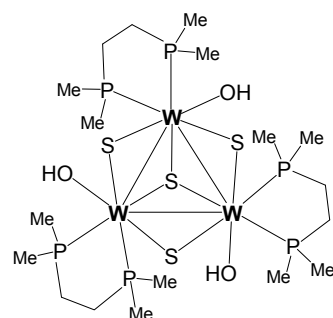
RMN ³¹P{¹H} (CH₃CN, 121 MHz) δ: -143.87 (sept, 1P, ¹J_{P-F} = 704.0 Hz), 2.94 (d, 3P, ²J_{P-Pgem} = 5.5 Hz, ¹J_{P-W} = 151.46 Hz), 7.90 (d, 3P, ²J_{P-Pgem} = 5.5 Hz, ¹J_{P-W} = 159.36 Hz)

IR (KBr) cm⁻¹: 1485 (i), 1434 (i), 1098 (i), 839 (i, P-F), 740 (i), 692 (i), 557 (i, P-F), 518 (i), 438 (m, W-μ₃S), 419 (d, W-μ₃S), 371 (d, W-μ₃S)

UV-Vis (CH₃CN) nm : 570 (b), 365 (h), 327 (b), 288 (b)

EM (CH₃CN, 80 V) *m/z* : 2115 (M⁺), 1717 (M⁺- dppe)

[W₃S₄(dmpe)₃(OH)₃](PF₆) (7)



A una disolución de [W₃S₄(dmpe)₃Br₃](PF₆) (3) (0.200 g, 0.13 mmol) en 120 mL de CH₃CN:H₂O (1:1) se le añade 10 mL de NaOH 0.1 M (1.00 mmol) y se agita a temperatura ambiente durante 4 horas, produciéndose un cambio de color de azul a rosa. Después de eliminar parte del disolvente a vacío (ca. 60 mL), se extrae el producto deseado con CH₂Cl₂. La disolución resultante se lava repetidamente con agua (3 x 15 mL), se seca con MgSO₄ y se filtra. La adición de Et₂O a la disolución precipita el producto deseado, se separa por filtración y se seca al vacío obteniéndose 0.105 g (rdto. 60 %) de un producto rosa caracterizado como (7).

Anal. Calc. para W₃S₄P₇F₆O₃C₁₈H₅₁: S, 9.67; C, 16.30; H, 3.88. Exp.: S, 9.81; C, 16.72; H, 3.79

RMN $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , 202 MHz) δ : -144.20 (sept, 1P, $^1\text{J}_{\text{P-F}} = 704.0$ Hz), -5.62 (s, 3P, $^1\text{J}_{\text{P-W}} = 169.2$ Hz), 9.47 (s, 3P, $^1\text{J}_{\text{P-W}} = 204.0$ Hz)

RMN ^1H (CD_3CN , 500 MHz, -5°C) δ : 0.60 (d, 9H, CH_3 , $^2\text{J}_{\text{P-H}} = 9.1$ Hz), 1.64 (d, 9H, CH_3 , $^2\text{J}_{\text{P-H}} = 9.8$ Hz), 1.85 (m, 6H, CH), 1.83 (d, 9H, CH_3 , $^2\text{J}_{\text{P-H}} = 9.3$ Hz), 1.90 (m, 6H, CH), 2.08 (d, 9H, CH_3 , $^2\text{J}_{\text{P-H}} = 9.0$ Hz), 2.65 (m, 6H, CH), 2.71 (m, 6H, CH), 4.25 (d, 3H, OH , $^3\text{J}_{\text{P-H}} = 15.6$ Hz)

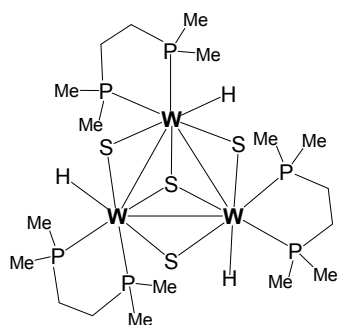
RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , 126 MHz) δ : 6.10 (d, CH_3 , $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 27.0$ Hz), 9.50 (d, CH_3 , $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 25.5$ Hz), 12.80 (d, CH_3 , $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 30.0$ Hz), 19.28 (d, CH_3 , $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 29.5$ Hz), 26.30 (dd, CH_2 , $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 20.5$ Hz, $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 9.5$ Hz), 27.60 (dd, CH_2 , $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 25.3$ Hz, $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 9.0$ Hz)

IR (KBr) cm^{-1} : 1417 (i), 950 (i), 939 (i), 898 (i), 840 (i, P-F), 557 (i, P-F), 495 (i), 433 (m, $\text{W}-\mu_3\text{S}$)

UV-Vis (CH_3CN) nm: 517 (b), 317 (b), 260 (sh)

EM (CH_3CN , 75 V) m/z : 1181 (M^+), 1163 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 1031 ($\text{M}^+ - \text{dmpe}$), 1013 ($\text{M}^+ - \text{dmpe} - \text{H}_2\text{O}$)

$[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3](\text{PF}_6)$ (**8**)



A una suspensión de $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3](\text{PF}_6)$ (**3**) (0.275 g, 0.18 mmol) en 40 mL de THF seco se le añade LiBH_4 (0.185 g, 8.60 mmol) en atmósfera de nitrógeno. El color de la disolución cambia de azul a rosa en 5 minutos. La suspensión se deja reaccionar durante 3 horas, seguidamente se evapora a sequedad y el sólido resultante se redissuelve en CH_2Cl_2 . La disolución se lava repetidamente con agua (3 x 15 mL) y la fase orgánica se seca con MgSO_4 , se filtra y se evapora a sequedad, obteniéndose 0.225 g (rdto. 97 %) de sólido color rosa caracterizado como (**8**).

Las síntesis original de este complejo parte de $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3](\text{BPh}_4)$ y LiBH_4 en THF para obtener el compuesto $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3](\text{BPh}_4)$ (rdto. 70 %). La purificación de este producto se lleva a cabo únicamente por filtración y cristalización con Et_2O a baja temperatura.[6]

Anal. Calc. para $W_3S_4P_7C_{18}H_{51}F_6$: S, 10.03; C, 16.91; H, 4.02. Exp.: S, 9.93; C, 17.03; H, 4.17

$RMN^{31}P\{^1H\}$ (CD_3CN , 121 MHz) δ : -144.00 (sept, 1P, $^1J_{P-F} = 704.0$ Hz), -7.61 (d, 3P, $^2J_{P-P} = 20.6$ Hz, $^1J_{P-W} = 107.9$ Hz), 11.74 (d, 3P, $^2J_{P-P} = 20.7$ Hz, $^1J_{P-W} = 161.9$ Hz)

RMN^1H (CD_2Cl_2 , 300 MHz) δ : δ : -0.84 (dd, 3H hidruro, $^2J_{P1-H} = 46.4$, $^2J_{P2-H} = 16.5$ Hz), 0.54 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{P-H} = 9.0$ Hz), 1.72 (m, 3H, CH_2), 1.80 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{P-H} = 9.9$ Hz), 2.15 (m, 3H, CH_2), 2.20 (m, 3H, CH_2), 2.23 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{P-H} = 9.3$ Hz), 2.37 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{P-H} = 9.3$ Hz), 2.72 (m, 3H, CH_2)

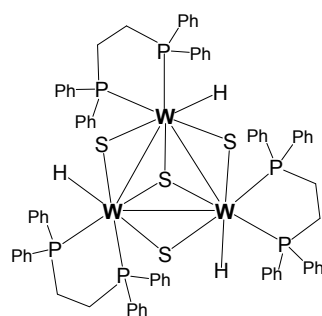
$RMN^{13}C\{^1H\}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ : 14.28 (d, CH_3 , $^1J_{C-P} = 21.2$ Hz), 21.13 (d, CH_3 , $^1J_{C-P} = 34.3$ Hz), 22.71 (d, 2 x CH_3 , $^1J_{C-P} = 29.2$ Hz), 29.45 (dd, CH_2 , $^1J_{C-P} = 31.2$ Hz, $^2J_{C-P} = 10.8$ Hz), 29.74 (dd, CH_2 , $^1J_{C-P} = 34.3$ Hz, $^2J_{C-P} = 16.6$ Hz)

$UV-Vis$ (CH_2Cl_2) nm: 504 (b), 355 (h), 302 (h), 263 (h), 239 (b)

IR (KBr) cm^{-1} : 1719 (m, W-H), 947 (i), 937 (i), 840 (i, P-F), 557 (i, P-F), 439 (d, $W-\mu_3S$), 420 (d, $W-\mu_3S$), 341 (d)

EM (CH_3CN , 85 V) m/z : 1133 (M^+), 984 ($M^+ - dmpe$)

$[W_3S_4(dppe)_3H_3](PF_6)$ (9)



A una suspensión del cluster $[W_3S_4(dppe)_3Br_3](PF_6)$ (6) (0.500 g, 0.22 mmol) en 20 mL de metanol seco, se le añade poco a poco $NaBH_4$ en exceso (0.700 g, 18.50 mmol) y se deja reaccionar agitando durante dos horas a temperatura ambiente. Al cabo de quince minutos la disolución adquiere una tonalidad rosa oscura. La mezcla de reacción se evapora a sequedad, se redissuelve en CH_2Cl_2 y la disolución se lava repetidamente con agua (3 x 15 mL). Una vez separada la fase orgánica, se seca con $MgSO_4$, se filtra y se evapora a sequedad, obteniéndose 0.205 g (rdto. 46 %) de un sólido rosa caracterizado como (9).

Anal. Calc. para $W_3S_4P_7F_6C_{78}H_{75}$: S, 6.45; C, 45.33; H, 3.80. Exp.: S, 6.38; C, 45.43; H, 3.92

$RMN^{31}P\{^1H\}$ (CD_3CN , 121 MHz) δ : -143.90 (sept, 1P, $^1J_{P-F} = 704.0$ Hz), 7.05 (s, 3P, $^1J_{P-W} = 97.6$ Hz), 38.56 (s, 3P, $^1J_{P-W} = 181.3$ Hz)

RMN 1H (CD₃CN, 300 MHz) δ : 0.97 (dd, 3H hidruro, $^2J_{P1-H} = 58.0$, $^2J_{P2-H} = 23.2$ Hz), 3.02 (m, 3H, CH₂), 3.20 (m, 3H, CH₂), 3.35 (m, 3H, CH₂), 3.50 (m, 3H, CH₂), 7.50-7.50 (m, 30H C₆H₅)

RMN $^{13}C\{^1H\}$ (CD₃CN, 75 MHz) δ : 28.66 (dd, CH₂, $^1J_{C-P} = 19.5$ Hz, $^2J_{C-P} = 14.0$ Hz), 29.63 (dd, CH₂, $^1J_{C-P} = 28.1$ Hz, $^2J_{C-P} = 11.0$ Hz), 132.46 (d, C₆H₅, $^1J_{C-P} = 9.0$ Hz), 132.70 (d, C₆H₅, $^1J_{C-P} = 7.3$ Hz), 133.16 (d, C₆H₅, $^1J_{C-P} = 9.2$ Hz), 134.03 (d, C₆H₅, $^1J_{C-P} = 10.4$ Hz).

IR (KBr) cm⁻¹: 1794 (m, W-H), 1483 (i), 1434 (i), 1095 (i), Ar-H), 840 (i, P-F), 741 (i), 691 (i), 557 (m, P-F), 514 (i), 442 (d, W- μ_3 S), 421 (m, W- μ_3 S), 370 (d, W- μ_3 S)

UV-Vis (CH₃CN) nm : 502 (b), 327 (b), 274 (b)

EM (CH₃CN, 80 V) m/z : 1877 (M⁺)

Reacción de [W₃S₄(dmpe)₃(OH)₃](PF₆) con NaOH 0.1 M

A una solución diluida de [W₃S₄(dmpe)₃(OH)₃](PF₆) (7) (5 mg en 5 mL de CH₃CN:H₂O (1:1)) se le añade un exceso de NaOH 0.1 M (ca 0.1 mL). La disolución se agita durante 24 horas a temperatura ambiente, sin que se observe cambio de color. Los espectros de masas y RMN no muestran cambio alguno de la naturaleza del producto de partida.

Reacción de [W₃S₄(dmpe)₃(OH)₃](PF₆) con HCl 0.1 M

A una solución diluida de [W₃S₄(dmpe)₃(OH)₃](PF₆) (7) (5 mg en 5 mL de CH₃CN:H₂O (1:1)) se le añade un exceso de HCl 0.1 M (ca. 0.1 mL). La disolución se agita durante 24 horas, a temperatura ambiente, observándose un ligero burbujeo y un cambio de color de rosa a azul. El producto de reacción ha sido identificado por EM y RMN como [W₃S₄(dmpe)₃Cl₃](PF₆).[6]

RMN $^{31}P\{^1H\}$ (CH₃CN, 121 MHz) δ : -144.00 (sept, 1P, $^1J_{P-F} = 704.0$ Hz), 4.43 (d, 3P, $^1J_{P-W} = 182.0$ Hz, $^2J_{P-P} = 1.5$ Hz), 5.36 (d, 3P, $^1J_{P-W} = 173.8$ Hz, $^2J_{P-P} = 1.5$ Hz)

EM (CH₃CN, 25 V) m/z : 1237 (M⁺)

Reacción de [W₃S₄(dmpe)₃(OH)₃](PF₆) con HBF₄ 0.1 M

A una solución diluida de [W₃S₄(dmpe)₃(OH)₃](PF₆) (7) (5 mg en 5 mL de CH₃CN:H₂O (1:1)) se le añade un exceso de HBF₄ 0.1 M (ca. 0.1 mL). La disolución se agita durante un día, a temperatura ambiente, observándose un ligero burbujeo

obteniéndose un producto color púrpura. El producto de reacción ha sido identificado mediante espectrometría de masas como $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{F}_3](\text{PF}_6)$.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 162 MHz) δ : -145.00 (sept, 1P, $^1\text{J}_{\text{P-F}} = 704.0$ Hz), 10.30 (d, 3P, $^2\text{J}_{\text{P-F}} = 92.0$ Hz), 13.50 (d, 3P, $^2\text{J}_{\text{P-P}} = 57.0$ Hz)

RMN ^{19}F ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 376 MHz) δ : -97.32 (d, $^1\text{J}_{\text{P-F}} = 713.1$), -203.0 (dd, 3P, $^2\text{J}_{\text{P-P}} = 57.0$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P-F}} = 92.0$ Hz)

EM (CH_2Cl_2 , 25 V) m/z : 1187 (M^+)

Reacción de $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{OH})_3](\text{PF}_6)$ con KCl

A una solución diluida de $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{OH})_3](\text{PF}_6)$ (**7**) (5 mg en 5 mL de $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1)) se le añade un exceso de KCl (3 mg). La disolución se agita durante 24 horas a temperatura ambiente, sin que se observe cambio de color. Los estudios por EM y RMN no muestran cambio alguno en la naturaleza del producto de partida.

Reacción de $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3](\text{PF}_6)$ con NaOH 0.1 M

A una solución diluida de $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3](\text{PF}_6)$ (**8**) (5 mg en 5 mL de $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1)) se le añade un exceso de NaOH 0.1 M (*ca.* 0.1 mL) y se agita durante 24 horas a temperatura ambiente, sin observarse cambio de color. Los estudios por EM y RMN no muestran cambio alguno en la naturaleza del producto de partida.

Reacción de $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ en mezclas $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ a reflujo

Una solución diluida de $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3](\text{PF}_6)$ (**8**) (5 mg en 5 mL de $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1)) se calienta a reflujo durante 6 días observándose un oscurecimiento paulatino del color de la disolución. El producto resultante ha sido identificado por EM y RMN como $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{OH})_3](\text{PF}_6)$ (**7**).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , 121 MHz) δ : -144.80 (sept, 1P, $^1\text{J}_{\text{P-F}} = 704.0$ Hz), -5.65 (s, 3P, $^1\text{J}_{\text{P-W}} = 167.1$ Hz), 9.45 (s, 3P, $^1\text{J}_{\text{P-W}} = 198.7$ Hz)

EM (CH_3CN , 25 V) m/z : 1181 (M^+)

Reacción de $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3](\text{PF}_6)$ con HCl 0.1 M

A una solución diluida de $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3](\text{PF}_6)$ (**8**) (5 mg en 5 mL de $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1)) se le añade un exceso de HCl 0.1 M (ca. 0.1 mL). La disolución se agita durante 24 horas a temperatura ambiente, observándose un ligero burbujeo y un cambio de color de rosa a azul. El producto resultante ha sido identificado mediante EM ($\text{M}^+ = 1237$ Da) y RMN como $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3](\text{PF}_6)\cdot[6]$

RMN ^1H (CH_3CN , 121 MHz) δ : -144.00 (sept, 1P, $^1\text{J}_{\text{P-F}} = 704.0$ Hz), 4.39 (d, 3P, $^1\text{J}_{\text{P-W}} = 181.5$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P-P}} = 1.5$ Hz), 5.34 (d, 3P, $^1\text{J}_{\text{P-W}} = 175.6$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P-P}} = 1.5$ Hz)
EM (CH_3CN , 25 V) m/z : 1237 (M^+)

Reacción de $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3](\text{PF}_6)$ con HBF_4 0.1 M

A una solución diluida de $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3](\text{PF}_6)$ (**8**) (5 mg en 5 mL de $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1)) se le añade un exceso de HBF_4 0.1 M (ca. 0.1 mL). La disolución se agita durante 24 horas a temperatura ambiente, obteniéndose un producto color púrpura. El producto de reacción ha sido identificado mediante espectrometría de masas como $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{F}_3](\text{PF}_6)$

RMN ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 162 MHz) δ : -145.00 (sept, 1P, $^1\text{J}_{\text{P-F}} = 704.0$ Hz), 10.30 (d, 3P, $^2\text{J}_{\text{P-F}} = 92.0$ Hz), 13.50 (d, 3P, $^2\text{J}_{\text{P-P}} = 57.0$ Hz)
RMN ^{19}F ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 376 MHz) δ : -97.32 (d, $^1\text{J}_{\text{P-F}} = 713.1$), -203.0 (dd, 3P, $^2\text{J}_{\text{P-P}} = 57.0$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P-F}} = 92.0$ Hz)
EM (CH_2Cl_2 , 25 V) m/z : 1187 (M^+)

Reacción de $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3](\text{PF}_6)$ con HNO_3 0.1 M

A una solución diluida de $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3](\text{PF}_6)$ (**8**) (5 mg en 5 mL de $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ (1:3)) se le añade un exceso de HNO_3 0.1 M (ca. 0.1 mL). La disolución se agita durante 24 horas a temperatura ambiente, observándose un ligero burbujeo y oscurecimiento de la disolución. Mediante análisis de EM se identifica una mezcla de especies con oxígeno $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{OH})_x\text{H}_{3-x}]^+$ ($x = 3-1$).

EM (CH_2Cl_2 , 25 V) m/z : 1149 ($[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{OH})\text{H}_2]^+$), 1165 ($[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{OH})_2\text{H}]^+$), 1181 ($[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{OH})_3]^+$)

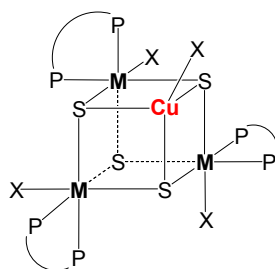
Reacción de $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3](\text{PF}_6)$ con KCl ó TBACl

A una solución diluida de $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3](\text{PF}_6)$ (**8**) (5 mg en 5 mL de $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1)) se le añade un exceso de KCl (3 mg) ó TBACl (10 mg). La disolución se agita durante 24 horas a temperatura ambiente, sin que se observe cambio de color. La espectrometría de masas y RMN no muestran cambio alguno en la naturaleza del producto de partida.

6.1.4. SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE CLUSTERS CUBOIDALES $[\text{M}_3\text{CuS}_4]$

$[\text{M}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{X}_4](\text{PF}_6)$ (M = Mo, W; X = Cl, Br), (**10**)-(12)

En la descripción de los procesos de síntesis de los clusters cuboidales de fórmula $[\text{M}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{X}_4](\text{PF}_6)$ (M = Mo, W; X = Cl, Br), se presenta en primer lugar el procedimiento general aplicable a los compuestos $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4](\text{PF}_6)$ (**10**), $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_4](\text{PF}_6)$ (**11**) y $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_4](\text{PF}_6)$ (**12**) y a continuación se describen los detalles específicos de la preparación y caracterización de cada uno de ellos.



A una disolución de $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{X}_3](\text{PF}_6)$ y TBAX, en THF seco se le añade un exceso de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{PF}_6)$ en atmósfera de nitrógeno, observándose un cambio de color inmediato. La mezcla de reacción se agita durante 24 h, con la consiguiente formación de un precipitado coloreado de aspecto coloidal, que se separa por centrifugación y posterior decantación. El sólido resultante se seca al vacío, se redissuelve en CH_2Cl_2 y se adsorbe en una columna cromatográfica. Después de lavar con acetona, se eluye el producto deseado con una solución de KPF_6 en acetona (10 mg/mL), obteniéndose una disolución concentrada de color intenso. Esta disolución se concentra a sequedad y se redissuelve en CH_2Cl_2 y se filtra para eliminar las sales inorgánicas insolubles KX y KPF_6 . La sal de TBAX 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 el producto deseado.

[Mo₃CuS₄(dmpe)₃Cl₄](PF₆) (10)

Se parte de una disolución de [Mo₃S₄(dmpe)₃Cl₃](PF₆) (**1**) (0.100 g, 0.09 mmol) y TBACl (0.050 g, 0.18 mmol) en 40 mL de THF seco y se añade [Cu(CH₃CN)₄](PF₆) (0.130 g, 0.35 mmol), obteniéndose 0.080 g (rdto. 73 %) de un producto marrón microcristalino caracterizado como (**10**).

Anal. Calc. para Mo₃CuCl₄S₄P₇F₆C₁₈H₄₈: C, 17.77; H, 3.98. Exp.: C, 17.73; H, 4.11

RMN ³¹P{¹H} (CH₃CN, 121 MHz) δ: -143.00 (sept, 1P, ¹J_{P-F} = 704.0 Hz), 25.20 (dd, 3P), 30.34 (dd, 3P) (Espectro de segundo orden AA'A''BB'B'')

IR (KBr) cm⁻¹: 1416 (i), 1289 (i), 1138 (i), 940 (i), 904 (i), 841 (i, P-F), 558 (i, P-F), 442 (d), 413 (d), 356 (d)

UV-Vis (CH₂Cl₂) nm: 669 (b), 493 (b), 375 (h), 309 (b)

EM (CH₂Cl₂, 85 V) m/z: 1072 (M⁺), 822 (M⁺ - CuCl - dmpe)

[Mo₃CuS₄(dmpe)₃Br₄](PF₆) (11)

Se parte de una disolución de [Mo₃S₄(dmpe)₃Br₃](PF₆) (**2**) (0.110 g, 0.09 mmol) y TBABr (0.057 g, 0.18 mmol) en 40 mL de THF seco y se añade [Cu(CH₃CN)₄](PF₆) (0.130 g, 0.35 mmol), obteniéndose 0.060 g (rdto. 49 %) de un producto marrón microcristalino caracterizado como (**11**).

Anal. Calc. para Br₄Mo₃CuS₄P₇F₆C₁₈H₄₈: C, 15.50; H, 3.47. Exp.: C, 15.58; H, 3.54

RMN ³¹P{¹H} (CH₃CN, 121 MHz) δ: -143.00 (sept, 1P, ¹J_{P-F} = 704.0 Hz), 19.71 (dd, 3P), 29.22 (dd, 3P) (Espectro de segundo orden AA'A''BB'B'')

IR (KBr) cm⁻¹: 1414 (i), 938 (i), 904 (i), 839 (i, P-F), 588 (i, P-F), 441 (d), 414 (d), 344 (d)

UV-Vis (CH₂Cl₂) nm: 670 (h), 504 (b), 379 (b), 271 (b)

EM (CH₂Cl₂, 85 V) m/z: 1250 (M⁺), 956 (M⁺ - CuBr - dmpe)

[W₃CuS₄(dmpe)₃Br₄](PF₆) (12)

Se parte de una disolución de [W₃S₄(dmpe)₃Br₃](PF₆) (**3**) (0.110 g, 0.07 mmol) y TBABr (0.055 g, 0.17 mmol) en 40 mL de THF seco y se añade [Cu(CH₃CN)₄](PF₆) (0.100 g, 0.27 mmol), obteniéndose 0.070 g (rdto. 58 %) de un producto verde microcristalino caracterizado como (**12**).

Anal. Calc. para $W_3Br_4CuS_4P_7F_6C_{18}H_{48}$: C, 13.04; H, 2.92. Exp.: C, 12.95; H, 2.77

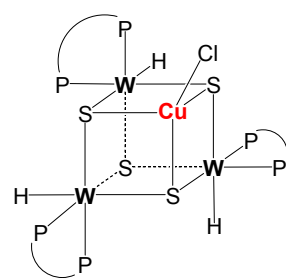
$RMN^{31}P\{^1H\}$ (CH_3CN , 121 MHz) δ : -143.05 (sept, 1P, $^1J_{P-F} = 704.0$ Hz), -2.56 (s, 3P, $^1J_{P-W} = 176.5$ Hz), -2.37 (s, 3P, $^1J_{P-W} = 166.2$ Hz)

IR (KBr) cm^{-1} : 1419 (i), 940 (i), 840 (i, P-F), 558 (i, P-F), 441 (d), 420(d), 358 (d)

$UV-Vis$ (CH_2Cl_2) nm: 603 (b), 441 (b), 331 (b), 285 (b)

EM (CH_2Cl_2 , 85 V) m/z: 1514 (M^+), 1218 ($M^+ - CuBr - dmpe$)

$[W_3CuS_4(dmpe)_3H_3Cl](PF_6)$ (**13**)



A una disolución de $[W_3S_4(dmpe)_3H_3](PF_6)$ (**8**) (0.090 g, 0.07 mmol) en 40 mL de CH_2Cl_2 seco se le añade $CuCl$ (0.007 g, 0.07 mmol) en atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente, observándose un cambio instantáneo de color de rosa a rojo. Transcurridas 2 horas de reacción, se filtra la mezcla y se evapora el filtrado a sequedad, obteniéndose 0.090 g (rdto. 93 %) de un sólido rojo caracterizado como (**13**).

Anal. Calc. para $W_3CuClS_4P_7F_6C_{18}H_{51}$: S, 9.31; C, 15.70; H, 3.73. Exp.: S, 9.25; C, 15.75; H, 3.72

$RMN^{31}P\{^1H\}$ (CD_3CN , 121 MHz) δ : -143.85 (sept, 1P, $^1J_{P-F} = 704.0$ Hz), -5.74 (s, 3P, $^1J_{P-W} = 125.8$ Hz), 6.66 (s, 3P, $^1J_{P-W} = 175.4$ Hz)

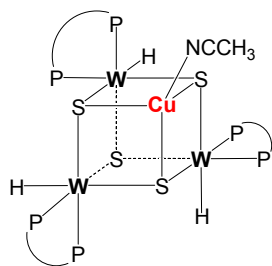
RMN^1H (CD_2Cl_2 , 500 MHz) δ : -0.32 (dd, 3H *hidruro*, $^2J_{P1-H} = 47.5$, $^2J_{P2-H} = 28.5$ Hz), 0.73 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{P-H} = 9.0$ Hz), 1.78 (m, 3H, CH_2), 1.98 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{P-H} = 10.2$ Hz), 2.09 (m, 3H, CH_2), 2.19 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{P-H} = 9.5$ Hz), 2.25 (m, 3H, CH_2), 2.31 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{P-H} = 9.3$ Hz), 2.74 (m, 3H, CH_2)

$RMN^{13}C\{^1H\}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz) δ : 14.15 (d, CH_3 , $^1J_{C-P} = 22.4$ Hz), 21.29 (d, CH_3 , $^1J_{C-P} = 19.6$ Hz), 21.74 (d, CH_3 , $^1J_{C-P} = 12.0$ Hz), 22.41 (d, CH_3 , $^1J_{C-P} = 33.3$ Hz), 29.22 (dd, CH_2 , $^1J_{C-P} = 30.0$ Hz, $^2J_{C-P} = 10.4$ Hz), 29.94 (dd, CH_2 , $^1J_{C-P} = 36.0$ Hz, $^2J_{C-P} = 10.9$ Hz)

IR (KBr) cm^{-1} : 1769 (m, W-H), 1093 (i), 937 (i), 841 (i, P-F), 748(m), 653 (m), 558 (i, P-F), 406 (d), 342 (d)

$UV-Vis$ (CH_2Cl_2) nm: 517 (b), 408 (b), 302 (h), 264 (b), 232 (b)

EM (CH_2Cl_2 , 85 V) m/z: 1232 (M^+), 984 ($M^+ - CuCl - dmpe$)

[W₃CuS₄(dmpe)₃H₃(CH₃CN)](PF₆)₂ (14)

A una disolución de [W₃S₄(dmpe)₃H₃](PF₆) (8) (0.100 g, 0.08 mmol) en 40 mL de CH₂Cl₂ seco se le añade [Cu(CH₃CN)₄](PF₆) (0.030 g, 0.08 mmol) en atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente, observándose un cambio instantáneo de color rosa a rojo. Transcurridas 2 horas de reacción, se filtra la disolución y se evapora a sequedad, obteniéndose 0.100 g (rdto. 83

%) de producto rojo caracterizado como (14). El producto evoluciona en disolución al cabo de 3 horas a derivados de fórmula [W₃S₄(dmpe)₃(OH)_xH_{3-x}](PF₆).

Anal. Calc. para W₃CuS₄P₈NF₁₂C₂₀H₅₄: S, 8.39; N, 0.92; C, 15.72; H, 3.56. Exp.: S, 8.34; N, 0.88; C, 15.71; H, 3.67.

RMN ³¹P{¹H} (CD₃CN, 202 MHz) δ: -143.80 (sept, 1P, ¹J_{P-F} = 704.0 Hz), -4.00 (s, 3P, ¹J_{P-W} = 118.2 Hz), 5.90 (s, 3P, ¹J_{P-W} = 176.0 Hz)

RMN ¹H (CD₃CN, 500 MHz) δ: 0.11 (dd, 3H *hidruro*, ²J_{P1-H} = 48.7, ²J_{P2-H} = 29.3 Hz), 0.71 (d, 9H, CH₃, ²J_{P-H} = 9.5 Hz), 1.84 (m, 3H, CH₂), 1.99 (d, 9H, CH₃, ²J_{P-H} = 10.4 Hz), 2.10 (m, 3H, CH₂), 2.18 (d, 9H, CH₃, ²J_{P-H} = 9.68 Hz), 2.25 (m, 3H, CH₂), 2.28 (d, 9H, CH₃, ²J_{P-H} = 9.35 Hz), 2.81 (m, 3H, CH₂)

RMN ¹³C{¹H} (CD₃CN, 126 MHz) δ: 18.81 (d, CH₃, ¹J_{C-P} = 22.9 Hz), 25.41 (d, CH₃, ¹J_{C-P} = 39.4 Hz), 25.36 (d, CH₃, ¹J_{C-P} = 30.7 Hz), 26.24 (d, CH₃, ¹J_{C-P} = 34.8 Hz), 33.02 (dd, CH₂, ¹J_{C-P} = 30.7 Hz, ²J_{C-P} = 9.6 Hz), 33.60 (dd, CH₂, ¹J_{C-P} = 35.3 Hz, ²J_{C-P} = 10.5 Hz)

IR (KBr) cm⁻¹: 2245 (i, CN), 1769 (m, W-H), 1681 (i, CN), 1644 (i, CN), 1419 (i), 1318 (i), 1288 (m), 1140 (m), 1085 (m), 1054 (m), 938 (i), 839 (i, P-F), 558 (i, P-F), 476 (d), 338 (d)

UV-Vis (CH₃CN) nm: 508 (b), 360 (b), 303 (b)

EM (CH₂Cl₂, 25 V) m/z: 620 (M²⁺), 600 (M²⁺ - CH₃CN)

Reacción de [W₃CuS₄(dmpe)₃H₃Cl](PF₆) con CO

A una disolución de [W₃CuS₄(dmpe)₃H₃Cl](PF₆) (13) (5 mg en 5 mL de CH₂Cl₂) se le burbujea CO durante 45 minutos a temperatura ambiente y se agita en atmósfera de CO durante 12 horas sin que se observe ningún cambio apreciable en el color de

la disolución. El espectro de IR y de masas del producto de reacción no muestra coordinación de CO al clúster de partida.

Reacción de $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3\text{Cl}](\text{PF}_6)$ con C_2H_4

A una disolución de $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3\text{Cl}](\text{PF}_6)$ (**13**) (5 mg en 5 mL de CH_2Cl_2) se le burbujea C_2H_4 durante 45 minutos a temperatura ambiente y se agita en atmósfera de C_2H_4 durante 12 horas sin que se observe ningún cambio apreciable en el color de la disolución. El espectro de IR y de masas del producto de reacción no muestra coordinación de CO al clúster de partida.

Reacción de $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3\text{Cl}](\text{PF}_6)$ con TBACl

A una solución diluida de $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3\text{Cl}](\text{PF}_6)$ (**13**) (5 mg en 5 mL de CH_3CN) se le añade un exceso de TBACl (3 mg) y se agita durante 24 horas a temperatura ambiente. El espectro de RMN muestra que el producto de partida se mantiene inalterado en estas condiciones.

Reacción de $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3\text{Cl}](\text{PF}_6)$ con HCl 0.1 M

A una solución diluida de $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3\text{Cl}](\text{PF}_6)$ (**13**) (25 mg, 0.02 mmol) en 2.7 mL de CH_3CN , se le añaden 2.7 mL (0.05 mmol) de HCl(ac) 0.02 M y se deja reaccionar con agitación continua durante 24 horas, observándose un cambio de color de la disolución de rojo a azul. El producto ha sido identificado por EM como $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$.

UV-Vis (CH_3CN) nm: 573 (b), 420 (b), 312 (b)

EM (CH_3CN , 25 V) m/z : 1234 (M^+)

Reacción de $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ con CO

A una solución diluida de $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ (**14**) (5 mg en 5 mL de CH_2Cl_2) se le burbujea CO durante 45 minutos a temperatura ambiente y la disolución se deja agitando durante 12 horas sin observarse cambio alguno en el color de la disolución. El espectro de IR y de masas del producto de reacción no muestra coordinación de CO a la molécula.

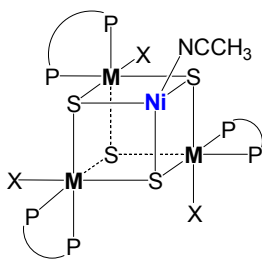
Reacción de $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ con C_2H_4

A una solución diluida de $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2$ (**14**) (5 mg en 5 mL de CH_2Cl_2) se le burbujea C_2H_4 durante 45 minutos a temperatura ambiente y la disolución se deja agitando durante 12 horas sin observarse cambio alguno en el color de la disolución. El espectro de IR y de masas del producto de reacción no muestra coordinación de C_2H_4 a la molécula.

6.1.5. SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE CLUSTERS CUBOIDALES $[\text{M}_3\text{NiS}_4]$

$[\text{M}_3\text{NiS}_4(\text{difos})_3\text{X}_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; difos = dmpe, dppe; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), (**15**)-(18)

En la descripción de los procesos de síntesis de los clusters triangulares de fórmula $[\text{M}_3\text{NiS}_4(\text{difos})_3\text{X}_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; difos = dmpe, dppe; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), se presenta en primer lugar el procedimiento general aplicable a los compuestos (**15**) a (**18**) y seguidamente se describen los detalles específicos para la preparación y la caracterización de cada uno de ellos.



A una disolución de $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{difos})_3\text{X}_3](\text{PF}_6)$ en CH_3CN seco se le añade un exceso de $\text{Ni}(\text{cod})_2$ bajo nitrógeno y se deja reaccionar durante 48 horas en continua agitación a temperatura ambiente. Después de eliminar el disolvente a vacío, el sólido resultante se redissuelve en CH_2Cl_2 y se adsorbe en una columna cromatográfica de gel de sílice, se lava con CH_2Cl_2 y se eluye una banda coloreada concentrada con una mezcla acetona y CH_2Cl_2 (1:3). La disolución resultante se evapora a sequedad, obteniéndose el producto deseado.

$[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)$ (**15**)

Se parte de una disolución de $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3](\text{PF}_6)$ (**1**) (0.400 g, 0.36 mmol) en 40 mL de CH_3CN seco y se añade $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (0.153 g, 0.56 mmol), obteniéndose 0.346 g (rdto. 79 %) de un producto verde microcristalino caracterizado como (**15**).

Anal. Calc. para $\text{Mo}_3\text{NiCl}_3\text{S}_4\text{P}_7\text{F}_6\text{NC}_2\text{O}_5\text{H}_5$: S, 10.53; N, 1.15; C, 19.73; H, 4.22. Exp.: S, 11.03; N, 0.76; C, 19.79; H, 4.17

$RMN\ ^{31}P\{^1H\}$ (CD_2Cl_2 , 121 MHz) δ : -145.00 (sept, 1P, $^1J_{P-F} = 704.0$ Hz), 17.74 (dd, 3P), 25.26 (dd, 3P), (Espectro de segundo orden AA'A''BB'B'')

IR (KBr) cm^{-1} : 2245 (m, Ni-CN), 1416 (i), 1299 (m), 1285 (m), 1135 (m), 952 (i), 939(i), 833 (i, P-F), 746 (m), 709 (m), 649 (m), 557 (i, P-F), 436 (d), 427 (d), 351 (d)

$UV-Vis$ (CH_2Cl_2) nm: 650(b), 463 (b), 330 (h), 260 (h), 237 (b)

EM (CH_2Cl_2 , 25 V) m/z: 1073 (M^+), 1032 ($M^+ - CH_3CN$)

$[Mo_3NiS_4(dmpe)_3Br_3(CH_3CN)](PF_6)$ (16)

Se parte de una disolución de $[Mo_3S_4(dmpe)_3Br_3](PF_6)$ (2) (0.300 g, 0.24 mmol) en 40 mL de CH_3CN seco y se añade $Ni(cod)_2$ (0.101 g, 0.37 mmol), obteniéndose 0.120 g (rdto. 31 %) de un producto verde microcristalino caracterizado como (16).

Anal. Calcd. para $Br_3Mo_3NiS_4P_7F_6NC_{20}H_{51}$: S, 9.49; N, 1.04; C, 17.78; H, 3.81. Exp.: S, 9.06; N, 0.75; C, 17.89; H, 3.72

$RMN\ ^{31}P\{^1H\}$ (CD_2Cl_2 , 121 MHz) δ : -145.00 (sept, 1P, $^1J_{P-F} = 704.0$ Hz), 10.95 (dd, 3P), 22.90 (dd, 3P), (Espectro de segundo orden AA'A''BB'B'')

$UV-Vis$ (CH_2Cl_2) nm: 656 (b), 470 (h), 270 (h), 240 (b)

EM (CH_3Cl_2 , 25 V) m/z: 1206 (M^+), 1165($M^+ - CH_3CN$)

$[Mo_3NiS_4(dppe)_3Cl_3(CH_3CN)](PF_6)$ (17)

Se parte de una disolución de $[Mo_3S_4(dppe)_3Cl_3](PF_6)$ (4) (0.500 g, 0.27 mmol) en 40 mL de CH_3CN seco y se añade $Ni(cod)_2$ (0.110 g, 0.40 mmol), obteniéndose 0.078 g (rdto. 15 %) de un producto verde microcristalino caracterizado como (17).

Anal. Calcd. para $Mo_3NiCl_3S_4P_7F_6NC_{80}H_{75}$: S, 6.54; N, 0.71; C, 48.96; H, 3.85. Exp.: S, 6.07; N, 1.20; C, 49.09; H, 4.10

$RMN\ ^{31}P\{^1H\}$ (CD_2Cl_2 , 121 MHz) δ : -145.00 (sept, 1P, $^1J_{P-F} = 704.0$ Hz), 26.59 (t, 3P, $^3J_{P-Ptrans} = 9.1$ Hz), 33.74 (t, 3P, $^3J_{P-Ptrans} = 10.0$ Hz)

$UV-Vis$ (CH_2Cl_2) nm: 646 (b), 500 (h), 240 (b)

EM (CH_2Cl_2 , 25 V) m/z: 1818 (M^+), 1777 ($M^+ - CH_3CN$)

[W₃NiS₄(dmpe)₃Br₃(CH₃CN)](PF₆) (18)

Se parte de una disolución de [W₃S₄(dmpe)₃Br₃](PF₆) (**3**) (0.350 g, 0.23 mmol) en 40 mL de CH₃CN seco y se añade Ni(cod)₂ (0.103 g, 0.37 mmol), obteniéndose 0.227 g (rdto. 61 %) de un producto verde microcristalino caracterizado como (**18**).

Anal. Calcd. para W₃Br₃NiS₄P₇F₆NC₂₀H₅₁: S, 7.94; N, 0.87; C, 14.88; H, 3.18. Exp.: S, 7.51; N, 0.81; C, 14.90; H, 3.03

RMN ³¹P{¹H} (CD₂Cl₂, 121 MHz) δ: -145.00 (sept, 1P, ¹J_{P-F} = 704.0 Hz), -10.55 (s, 3P, ¹J_{P-W} = 191.8 Hz), -8.55 (s, 3P, ¹J_{P-W} = 170.5 Hz)

UV-Vis (CH₂Cl₂) nm: 604 (b), 410 (h), 310 (h), 275 (b), 245 (b), 236 (b)

EM (CH₃Cl₂, 45 V) m/z: 1470 (M⁺), 1429 (M⁺ - CH₃CN)

[Mo₃NiS₄(dmpe)₃Cl₃(NC₅H₅)](PF₆) (19)

A una disolución de [Mo₃NiS₄(dmpe)₃Cl₃(CH₃CN)](PF₆) (**15**) (0.075 g, 0.06 mmol) en CH₂Cl₂ (30 mL) se le añade un exceso de piridina (2 mL, 24.50 mmol) y se agita durante 24 horas a temperatura ambiente, observándose un oscurecimiento paulatino. La disolución resultante se adsorbe en una columna cromatográfica que se lava con CH₂Cl₂, eluyendo una banda verde concentrada con una mezcla acetona:CH₂Cl₂ (1:3). Esta disolución se lleva a sequedad para dar lugar a 0.070 g (rdto. 91 %) de un producto verde oscuro identificado como (**19**)

Anal. Calcd. para Mo₃NiCl₃S₄P₇F₆NC₂₃H₅₃: S, 10.21; N, 1.12; C, 22.00; H, 4.25. Exp.: S, 9.77; N, 1.54; C, 22.01; H, 4.10

RMN ³¹P{¹H} (CD₂Cl₂, 121 MHz) δ: -145.00 (sept, 1P, ¹J_{P-F} = 704.0 Hz), 18.98 (dd, 3P), 24.80 (dd, 3P) (Espectro de segundo orden AA'A''BB'B'')

RMN ¹H (CD₂Cl₂, 500 MHz) δ: 1.31 (d, 9H, CH₃, ²J_{P-H} = 9.0 Hz), 1.59 (d, 9H, CH₃, ²J_{P-H} = 8.54 Hz), 1.70 (d, 9H, CH₃, ²J_{P-H} = 10.5 Hz), 1.85 (m, 3H, CH₂), 1.95 (m, 3H, CH₂), 1.96 (d, 9H, CH₃, ²J_{P-H} = 9.5 Hz), 2.35 (m, 3H, CH₂), 2.48 (m, 3H, CH₂), 7.16 (m, 2H, piridina), 7.69 (t, 1H, piridina, ³J_{H-H} = 10.0 Hz), 8.34 (d, 2H, piridina, ³J_{H-H} = 8.5 Hz)

RMN ¹³C{¹H} (CD₂Cl₂, 126 MHz) δ: 13.59 (d, CH₃, ¹J_{C-P} = 24.4 Hz), 14.34 (d, CH₃, ¹J_{C-P} = 23.7 Hz), 16.6 (d, CH₃, ¹J_{C-P} = 28.2 Hz), 20.85 (d, CH₃, ¹J_{C-P} = 26.7 Hz), 27.95 (dd, CH₂, ¹J_{C-P} = 34.4 Hz, ²J_{C-P} = 10.7 Hz), 28.65 (dd, CH₂, ¹J_{C-P} = 30.5 Hz, ²J_{C-P} = 11.4 Hz), 126.30 (s, CH, piridina), 138.00 (s, CH, piridina), 156.00 (s, CH, piridina)

UV-Vis (CH₂Cl₂) nm: 680 (b), 480 (b), 341 (b), 305 (b), 270 (h), 239 (b)

EM (CH₂Cl₂, 45 V) m/z: 1111 (M⁺), 1070 (M⁺ - NC₅H₅)

[Mo₃NiS₄(dmpe)₃Cl₃(SC₄H₈)](PF₆) (20)

A una disolución de [Mo₃NiS₄(dmpe)₃Cl₃(CH₃CN)](PF₆) (**15**) (0.075 g, 0.06 mmol) en CH₂Cl₂ (30 mL) se le añade un exceso de tetrahidrotiofeno (15 mL, 168.40 mmol) y se agita durante 24 horas a temperatura ambiente. La disolución resultante se adsorbe en una columna cromatográfica que se lava con CH₂Cl₂ y de la que se eluye una banda verde concentrada con una mezcla acetona : CH₂Cl₂ (1:3). Esta disolución se evapora a sequedad para dar lugar a 0.065 g (rdto. 83 %) de un producto verde oscuro identificado como (**20**).

Anal. Calcd. para Mo₃NiCl₃S₅P₇F₆C₂₂H₅₆: S, 12.68; C, 20.89; H, 4.46. Exp.: S, 12.20; C, 20.98; H, 4.18

RMN ³¹P{¹H} (CD₂Cl₂, 121 MHz) δ: -145.00 (sept, 1P, ¹J_{P-F} = 704.0 Hz), 18.34 (dd, 3P), 24.44 (dd, 3P) (Espectro de segundo orden AA'A''BB'B'')

RMN ¹H (CD₂Cl₂, 500 MHz) δ: 1.28 (d, 9H, CH₃, ²J_{P-H} = 9.0 Hz), 1.66 (d, 9H, CH₃, ²J_{P-H} = 10.6 Hz), 1.68 (d, 9H, CH₃, ²J_{P-H} = 10.9 Hz), 1.88 (m, 3H, CH₂), 1.90 (m, 3H, CH₂), 1.93 (d, 9H, CH₃, ²J_{P-H} = 9.8 Hz), 2.42 (m, 3H, CH₂), 2.50 (m, 3H, CH₂), 2.05 (m, 4H, tetrahidrotiofeno), 2.78 (m, 4H, tetrahidrotiofeno)

RMN ¹³C{¹H} (CD₂Cl₂, 126 MHz) δ: 13.46 (d, CH₃, ¹J_{C-P} = 23.0 Hz), 14.30 (d, CH₃, ¹J_{C-P} = 24.0 Hz), 16.28 (d, CH₃, ¹J_{C-P} = 29.3 Hz), 21.00 (d, CH₃, ¹J_{C-P} = 25.4 Hz), 27.76 (dd, CH₂, ¹J_{C-P} = 21.3 Hz, ²J_{C-P} = 11.6 Hz), 28.54 (dd, CH₂, ¹J_{C-P} = 29.0 Hz, ²J_{C-P} = 11.6 Hz), 31.20 (s, CH, tetrahidrotiofeno), 43.30 (s, CH, tetrahidrotiofeno)

UV-Vis (CH₂Cl₂) nm: 650 (b), 524 (b), 470 (b), 330 (h), 290 (h), 241 (b)

EM (CH₂Cl₂, 45 V) m/z: 1120 (M⁺), 1079 (M⁺ - SC₄H₈)

[Mo₃NiS₄(dmpe)₃Cl₃(CO)](PF₆) (21)

A una disolución de [Mo₃NiS₄(dmpe)₃Cl₃(CH₃CN)](PF₆) (**15**) (0.075 g, 0.06 mmol) en CH₂Cl₂ (10 mL) se le añade 1 mL de MeOH y se le burbujea CO durante 60 minutos y se agita en atmósfera de CO durante 24 horas a temperatura ambiente. La disolución marrón resultante se evapora a sequedad, obteniéndose 0.074 g (rdto. 100 %) de un producto marrón identificado como (**21**).

Anal. Calcd. para $\text{Mo}_3\text{NiCl}_3\text{S}_4\text{P}_7\text{F}_6\text{OC}_{19}\text{H}_{48}$: S, 10.65; C, 18.95; H, 4.02. Exp.: S, 10.14; C, 19.40; H, 4.11

$\text{RMN } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , 121 MHz) δ : -145.00 (sept, 1P, $^1\text{J}_{\text{P-F}} = 704.0$ Hz), 17.74 (dd, 3P), 23.72 (dd, 3P) (Espectro de segundo orden AA'A''BB'B'')

$\text{RMN } ^1\text{H}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz) δ : 1.30 (d, 9H, CH_3 , $^2\text{J}_{\text{P-H}} = 9.0$ Hz), 1.62 (d, 9H, CH_3 , $^2\text{J}_{\text{P-H}} = 9.0$ Hz), 1.67 (d, 9H, CH_3 , $^2\text{J}_{\text{P-H}} = 10.0$ Hz), 1.82 (m, 3H, CH_2), 1.90 (m, 3H, CH_2), 2.10 (d, 9H, CH_3 , $^2\text{J}_{\text{P-H}} = 9.8$ Hz), 2.35 (m, 3H, CH_2), 2.50 (m, 3H, CH_2)

$\text{RMN } ^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , 126 MHz) δ : 13.37 (d, CH_3 , $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 27.0$ Hz), 13.76 (d, CH_3 , $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 23.8$ Hz), 15.67 (d, CH_3 , $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 29.8$ Hz), 19.62 (d, CH_3 , $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 28.4$ Hz), 27.55 (dd, CH_2 , $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 25.2$ Hz, $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 10.1$ Hz), 28.27 (dd, CH_2 , $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 31.9$ Hz, $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 13.4$ Hz), 182.20 (s, CO)

IR (KBr) cm^{-1} : 2038 (i, CO), 1416 (i), 1299 (m), 1285 (m), 1135 (m), 952 (i), 939(i), 833 (i, P-F), 745 (m), 709 (m), 649 (m), 557 (i, P-F), 436 (d), 425 (d), 351 (d)

UV-Vis (CH_2Cl_2) nm: 520 (h), 390 (h), 312 (b), 260 (h), 236 (b)

EM (CH_2Cl_2 , 70 V) m/z: 1060 (M^+), 1019 ($\text{M}^+ - \text{CO}$)

$[\text{W}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3(\text{NC}_5\text{H}_5)](\text{PF}_6)$ (22)

A una disolución de $[\text{W}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)$ (**18**) (0.075 g, 0.05 mmol) en CH_2Cl_2 (30 mL) se le añade un exceso de piridina (8 mL, 98.10 mmol) y se agita durante 24 horas a temperatura ambiente. La disolución resultante se adsorbe en una columna cromatográfica que se lava con CH_2Cl_2 y de la que se eluye una banda verde concentrada con una mezcla acetona : CH_2Cl_2 (1:3). Esta disolución se evapora a sequedad, obteniéndose 0.068 g (rdto. 88 %) de un producto verde oscuro identificado como (**22**).

Anal. Calcd. para $\text{W}_3\text{Br}_3\text{NiS}_4\text{P}_7\text{F}_6\text{NC}_{23}\text{H}_{53}$: S, 7.76; N, 0.85; C, 16.71; H, 3.23. Exp.: S, 7.40; N, 0.79; C, 16.93; H, 3.16

$\text{RMN } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , 121 MHz) δ : -145.00 (sept, 1P, $^1\text{J}_{\text{P-F}} = 704.0$ Hz), -9.06 (s, 3P, $^1\text{J}_{\text{P-W}} = 190.1$), -8.51 (s, 3P, $^1\text{J}_{\text{P-W}} = 190.1$)

$\text{RMN } ^1\text{H}$ (CD_2Cl_2 , 500 MHz) δ : 1.34 (d, 9H, CH_3 , $^2\text{J}_{\text{P-H}} = 8.6$ Hz), 1.73 (d, 9H, CH_3 , $^2\text{J}_{\text{P-H}} = 8.5$ Hz), 1.86 (d, 9H, CH_3 , $^2\text{J}_{\text{P-H}} = 10.3$ Hz), 1.90 (m, 3H, CH_2), 1.96 (m, 3H, CH_2), 2.18 (d, 9H, CH_3 , $^2\text{J}_{\text{P-H}} = 9.3$ Hz), 2.45 (m, 3H, CH_2), 2.53 (m, 3H, CH_2), 7.07

(m, 2H, piridina), 7.66 (t, 1H, piridina, $^3J_{\text{H-H}} = 10.0$ Hz), 8.27 (d, 2H, piridina, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz)

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , 126 MHz) δ : 14.01 (d, CH_3 , $^1J_{\text{C-P}} = 27.5$ Hz), 14.39 (d, CH_3 , $^1J_{\text{C-P}} = 26.7$ Hz), 18.24 (d, CH_3 , $^1J_{\text{C-P}} = 32.8$ Hz), 22.23 (d, CH_3 , $^1J_{\text{C-P}} = 30.5$ Hz), 28.28 (dd, CH_2 , $^1J_{\text{C-P}} = 18.3$ Hz, $^2J_{\text{C-P}} = 9.2$ Hz), 31.31 (dd, CH_2 , $^1J_{\text{C-P}} = 33.6$ Hz, $^2J_{\text{C-P}} = 9.2$ Hz), 126.00 (s, CH, piridina), 138.50 (s, CH, piridina), 157.00 (s, CH, piridina)

UV-Vis (CH_2Cl_2) nm: 631 (b), 480 (h), 370 (h), 284 (b), 253 (b), 231 (b)

EM (CH_3Cl_2 , 45 V) m/z: 1508 (M^+), 1467 ($\text{M}^+ - \text{NC}_5\text{H}_5$)

$[\text{W}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3(\text{SC}_4\text{H}_8)](\text{PF}_6)$ (23**)**

A una disolución de $[\text{W}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)$ (**18**) (0.100 g, 0.06 mmol) en CH_2Cl_2 (30 mL) se le añade un exceso de tetrahidrotiofeno (15 mL, 168.40 mmol) y se agita durante 24 horas a temperatura ambiente. La disolución resultante se adsorbe en una columna cromatográfica que se lava con CH_2Cl_2 y de la que se eluye una banda verde concentrada con una mezcla acetona : CH_2Cl_2 (1:3). Esta disolución se evapora a sequedad para dar lugar a 0.080 g (rdto. 78 %) de un producto verde oscuro identificado como (**23**).

Anal. Calcd. para $\text{W}_3\text{Br}_3\text{NiS}_5\text{P}_7\text{F}_6\text{C}_{22}\text{H}_{56}$: S, 9.65; C, 15.90; H, 3.40. Exp.: S, 9.17; C, 15.94; H, 3.31

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , 121 MHz) δ : -145.00 (sept, 1P, $^1J_{\text{P-F}} = 704.0$ Hz), -10.01 (s, 3P, $^1J_{\text{P-W}} = 195.0$), -8.69 (s, 3P, $^1J_{\text{P-W}} = 160.4$)

RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 500 MHz) δ : 1.32 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{\text{P-H}} = 8.8$ Hz), 1.80 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{\text{P-H}} = 8.8$ Hz), 1.85 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{\text{P-H}} = 10.5$ Hz), 1.92 (m, 3H, CH_2), 1.98 (m, 3H, CH_2), 2.14 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{\text{P-H}} = 9.3$ Hz), 2.42 (m, 3H, CH_2), 2.48 (m, 3H, CH_2), 1.96 (m, 4H, tetrahidrotiofeno), 2.68 (m, 4H, tetrahidrotiofeno)

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , 126 MHz) δ : 13.92 (d, CH_3 , $^1J_{\text{C-P}} = 26.5$ Hz), 14.45 (d, CH_3 , $^1J_{\text{C-P}} = 26.0$ Hz), 17.84 (d, CH_3 , $^1J_{\text{C-P}} = 30.5$ Hz), 22.38 (d, CH_3 , $^1J_{\text{C-P}} = 28.3$ Hz), 28.21 (dd, CH_2 , $^1J_{\text{C-P}} = 17.3$ Hz, $^2J_{\text{C-P}} = 9.3$ Hz), 29.53 (dd, CH_2 , $^1J_{\text{C-P}} = 32.8$ Hz, $^2J_{\text{C-P}} = 9.0$ Hz), 31.40 (s, CH, tetrahidrotiofeno), 44.50 (s, CH, tetrahidrotiofeno)

UV-Vis (CH_2Cl_2) nm: 592 (b), 473 (b), 405 (h), 305 (h), 285 (b), 253 (b), 235 (b)

EM (CH_2Cl_2 , 45 V) m/z: 1517 (M^+), 1476 ($\text{M}^+ - \text{SC}_4\text{H}_8$)

[W₃NiS₄(dmpe)₃Br₃(CO)](PF₆) (24)

A una disolución de [W₃NiS₄(dmpe)₃Br₃(CH₃CN)](PF₆) (**19**) (0.075 g, 0.05 mmol) en CH₂Cl₂ (10 mL) se le añade 1 mL de MeOH y se le burbujea CO durante 30 minutos, observándose un cambio instantáneo de color de verde a marrón. Se deja en agitación continua bajo atmósfera de CO durante 24 horas y la disolución resultante se evapora a sequedad, obteniéndose 0.074 g (rdto. 100 %) de compuesto marrón identificado como (**24**).

Anal. Calcd. para W₃Br₃NiS₄P₇F₆O C₁₉H₄₈: S, 8.01; C, 14.25; H, 3.02. Exp.: S, 7.75; C, 14.27; H, 2.95

RMN ³¹P{¹H} (CD₂Cl₂, 121 MHz) δ: -145.00 (sept, 1P, ¹J_{P-F} = 704.0 Hz), -10.67 (s, 3P, ¹J_{P-F} = 200.0), -9.21 (s, 3P, ¹J_{P-F} = 142.9)

RMN ¹H (CD₂Cl₂, 500 MHz) δ: 1.30 (d, 9H, CH₃, ²J_{P-H} = 9.8 Hz), 1.75 (d, 9H, CH₃, ²J_{P-H} = 9.7 Hz), 1.87 (d, 9H, CH₃, ²J_{P-H} = 10.3 Hz), 1.94 (m, 3H, CH₂), 2.03 (m, 3H, CH₂), 2.13 (d, 9H, CH₃, ²J_{P-H} = 10.0 Hz), 2.38 (m, 3H, CH₂), 2.45 (m, 3H, CH₂)

RMN ¹³C{¹H} (CD₂Cl₂, 126 MHz) δ: 13.59 (d, 2CH₃, ¹J_{C-P} = 27.9 Hz), 17.15 (d, CH₃, ¹J_{C-P} = 33.9 Hz), 20.68 (d, CH₃, ¹J_{C-P} = 32.0 Hz), 27.60 (dd, CH₂, ¹J_{C-P} = 27.9 Hz, ²J_{C-P} = 8.2 Hz), 30.90 (dd, CH₂, ¹J_{C-P} = 34.9 Hz, ²J_{C-P} = 9.3 Hz), 180.30 (s, CO)

IR (KBr) cm⁻¹: 2017 (i, CO), 1416 (i), 1302 (m), 1285 (m), 1137 (m), 940 (i), 901 (m), 840 (i, P-F), 744 (m), 706 (m), 650 (m), 557 (i, P-F), 446 (d), 405 (d), 337 (d)

UV-Vis (CH₂Cl₂) nm: 442 (b), 309 (b), 234 (b), 570 (h)

EM (CH₂Cl₂, 70 V) m/z: 1457 (M⁺), 1416 (M⁺ - CO)

Reacción de [Mo₃NiS₄(dmpe)₃Cl₃(CH₃CN)](PF₆) con 4,4'-bipiridina

A una solución diluida de [Mo₃NiS₄(dmpe)₃Cl₃(CH₃CN)](PF₆) (**15**) (5 mg en 5 mL de CH₂Cl₂) se le añade un exceso de C₁₀H₈N₂ (3 mg disueltos en 1 mL de CH₂Cl₂) y se deja agitando durante 24 horas a temperatura ambiente, sin que se observe cambio de color. Mediante espectrometría de masas se identifican el producto de partida y [Mo₃NiS₄(dmpe)₃Cl₃(N₂C₁₀H₈)]⁺ en la disolución.

EM (CH₂Cl₂, 25 V) m/z: 1073 ([Mo₃NiS₄(dmpe)₃Cl₃(CH₃CN)]⁺), 1188 ([Mo₃NiS₄(dmpe)₃Cl₃(N₂C₁₀H₈)]⁺)

Reacción de $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)$ con *trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno

A una solución diluida de $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)$ (**15**) (5 mg en 5 mL de CH_2Cl_2) se le añade un exceso de $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$ (3 mg) y se deja agitando durante 24 horas sin que se observe cambio de color. Los análisis de EM muestran mezclas de producto de partida y $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3(\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{10})]^+$.

EM (CH_2Cl_2 , 25 V) m/z: 1073 ($[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{CN})]^+$), 1214 ($[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3(\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{10})]^+$)

Reacción de $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)$ con sulfuro de metilo

A una solución diluida de $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)$ (**15**) (5 mg en 5 mL de CH_2Cl_2) se le añade un exceso de CH_3SCH_3 (ca. 0.1 mL) y se agita durante 24 horas a temperatura ambiente, sin observarse cambio de color. El análisis de EM indica la existencia de una mezcla compleja de productos en disolución, de donde se identifica como producto mayoritario la especie $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{SCH}_3)]^+$.

EM (CH_2Cl_2 , 25 V) m/z: 1094 (M^+)

Reacción de $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)$ con TBACl

A una solución diluida de $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)$ (**15**) (5 mg en 5 mL de CH_2Cl_2) se le añade un exceso de TBACl (3 mg), obteniéndose unos cristales insolubles identificados como $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4]$.

IR (KBr) cm^{-1} : 1410 (i), 1290 (m), 1283 (m), 1174 (m), 1139 (m), 1004 (i), 940 (i), 901 (m), 837 (i, P-F), 798 (m), 708 (m), 648 (m), 555 (i, P-F), 443 (d), 424 (d), 353 (d)

Reacción de $[\text{W}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)$ con sulfuro de metilo

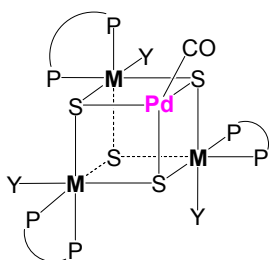
A una solución diluida de $[\text{W}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)$ (**18**) (5 mg en 5 mL de CH_2Cl_2) se le añade un exceso de CH_3SCH_3 (ca. 0.1 mL) y se agita durante 24 horas a temperatura ambiente, sin observarse cambio alguno de color. El análisis de EM indica la existencia de una mezcla compleja de productos en disolución, de donde se identifica como producto mayoritario la especie $[\text{W}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3(\text{CH}_3\text{SCH}_3)]^+$.

EM (CH_2Cl_2 , 25 V) m/z: 1491 (M^+)

6.1.6. SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE CLUSTERS CUBOIDALES $[M_3PdS_4]$

$[M_3PdS_4(dmpe)_3Y_3(CO)](PF_6)$ ($M = Mo, W$; $Y = Cl, H$), (25) y (26)

En la descripción de los procesos de síntesis de los clusters cuboidales de fórmula $[M_3PdS_4(dmpe)_3Y_3(CO)](PF_6)$ ($M = Mo, W$; $Y = Cl, H$), se presenta el procedimiento general aplicable a los compuestos $[Mo_3PdS_4(dmpe)_3Cl_3(CO)](PF_6)$ (25) y $[W_3PdS_4(dmpe)_3H_3(CO)](PF_6)$ (26) y a continuación se describen los detalles específicos de la preparación y caracterización de cada uno de ellos.



A una disolución de $[M_3S_4(dmpe)_3Y_3](PF_6)$ en CH_2Cl_2 seco se añade un exceso de $Pd_2(dba)_3$ y se burbujea CO durante 20 minutos a temperatura ambiente. Después de dejar la mezcla de reacción bajo atmósfera de CO y con agitación continua durante 12 horas, se filtra y se precipita el producto deseado con Et_2O . Este sólido se separa por filtración, se lava con Et_2O y se redissuelve con CH_2Cl_2 . La

solución resultante se filtra de nuevo y el filtrado se evapora a sequedad, obteniéndose el producto deseado.

$[Mo_3PdS_4(dmpe)_3Cl_3(CO)](PF_6)$ (25)

Se parte de una disolución de $[Mo_3S_4(dmpe)_3Cl_3](PF_6)$ (1) (0.200 g, 0.18 mmol) en 30 mL de CH_2Cl_2 seco, se le añade $Pd_2(dba)_3$ (0.090 g, 0.10 mmol) y se le burbujea CO, obteniéndose 0.188 g (rdto. 84 %) de un compuesto pardo microcristalino identificado como (25).

Anal. Calcd. para $PdMo_3Cl_3S_4P_7F_6OC_{19}H_{48}$: S, 10.24; O, 1.28; C, 18.22; H, 3.86. Exp.: S, 9.97; C, 18.44; H, 3.99.

RMN $^{31}P\{^1H\}$ (CD_2Cl_2 , 121 MHz) δ : -143.93 (sept, 1P, $^1J_{P-F} = 704.0$ Hz), 20.49 (dd, 3P), 24.58 (dd, 3P), (Espectro de segundo orden $AA'A''BB'B''$)

RMN 1H (CD_2Cl_2 , 500 MHz) δ : 1.33 (m, 3H, CH_2), 1.39 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{P-H} = 9.0$ Hz), 1.58 (m, 3H, CH_2), 1.65 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{P-H} = 9.5$ Hz), 1.68 (m, 3H, CH_2), 1.74 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{P-H} = 11.0$ Hz), 1.94 (m, 3H, CH_2), 2.00 (d, 9H, CH_3 , $^2J_{P-H} = 10.0$ Hz)

RMN $^{13}C\{^1H\}$ (CD_2Cl_2 , 126 MHz) δ : 12.61 (d, CH_3 , $^1J_{C-P} = 26.4$ Hz), 14.06 (d, CH_3 , $^1J_{C-P} = 24.8$ Hz), 15.41 (d, CH_3 , $^1J_{C-P} = 29.7$ Hz), 19.61 (d, CH_3 , $^1J_{C-P} = 28.0$ Hz),

27.10 (dd, CH₂, ¹J_{C-P} = 22.6 Hz, ²J_{C-P} = 3.0 Hz), 27.50 (dd, CH₂, ¹J_{C-P} = 27.7 Hz, ²J_{C-P} = 5.0 Hz).

IR (KBr) cm⁻¹: 2049 (i, CO), 1416 (i), 1299 (m), 1285 (m), 1136 (m), 939 (i), 901 (m), 840 (i, P-F), 745 (m), 711 (m), 650 (m), 557 (i, P-F), 439 (d), 409 (d), 347 (d)

UV-Vis (CH₂Cl₂) nm: 621 (b), 445 (h), 429 (b), 310 (h), 280 (h)

EM (CH₂Cl₂, 45 V) m/z: 1107 (M⁺), 1079 (M⁺ - CO)

[W₃PdS₄(dmpe)₃H₃(CO)](PF₆) (26)

Se parte de una disolución de [W₃S₄(dmpe)₃H₃](PF₆) (8) (0.200 g, 0.16 mmol) en 30 mL de CH₂Cl₂ seco, se le añade Pd₂(dba)₃ (0.080 g, 0.09 mmol) y se le burbujea CO, obteniéndose 0.199 g (rdto. 90 %) de un compuesto rojo microcristalino identificado como (26).

Anal. Calcd. para W₃PdS₄P₇F₆OC₁₉H₅₁: S, 9.08; O, 1.13; C, 16.15; H, 3.64. Exp.: S, 9.02; C, 16.54; H, 3.88

RMN ³¹P{¹H} (CD₂Cl₂, 121 MHz) δ: -143.44 (sept, 1P, ¹J_{P-F} = 704.0 Hz), -10.12 (d, 3P, ²J_{PP} = 9.7 Hz, ¹J_{P-W} = 133.7 Hz), 3.01 (d, 3P, ²J_{PP} = 6.1 Hz, ¹J_{P-W} = 181.0 Hz)

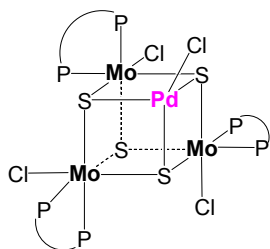
RMN ¹H (CD₂Cl₂, 500 MHz) δ: -2.68 (dd, 3H *hidruro*, ²J_{P1-H} = 46.0, ²J_{P2-H} = 28.5 Hz), 0.94 (d, 9H, CH₃, ²J_{P-H} = 9.0 Hz), 1.60 (m, 3H, CH₂), 1.86 (d, 3H, CH₃, ²J_{P-H} = 8.0 Hz), 1.75 (m, 3H, CH₂), 1.89 (d, 9H, CH₃, ²J_{P-H} = 7.5 Hz), 2.03 (d, 9H, CH₃, ²J_{P-H} = 9.0 Hz), 1.95 (m, 3H, CH₂), 2.10 (m, 3H, CH₂).

RMN ¹³C{¹H} (CD₂Cl₂, 126 MHz) δ: 14.71 (d, CH₃, ¹J_{C-P} = 25.3 Hz), 19.06 (d, CH₃, ¹J_{C-P} = 24.5 Hz), 21.19 (d, CH₃, ¹J_{C-P} = 30.2 Hz), 22.54 (d, CH₃, ¹J_{C-P} = 29.3 Hz), 28.50 (dd, CH₂, ¹J_{C-P} = 21.8 Hz, ²J_{C-P} = 3.0 Hz), 29.40 (dd, CH₂, ¹J_{C-P} = 25.7 Hz, ²J_{C-P} = 4.0 Hz).

IR (KBr) cm⁻¹: 2008 (i, CO), 1741 (i, W-H), 1418 (i), 1299 (m), 1285 (m), 1135 (m), 938 (i), 898 (m), 837 (i, P-F), 744 (m), 714 (m), 654 (m), 557 (i, P-F), 423 (d), 338 (d)

UV-Vis (CH₂Cl₂) nm: 515 (h), 463 (b), 392 (b)

EM (CH₂Cl₂, 45 V) m/z: 1268 (M⁺), 1240 (M⁺ - CO)

[Mo₃PdS₄(dmpe)₃Cl₄] (27)

Se parte de una disolución de [Mo₃S₄(dmpe)₃Cl₃](PF₆) (**1**) (0.100 g, 0.09 mmol) en 30 mL de CH₂Cl₂ seco, se le añade Pd₂(dba)₃ (0.041 g, 0.05 mmol) y TBACl (0.025 g, 0.09 mmol), y se agita durante 24 horas a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo de reacción, se adicionan a la suspensión *ca.* 50 mL de CH₂Cl₂:Et₂O (1:1) y se introduce en el congelador durante 1 hora. El

precipitado obtenido se separa por filtración y se lava con tolueno, obteniéndose 0.071 g (rdto. 71 %) de un producto verde oscuro identificado como (**27**) y que es moderadamente soluble en CH₂Cl₂, CH₃CN y THF.

RMN ³¹P{¹H} (CD₂Cl₂, 121 MHz) δ: -143.32 (sept, 1P, ¹J_{P-F} = 704.0 Hz), 20.41 (dd, 3P), 27.25 (dd, 3P), (Espectro de segundo orden AA'A''BB'B'')

IR (KBr) cm⁻¹: 1475 (i), 1421 (m), 1276 (m), 1059 (m), 943 (i), 904 (m), 843 (i, P-F), 740 (m), 708 (m), 650 (m), 558 (i, P-F), 438 (d), 414 (d), 352 (d)

UV-Vis (CH₂Cl₂) nm: 596 (b), 458 (b), 380 (b)

EM (CH₂Cl₂, 25 V) m/z: 1079

Reacción de [Mo₃PdS₄(dmpe)₃Cl₃(CO)](PF₆) con TBACl

A una solución diluida de [Mo₃PdS₄(dmpe)₃Cl₃(CO)](PF₆) (**25**) (5 mg en 5 mL de CH₂Cl₂) se le añade un exceso de TBACl (3 mg). La disolución se agita durante 24 horas a temperatura ambiente, y se observa un cambio de color a verde. La desaparición de la banda de vibración con CO y los resultados de EM dan lugar a la identificación del clúster [Mo₃PdS₄(dmpe)₃Cl₄].

IR (KBr) cm⁻¹: 1425 (m), 1289 (m), 1005 (m), 940 (i), 900 (m), 843 (i, P-F), 740 (m), 710 (m), 645 (m), 558 (i, P-F), 438 (d), 410 (d), 353 (d)

EM (CH₂Cl₂, 25 V) m/z: 1079

Reacción de [W₃PdS₄(dmpe)₃H₃(CO)](PF₆) con HCl 0.1 M

A una solución diluida de [W₃PdS₄(dmpe)₃H₃(CO)](PF₆) (**26**) (5 mg en 5 mL de CH₃CN:H₂O (1:1)) se le añade un exceso de HCl 0.1 M (*ca.* 0.1 mL). La disolución se agita durante 4 horas a temperatura ambiente, observándose un ligero burbujeo y

un oscurecimiento del color de la disolución. El producto ha sido identificado por EM como $[\text{W}_3\text{PdS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3(\text{CO})]^+$.

IR (KBr) cm^{-1} : 1990 (i, CO), 1420 (i), 1310 (m), 1272 (m), 1100 (m), 931 (i), 895 (m), 836 (i, P-F), 745 (m), 707 (m), 650 (m), 558 (i, P-F), 420 (d), 334 (d)

UV-Vis ($\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$) nm: 550 (b), 418 (b), 382 (b)

EM (CH_2Cl_2 , 25 V) m/z: 1370 (M^+)

Reacción de $[\text{W}_3\text{PdS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3(\text{CO})](\text{PF}_6)$ con TBACl

A una solución diluida de $[\text{W}_3\text{PdS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3(\text{CO})](\text{PF}_6)$ (**26**) (5 mg en 5 mL de CH_3CN) se le añade un exceso de TBACl (10 mg). La disolución se agita durante 24 horas a temperatura ambiente, sin que se observe cambio de color. Los resultados espectrofotométricos no muestran cambio alguno en la naturaleza del producto de partida.

UV-Vis (CH_3CN) nm: 520 (h), 463 (b), 390 (b)

IR (KBr) cm^{-1} : 1998 (i, CO), 1422 (i), 1321 (m), 1236 (m), 918 (i), 835 (m), 830 (i, P-F), 735 (m), 700 (m), 645 (m), 557 (i, P-F), 429 (d), 318 (d)

6.2. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL

6.2.1. 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 con detector de área, usando una radiación monocromática Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) a una distancia nominal entre el cristal y el detector de 4.0 cm. Se recoge un hemisferio de datos en tres recorridos a lo largo de ω , comenzando en $\omega = -28^\circ$ a valores de $\phi = 0, 90$ y 180° para los que se adquieren 606, 435 y 230 marcos respectivamente, con intervalos de 0.3° y el detector situado a $2\theta = 28^\circ$. La integración de los datos se realiza utilizando el programa SAINT. Se aplican correcciones por efectos de polarización y de absorción empírica con el programa SADABS.[9, 10]

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 5.10.[11]. En general, los átomos pertenecientes al clúster metálico se han refinado anisotrópicamente y el tipo de refinamiento viene representado en la figura ORTEP de las estructuras mediante esferas (isotrópico) o elipsoides (anisotrópico). Los átomos de hidrógeno se incluyen en posiciones idealizadas de modo que en el refinamiento se consideran como átomos “jinete”, con un parámetro de desplazamiento isotrópico igual a 1.2 veces el parámetro de desplazamiento isotrópico del átomo de carbono secundario o aromático al que está enlazado, o igual a 1.5 veces el valor del desplazamiento isotrópico del carbono primario.

La determinación estructural de cada uno de los compuestos clúster sintetizados en este trabajo se describe en los apartados numerados del 6.2.2 al 6.2.14. Para cada estructura se detallan el procedimiento de cristalización, las condiciones de resolución y los parámetros cristalográficos junto con las condiciones de registro y de refinamiento; seguidamente, se listan las distancias y ángulos interatómicos asociados a la primera esfera de coordinación de cada uno de los metales.

6.2.2. ESTRUCTURA DE $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Cl}_{2.25}\text{Br}_{0.75}](\text{BF}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$

La obtención de cristales adecuados para su determinación cristalográfica se ha llevado a cabo mediante difusión lenta de una disolución de CH_2Cl_2 que contiene una mezcla de $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Cl}_3]^+$, $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Cl}_2\text{Br}]^+$ y $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{ClBr}_2]^+$ con sales de BF_4^- y Cl^- en hexano, para dar lugar a cristales cúbicos, estables y de color verde.

El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial $C2/c$ centrosimétrico y perteneciente al sistema cristalino monoclinico. Los átomos de cloro y bromo coordinados al metal ocupan posiciones diferentes y se han refinado anisotrópicamente con una ocupación total de la unidad. Los fenilos se han definido como grupos rígidos. Los átomos pertenecientes al contraión BF_4^- y Cl^- muestran una ocupación de 0.5 para compensar la carga total del clúster. Tras el refinamiento de esta estructura se obtienen dos picos para los cuales no se ha encontrado un modelo adecuado de descripción, por lo que estos picos se incluyen como átomos de carbono para mejorar la fase total. Esta estructura se encuentra depositada en la base de datos CCDC con referencia 143507.

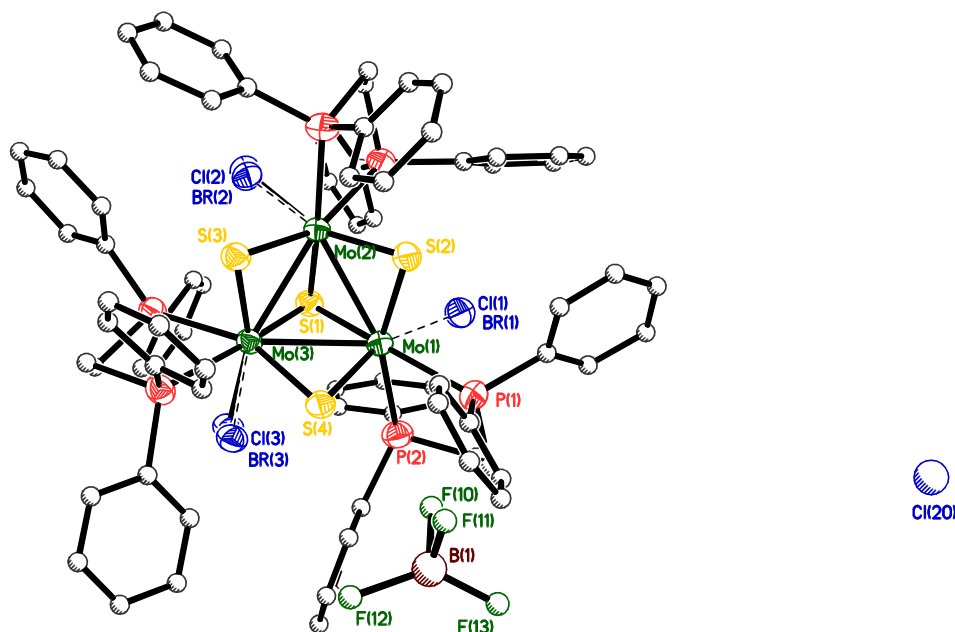


Figura 6.1

Estructura del compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dppe})_3\text{Cl}_{2.25}\text{Br}_{0.75}](\text{BF}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$

Tabla 6.1. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	[Mo ₃ S ₄ (dppe) ₃ Cl _{2.25} Br _{0.75}](BF ₄) _{0.5} ·Cl _{0.5}		
Fórmula	C ₇₈ H ₇₂ Mo ₃ S ₄ P ₆ B _{0.5} Cl _{2.75} - Br _{0.75} F ₂	Sistema cristalinico	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c	Peso fórmula	1872.11
a (Å)	44.548(3)	α (°)	
b (Å)	14.0108(11)	β (°)	98.671(2)
c (Å)	30.123(2)	γ (°)	
Z	8	Vol (Å³)	18587(2)
Color	verde	Tamaño del cristal (mm)	0.700 x 0.500 x 0.400
d_{calc} (mg/m³)	1.338	λ (Å)	0.71073
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	1.036	F (000)	7548
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.2043
Tiempo por marco (s)	25	R (σ)	0.1386
Límites θ (°)	0.92 y 18.85	Límites h, k, l (min/máx)	-40 ≤ h ≤ 40 -12 ≤ k ≤ 12 -27 ≤ l ≤ 27
Nº de reflexiones registradas	41644	Nº de reflexiones independientes	7306
<i>Resolución y refinamiento</i>			
Nº de variables	371	G. O. F. en F²	1.030
Nº de restricciones	0		
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0821	R1 (todos los datos)	0.1513
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.2463	wR2 (todos los datos)	0.2862
Δρ e⁻ residual (e·Å⁻³)	1.055 y -0.648	Máx. desplazam./σ	0.003

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum F_0} \quad wR2 = \frac{\left[\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] \right]^{1/2}}{\left[\sum [w(F_0^2)^2] \right]^{1/2}}$$

Tabla 6.2. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo(1)-S(2)	2.283(6)	Mo(2)-S(2)	2.322(6)
Mo(1)-S(4)	2.314(6)	Mo(2)-Cl(2)	2.48(4)
Mo(1)-S(1)	2.357(6)	Mo(2)-P(3)	2.576(6)
Mo(1)-Br(1)	2.53(4)	Mo(2)-Br(2)	2.60(4)
Mo(1)-Cl(1)	2.56(4)	Mo(2)-P(4)	2.665(7)
Mo(1)-P(2)	2.565(7)	Mo(2)-Mo(3)	2.776(3)
Mo(1)-P(1)	2.658(7)	Mo(3)-S(4)	2.270(6)
Mo(1)-Mo(3)	2.771(3)	Mo(3)-S(3)	2.319(6)
Mo(1)-Mo(2)	2.781(3)	Mo(3)-Cl(3)	2.51(2)
S(1)-Mo(2)	2.359(6)	Mo(3)-Br(3)	2.52(4)
S(1)-Mo(3)	2.363(6)	Mo(3)-P(5)	2.579(7)
Mo(2)-S(3)	2.277(6)	Mo(3)-P(6)	2.642(6)

Tabla 6.3. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(2)-Mo(1)-S(4)	98.5(2)	Cl(2)-Mo(2)-P(4)	74.4(8)
S(2)-Mo(1)-S(1)	105.7(2)	P(3)-Mo(2)-P(4)	78.1(2)
S(4)-Mo(1)-S(1)	104.8(2)	Br(2)-Mo(2)-P(4)	73.6(6)
S(2)-Mo(1)-Br(1)	162.5(9)	S(3)-Mo(2)-Mo(3)	53.55(15)
S(4)-Mo(1)-Br(1)	91.7(12)	S(2)-Mo(2)-Mo(3)	98.35(16)
S(1)-Mo(1)-Br(1)	85.1(16)	S(1)-Mo(2)-Mo(3)	54.06(15)
S(2)-Mo(1)-Cl(1)	160.6(10)	Cl(2)-Mo(2)-Mo(3)	140.3(8)
S(4)-Mo(1)-Cl(1)	88.6(9)	P(3)-Mo(2)-Mo(3)	134.65(17)
S(1)-Mo(1)-Cl(1)	89.8(12)	Br(2)-Mo(2)-Mo(3)	140.5(8)
Br(1)-Mo(1)-Cl(1)	5(3)	P(4)-Mo(2)-Mo(3)	102.09(15)
S(2)-Mo(1)-P(2)	84.7(2)	S(3)-Mo(2)-Mo(1)	98.93(17)
S(4)-Mo(1)-P(2)	83.7(2)	S(2)-Mo(2)-Mo(1)	52.22(15)
S(1)-Mo(1)-P(2)	165.1(2)	S(1)-Mo(2)-Mo(1)	53.83(15)
Br(1)-Mo(1)-P(2)	82.4(15)	Cl(2)-Mo(2)-Mo(1)	98.8(8)
Cl(1)-Mo(1)-P(2)	78.1(11)	P(3)-Mo(2)-Mo(1)	138.36(16)
S(2)-Mo(1)-P(1)	92.9(2)	Br(2)-Mo(2)-Mo(1)	99.6(7)
S(4)-Mo(1)-P(1)	158.3(2)	P(4)-Mo(2)-Mo(1)	142.94(16)
S(1)-Mo(1)-P(1)	89.6(2)	Mo(3)-Mo(2)-Mo(1)	59.82(7)
Br(1)-Mo(1)-P(1)	73.2(9)	Mo(1)-S(2)-Mo(2)	74.29(18)
Cl(1)-Mo(1)-P(1)	75.2(9)	S(4)-Mo(3)-S(3)	97.9(2)
P(2)-Mo(1)-P(1)	79.0(2)	S(4)-Mo(3)-S(1)	106.0(2)
S(2)-Mo(1)-Mo(3)	99.44(16)	S(3)-Mo(3)-S(1)	104.6(2)
S(4)-Mo(1)-Mo(3)	52.09(15)	S(4)-Mo(3)-Cl(3)	161.7(6)
S(1)-Mo(1)-Mo(3)	54.15(15)	S(3)-Mo(3)-Cl(3)	91.0(5)
Br(1)-Mo(1)-Mo(3)	98.0(9)	S(1)-Mo(3)-Cl(3)	87.0(7)
Cl(1)-Mo(1)-Mo(3)	99.2(9)	S(4)-Mo(3)-Br(3)	161.5(10)
P(2)-Mo(1)-Mo(3)	135.82(18)	S(3)-Mo(3)-Br(3)	91.7(7)
P(1)-Mo(1)-Mo(3)	143.66(17)	S(1)-Mo(3)-Br(3)	86.6(11)
S(2)-Mo(1)-Mo(2)	53.49(15)	Cl(3)-Mo(3)-Br(3)	0.8(13)
S(4)-Mo(1)-Mo(2)	98.13(17)	S(4)-Mo(3)-P(5)	83.1(2)
S(1)-Mo(1)-Mo(2)	53.90(15)	S(3)-Mo(3)-P(5)	84.5(2)
Br(1)-Mo(1)-Mo(2)	139.0(16)	S(1)-Mo(3)-P(5)	165.8(2)
Cl(1)-Mo(1)-Mo(2)	143.6(12)	Cl(3)-Mo(3)-P(5)	81.9(7)
P(2)-Mo(1)-Mo(2)	138.07(16)	Br(3)-Mo(3)-P(5)	82.2(11)
P(1)-Mo(1)-Mo(2)	103.45(16)	S(4)-Mo(3)-P(6)	92.5(2)
Mo(3)-Mo(1)-Mo(2)	59.99(6)	S(3)-Mo(3)-P(6)	158.6(2)
Mo(2)-S(1)-Mo(1)	72.27(17)	S(1)-Mo(3)-P(6)	90.2(2)
Mo(2)-S(1)-Mo(3)	72.00(18)	Cl(3)-Mo(3)-P(6)	74.3(5)
Mo(1)-S(1)-Mo(3)	71.90(18)	Br(3)-Mo(3)-P(6)	73.6(7)
S(3)-Mo(2)-S(2)	98.2(2)	P(5)-Mo(3)-P(6)	78.3(2)
S(3)-Mo(2)-S(1)	106.1(2)	S(4)-Mo(3)-Mo(1)	53.52(16)

Tabla 6.3 (continuación). Ángulos de enlace (°)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(2)-Mo(2)-S(1)	104.4(2)	S(3)-Mo(3)-Mo(1)	98.17(16)
S(3)-Mo(2)-Cl(2)	162.1(8)	S(1)-Mo(3)-Mo(1)	53.95(15)
S(2)-Mo(2)-Cl(2)	91.0(8)	Cl(3)-Mo(3)-Mo(1)	141.0(6)
S(1)-Mo(2)-Cl(2)	86.2(9)	Br(3)-Mo(3)-Mo(1)	140.5(11)
S(3)-Mo(2)-P(3)	81.1(2)	P(5)-Mo(3)-Mo(1)	136.54(18)
S(2)-Mo(2)-P(3)	86.4(2)	P(6)-Mo(3)-Mo(1)	103.02(16)
S(1)-Mo(2)-P(3)	165.7(2)	S(4)-Mo(3)-Mo(2)	99.35(16)
Cl(2)-Mo(2)-P(3)	84.2(9)	S(3)-Mo(3)-Mo(2)	52.15(16)
S(3)-Mo(2)-Br(2)	161.4(7)	S(1)-Mo(3)-Mo(2)	53.93(14)
S(2)-Mo(2)-Br(2)	91.7(6)	Cl(3)-Mo(3)-Mo(2)	98.7(6)
S(1)-Mo(2)-Br(2)	86.4(8)	Br(3)-Mo(3)-Mo(2)	99.0(10)
Cl(2)-Mo(2)-Br(2)	0.8(14)	P(5)-Mo(3)-Mo(2)	136.57(18)
P(3)-Mo(2)-Br(2)	83.9(8)	P(6)-Mo(3)-Mo(2)	144.05(18)
S(3)-Mo(2)-P(4)	92.6(2)	Mo(1)-Mo(3)-Mo(2)	60.18(7)
S(2)-Mo(2)-P(4)	159.5(2)	Mo(2)-S(3)-Mo(3)	74.30(19)
S(1)-Mo(2)-P(4)	89.1(2)	Mo(3)-S(4)-Mo(1)	74.39(19)

6.2.3. ESTRUCTURA DE $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{OH})_3](\text{BPh}_4)\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ $[\text{7}^+](\text{BPh}_4)\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$

La obtención de cristales adecuados para su determinación estructural se ha llevado a cabo a partir de la sal de tetrafenilborato del complejo $[\text{7}^+]$. La reacción de intercambio iónico en el complejo $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{OH})_3](\text{PF}_6)$ (**7**) se ha realizado a partir de una disolución de (**7**) en MeOH, donde se le añade un exceso de NaBPh₄ para dar lugar a un precipitado en el seno de la disolución del compuesto $[\text{7}^+](\text{BPh}_4)$. Este producto se filtra y se redisuelve en CH₂Cl₂. La cristalización de $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{OH})_3](\text{BPh}_4)$ se ha llevado a cabo mediante difusión lenta de una disolución concentrada de este complejo de CH₂Cl₂ en Et₂O. Se ha elegido un cristal estable al aire, de color rojo y de morfología regular para llevar a cabo la toma de datos, según las condiciones experimentales expresadas en la Tabla 6.4.

El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial centrosimétrico $P\bar{1}$ triclinico. El último mapa de Fourier presenta tres picos consistentes con una molécula de CH₂Cl₂ que se refina isotrópicamente como un grupo rígido. Las tablas 7.5 y 7.6 listan las distancias y ángulos de enlace más relevantes asociadas al clúster $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{OH})_3]^+$.

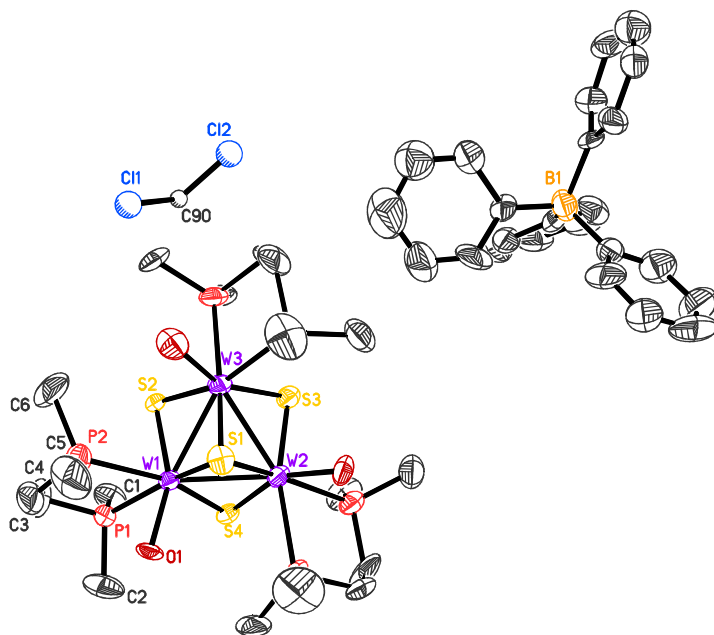


Figura 6.2

Estructura del compuesto $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{OH})_3](\text{BPh}_4)\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ $[\text{7}^+](\text{BPh}_4)\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Tabla 6.4. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	[W ₃ S ₄ (dmpe) ₃ (OH) ₃](BPh ₄)·CH ₂ Cl ₂	Sistema cristalinico	Triclinico
Fórmula	C ₄₃ H ₇₃ W ₃ S ₄ P ₆ BCl ₂ O ₃	Peso fórmula	1585.33
Grupo espacial	<i>P</i> $\bar{1}$	α (°)	75.901(8)
a (Å)	11.045(4)	β (°)	85.286(8)
b (Å)	15.670(6)	γ (°)	88.395(8)
c (Å)	17.674(6)	Vol (Å³)	2956.7(18)
Z	2	Tamaño del cristal (mm)	0.600 x 0.120 x 0.600
Color	rojo	λ (Å)	0.71073
d_{calc} (mg/m³)	1.781	F (000)	1540
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	6.249		
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.0661
Tiempo por marco (s)	25	R (σ)	0.1339
Límites θ (°)	1.19 y 23.26	Límites h, k, l (min/máx)	-6 ≤ h ≤ 12 -17 ≤ k ≤ 17 -18 ≤ l ≤ 19
Nº de reflexiones registradas	14291	Nº de reflexiones independientes	8490
<i>Resolución y refinamiento</i>			
Nº de variables	537	G. O. F. en F²	0.949
Nº de restricciones	0	R1 (todos los datos)	0.1173
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0656	wR2 (todos los datos)	0.1714
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.1470	Máx. desplazam./σ	0.008
Δρ e⁻ residual (e·Å⁻³)	2.399 y -1.834		

$$R1 = \frac{\sum \left| |F_0| - |F_c| \right|}{\sum F_0} \quad wR2 = \left[\frac{\sum \left[w(F_0^2 - F_c^2)^2 \right]}{\sum \left[w(F_0^2)^2 \right]} \right]^{1/2}$$

Tabla 6.5. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
W(1)-O(1)	2.094(11)	W(2)-S(1)	2.393(5)
W(1)-S(2)	2.333(4)	W(2)-P(3)	2.534(6)
W(1)-S(4)	2.354(5)	W(2)-P(4)	2.597(5)
W(1)-S(1)	2.373(5)	W(2)-W(3)	2.7785(12)
W(1)-P(1)	2.498(5)	W(3)-O(3)	2.102(13)
W(1)-P(2)	2.596(5)	W(3)-S(3)	2.333(5)
W(1)-W(3)	2.7589(13)	W(3)-S(2)	2.336(5)
W(1)-W(2)	2.7689(13)	W(3)-S(1)	2.389(5)
W(2)-O(2)	2.105(13)	W(3)-P(5)	2.508(5)
W(2)-S(4)	2.326(5)	W(3)-P(6)	2.576(6)
W(2)-S(3)	2.338(5)		

Tabla 6.6. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
O(1)-W(1)-S(2)	157.2(4)	S(3)-W(2)-W(1)	98.25(12)
O(1)-W(1)-S(4)	99.2(3)	S(1)-W(2)-W(1)	54.15(12)
S(2)-W(1)-S(4)	96.43(16)	P(3)-W(2)-W(1)	138.64(14)
O(1)-W(1)-S(1)	84.0(4)	P(4)-W(2)-W(1)	97.15(14)
S(2)-W(1)-S(1)	107.26(17)	O(2)-W(2)-W(3)	104.5(3)
S(4)-W(1)-S(1)	106.51(17)	S(4)-W(2)-W(3)	99.03(11)
O(1)-W(1)-P(1)	81.4(4)	S(3)-W(2)-W(3)	53.43(12)
S(2)-W(1)-P(1)	84.43(16)	S(1)-W(2)-W(3)	54.42(12)
S(4)-W(1)-P(1)	82.58(16)	P(3)-W(2)-W(3)	136.87(13)
S(1)-W(1)-P(1)	163.85(18)	P(4)-W(2)-W(3)	144.96(15)
O(1)-W(1)-P(2)	75.7(4)	W(1)-W(2)-W(3)	59.65(3)
S(2)-W(1)-P(2)	84.10(17)	O(3)-W(3)-S(3)	156.7(4)
S(4)-W(1)-P(2)	160.68(17)	O(3)-W(3)-S(2)	98.9(4)
S(1)-W(1)-P(2)	91.64(18)	S(3)-W(3)-S(2)	95.95(17)
P(1)-W(1)-P(2)	78.25(17)	O(3)-W(3)-S(1)	86.1(4)
O(1)-W(1)-W(3)	138.3(3)	S(3)-W(3)-S(1)	106.70(17)
S(2)-W(1)-W(3)	53.83(11)	S(2)-W(3)-S(1)	106.62(17)
S(4)-W(1)-W(3)	98.88(12)	O(3)-W(3)-P(5)	79.5(4)
S(1)-W(1)-W(3)	54.87(13)	S(3)-W(3)-P(5)	85.15(17)
P(1)-W(1)-W(3)	138.22(12)	S(2)-W(3)-P(5)	81.65(17)
P(2)-W(1)-W(3)	96.97(13)	S(1)-W(3)-P(5)	164.36(17)
O(1)-W(1)-W(2)	103.6(3)	O(3)-W(3)-P(6)	75.5(4)
S(2)-W(1)-W(2)	98.99(12)	S(3)-W(3)-P(6)	84.74(19)
S(4)-W(1)-W(2)	53.25(12)	S(2)-W(3)-P(6)	161.32(18)
S(1)-W(1)-W(2)	54.81(13)	S(1)-W(3)-P(6)	90.93(19)
P(1)-W(1)-W(2)	135.83(12)	P(5)-W(3)-P(6)	79.8(2)
P(2)-W(1)-W(2)	145.86(13)	O(3)-W(3)-W(1)	104.6(4)
W(3)-W(1)-W(2)	60.35(3)	S(3)-W(3)-W(1)	98.63(12)
O(2)-W(2)-S(4)	156.4(4)	S(2)-W(3)-W(1)	53.72(11)
O(2)-W(2)-S(3)	99.0(4)	S(1)-W(3)-W(1)	54.33(12)
S(4)-W(2)-S(3)	96.26(17)	P(5)-W(3)-W(1)	135.36(14)
O(2)-W(2)-S(1)	86.0(4)	P(6)-W(3)-W(1)	144.74(15)
S(4)-W(2)-S(1)	106.78(17)	O(3)-W(3)-W(2)	140.0(4)
S(3)-W(2)-S(1)	106.45(17)	S(3)-W(3)-W(2)	53.57(12)
O(2)-W(2)-P(3)	79.5(4)	S(2)-W(3)-W(2)	98.64(10)
S(4)-W(2)-P(3)	84.47(18)	S(1)-W(3)-W(2)	54.53(12)
S(3)-W(2)-P(3)	83.44(17)	P(5)-W(3)-W(2)	138.64(14)
S(1)-W(2)-P(3)	163.68(18)	P(6)-W(3)-W(2)	96.76(14)
O(2)-W(2)-P(4)	75.4(4)	W(1)-W(3)-W(2)	60.00(3)
S(4)-W(2)-P(4)	84.37(19)	W(1)-S(1)-W(3)	70.80(14)
S(3)-W(2)-P(4)	161.39(18)	W(1)-S(1)-W(2)	71.04(13)

Tabla 6.6 (continuación). Ángulos de enlace (°)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(1)-W(2)-P(4)	91.04(19)	W(3)-S(1)-W(2)	71.05(15)
P(3)-W(2)-P(4)	78.10(19)	W(1)-S(2)-W(3)	72.45(13)
O(2)-W(2)-W(1)	139.7(4)	W(3)-S(3)-W(2)	73.00(15)
S(4)-W(2)-W(1)	54.19(12)	W(2)-S(4)-W(1)	72.55(13)

6.2.4. ESTRUCTURA DE $[W_3S_4(dppe)_3H_3](BPh_4) [9^+](BPh_4)$

La obtención de cristales adecuados para su determinación cristalográfica se ha llevado a cabo mediante intercambio iónico a partir del producto $[W_3S_4(dppe)_3H_3](PF_6)$ (**9**). A una disolución de (**9**) en MeOH se le añade un exceso de NaBPh₄ dando lugar a un precipitado en el seno de la disolución del compuesto $[9^+](BPh_4)$. Este producto se filtra y se redisuelve en CH₂Cl₂. La cristalización de $[W_3S_4(dppe)_3H_3](BPh_4)$ se ha llevado a cabo mediante difusión lenta de esta disolución en hexano, para dar lugar a cristales estables al aire y con caras bien definidas.

El refinado de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial $P2_1/n$ centrosimétrico y perteneciente al sistema cristalino monoclinico. Los fenilos se han refinado como grupos rígidos. Las distancias y ángulos interatómicos más importantes del catión $[W_3S_4(dppe)_3H_3]^+$ se listan en las tablas 7.8 y 7.9. Esta estructura se encuentra depositada en la base de datos CCDC con referencia 143508.

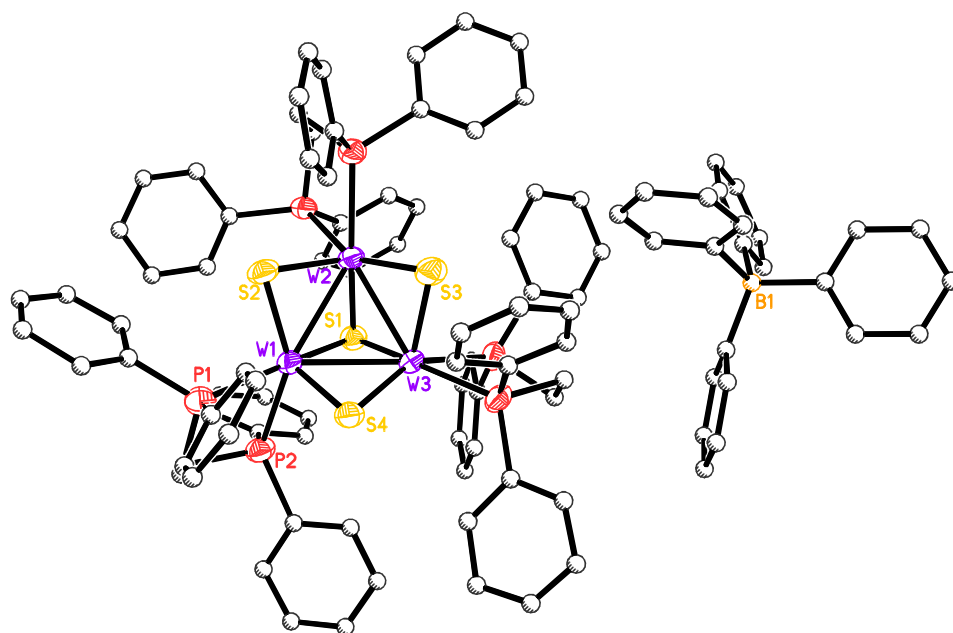


Figura 6.3

Estructura del compuesto $[W_3S_4(dppe)_3H_3](BPh_4) [9^+](BPh_4)$

Tabla 6.7. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	[W ₃ S ₄ (dpppe) ₃ H ₃](BPh ₄)	Sistema cristalinico	Monoclinico
Fórmula	C ₁₀₂ H ₈₂ W ₃ S ₄ P ₆ B	Peso fórmula	2184.10
Grupo espacial	P2 ₁ /n	α (°)	
a (Å)	16.1322(17)	β (°)	100.195(2)
b (Å)	29.443(3)	γ (°)	
c (Å)	19.549(2)	Vol (Å³)	9138.9(16)
Z	4	Tamaño del cristal (mm)	0.800 x 0.600 x 0.100
Color	rojo	λ (Å)	0.71073
d_{calc} (mg/m³)	1.587	F (000)	4300
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	4.010		
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.1924
Tiempo por marco (s)	20	R (σ)	0.1720
Límites θ (°)	1.26 y 20.82	Límites h, k, l (min/máx)	-16 ≤ h ≤ 14 -23 ≤ k ≤ 29 -19 ≤ l ≤ 18
Nº de reflexiones registradas	35172	Nº de reflexiones independientes	9573
<i>Resolución y refinamiento</i>			
Nº de variables	1001	G. O. F. en F²	1.032
Nº de restricciones	0	R1 (todos los datos)	0.1527
R1 final ([I>2σ(I)])	0.0675	wR2 (todos los datos)	0.1693
wR2 final ([I>2σ(I)])	0.1294	Máx. desplazam./σ	0.005
Δρ e⁻ residual (e·Å⁻³)	1.042 y -1.004		

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum F_0} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)]^2}{\sum [w(F_0^2)]^2} \right]^{1/2}$$

Tabla 6.8. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
W(1)-S(2)	2.316(6)	W(2)-S(3)	2.330(6)
W(1)-S(4)	2.334(6)	W(2)-S(2)	2.336(6)
W(1)-S(1)	2.374(6)	W(2)-P(3)	2.535(6)
W(1)-P(2)	2.512(7)	W(2)-P(4)	2.566(6)
W(1)-P(1)	2.574(6)	W(2)-W(3)	2.7624(12)
W(1)-W(3)	2.7737(14)	W(3)-S(4)	2.320(6)
W(1)-W(2)	2.7798(14)	W(3)-S(3)	2.336(7)
S(1)-W(3)	2.368(6)	W(3)-P(5)	2.522(6)
S(1)-W(2)	2.376(6)	W(3)-P(6)	2.573(6)

Tabla 6.9. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(2)-W(1)-S(4)	108.1(2)	S(3)-W(2)-W(3)	53.79(15)
S(2)-W(1)-S(1)	104.4(2)	S(2)-W(2)-W(3)	102.75(14)
S(4)-W(1)-S(1)	104.6(2)	S(1)-W(2)-W(3)	54.25(14)
S(2)-W(1)-P(2)	83.4(2)	P(3)-W(2)-W(3)	138.41(15)
S(4)-W(1)-P(2)	85.9(2)	P(4)-W(2)-W(3)	137.66(14)
S(1)-W(1)-P(2)	163.8(2)	S(3)-W(2)-W(1)	101.23(16)
S(2)-W(1)-P(1)	148.3(2)	S(2)-W(2)-W(1)	52.97(14)
S(4)-W(1)-P(1)	97.0(2)	S(1)-W(2)-W(1)	54.14(14)
S(1)-W(1)-P(1)	87.3(2)	P(3)-W(2)-W(1)	140.42(15)
P(2)-W(1)-P(1)	79.2(2)	P(4)-W(2)-W(1)	105.90(15)
S(2)-W(1)-W(3)	102.95(17)	W(3)-W(2)-W(1)	60.06(3)
S(4)-W(1)-W(3)	53.18(15)	W(1)-S(2)-W(2)	73.40(17)
S(1)-W(1)-W(3)	54.10(15)	S(4)-W(3)-S(3)	104.7(2)
P(2)-W(1)-W(3)	138.79(17)	S(4)-W(3)-S(1)	105.2(2)
P(1)-W(1)-W(3)	107.68(15)	S(3)-W(3)-S(1)	105.8(2)
S(2)-W(1)-W(2)	53.63(16)	S(4)-W(3)-P(5)	86.7(2)
S(4)-W(1)-W(2)	101.16(15)	S(3)-W(3)-P(5)	82.9(2)
S(1)-W(1)-W(2)	54.22(15)	S(1)-W(3)-P(5)	162.51(19)
P(2)-W(1)-W(2)	136.66(15)	S(4)-W(3)-P(6)	151.76(19)
P(1)-W(1)-W(2)	140.42(15)	S(3)-W(3)-P(6)	97.6(2)
W(3)-W(1)-W(2)	59.66(3)	S(1)-W(3)-P(6)	84.77(19)
W(3)-S(1)-W(1)	71.60(16)	P(5)-W(3)-P(6)	78.98(19)
W(3)-S(1)-W(2)	71.23(17)	S(4)-W(3)-W(2)	102.03(14)
W(1)-S(1)-W(2)	71.64(16)	S(3)-W(3)-W(2)	53.61(15)
C(1)-P(1)-C(13)	104.9(12)	S(1)-W(3)-W(2)	54.52(14)
S(3)-W(2)-S(2)	107.0(2)	P(5)-W(3)-W(2)	136.47(16)
S(3)-W(2)-S(1)	105.7(2)	P(6)-W(3)-W(2)	105.14(14)
S(2)-W(2)-S(1)	103.7(2)	S(4)-W(3)-W(1)	53.64(15)
S(3)-W(2)-P(3)	84.6(2)	S(3)-W(3)-W(1)	101.27(16)
S(2)-W(2)-P(3)	87.7(2)	S(1)-W(3)-W(1)	54.30(14)
S(1)-W(2)-P(3)	161.2(2)	P(5)-W(3)-W(1)	140.03(15)
S(3)-W(2)-P(4)	151.8(2)	P(6)-W(3)-W(1)	138.20(15)
S(2)-W(2)-P(4)	95.5(2)	W(2)-W(3)-W(1)	60.28(3)
S(1)-W(2)-P(4)	84.5(2)	W(2)-S(3)-W(3)	72.6(2)
P(3)-W(2)-P(4)	79.4(2)	W(3)-S(4)-W(1)	73.18(17)

6.2.5. ESTRUCTURA DE $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4](\text{PF}_6)$ (10)

A partir de una disolución concentrada de $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4](\text{PF}_6)$ en CH_2Cl_2 se obtienen cristales estables y con caras bien definidas mediante difusión lenta en Et_2O . Las condiciones de medida, los datos cristalinos y de refinamiento se listan en la Tabla 6.10.

El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial $P2_1/n$ y el sistema cristalino monoclinico, con β cercano a 90° . Todos los intentos de refinamiento de la estructura en un sistema cristalino ortorrómbico como cristal único o macla no mejoran los resultados obtenidos en un sistema monoclinico. Esta estructura se encuentra depositada en la base de datos CCDC con referencia 175246.

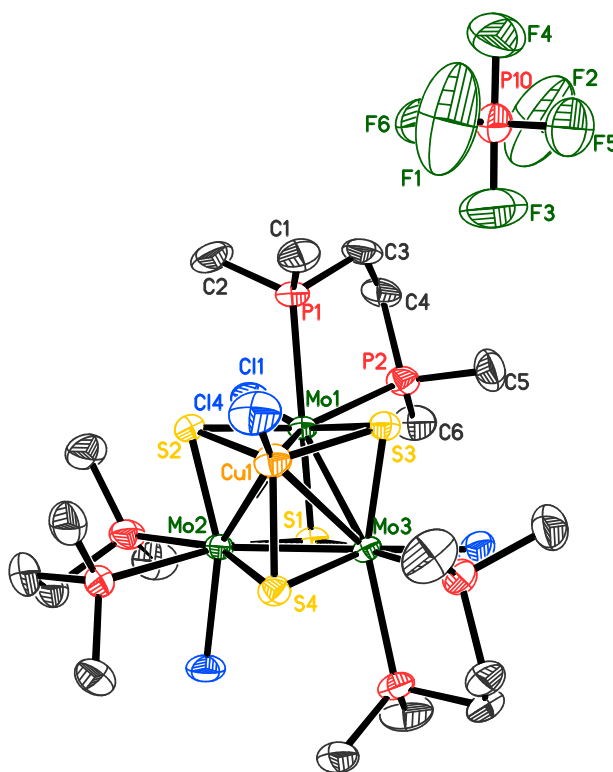


Figura 6.4

Estructura del compuesto $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4](\text{PF}_6)$ (10)

Tabla 6.10. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	[Mo ₃ Cu ₄ (dmpe) ₃ Cl ₄](PF ₆)		
Fórmula	C ₁₈ H ₄₈ Mo ₃ Cu ₄ Cl ₄ S ₄ P ₇ F ₆	Sistema cristalinico	Monoclinico
Grupo espacial	P2 ₁ /n	Peso fórmula	1216.75
a (Å)	12.5998(5)	α (°)	
b (Å)	15.7947(6)	β (°)	90.0360(10)
c (Å)	21.3968(9)	γ (°)	
Z	4	Vol (Å³)	4258.2(3)
Color	negro	Tamaño del cristal (mm)	0.230 x 0.100 x 0.070
d_{calc} (mg/m³)	1.898	λ (Å)	0.71073
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	2.108	F (000)	2408
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R (int)	0.0450
Tiempo por marco (s)	40	R (σ)	0.0504
Límites θ (°)	1.60 y 24.73	Límites h, k, l (min/máx)	-11 ≤ h ≤ 14 -18 ≤ k ≤ 17 -25 ≤ l ≤ 21
Nº de reflexiones registradas	23260	Nº de reflexiones independientes	7268
<i>Resolución y refinamiento</i>			
Nº de variables	388	G. O. F. en F²	0.947
Nº de restricciones	0		
R1 final ([I>2σ(I)])	0.0386	R1 (todos los datos)	0.0577
wR2 final ([I>2σ(I)])	0.0937	wR2 (todos los datos)	0.0991
Δρ e⁻ residual (e·Å⁻³)	1.727 y -1.007	Máx. desplazam./σ	0.049

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum F_0} \quad wR2 = \frac{\left[\sum [w(F_0^2 - F_c^2)]^2 \right]^{1/2}}{\left[\sum [w(F_0^2)]^2 \right]^{1/2}}$$

Tabla 6.11. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo(1)-S(3)	2.3172(13)	Mo(2)-P(4)	2.5894(15)
Mo(1)-S(2)	2.3609(14)	Mo(2)-Mo(3)	2.7835(6)
Mo(1)-S(1)	2.3714(14)	Mo(2)-Cu(1)	2.8250(8)
Mo(1)-Cl(1)	2.4829(14)	Mo(3)-S(4)	2.3211(14)
Mo(1)-P(1)	2.5394(15)	Mo(3)-S(3)	2.3632(14)
Mo(1)-P(2)	2.5851(15)	Mo(3)-S(1)	2.3685(14)
Mo(1)-Mo(2)	2.7815(6)	Mo(3)-Cl(3)	2.4584(14)
Mo(1)-Mo(3)	2.7822(6)	Mo(3)-P(5)	2.5324(15)
Mo(1)-Cu(1)	2.8231(8)	Mo(3)-P(6)	2.5950(15)
Mo(2)-S(2)	2.3227(14)	Mo(3)-Cu(1)	2.8204(8)
Mo(2)-S(4)	2.3584(14)	Cu(1)-Cl(4)	2.1798(16)
Mo(2)-S(1)	2.3697(14)	Cu(1)-S(2)	2.3026(15)
Mo(2)-Cl(2)	2.4774(15)	Cu(1)-S(4)	2.3057(15)
Mo(2)-P(3)	2.5366(16)	Cu(1)-S(3)	2.3061(15)

Tabla 6.12. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(3)-Mo(1)-S(2)	101.75(5)	Mo(3)-Mo(2)-Cu(1)	60.375(19)
S(3)-Mo(1)-S(1)	106.19(5)	S(4)-Mo(3)-S(3)	102.01(5)
S(2)-Mo(1)-S(1)	105.02(5)	S(4)-Mo(3)-S(1)	106.05(5)
S(3)-Mo(1)-Cl(1)	159.56(5)	S(3)-Mo(3)-S(1)	104.82(5)
S(2)-Mo(1)-Cl(1)	92.74(5)	S(4)-Mo(3)-Cl(3)	159.35(5)
S(1)-Mo(1)-Cl(1)	83.47(5)	S(3)-Mo(3)-Cl(3)	92.22(5)
S(3)-Mo(1)-P(1)	85.91(5)	S(1)-Mo(3)-Cl(3)	84.26(5)
S(2)-Mo(1)-P(1)	82.53(5)	S(4)-Mo(3)-P(5)	85.72(5)
S(1)-Mo(1)-P(1)	163.70(5)	S(3)-Mo(3)-P(5)	82.53(5)
Cl(1)-Mo(1)-P(1)	81.73(5)	S(1)-Mo(3)-P(5)	164.10(5)
S(3)-Mo(1)-P(2)	86.07(5)	Cl(3)-Mo(3)-P(5)	81.35(5)
S(2)-Mo(1)-P(2)	157.85(5)	S(4)-Mo(3)-P(6)	85.71(5)
S(1)-Mo(1)-P(2)	92.34(5)	S(3)-Mo(3)-P(6)	157.78(5)
Cl(1)-Mo(1)-P(2)	75.40(5)	S(1)-Mo(3)-P(6)	92.71(5)
P(1)-Mo(1)-P(2)	77.35(5)	Cl(3)-Mo(3)-P(6)	75.81(5)
S(3)-Mo(1)-Mo(2)	101.17(4)	P(5)-Mo(3)-P(6)	77.26(5)
S(2)-Mo(1)-Mo(2)	52.94(4)	S(4)-Mo(3)-Mo(1)	100.94(4)
S(1)-Mo(1)-Mo(2)	54.05(4)	S(3)-Mo(3)-Mo(1)	52.77(3)
Cl(1)-Mo(1)-Mo(2)	99.06(4)	S(1)-Mo(3)-Mo(1)	54.11(3)
P(1)-Mo(1)-Mo(2)	135.46(4)	Cl(3)-Mo(3)-Mo(1)	99.57(4)
P(2)-Mo(1)-Mo(2)	146.38(4)	P(5)-Mo(3)-Mo(1)	135.28(4)
S(3)-Mo(1)-Mo(3)	54.29(4)	P(6)-Mo(3)-Mo(1)	146.79(4)
S(2)-Mo(1)-Mo(3)	99.92(4)	S(4)-Mo(3)-Mo(2)	54.12(4)
S(1)-Mo(1)-Mo(3)	54.01(3)	S(3)-Mo(3)-Mo(2)	99.93(4)
Cl(1)-Mo(1)-Mo(3)	137.41(4)	S(1)-Mo(3)-Mo(2)	54.04(4)
P(1)-Mo(1)-Mo(3)	139.96(4)	Cl(3)-Mo(3)-Mo(2)	138.24(4)
P(2)-Mo(1)-Mo(3)	101.42(4)	P(5)-Mo(3)-Mo(2)	139.57(4)
Mo(2)-Mo(1)-Mo(3)	60.040(16)	P(6)-Mo(3)-Mo(2)	101.41(4)
S(3)-Mo(1)-Cu(1)	52.19(4)	Mo(1)-Mo(3)-Mo(2)	59.967(16)
S(2)-Mo(1)-Cu(1)	51.81(4)	S(4)-Mo(3)-Cu(1)	52.19(4)
S(1)-Mo(1)-Cu(1)	102.59(4)	S(3)-Mo(3)-Cu(1)	51.92(4)
Cl(1)-Mo(1)-Cu(1)	144.51(4)	S(1)-Mo(3)-Cu(1)	102.75(4)
P(1)-Mo(1)-Cu(1)	93.44(4)	Cl(3)-Mo(3)-Cu(1)	144.14(5)
P(2)-Mo(1)-Cu(1)	138.02(4)	P(5)-Mo(3)-Cu(1)	92.90(4)
Mo(2)-Mo(1)-Cu(1)	60.53(2)	P(6)-Mo(3)-Cu(1)	137.60(4)
Mo(3)-Mo(1)-Cu(1)	60.413(19)	Mo(1)-Mo(3)-Cu(1)	60.512(19)
S(2)-Mo(2)-S(4)	101.70(5)	Mo(2)-Mo(3)-Cu(1)	60.540(19)
S(2)-Mo(2)-S(1)	106.30(5)	Cl(4)-Cu(1)-S(2)	116.88(7)
S(4)-Mo(2)-S(1)	104.82(5)	Cl(4)-Cu(1)-S(4)	114.25(7)
S(2)-Mo(2)-Cl(2)	159.40(5)	S(2)-Cu(1)-S(4)	103.95(5)
S(4)-Mo(2)-Cl(2)	92.91(5)	Cl(4)-Cu(1)-S(3)	112.26(7)

Tabla 6.12 (continuación). Ángulos de enlace (°)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(1)-Mo(2)-Cl(2)	83.49(5)	S(2)-Cu(1)-S(3)	103.91(5)
S(2)-Mo(2)-P(3)	85.32(5)	S(4)-Cu(1)-S(3)	104.27(5)
S(4)-Mo(2)-P(3)	83.20(5)	Cl(4)-Cu(1)-Mo(3)	142.82(6)
S(1)-Mo(2)-P(3)	163.81(5)	S(2)-Cu(1)-Mo(3)	100.30(4)
Cl(2)-Mo(2)-P(3)	82.05(5)	S(4)-Cu(1)-Mo(3)	52.69(4)
S(2)-Mo(2)-P(4)	85.71(5)	S(3)-Cu(1)-Mo(3)	53.77(4)
S(4)-Mo(2)-P(4)	158.39(5)	Cl(4)-Cu(1)-Mo(1)	145.45(6)
S(1)-Mo(2)-P(4)	92.25(5)	S(2)-Cu(1)-Mo(1)	53.69(4)
Cl(2)-Mo(2)-P(4)	75.68(5)	S(4)-Cu(1)-Mo(1)	100.15(4)
P(3)-Mo(2)-P(4)	77.15(6)	S(3)-Cu(1)-Mo(1)	52.55(4)
S(2)-Mo(2)-Mo(1)	54.20(4)	Mo(3)-Cu(1)-Mo(1)	59.075(18)
S(4)-Mo(2)-Mo(1)	100.01(4)	Cl(4)-Cu(1)-Mo(2)	147.54(6)
S(1)-Mo(2)-Mo(1)	54.11(4)	S(2)-Cu(1)-Mo(2)	52.68(4)
Cl(2)-Mo(2)-Mo(1)	137.50(4)	S(4)-Cu(1)-Mo(2)	53.58(4)
P(3)-Mo(2)-Mo(1)	139.36(4)	S(3)-Cu(1)-Mo(2)	100.19(4)
P(4)-Mo(2)-Mo(1)	100.74(4)	Mo(3)-Cu(1)-Mo(2)	59.085(18)
S(2)-Mo(2)-Mo(3)	100.86(4)	Mo(1)-Cu(1)-Mo(2)	59.006(19)
S(4)-Mo(2)-Mo(3)	52.88(3)	Mo(3)-S(1)-Mo(2)	71.95(4)
S(1)-Mo(2)-Mo(3)	54.00(3)	Mo(3)-S(1)-Mo(1)	71.88(4)
Cl(2)-Mo(2)-Mo(3)	99.53(4)	Mo(2)-S(1)-Mo(1)	71.84(4)
P(3)-Mo(2)-Mo(3)	136.07(4)	Cu(1)-S(2)-Mo(2)	75.29(4)
P(4)-Mo(2)-Mo(3)	146.19(4)	Cu(1)-S(2)-Mo(1)	74.50(4)
Mo(1)-Mo(2)-Mo(3)	59.992(16)	Mo(2)-S(2)-Mo(1)	72.86(4)
S(2)-Mo(2)-Cu(1)	52.03(4)	Cu(1)-S(3)-Mo(1)	75.27(4)
S(4)-Mo(2)-Cu(1)	51.88(4)	Cu(1)-S(3)-Mo(3)	74.31(4)
S(1)-Mo(2)-Cu(1)	102.58(4)	Mo(1)-S(3)-Mo(3)	72.94(4)
Cl(2)-Mo(2)-Cu(1)	144.77(4)	Cu(1)-S(4)-Mo(3)	75.12(5)
P(3)-Mo(2)-Cu(1)	93.44(4)	Cu(1)-S(4)-Mo(2)	74.55(4)
P(4)-Mo(2)-Cu(1)	137.53(4)	Mo(3)-S(4)-Mo(2)	73.00(4)
Mo(1)-Mo(2)-Cu(1)	60.464(19)		

6.2.6. ESTRUCTURA DE $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_4](\text{PF}_6)$ (**11**)

Los cristales de $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_4](\text{PF}_6)$ se obtienen por difusión lenta en Et_2O de una disolución concentrada de este complejo en CH_2Cl_2 . Los cristales obtenidos son estables al aire y presentan caras bien definidas. La determinación estructural se ha llevado cabo a temperatura ambiente sobre un cristal de color negro y con aspecto de bloque.

El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial $P\bar{3}$ centrosimétrico y de sistema cristalino trigonal, aunque el parámetro de celda “c” se encuentra muy cercano a “a” y “b”. Se han encontrado dos grupos independientes de PF_6^- en posiciones especiales: uno de los aniones PF_6^- se refina anisotrópicamente mientras que el otro se refina como un grupo rígido con rotación alrededor del átomo de fósforo con un parámetro térmico fijado a 0.1 asignado a los átomos de flúor. Tras el refinamiento de esta estructura se obtienen siete picos muy intensos que se pueden atribuir a moléculas de disolvente desordenadas. No se ha encontrado un modelo adecuado para describirlas, por lo que estos picos se incluyen como átomos de carbono para mejorar la fase total. Esta estructura se encuentra depositada en la base de datos CCDC con referencia 175247.

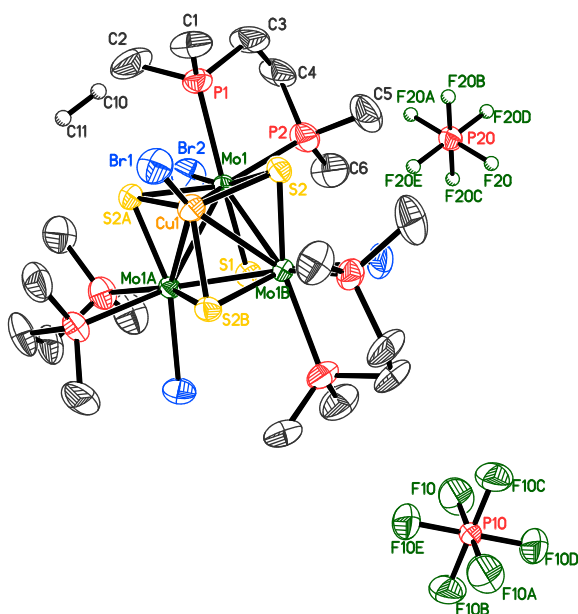


Figura 6.5

Estructura del compuesto $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_4](\text{PF}_6)$ (**11**)

Tabla 6.13. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	[Mo ₃ CuS ₄ (dmpe) ₃ Br ₄](PF ₆)	Sistema cristalinico	Trigonal
Fórmula	C ₂₄ H ₄₈ Mo ₃ Cu ₁ Br ₄ S ₄ P ₇ F ₆	Peso fórmula	1466.65
Grupo espacial	$P\bar{3}$	α (°)	90.0
a (Å)	13.9148(7)	β (°)	90.0
b (Å)	13.9148(7)	γ (°)	120.0
c (Å)	13.9454(10)	Vol (Å³)	2338.4(2)
Z	2	Tamaño del cristal (mm)	0.440 x 0.370 x 0.100
Color	negro	λ (Å)	0.71073
d_{calc} (mg/m³)	2.083	F (000)	1420
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	5.114		
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R (int)	0.0695
Tiempo por marco (s)	40	R (σ)	0.0468
Límites θ (°)	1.69 y 23.22	Límites h, k, l (min/máx)	-12 ≤ h ≤ 15 -15 ≤ k ≤ 15 -15 ≤ l ≤ 15
N° de reflexiones registradas	11482	N° de reflexiones independientes	2248
<i>Resolución y refinamiento</i>			
N° de variables	140	G. O. F. en F²	0.982
N° de restricciones	0	R1 (todos los datos)	0.0705
R1 final ([I > 2sigma(I)])	0.0441	wR2 (todos los datos)	0.1114
wR2 final ([I > 2sigma(I)])	0.0993	Máx. desplazam./σ	0.005
$\Delta\rho$ e residual (e·Å⁻³)	1.555 y -1.161		

$$R1 = \frac{\sum \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum F_o} \quad wR2 = \left[\frac{\sum \left[w(F_o^2 - F_c^2)^2 \right]}{\sum \left[w(F_o^2)^2 \right]} \right]^{1/2}$$

Tabla 6.14. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo(1)-S(2)	2.325(2)	Cu(1)-Br(1)	2.276(3)
Mo(1)-S(1)	2.353(3)	Cu(1)-S(2)	2.304(2)
Mo(1)-S(2)a	2.358(2)	Cu(1)-S(2)a	2.304(2)
Mo(1)-P(1)	2.552(2)	Cu(1)-S(2)b	2.304(2)
Mo(1)-P(2)	2.605(3)	Cu(1)-Mo(1)b	2.8227(16)
Mo(1)-Br(2)	2.6203(12)	Cu(1)-Mo(1)a	2.8227(16)
Mo(1)-Mo(1)b	2.7935(11)	S(1)-Mo(1)b	2.353(3)
Mo(1)-Mo(1)a	2.7935(11)	S(1)-Mo(1)a	2.353(3)
Mo(1)-Cu(1)	2.8227(16)	S(2)-Mo(1)b	2.358(2)

Se han utilizado las siguientes transformaciones de simetría para generar las posiciones de los átomos equivalentes:

a: $-y, x-y-1, z$; b: $-x+y+1, -x, z$

Tabla 6.15. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(2)-Mo(1)-S(1)	105.57(7)	P(2)-Mo(1)-Cu(1)	136.65(7)
S(2)-Mo(1)-S(2)a	101.78(11)	Br(2)-Mo(1)-Cu(1)	145.15(4)
S(1)-Mo(1)-S(2)a	104.51(7)	Mo(1)b-Mo(1)-Cu(1)	60.34(2)
S(2)-Mo(1)-P(1)	86.52(8)	Mo(1)a-Mo(1)-Cu(1)	60.34(2)
S(1)-Mo(1)-P(1)	164.33(9)	Br(1)-Cu(1)-S(2)	114.39(7)
S(2)a-Mo(1)-P(1)	82.16(8)	Br(1)-Cu(1)-S(2)a	114.39(7)
S(2)-Mo(1)-P(2)	84.91(9)	S(2)-Cu(1)-S(2)a	104.13(8)
S(1)-Mo(1)-P(2)	94.04(8)	Br(1)-Cu(1)-S(2)b	114.39(7)
S(2)a-Mo(1)-P(2)	157.55(9)	S(2)-Cu(1)-S(2)b	104.13(8)
P(1)-Mo(1)-P(2)	76.84(9)	S(2)a-Cu(1)-S(2)b	104.13(8)
S(2)-Mo(1)-Br(2)	159.86(7)	Br(1)-Cu(1)-Mo(1)	145.15(3)
S(1)-Mo(1)-Br(2)	83.01(6)	S(2)-Cu(1)-Mo(1)	52.77(6)
S(2)a-Mo(1)-Br(2)	93.37(6)	S(2)a-Cu(1)-Mo(1)	53.62(6)
P(1)-Mo(1)-Br(2)	82.45(7)	S(2)b-Cu(1)-Mo(1)	100.45(8)
P(2)-Mo(1)-Br(2)	76.21(7)	Br(1)-Cu(1)-Mo(1)b	145.15(3)
S(2)-Mo(1)-Mo(1)b	53.93(6)	S(2)-Cu(1)-Mo(1)b	53.62(6)
S(1)-Mo(1)-Mo(1)b	53.58(5)	S(2)a-Cu(1)-Mo(1)b	100.45(8)
S(2)a-Mo(1)-Mo(1)b	99.92(5)	S(2)b-Cu(1)-Mo(1)b	52.76(6)
P(1)-Mo(1)-Mo(1)b	140.17(7)	Mo(1)-Cu(1)-Mo(1)b	59.32(4)
P(2)-Mo(1)-Mo(1)b	101.27(7)	Br(1)-Cu(1)-Mo(1)a	145.15(3)
Br(2)-Mo(1)-Mo(1)b	136.47(3)	S(2)-Cu(1)-Mo(1)a	100.45(8)
S(2)-Mo(1)-Mo(1)a	100.76(6)	S(2)a-Cu(1)-Mo(1)a	52.76(6)
S(1)-Mo(1)-Mo(1)a	53.58(5)	S(2)b-Cu(1)-Mo(1)a	53.62(6)
S(2)a-Mo(1)-Mo(1)a	52.83(6)	Mo(1)-Cu(1)-Mo(1)a	59.32(4)
P(1)-Mo(1)-Mo(1)a	135.00(6)	Mo(1)b-Cu(1)-Mo(1)a	59.32(4)
P(2)-Mo(1)-Mo(1)a	147.56(7)	Mo(1)-S(1)-Mo(1)b	72.84(10)
Br(2)-Mo(1)-Mo(1)a	98.95(4)	Mo(1)-S(1)-Mo(1)a	72.84(10)
Mo(1)b-Mo(1)-Mo(1)a	60.0	Mo(1)b-S(1)-Mo(1)a	72.84(10)
S(2)-Mo(1)-Cu(1)	52.08(5)	Cu(1)-S(2)-Mo(1)	75.15(7)
S(1)-Mo(1)-Cu(1)	101.87(7)	Cu(1)-S(2)-Mo(1)b	74.52(7)
S(2)a-Mo(1)-Cu(1)	51.86(5)	Mo(1)-S(2)-Mo(1)b	73.23(7)
P(1)-Mo(1)-Cu(1)	93.40(7)		

Se han utilizado las siguientes transformaciones de simetría para generar las posiciones de los átomos equivalentes:

a: $-y, x-y-1, z$; b: $-x+y+1, -x, z$

6.2.7. ESTRUCTURA DE $[W_3CuS_4(dmpe)_3Br_4](PF_6)$ (**12**)

Los cristales de $[W_3CuS_4(dmpe)_3Br_4](PF_6)$ se obtienen por difusión lenta en Et_2O de una disolución concentrada de (**12**) en CH_2Cl_2 . La toma de datos se ha llevado a cabo con éxito a partir de un cristal de forma cuboidal, de color negro y estable; las medidas se han realizado según las condiciones expresadas en la Tabla 6.16.

El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial $P2_1/n$ centrosimétrico, con β cercano a 90° . Todos los intentos de refinamiento de la estructura en un sistema cristalino ortorrómbico como cristal único o macla no mejoran los resultados obtenidos en un sistema cristalino monoclinico. Tras el refinamiento de esta estructura se obtienen siete picos muy intensos que se pueden atribuir a moléculas de disolvente desordenadas. No se ha encontrado un modelo adecuado para describirlas, por lo que estos picos se incluyen como átomos de carbono para mejorar la fase total. Esta estructura se encuentra depositada en la base de datos CCDC con referencia 175248.

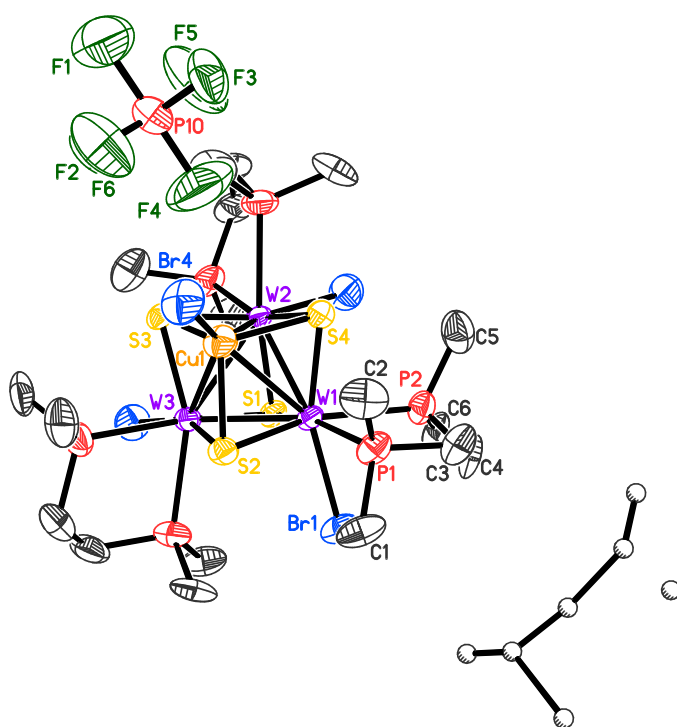


Figura 6.6

*Estructura del compuesto $[W_3CuS_4(dmpe)_3Br_4](PF_6)$ (**12**)*

Tabla 6.16. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	[W ₃ CuS ₄ (dmpe) ₃ Br ₄](PF ₆)	Sistema cristalinico	Monoclinico
Fórmula	C ₂₅ H ₄₈ W ₃ Cu ₁ Br ₄ S ₄ P ₇ F ₆	Peso fórmula	1742.39
Grupo espacial	P2 ₁ /n	α (°)	
a (Å)	12.7906(6)	β (°)	90.3590(10)
b (Å)	23.5941(11)	γ (°)	
c (Å)	16.3734(7)	Vol (Å³)	4941.1(4)
Z	4	Tamaño del cristal (mm)	0.410 x 0.220 x 0.110
Color	negro	λ (Å)	0.71073
d_{calc} (mg/m³)	2.342	F (000)	3248
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	11.059		
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.0623
Tiempo por marco (s)	60	R (σ)	0.0596
Límites θ (°)	1.51 y 23.25	Límites h, k, l (min/máx)	-14 ≤ h ≤ 13 -23 ≤ k ≤ 26 -18 ≤ l ≤ 18
Nº de reflexiones registradas	23918	Nº de reflexiones independientes	7079
<i>Resolución y refinamiento</i>			
Nº de variables	416	G. O. F. en F²	1.054
Nº de restricciones	0	R1 (todos los datos)	0.0784
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0459	wR2 (todos los datos)	0.1159
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.1053	Máx. desplazam./σ	0.048
Δρ e⁻ residual (e · Å⁻³)	1.089 y -1.372		

$$R1 = \frac{\sum \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum F_o} \quad wR2 = \left[\frac{\sum \left[w(F_o^2 - F_c^2) \right]^2}{\sum \left[w(F_o^2) \right]^2} \right]^{1/2}$$

Tabla 6.17. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
W(1)-S(4)	2.334(4)	W(1)-S(2)	2.362(4)
W(1)-S(1)	2.363(4)	W(1)-P(1)	2.542(4)
W(1)-P(2)	2.595(4)	W(1)-Br(1)	2.6256(17)
W(1)-W(2)	2.7784(8)	W(1)-W(3)	2.7811(9)
W(1)-Cu(1)	2.8882(18)	W(2)-S(3)	2.333(4)
W(2)-S(1)	2.365(4)	W(2)-S(4)	2.371(4)
W(2)-P(3)	2.540(4)	W(2)-P(4)	2.597(4)
W(2)-Br(2)	2.6154(19)	W(2)-W(3)	2.7816(8)
W(2)-Cu(1)	2.887(2)	W(3)-S(2)	2.325(4)
W(3)-S(1)	2.361(3)	W(3)-S(3)	2.362(3)
W(3)-P(5)	2.538(4)	W(3)-P(6)	2.601(4)
W(3)-Br(3)	2.639(2)	W(3)-Cu(1)	2.876(2)
Cu(1)-Br(4)	2.303(2)	Cu(1)-S(2)	2.311(4)
Cu(1)-S(3)	2.314(5)	Cu(1)-S(4)	2.335(4)

Tabla 6.18. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(4)-W(1)-S(2)	100.78(13)	S(4)-W(1)-S(1)	106.55(13)
S(2)-W(1)-S(1)	105.01(13)	S(4)-W(1)-P(1)	86.18(14)
S(2)-W(1)-P(1)	83.15(14)	S(1)-W(1)-P(1)	162.88(13)
S(4)-W(1)-P(2)	85.40(13)	S(2)-W(1)-P(2)	158.92(13)
S(1)-W(1)-P(2)	92.25(13)	P(1)-W(1)-P(2)	77.12(14)
S(4)-W(1)-Br(1)	159.57(11)	S(2)-W(1)-Br(1)	94.32(10)
S(1)-W(1)-Br(1)	82.38(9)	P(1)-W(1)-Br(1)	82.01(11)
P(2)-W(1)-Br(1)	75.77(11)	S(4)-W(1)-W(2)	54.42(10)
S(2)-W(1)-W(2)	99.76(9)	S(1)-W(1)-W(2)	54.05(9)
P(1)-W(1)-W(2)	140.47(10)	P(2)-W(1)-W(2)	100.18(10)
Br(1)-W(1)-W(2)	136.28(5)	S(4)-W(1)-W(3)	100.86(10)
S(2)-W(1)-W(3)	53.00(10)	S(1)-W(1)-W(3)	53.91(9)
P(1)-W(1)-W(3)	136.15(10)	P(2)-W(1)-W(3)	146.07(10)
Br(1)-W(1)-W(3)	99.20(5)	W(2)-W(1)-W(3)	60.04(2)
S(4)-W(1)-Cu(1)	51.81(10)	S(2)-W(1)-Cu(1)	51.03(9)
S(1)-W(1)-Cu(1)	103.25(9)	P(1)-W(1)-Cu(1)	93.59(10)
P(2)-W(1)-Cu(1)	136.95(11)	Br(1)-W(1)-Cu(1)	145.31(6)
W(2)-W(1)-Cu(1)	61.22(4)	W(3)-W(1)-Cu(1)	60.93(5)
S(3)-W(2)-S(1)	106.07(13)	S(3)-W(2)-S(4)	100.90(14)
S(1)-W(2)-S(4)	105.30(13)	S(3)-W(2)-P(3)	87.45(14)
S(1)-W(2)-P(3)	162.13(14)	S(4)-W(2)-P(3)	82.92(15)
S(3)-W(2)-P(4)	85.14(14)	S(1)-W(2)-P(4)	92.25(14)
S(4)-W(2)-P(4)	158.80(14)	P(3)-W(2)-P(4)	77.02(16)
S(3)-W(2)-Br(2)	159.36(11)	S(1)-W(2)-Br(2)	82.57(10)
S(4)-W(2)-Br(2)	94.57(10)	P(3)-W(2)-Br(2)	80.95(12)
P(4)-W(2)-Br(2)	75.69(11)	S(3)-W(2)-W(1)	100.69(9)
S(1)-W(2)-W(1)	53.97(9)	S(4)-W(2)-W(1)	53.20(9)
P(3)-W(2)-W(1)	136.10(13)	P(4)-W(2)-W(1)	146.12(11)
Br(2)-W(2)-W(1)	99.50(5)	S(3)-W(2)-W(3)	54.14(9)
S(1)-W(2)-W(3)	53.88(9)	S(4)-W(2)-W(3)	99.92(9)
P(3)-W(2)-W(3)	141.47(11)	P(4)-W(2)-W(3)	100.04(11)
Br(2)-W(2)-W(3)	136.29(5)	W(1)-W(2)-W(3)	60.03(2)
S(3)-W(2)-Cu(1)	51.31(11)	S(1)-W(2)-Cu(1)	103.23(9)
S(4)-W(2)-Cu(1)	51.61(10)	P(3)-W(2)-Cu(1)	94.32(12)
P(4)-W(2)-Cu(1)	136.18(11)	Br(2)-W(2)-Cu(1)	146.15(7)
W(1)-W(2)-Cu(1)	61.27(4)	W(3)-W(2)-Cu(1)	60.94(4)
S(2)-W(3)-S(1)	106.24(13)	S(2)-W(3)-S(3)	100.82(13)
S(1)-W(3)-S(3)	105.29(12)	S(2)-W(3)-P(5)	86.99(14)
S(1)-W(3)-P(5)	163.03(15)	S(3)-W(3)-P(5)	81.95(14)
S(2)-W(3)-P(6)	85.20(14)	S(1)-W(3)-P(6)	93.17(13)
S(3)-W(3)-P(6)	157.87(15)	P(5)-W(3)-P(6)	77.09(15)

Tabla 6.18 (continuación). Ángulos de enlace (°)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(2)-W(3)-Br(3)	159.71(10)	S(1)-W(3)-Br(3)	82.82(10)
S(3)-W(3)-Br(3)	93.97(11)	P(5)-W(3)-Br(3)	81.37(12)
P(6)-W(3)-Br(3)	76.06(12)	S(2)-W(3)-W(1)	54.22(9)
S(1)-W(3)-W(1)	53.96(9)	S(3)-W(3)-W(1)	99.90(10)
P(5)-W(3)-W(1)	141.00(12)	P(6)-W(3)-W(1)	100.83(12)
Br(3)-W(3)-W(1)	136.66(5)	S(2)-W(3)-W(2)	100.60(10)
S(1)-W(3)-W(2)	54.01(9)	S(3)-W(3)-W(2)	53.20(9)
P(5)-W(3)-W(2)	135.14(11)	P(6)-W(3)-W(2)	147.09(10)
Br(3)-W(3)-W(2)	99.38(5)	W(1)-W(3)-W(2)	59.93(2)
S(2)-W(3)-Cu(1)	51.43(10)	S(1)-W(3)-Cu(1)	103.66(10)
S(3)-W(3)-Cu(1)	51.31(11)	P(5)-W(3)-Cu(1)	92.86(12)
P(6)-W(3)-Cu(1)	136.20(11)	Br(3)-W(3)-Cu(1)	145.26(6)
W(1)-W(3)-Cu(1)	61.37(4)	W(2)-W(3)-Cu(1)	61.34(4)
Br(4)-Cu(1)-S(2)	113.37(13)	Br(4)-Cu(1)-S(3)	115.02(13)
S(2)-Cu(1)-S(3)	102.69(16)	Br(4)-Cu(1)-S(4)	118.86(14)
S(2)-Cu(1)-S(4)	102.29(14)	S(3)-Cu(1)-S(4)	102.54(15)
Br(4)-Cu(1)-W(3)	142.95(10)	S(2)-Cu(1)-W(3)	51.88(10)
S(3)-Cu(1)-W(3)	52.79(10)	S(4)-Cu(1)-W(3)	98.15(11)
Br(4)-Cu(1)-W(2)	148.55(10)	S(2)-Cu(1)-W(2)	97.97(11)
S(3)-Cu(1)-W(2)	51.90(9)	S(4)-Cu(1)-W(2)	52.72(11)
W(3)-Cu(1)-W(2)	57.72(4)	Br(4)-Cu(1)-W(1)	146.81(11)
S(2)-Cu(1)-W(1)	52.63(9)	S(3)-Cu(1)-W(1)	98.05(10)
S(4)-Cu(1)-W(1)	51.77(10)	W(3)-Cu(1)-W(1)	57.69(4)
W(2)-Cu(1)-W(1)	57.51(4)	W(3)-S(1)-W(1)	72.14(10)
W(3)-S(1)-W(2)	72.11(10)	W(1)-S(1)-W(2)	71.99(11)
Cu(1)-S(2)-W(3)	76.69(12)	Cu(1)-S(2)-W(1)	76.35(12)
W(3)-S(2)-W(1)	72.78(10)	Cu(1)-S(3)-W(2)	76.80(13)
Cu(1)-S(3)-W(3)	75.90(12)	W(2)-S(3)-W(3)	72.66(10)
W(1)-S(4)-Cu(1)	76.42(13)	W(1)-S(4)-W(2)	72.39(12)
Cu(1)-S(4)-W(2)	75.67(13)		

6.2.8. ESTRUCTURA DE $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3\text{Cl}](\text{PF}_6)$ (**13**)

Mediante difusión lenta en éter de una disolución concentrada de (**13**) en CH_2Cl_2 se obtienen cristales identificados estructuralmente como $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3\text{Cl}](\text{PF}_6)$. La toma de datos se ha llevado a cabo a temperatura ambiente a partir de un cristal de color rojo, estable y con caras bien definidas. Las condiciones de registro se expresan en la Tabla 6.19.

La estructura se ha refinado con éxito en el grupo espacial quiral $P6_3$ y sistema cristalino hexagonal. La estructura se ha resuelto teniendo en cuenta una ley de macla racémica, y se ha obtenido un parámetro BASF de 0.519(16). En el último mapa de Fourier se ha localizado un pico que se asigna al oxígeno perteneciente a una molécula de agua con una ocupación parcial de 1/3.

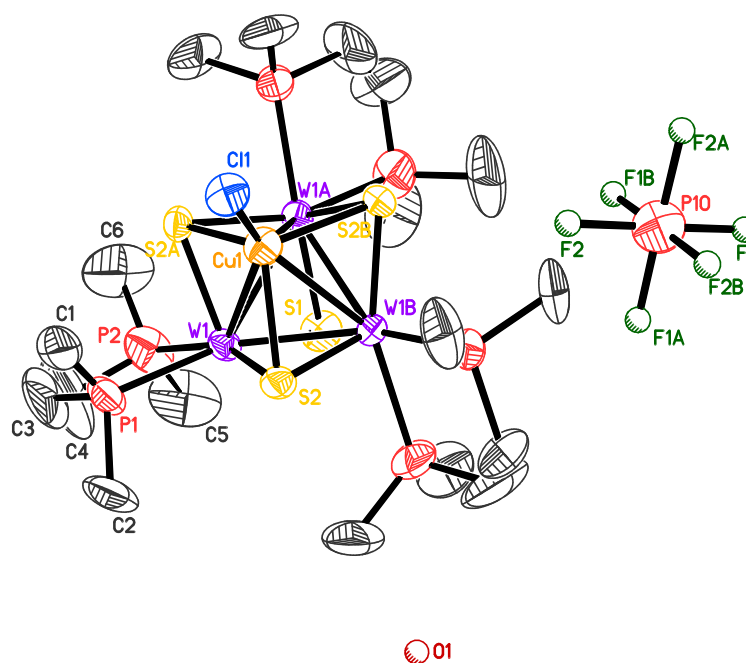


Figura 6.7

Estructura del compuesto $[\text{W}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3\text{Cl}](\text{PF}_6)$ (**13**)

Tabla 6.19. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	[W ₃ CuS ₄ (dmpe) ₃ H ₃ Cl](PF ₆)	Sistema cristalinico	Hexagonal
Fórmula	C ₁₈ H _{51.50} W ₃ Cu ₁ Cl ₁ S ₄ P ₇ F ₆ O _{0.75}	Peso fórmula	1389.66
Grupo espacial	P6 ₃	α (°)	90.0
a (Å)	12.639(2)	β (°)	90.0
b (Å)	12.639(2)	γ (°)	120.0
c (Å)	15.748(4)	Vol (Å³)	2178.7(8)
Z	2	Tamaño del cristal (mm)	0.270 x 0.230 x 0.150
Color	rojo	λ (Å)	0.71073
d_{calc} (mg/m³)	2.118	F (000)	1313
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	8.925		
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R (int)	0.0486
Tiempo por marco (s)	20	R (σ)	0.0440
Límites θ (°)	1.86 y 26.39	Límites h, k, l (min/máx)	-15 ≤ h ≤ 15 -15 ≤ k ≤ 15 -16 ≤ l ≤ 19
N° de reflexiones registradas	13901	N° de reflexiones independientes	2704
<i>Resolución y refinamiento</i>			
N° de variables	114	G. O. F. en F²	0.970
N° de restricciones	1	R1 (todos los datos)	0.0419
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0296	wR2 (todos los datos)	0.0696
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.0670	Máx. desplazam./σ	0.037
Δρ e⁻ residual (e · Å⁻³)	0.876 y -1.337		

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum F_0} \quad wR2 = \frac{\left[\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] \right]^{1/2}}{\left[\sum [w(F_0^2)^2] \right]^{1/2}}$$

Tabla 6.20. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
W(1)-S(2)a	2.367(2)	Cu(1)-S(2)a	2.380(2)
W(1)-S(1)	2.369(3)	Cu(1)-S(2)b	2.380(2)
W(1)-S(2)	2.371(2)	Cu(1)-S(2)	2.380(2)
W(1)-P(1)	2.485(3)	Cu(1)-W(1)a	2.8508(18)
W(1)-P(2)	2.528(3)	Cu(1)-W(1)b	2.8508(18)
W(1)-W(1)b	2.7624(7)	S(1)-W(1)a	2.369(3)
W(1)-W(1)a	2.7624(7)	S(1)-W(1)b	2.369(3)
W(1)-Cu(1)	2.8508(18)	S(2)-W(1)b	2.367(2)
Cu(1)-Cl(1)	2.207(4)		

Se han utilizado las siguientes transformaciones de simetría para generar las posiciones de los átomos equivalentes:

a: $-y+1, x-y+1, z$; b: $-x+y, -x+1, z$

Tabla 6.21. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(2)a-W(1)-S(1)	106.22(7)	Cl(1)-Cu(1)-S(2)a	114.91(8)
S(2)a-W(1)-S(2)	104.21(12)	Cl(1)-Cu(1)-S(2)b	114.91(8)
S(1)-W(1)-S(2)	106.08(7)	S(2)a-Cu(1)-S(2)b	103.52(9)
S(2)a-W(1)-P(1)	88.28(9)	Cl(1)-Cu(1)-S(2)	114.91(8)
S(1)-W(1)-P(1)	159.20(11)	S(2)a-Cu(1)-S(2)	103.52(9)
S(2)-W(1)-P(1)	83.97(9)	S(2)b-Cu(1)-S(2)	103.52(9)
S(2)a-W(1)-P(2)	88.53(10)	Cl(1)-Cu(1)-W(1)a	145.98(3)
S(1)-W(1)-P(2)	85.91(11)	S(2)a-Cu(1)-W(1)a	52.98(6)
S(2)-W(1)-P(2)	158.84(10)	S(2)b-Cu(1)-W(1)a	52.87(7)
P(1)-W(1)-P(2)	79.53(11)	S(2)-Cu(1)-W(1)a	99.11(9)
S(2)a-W(1)-W(1)b	101.95(5)	Cl(1)-Cu(1)-W(1)	145.98(3)
S(1)-W(1)-W(1)b	54.34(6)	S(2)a-Cu(1)-W(1)	52.87(7)
S(2)-W(1)-W(1)b	54.26(6)	S(2)b-Cu(1)-W(1)	99.11(9)
P(1)-W(1)-W(1)b	138.21(7)	S(2)-Cu(1)-W(1)	52.98(6)
P(2)-W(1)-W(1)b	140.25(9)	W(1)a-Cu(1)-W(1)	57.96(4)
S(2)a-W(1)-W(1)a	54.40(5)	Cl(1)-Cu(1)-W(1)b	145.98(3)
S(1)-W(1)-W(1)a	54.34(6)	S(2)a-Cu(1)-W(1)b	99.11(9)
S(2)-W(1)-W(1)a	101.83(5)	S(2)b-Cu(1)-W(1)b	52.98(6)
P(1)-W(1)-W(1)a	142.63(7)	S(2)-Cu(1)-W(1)b	52.87(7)
P(2)-W(1)-W(1)a	99.32(8)	W(1)a-Cu(1)-W(1)b	57.96(4)
W(1)b-W(1)-W(1)a	60.0	W(1)-Cu(1)-W(1)b	57.96(4)
S(2)a-W(1)-Cu(1)	53.30(6)	W(1)a-S(1)-W(1)	71.32(11)
S(1)-W(1)-Cu(1)	103.67(8)	W(1)a-S(1)-W(1)b	71.32(11)
S(2)-W(1)-Cu(1)	53.27(6)	W(1)-S(1)-W(1)b	71.32(11)
P(1)-W(1)-Cu(1)	96.93(9)	W(1)b-S(2)-W(1)	71.34(7)
P(2)-W(1)-Cu(1)	141.82(9)	W(1)b-S(2)-Cu(1)	73.83(7)
W(1)b-W(1)-Cu(1)	61.02(2)	W(1)-S(2)-Cu(1)	73.75(7)
W(1)a-W(1)-Cu(1)	61.02(2)		

Se han utilizado las siguientes transformaciones de simetría para generar las posiciones de los átomos equivalentes:

a: $-y+1, x-y+1, z$; b: $-x+y, -x+1, z$

6.2.9. ESTRUCTURA DE $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BPh}_4) [\mathbf{15}^+](\text{BPh}_4)$

Los cristales de $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BPh}_4)$ se obtienen por difusión lenta en MeOH de una disolución concentrada de este compuesto en CH_2Cl_2 . El intercambio del anión PF_6^- del producto $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)$ (**15**) se realiza mediante la adición de exceso de NaBPh₄ a una disolución de **[15⁺]** en metanol, y se obtiene un precipitado correspondiente a la sal de tetrafenilborato del catión tetranuclear **[15⁺]**. Los cristales obtenidos son estables al aire y presentan caras bien definidas. La toma de datos se ha llevado a cabo a temperatura ambiente y según las condiciones experimentales representadas en la Tabla 6.22.

El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial centrosimétrico $P2_1/c$ monoclinico. Las tablas 6.23 y 6.24 listan las distancias y ángulos de enlace más relevantes asociadas al catión $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{CN})]^+$.

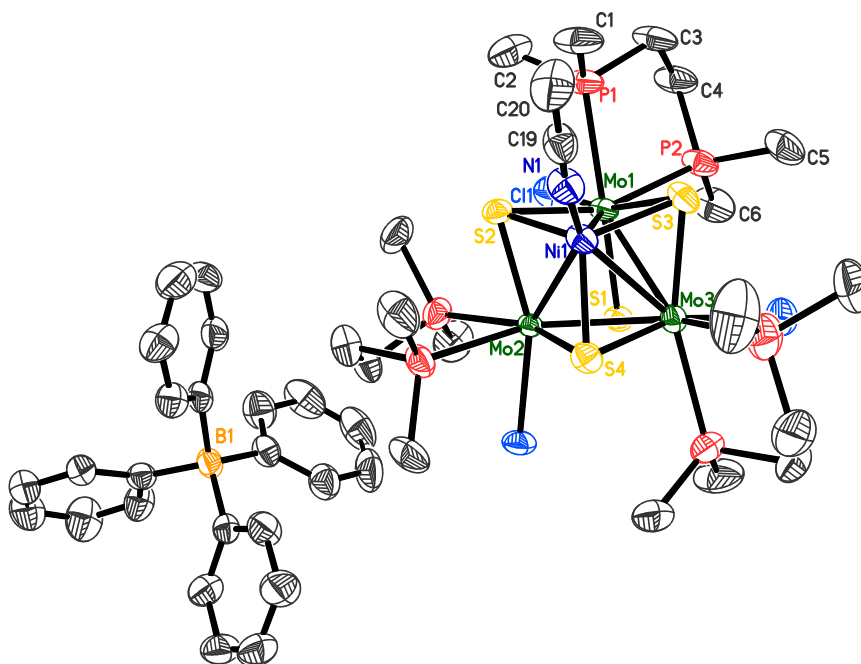


Figura 6.8

Estructura del compuesto $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{BPh}_4) [\mathbf{15}^+](\text{BPh}_4)$

Tabla 6.22. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	[Mo ₃ NiS ₄ (dmpe) ₃ Cl ₃ (CH ₃ CN)](BPh ₄)		
Fórmula	C ₄₄ H ₆₈ B ₁ N ₁ Cl ₃ Mo ₃ Ni ₁ S ₄ P ₆	Sistema cristalinico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c	Peso fórmula	1388.74
a (Å)	19.724(6)	α (°)	
b (Å)	11.371(3)	β (°)	95.399(8)
c (Å)	26.399(8)	γ (°)	
Z	4	Vol (Å³)	5894(3)
Color	verde	Tamaño del cristal (mm)	0.620 x 0.300 x 0.050
d_{calc} (mg/m³)	1.565	λ (Å)	0.71073
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	1.409	F (000)	2812
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R (int)	0.0749
Tiempo por marco (s)	20	R (σ)	0.0882
Límites θ (°)	1.04 y 26.37	Límites h, k, l (min/máx)	-24 ≤ h ≤ 18 -14 ≤ k ≤ 14 -32 ≤ l ≤ 28
Nº de reflexiones registradas	36600	Nº de reflexiones independientes	12045
<i>Resolución y refinamiento</i>			
Nº de variables	568	G. O. F. en F²	1.008
Nº de restricciones	0		
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0438	R1 (todos los datos)	0.0917
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.0887	wR2 (todos los datos)	0.1101
Δρ e⁻ residual (e · Å⁻³)	0.723 y -0.733	Máx. desplazam./σ	0.006

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum F_0} \quad wR2 = \frac{\left[\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] \right]^{1/2}}{\left[\sum [w(F_0^2)^2] \right]^{1/2}}$$

Tabla 6.23. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo(1)-S(3)	2.3375(16)	Mo(2)-Ni(1)	2.6746(9)
Mo(1)-S(1)	2.3616(14)	Mo(2)-Mo(3)	2.8104(8)
Mo(1)-S(2)	2.3686(14)	Mo(3)-S(4)	2.3380(14)
Mo(1)-Cl(1)	2.5089(17)	Mo(3)-S(1)	2.3630(16)
Mo(1)-P(1)	2.5298(16)	Mo(3)-S(3)	2.3714(16)
Mo(1)-P(2)	2.5800(15)	Mo(3)-Cl(3)	2.5108(15)
Mo(1)-Ni(1)	2.6757(10)	Mo(3)-P(5)	2.549(2)
Mo(1)-Mo(2)	2.7759(9)	Mo(3)-P(6)	2.5753(17)
Mo(1)-Mo(3)	2.7989(9)	Mo(3)-Ni(1)	2.6664(9)
Mo(2)-S(2)	2.3313(14)	Ni(1)-N(1)	1.913(5)
Mo(2)-S(4)	2.3653(15)	Ni(1)-S(2)	2.2010(16)
Mo(2)-S(1)	2.3718(14)	Ni(1)-S(3)	2.2046(15)
Mo(2)-Cl(2)	2.4986(15)	Ni(1)-S(4)	2.2133(16)
Mo(2)-P(3)	2.5458(15)	N(1)-C(19)	1.131(6)
Mo(2)-P(4)	2.6013(17)	C(19)-C(20)	1.461(8)

Tabla 6.24. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(3)-Mo(1)-S(1)	105.91(5)	S(4)-Mo(3)-S(1)	105.49(5)
S(3)-Mo(1)-S(2)	99.52(5)	S(4)-Mo(3)-S(3)	100.66(5)
S(1)-Mo(1)-S(2)	105.98(5)	S(1)-Mo(3)-S(3)	104.79(5)
S(3)-Mo(1)-Cl(1)	159.61(5)	S(4)-Mo(3)-Cl(3)	159.71(5)
S(1)-Mo(1)-Cl(1)	82.77(5)	S(1)-Mo(3)-Cl(3)	84.98(5)
S(2)-Mo(1)-Cl(1)	95.56(5)	S(3)-Mo(3)-Cl(3)	93.13(5)
S(3)-Mo(1)-P(1)	87.26(6)	S(4)-Mo(3)-P(5)	84.92(6)
S(1)-Mo(1)-P(1)	163.33(5)	S(1)-Mo(3)-P(5)	164.87(5)
S(2)-Mo(1)-P(1)	81.22(5)	S(3)-Mo(3)-P(5)	83.52(6)
Cl(1)-Mo(1)-P(1)	81.55(5)	Cl(3)-Mo(3)-P(5)	81.91(6)
S(3)-Mo(1)-P(2)	84.55(5)	S(4)-Mo(3)-P(6)	86.68(5)
S(1)-Mo(1)-P(2)	92.57(5)	S(1)-Mo(3)-P(6)	91.83(5)
S(2)-Mo(1)-P(2)	158.90(5)	S(3)-Mo(3)-P(6)	159.09(6)
Cl(1)-Mo(1)-P(2)	76.55(5)	Cl(3)-Mo(3)-P(6)	75.48(5)
P(1)-Mo(1)-P(2)	78.29(5)	P(5)-Mo(3)-P(6)	77.62(6)
S(3)-Mo(1)-Ni(1)	51.64(4)	S(4)-Mo(3)-Ni(1)	51.99(4)
S(1)-Mo(1)-Ni(1)	99.83(4)	S(1)-Mo(3)-Ni(1)	100.06(4)
S(2)-Mo(1)-Ni(1)	51.30(4)	S(3)-Mo(3)-Ni(1)	51.50(4)
Cl(1)-Mo(1)-Ni(1)	146.41(4)	Cl(3)-Mo(3)-Ni(1)	144.51(4)
P(1)-Mo(1)-Ni(1)	96.37(4)	P(5)-Mo(3)-Ni(1)	95.01(5)
P(2)-Mo(1)-Ni(1)	136.17(4)	P(6)-Mo(3)-Ni(1)	138.64(4)
S(3)-Mo(1)-Mo(2)	100.83(4)	S(4)-Mo(3)-Mo(1)	100.00(4)
S(1)-Mo(1)-Mo(2)	54.27(4)	S(1)-Mo(3)-Mo(1)	53.65(4)
S(2)-Mo(1)-Mo(2)	53.18(3)	S(3)-Mo(3)-Mo(1)	52.97(4)
Cl(1)-Mo(1)-Mo(2)	99.17(4)	Cl(3)-Mo(3)-Mo(1)	100.18(4)
P(1)-Mo(1)-Mo(2)	134.35(4)	P(5)-Mo(3)-Mo(1)	136.46(5)
P(2)-Mo(1)-Mo(2)	146.73(4)	P(6)-Mo(3)-Mo(1)	145.43(5)
Ni(1)-Mo(1)-Mo(2)	58.73(2)	Ni(1)-Mo(3)-Mo(1)	58.57(2)
S(3)-Mo(1)-Mo(3)	54.09(4)	S(4)-Mo(3)-Mo(2)	53.76(4)
S(1)-Mo(1)-Mo(3)	53.70(4)	S(1)-Mo(3)-Mo(2)	53.73(4)
S(2)-Mo(1)-Mo(3)	99.52(4)	S(3)-Mo(3)-Mo(2)	99.00(4)
Cl(1)-Mo(1)-Mo(3)	136.31(4)	Cl(3)-Mo(3)-Mo(2)	138.66(5)
P(1)-Mo(1)-Mo(3)	141.13(4)	P(5)-Mo(3)-Mo(2)	138.49(5)
P(2)-Mo(1)-Mo(3)	99.57(4)	P(6)-Mo(3)-Mo(2)	101.08(4)
Ni(1)-Mo(1)-Mo(3)	58.24(2)	Ni(1)-Mo(3)-Mo(2)	58.39(2)
Mo(2)-Mo(1)-Mo(3)	60.54(2)	Mo(1)-Mo(3)-Mo(2)	59.32(2)
S(2)-Mo(2)-S(4)	99.97(5)	N(1)-Ni(1)-S(2)	108.11(15)
S(2)-Mo(2)-S(1)	106.86(5)	N(1)-Ni(1)-S(3)	104.97(14)
S(4)-Mo(2)-S(1)	104.35(5)	S(2)-Ni(1)-S(3)	109.26(6)
S(2)-Mo(2)-Cl(2)	158.12(5)	N(1)-Ni(1)-S(4)	114.89(15)
S(4)-Mo(2)-Cl(2)	95.93(5)	S(2)-Ni(1)-S(4)	109.15(5)

Tabla 6.24 (continuación). Ángulos de enlace (°)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(1)-Mo(2)-Cl(2)	83.38(4)	S(3)-Ni(1)-S(4)	110.28(6)
S(2)-Mo(2)-P(3)	85.45(5)	N(1)-Ni(1)-Mo(3)	143.22(14)
S(4)-Mo(2)-P(3)	81.94(5)	S(2)-Ni(1)-Mo(3)	108.29(4)
S(1)-Mo(2)-P(3)	164.61(5)	S(3)-Ni(1)-Mo(3)	57.33(4)
Cl(2)-Mo(2)-P(3)	81.98(5)	S(4)-Ni(1)-Mo(3)	56.34(4)
S(2)-Mo(2)-P(4)	82.43(5)	N(1)-Ni(1)-Mo(2)	146.94(14)
S(4)-Mo(2)-P(4)	159.01(5)	S(2)-Ni(1)-Mo(2)	56.12(4)
S(1)-Mo(2)-P(4)	94.72(5)	S(3)-Ni(1)-Mo(2)	107.75(4)
Cl(2)-Mo(2)-P(4)	77.41(5)	S(4)-Ni(1)-Mo(2)	56.95(4)
P(3)-Mo(2)-P(4)	77.45(5)	Mo(3)-Ni(1)-Mo(2)	63.50(2)
S(2)-Mo(2)-Ni(1)	51.61(4)	N(1)-Ni(1)-Mo(1)	137.80(15)
S(4)-Mo(2)-Ni(1)	51.66(4)	S(2)-Ni(1)-Mo(1)	57.12(4)
S(1)-Mo(2)-Ni(1)	99.60(4)	S(3)-Ni(1)-Mo(1)	56.24(4)
Cl(2)-Mo(2)-Ni(1)	147.35(4)	S(4)-Ni(1)-Mo(1)	107.26(4)
P(3)-Mo(2)-Ni(1)	95.30(4)	Mo(3)-Ni(1)-Mo(1)	63.19(3)
P(4)-Mo(2)-Ni(1)	134.02(4)	Mo(2)-Ni(1)-Mo(1)	62.51(2)
S(2)-Mo(2)-Mo(1)	54.42(4)	Mo(1)-S(1)-Mo(3)	72.66(4)
S(4)-Mo(2)-Mo(1)	99.96(4)	Mo(1)-S(1)-Mo(2)	71.81(4)
S(1)-Mo(2)-Mo(1)	53.92(3)	Mo(3)-S(1)-Mo(2)	72.82(4)
Cl(2)-Mo(2)-Mo(1)	136.88(4)	Ni(1)-S(2)-Mo(2)	72.26(4)
P(3)-Mo(2)-Mo(1)	139.71(4)	Ni(1)-S(2)-Mo(1)	71.58(4)
P(4)-Mo(2)-Mo(1)	98.31(4)	Mo(2)-S(2)-Mo(1)	72.40(4)
Ni(1)-Mo(2)-Mo(1)	58.77(2)	Ni(1)-S(3)-Mo(1)	72.12(4)
S(2)-Mo(2)-Mo(3)	100.13(4)	Ni(1)-S(3)-Mo(3)	71.17(4)
S(4)-Mo(2)-Mo(3)	52.86(4)	Mo(1)-S(3)-Mo(3)	72.93(4)
S(1)-Mo(2)-Mo(3)	53.45(4)	Ni(1)-S(4)-Mo(3)	71.67(4)
Cl(2)-Mo(2)-Mo(3)	101.44(4)	Ni(1)-S(4)-Mo(2)	71.40(4)
P(3)-Mo(2)-Mo(3)	134.79(4)	Mo(3)-S(4)-Mo(2)	73.38(4)
P(4)-Mo(2)-Mo(3)	147.65(4)	C(19)-N(1)-Ni(1)	169.3(5)
Ni(1)-Mo(2)-Mo(3)	58.11(2)	N(1)-C(19)-C(20)	179.4(7)
Mo(1)-Mo(2)-Mo(3)	60.133(17)		

6.2.10. ESTRUCTURA DE $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3\text{Cl}_{0.3}(\text{CH}_3\text{CN})_{0.7}](\text{PF}_6)_{0.7}$

A partir de una disolución concentrada de $\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PF}_6)$ (**16**) en CH_2Cl_2 y tras la adición de una punta de espátula de TBACl, se obtienen cristales del complejo $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3\text{Cl}_{0.3}(\text{CH}_3\text{CN})_{0.7}](\text{PF}_6)_{0.7}$ por evaporación lenta. Los cristales obtenidos no descomponen a temperatura ambiente y presentan una morfología regular, por lo que son adecuados para su determinación estructural.

El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial no centrosimétrico $I23$ y sistema cristalino cúbico. La resolución de la estructura se ha llevado a cabo teniendo en cuenta una mezcla racémica con un parámetro BASF de 0.039(14), por lo que el clúster se puede considerar como un enantiómero puro. En la estructura existe una mezcla de los compuestos $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PF}_6)$ (**16**) y $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3\text{Cl}]$. Los grupos Cl y CH_3CN se refinan isotrópicamente hasta alcanzar un factor de ocupación del 30 % y 70 %, respectivamente. El factor de ocupación del anión PF_6^- también se ha fijado (70 %) para asegurar la electroneutralidad del compuesto. Los átomos de hidrógeno del acetonitrilo no se incluyen en el refinamiento.

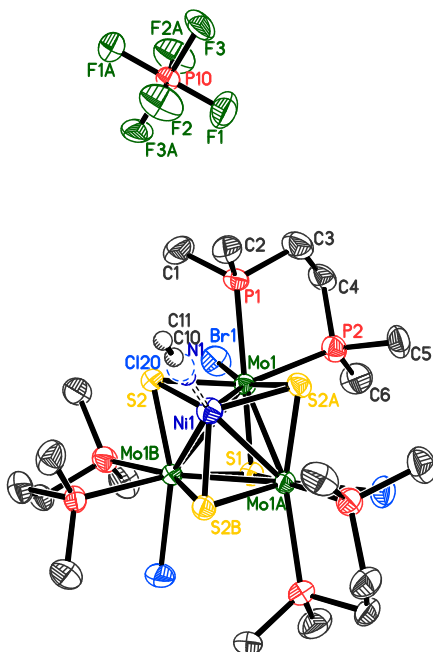


Figura 6.9

Estructura del compuesto $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3(\text{CH}_3\text{CN})_{0.7}](\text{Cl})_{0.3}(\text{PF}_6)_{0.7}$

Tabla 6.25. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	[Mo ₃ NiS ₄ (dmpe) ₃ Br ₃ Cl _{0.3} (CH ₃ CN) _{0.7}](PF ₆) _{0.7}		
Fórmula	C _{19.35} H _{50.03} N _{0.68} Br ₃ Cl _{0.30} - Mo ₃ Ni ₁ S ₄ P _{6.68} F _{4.05}	Sistema cristalinico	Cúbico
Grupo espacial	<i>I</i> 23	Peso fórmula	1466.65
a (Å)	21.0475(10)	α (°)	90.0
b (Å)		β (°)	
c (Å)		γ (°)	
Z	8	Vol (Å³)	9324.0(8)
Color	verde	Tamaño del cristal (mm)	0.180 x 0.170 x 0.170
d_{calc} (mg/m³)	1.854	λ (Å)	0.71073
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	4.214	F (000)	5085
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R (int)	0.0814
Tiempo por marco (s)	15	R (σ)	0.0407
Límites θ (°)	1.37 y 26.37	Límites h, k, l (min/máx)	-26 ≤ h ≤ 26 -14 ≤ k ≤ 26 -26 ≤ l ≤ 26
N° de reflexiones registradas	30081	N° de reflexiones independientes	3203
<i>Resolución y refinamiento</i>			
N° de variables	131	G. O. F. en F²	1.090
N° de restricciones	0	R1 (todos los datos)	0.0499
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0371	wR2 (todos los datos)	0.0966
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.0917	Máx. desplazam./σ	0.015
Δρ e⁻ residual (e·Å⁻³)	0.877 y -0.608		

$$R1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum F_0} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 6.26. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo(1)-S(2)a	2.3274(17)	S(1)-Mo(1)b	2.366(2)
Mo(1)-S(1)	2.366(2)	S(1)-Mo(1)a	2.366(2)
Mo(1)-S(2)	2.3687(17)	Cl(20)-N(1)a	0.58(2)
Mo(1)-P(1)	2.5340(19)	Cl(20)-N(1)	0.58(2)
Mo(1)-P(2)	2.5943(19)	Cl(20)-N(1)b	0.58(2)
Mo(1)-Br(1)	2.6600(9)	Cl(20)-C(10)a	1.1(18)
Mo(1)-Ni(1)	2.6728(13)	Cl(20)-C(10)	1.10(3)
Mo(1)-Mo(1)b	2.8056(9)	Cl(20)-C(10)b	1.1(11)
Mo(1)-Mo(1)a	2.8056(9)	N(1)-N(1)a	0.64(4)
Ni(1)-N(1)	1.965(19)	N(1)-N(1)b	0.64(4)
Ni(1)-N(1)b	1.965(19)	N(1)-C(10)	1.1312
Ni(1)-N(1)a	1.965(19)	N(1)-C(10)a	1(2)
Ni(1)-S(2)	2.1995(16)	N(1)-C(10)b	1.6(10)
Ni(1)-S(2)a	2.1995(16)	C(10)-N(1)b	1.41(4)
Ni(1)-S(2)b	2.1995(16)	C(10)-C(11)	1.4607
Ni(1)-Cl(20)	2.380(18)	C(10)-N(1)a	1.61(3)
Ni(1)-Mo(1)a	2.6728(13)	C(10)-C(10)a	2(4)
Ni(1)-Mo(1)b	2.6728(13)	C(10)-C(10)b	2(4)
S(2)-Mo(1)b	2.3274(17)		

Se han utilizado las siguientes transformaciones de simetría para generar las posiciones de los átomos equivalentes:

a: z,x,y ; b: y,z,x

Tabla 6.27. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(2)a-Mo(1)-S(1)	105.93(5)	S(2)-Ni(1)-Mo(1)	57.19(5)
S(2)a-Mo(1)-S(2)	99.83(8)	S(2)a-Ni(1)-Mo(1)	56.06(5)
S(1)-Mo(1)-S(2)	104.61(5)	S(2)b-Ni(1)-Mo(1)	107.89(7)
S(2)a-Mo(1)-P(1)	87.32(6)	Cl(20)-Ni(1)-Mo(1)	142.70(2)
S(1)-Mo(1)-P(1)	164.48(7)	Mo(1)a-Ni(1)-Mo(1)	63.32(4)
S(2)-Mo(1)-P(1)	80.43(6)	Mo(1)b-Ni(1)-Mo(1)	63.32(4)
S(2)a-Mo(1)-P(2)	84.16(6)	Ni(1)-S(2)-Mo(1)b	72.31(6)
S(1)-Mo(1)-P(2)	95.53(6)	Ni(1)-S(2)-Mo(1)	71.51(6)
S(2)-Mo(1)-P(2)	157.36(6)	Mo(1)b-S(2)-Mo(1)	73.37(5)
P(1)-Mo(1)-P(2)	77.49(7)	Mo(1)-S(1)-Mo(1)b	72.72(7)
S(2)a-Mo(1)-Br(1)	159.65(5)	Mo(1)-S(1)-Mo(1)a	72.72(7)
S(1)-Mo(1)-Br(1)	82.55(4)	Mo(1)b-S(1)-Mo(1)a	72.72(7)
S(2)-Mo(1)-Br(1)	95.69(5)	N(1)a-Cl(20)-N(1)	67(3)
P(1)-Mo(1)-Br(1)	82.34(5)	N(1)a-Cl(20)-N(1)b	67(3)
P(2)-Mo(1)-Br(1)	76.52(5)	N(1)-Cl(20)-N(1)b	67(3)
S(2)a-Mo(1)-Ni(1)	51.63(4)	N(1)a-Cl(20)-C(10)a	77(10)
S(1)-Mo(1)-Ni(1)	99.50(5)	N(1)-Cl(20)-C(10)a	110(10)
S(2)-Mo(1)-Ni(1)	51.30(4)	N(1)b-Cl(20)-C(10)a	143(10)
P(1)-Mo(1)-Ni(1)	95.07(5)	N(1)a-Cl(20)-C(10)	143(4)
P(2)-Mo(1)-Ni(1)	135.66(5)	N(1)-Cl(20)-C(10)	77(2)
Br(1)-Mo(1)-Ni(1)	146.59(3)	N(1)b-Cl(20)-C(10)	110(4)
S(2)a-Mo(1)-Mo(1)b	100.17(4)	C(10)a-Cl(20)-C(10)	105(10)
S(1)-Mo(1)-Mo(1)b	53.64(4)	N(1)a-Cl(20)-C(10)b	110(10)
S(2)-Mo(1)-Mo(1)b	52.64(4)	N(1)-Cl(20)-C(10)b	143(10)
P(1)-Mo(1)-Mo(1)b	133.06(5)	N(1)b-Cl(20)-C(10)b	77(10)
P(2)-Mo(1)-Mo(1)b	149.01(5)	C(10)a-Cl(20)-C(10)b	105(10)
Br(1)-Mo(1)-Mo(1)b	99.70(3)	C(10)-Cl(20)-C(10)b	105(10)
Ni(1)-Mo(1)-Mo(1)b	58.342(18)	N(1)a-Cl(20)-Ni(1)	40(2)
S(2)a-Mo(1)-Mo(1)a	53.99(4)	N(1)-Cl(20)-Ni(1)	40(2)
S(1)-Mo(1)-Mo(1)a	53.64(4)	N(1)b-Cl(20)-Ni(1)	40(2)
S(2)-Mo(1)-Mo(1)a	99.14(4)	C(10)a-Cl(20)-Ni(1)	113(10)
P(1)-Mo(1)-Mo(1)a	140.91(5)	C(10)-Cl(20)-Ni(1)	113.3(19)
P(2)-Mo(1)-Mo(1)a	101.12(5)	C(10)b-Cl(20)-Ni(1)	113(10)
Br(1)-Mo(1)-Mo(1)a	135.97(2)	Cl(20)-N(1)-N(1)a	56.5(17)
Ni(1)-Mo(1)-Mo(1)a	58.342(18)	Cl(20)-N(1)-N(1)b	56.5(17)
Mo(1)b-Mo(1)-Mo(1)a	60.0	N(1)a-N(1)-N(1)b	60.0
N(1)-Ni(1)-N(1)b	18.8(12)	Cl(20)-N(1)-C(10)	72(3)
N(1)-Ni(1)-N(1)a	18.8(12)	N(1)a-N(1)-C(10)	128(2)
N(1)b-Ni(1)-N(1)a	18.8(12)	N(1)b-N(1)-C(10)	102(5)
N(1)-Ni(1)-S(2)	113.1(10)	Cl(20)-N(1)-C(10)a	47(10)
N(1)b-Ni(1)-S(2)	115.9(10)	N(1)a-N(1)-C(10)a	52(10)

Tabla 6.27 (continuación). Ángulos de enlace (°)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
N(1)a-Ni(1)-S(2)	98.6(7)	N(1)b-N(1)-C(10)a	95(10)
N(1)-Ni(1)-S(2)a	115.9(10)	C(10)-N(1)-C(10)a	87(10)
N(1)b-Ni(1)-S(2)a	98.6(7)	Cl(20)-N(1)-C(10)b	25(10)
N(1)a-Ni(1)-S(2)a	113.1(10)	N(1)a-N(1)-C(10)b	61(10)
S(2)-Ni(1)-S(2)a	109.53(6)	N(1)b-N(1)-C(10)b	34(10)
N(1)-Ni(1)-S(2)b	98.6(7)	C(10)-N(1)-C(10)b	78(10)
N(1)b-Ni(1)-S(2)b	113.1(10)	C(10)a-N(1)-C(10)b	71(10)
N(1)a-Ni(1)-S(2)b	115.9(10)	Cl(20)-N(1)-Ni(1)	130(3)
S(2)-Ni(1)-S(2)b	109.53(6)	N(1)a-N(1)-Ni(1)	80.6(6)
S(2)a-Ni(1)-S(2)b	109.53(6)	N(1)b-N(1)-Ni(1)	80.6(6)
N(1)-Ni(1)-Cl(20)	10.9(7)	C(10)-N(1)-Ni(1)	149(3)
N(1)b-Ni(1)-Cl(20)	10.9(7)	C(10)a-N(1)-Ni(1)	124(10)
N(1)a-Ni(1)-Cl(20)	10.9(7)	C(10)b-N(1)-Ni(1)	113(10)
S(2)-Ni(1)-Cl(20)	109.41(6)	Cl(20)-C(10)-N(1)	30.2(14)
S(2)a-Ni(1)-Cl(20)	109.41(6)	Cl(20)-C(10)-N(1)b	22.9(16)
S(2)b-Ni(1)-Cl(20)	109.41(6)	N(1)-C(10)-N(1)b	26(2)
N(1)-Ni(1)-Mo(1)a	137.4(9)	Cl(20)-C(10)-C(11)	150.4(14)
N(1)b-Ni(1)-Mo(1)a	135.4(9)	N(1)-C(10)-C(11)	179.4(4)
N(1)a-Ni(1)-Mo(1)a	153.5(7)	N(1)b-C(10)-C(11)	154(2)
S(2)-Ni(1)-Mo(1)a	107.89(7)	Cl(20)-C(10)-N(1)a	12.8(13)
S(2)a-Ni(1)-Mo(1)a	57.19(5)	N(1)-C(10)-N(1)a	18.5(12)
S(2)b-Ni(1)-Mo(1)a	56.06(5)	N(1)b-C(10)-N(1)a	23.5(11)
Cl(20)-Ni(1)-Mo(1)a	142.70(2)	C(11)-C(10)-N(1)a	162.1(13)
N(1)-Ni(1)-Mo(1)b	135.4(9)	Cl(20)-C(10)-C(10)a	37(10)
N(1)b-Ni(1)-Mo(1)b	153.5(7)	N(1)-C(10)-C(10)a	53(10)
N(1)a-Ni(1)-Mo(1)b	137.4(9)	N(1)b-C(10)-C(10)a	60(10)
S(2)-Ni(1)-Mo(1)b	56.06(5)	C(11)-C(10)-C(10)a	127(10)
S(2)a-Ni(1)-Mo(1)b	107.89(7)	N(1)a-C(10)-C(10)a	39(10)
S(2)b-Ni(1)-Mo(1)b	57.19(5)	Cl(20)-C(10)-C(10)b	37(10)
Cl(20)-Ni(1)-Mo(1)b	142.70(2)	N(1)-C(10)-C(10)b	63(10)
Mo(1)a-Ni(1)-Mo(1)b	63.32(4)	N(1)b-C(10)-C(10)b	40(10)
N(1)-Ni(1)-Mo(1)	153.5(7)	C(11)-C(10)-C(10)b	117(10)
N(1)b-Ni(1)-Mo(1)	137.4(9)	N(1)a-C(10)-C(10)b	49(10)
N(1)a-Ni(1)-Mo(1)	135.4(9)	C(10)a-C(10)-C(10)b	60.00(10)

Se han utilizado las siguientes transformaciones de simetría para generar las posiciones de los átomos equivalentes:

a: z,x,y ; b: y,z,x

6.2.11. ESTRUCTURA DE $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4]$

Los cristales de $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4]$ se han obtenido por evaporación lenta de una disolución concentrada de $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)$ (**15**) con una punta de espátula de TBACl en CH_2Cl_2 . Se ha elegido un cristal estable al aire, de color verde, regular y cúbico para llevar a cabo la toma de datos según las condiciones experimentales expresadas en la Tabla 6.25.

El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial quiral $P2_13$ cúbico. La estructura se ha resuelto teniendo en cuenta una ley de macla racémica, y se ha obtenido un valor bajo de BASF (0.05(4)). Por lo tanto, se incluye en el modelo un único catión clúster enantiomérico, a diferencia de la mayoría de las estructuras presentadas en esta tesis doctoral, donde los cristales muestran mezclas racémicas. Las distancias y ángulos interatómicos obtenidos más importantes del clúster $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4]$ se listan en las tablas 6.26 y 6.27.

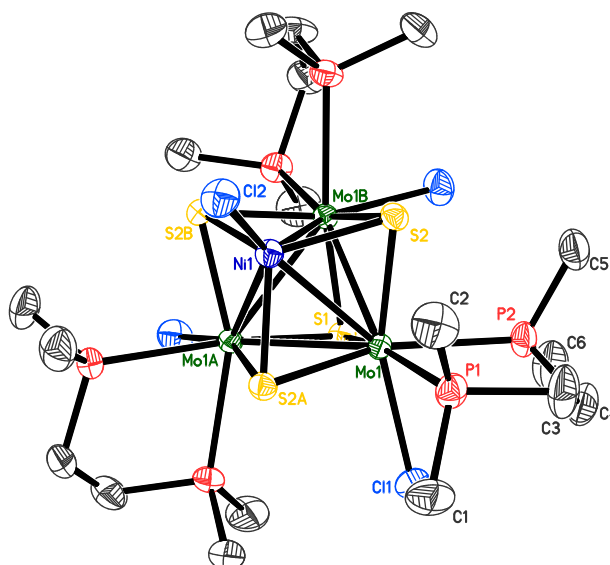


Figura 6.10

Estructura del compuesto $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4]$

Tabla 6.28. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	[Mo ₃ NiS ₄ (dmpe) ₃ Cl ₄]	Sistema cristalinico	Cúbico
Fórmula	C ₁₈ H ₄₈ Mo ₃ Ni ₁ Cl ₄ S ₄ P ₆	Peso fórmula	1066.95
Grupo espacial	P2 ₁ 3	α (°)	90.0
a (Å)	16.451(3)	β (°)	
b (Å)		γ (°)	
c (Å)		Vol (Å³)	4452.3(12)
Z	4	Tamaño del cristal (mm)	0.220 x 0.150 x 0.070
Color	verde	λ (Å)	0.71073
d_{calc} (mg/m³)	1.592	F (000)	2128
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	1.896		
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R (int)	0.0698
Tiempo por marco (s)	20	R (σ)	0.0449
Límites θ (°)	1.75 y 30.50	Límites h, k, l (min/máx)	-12 ≤ h ≤ 23 -23 ≤ k ≤ 23 -23 ≤ l ≤ 23
Nº de reflexiones registradas	37136	Nº de reflexiones independientes	4542
<i>Resolución y refinamiento</i>			
Nº de variables	109	G. O. F. en F²	1.143
Nº de restricciones	0	R1 (todos los datos)	0.0550
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0402	wR2 (todos los datos)	0.1179
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.1132	Máx. desplazam./σ	0.002
Δρ e⁻ residual (e · Å⁻³)	1.297 y -0.504		

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum F_0} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)]^2}{\sum [w(F_0^2)]^2} \right]^{1/2}$$

Tabla 6.29. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo(1)-S(2)	2.3366(13)	Ni(1)-S(2)	2.2149(14)
Mo(1)-S(2)a	2.3690(13)	Ni(1)-S(2)b	2.2149(14)
Mo(1)-S(1)	2.3784(17)	Ni(1)-S(2)a	2.2149(14)
Mo(1)-Cl(1)	2.5420(15)	Ni(1)-Cl(2)	2.238(3)
Mo(1)-P(1)	2.5516(15)	Ni(1)-Mo(1)a	2.6849(10)
Mo(1)-P(2)	2.5807(15)	Ni(1)-Mo(1)b	2.6849(10)
Mo(1)-Ni(1)	2.6849(10)	S(1)-Mo(1)a	2.3784(17)
Mo(1)-Mo(1)a	2.8115(8)	S(1)-Mo(1)b	2.3784(17)
Mo(1)-Mo(1)b	2.8115(8)	S(2)-Mo(1)b	2.3690(13)

Se han utilizado las siguientes transformaciones de simetría para generar las posiciones de los átomos equivalentes:

a: $z-1/2, -x+1/2, -y+1$; b: $-y+1/2, -z+1, x+1/2$

Tabla 6.30. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(2)-Mo(1)-S(2)a	100.27(6)	P(1)-Mo(1)-Mo(1)b	139.52(4)
S(2)-Mo(1)-S(1)	105.82(4)	P(2)-Mo(1)-Mo(1)b	101.13(4)
S(2)a-Mo(1)-S(1)	104.80(4)	Ni(1)-Mo(1)-Mo(1)b	58.428(13)
S(2)-Mo(1)-Cl(1)	160.77(5)	Mo(1)a-Mo(1)-Mo(1)b	60.0
S(2)a-Mo(1)-Cl(1)	92.87(5)	S(2)-Ni(1)-S(2)b	109.24(4)
S(1)-Mo(1)-Cl(1)	84.01(5)	S(2)-Ni(1)-S(2)a	109.24(4)
S(2)-Mo(1)-P(1)	85.85(5)	S(2)b-Ni(1)-S(2)a	109.24(4)
S(2)a-Mo(1)-P(1)	82.79(5)	S(2)-Ni(1)-Cl(2)	109.70(4)
S(1)-Mo(1)-P(1)	164.34(5)	S(2)b-Ni(1)-Cl(2)	109.70(4)
Cl(1)-Mo(1)-P(1)	81.91(5)	S(2)a-Ni(1)-Cl(2)	109.70(4)
S(2)-Mo(1)-P(2)	85.93(5)	S(2)-Ni(1)-Mo(1)a	107.49(5)
S(2)a-Mo(1)-P(2)	158.13(5)	S(2)b-Ni(1)-Mo(1)a	56.86(4)
S(1)-Mo(1)-P(2)	93.43(5)	S(2)a-Ni(1)-Mo(1)a	55.98(4)
Cl(1)-Mo(1)-P(2)	76.88(5)	Cl(2)-Ni(1)-Mo(1)a	142.803(16)
P(1)-Mo(1)-P(2)	76.73(5)	S(2)-Ni(1)-Mo(1)	55.98(4)
S(2)-Mo(1)-Ni(1)	51.78(3)	S(2)b-Ni(1)-Mo(1)	107.49(5)
S(2)a-Mo(1)-Ni(1)	51.52(3)	S(2)a-Ni(1)-Mo(1)	56.86(4)
S(1)-Mo(1)-Ni(1)	99.77(4)	Cl(2)-Ni(1)-Mo(1)	142.803(16)
Cl(1)-Mo(1)-Ni(1)	144.15(4)	Mo(1)a-Ni(1)-Mo(1)	63.14(3)
P(1)-Mo(1)-Ni(1)	95.66(4)	S(2)-Ni(1)-Mo(1)b	56.86(4)
P(2)-Mo(1)-Ni(1)	137.65(4)	S(2)b-Ni(1)-Mo(1)b	55.98(4)
S(2)-Mo(1)-Mo(1)a	100.19(3)	S(2)a-Ni(1)-Mo(1)b	107.49(5)
S(2)a-Mo(1)-Mo(1)a	52.78(3)	Cl(2)-Ni(1)-Mo(1)b	142.803(16)
S(1)-Mo(1)-Mo(1)a	53.77(3)	Mo(1)a-Ni(1)-Mo(1)b	63.14(3)
Cl(1)-Mo(1)-Mo(1)a	98.93(4)	Mo(1)-Ni(1)-Mo(1)b	63.14(3)
P(1)-Mo(1)-Mo(1)a	135.57(4)	Mo(1)a-S(1)-Mo(1)	72.46(6)
P(2)-Mo(1)-Mo(1)a	147.15(4)	Mo(1)a-S(1)-Mo(1)b	72.46(6)
Ni(1)-Mo(1)-Mo(1)a	58.428(13)	Mo(1)-S(1)-Mo(1)b	72.46(6)
S(2)-Mo(1)-Mo(1)b	53.84(3)	Ni(1)-S(2)-Mo(1)	72.24(4)
S(2)a-Mo(1)-Mo(1)b	99.39(3)	Ni(1)-S(2)-Mo(1)b	71.62(4)
S(1)-Mo(1)-Mo(1)b	53.77(3)	Mo(1)-S(2)-Mo(1)b	73.37(4)
Cl(1)-Mo(1)-Mo(1)b	137.73(4)		

Se han utilizado las siguientes transformaciones de simetría para generar las posiciones de los átomos equivalentes:

a: $z-1/2, -x+1/2, -y+1$; b: $-y+1/2, -z+1, x+1/2$

6.2.12. ESTRUCTURA DE $[\text{W}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3(\text{CO})](\text{PF}_6)$ (**24**)

Los cristales de $[\text{W}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3(\text{CO})](\text{PF}_6)$ se obtienen por evaporación lenta en una disolución concentrada de (**24**) en CH_2Cl_2 . La toma de datos se ha llevado a cabo a temperatura ambiente a partir de un cristal de color marrón, estable al aire y con forma regular. Las condiciones experimentales, datos cristalinicos y refinamiento de la estructura se detallan en la Tabla 6.31.

El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial $P2_1/n$ centrosimétrico y en un sistema cristalino monoclinico, con β cercano a 90° . El anión PF_6^- se refina como un grupo rígido considerando el fósforo como átomo “jinete”. Las tablas 6.32 y 6.33 listan las distancias y ángulos de enlace más relevantes asociadas al clúster $[\text{W}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3(\text{CO})]^+$.

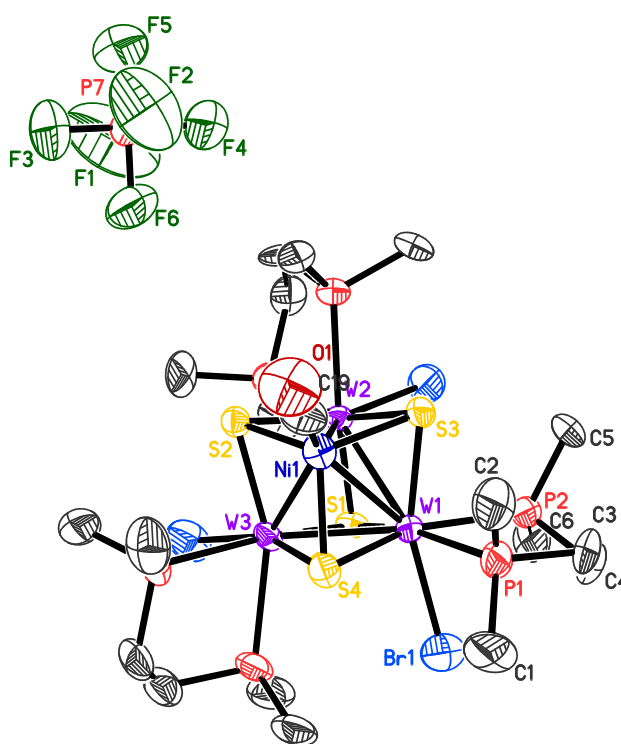


Figura 6.11

Estructura del compuesto $[\text{W}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Br}_3(\text{CO})](\text{PF}_6)$ (**24**)

Tabla 6.31. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	[W ₃ NiS ₄ (dmpe) ₃ Br ₃ (CO)](PF ₆)	Sistema cristalinico	Monoclínico
Fórmula	C ₁₉ H ₄₈ O ₁ Br ₃ W ₃ Ni ₁ S ₄ P ₇ F ₆	Peso fórmula	1601.59
Grupo espacial	P2 ₁ /n	α (°)	
a (Å)	12.687(3)	β (°)	90.617(6)
b (Å)	16.335(4)	γ (°)	
c (Å)	21.086(5)	Vol (Å³)	4369.6(17)
Z	4	Tamaño del cristal (mm)	0.140 x 0.170 x 0.190
Color	marrón	λ (Å)	0.71073
d_{calc} (mg/m³)	2.435	F (000)	2992
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	11.530		
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	298(2)	R (int)	0.0770
Tiempo por marco (s)	15	R (σ)	0.0826
Límites θ (°)	1.58 y 24.71	Límites h, k, l (min/máx)	-12 ≤ h ≤ 14 -17 ≤ k ≤ 19 -24 ≤ l ≤ 19
N° de reflexiones registradas	23925	N° de reflexiones independientes	7445
<i>Resolución y refinamiento</i>			
N° de variables	382	G. O. F. en F²	1.068
N° de restricciones	0	R1 (todos los datos)	0.0948
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0557	wR2 (todos los datos)	0.1581
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.1417	Máx. desplazam./σ	0.005
Δρ e⁻ residual (e · Å⁻³)	4.374 y -1.972		

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum F_0} \quad wR2 = \frac{\left[\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] \right]^{1/2}}{\left[\sum [w(F_0^2)^2] \right]^{1/2}}$$

Tabla 6.32. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
W(1)-S(3)	2.342(4)	W(2)-Ni(1)	2.729(2)
W(1)-S(4)	2.369(4)	W(2)-W(3)	2.7878(9)
W(1)-S(1)	2.382(4)	W(3)-S(4)	2.327(4)
W(1)-P(1)	2.526(5)	W(3)-S(2)	2.369(4)
W(1)-P(2)	2.592(4)	W(3)-S(1)	2.392(4)
W(1)-Br(1)	2.638(3)	W(3)-P(3)	2.530(4)
W(1)-Ni(1)	2.740(2)	W(3)-P(4)	2.605(5)
W(1)-W(2)	2.7822(10)	W(3)-Br(3)	2.623(2)
W(1)-W(3)	2.7822(10)	W(3)-Ni(1)	2.736(2)
W(2)-S(2)	2.329(4)	Ni(1)-C(19)	1.75(2)
W(2)-S(3)	2.365(4)	Ni(1)-S(4)	2.220(5)
W(2)-S(1)	2.382(4)	Ni(1)-S(2)	2.228(5)
W(2)-P(5)	2.523(4)	Ni(1)-S(3)	2.238(5)
W(2)-P(6)	2.589(5)	C(19)-O(1)	1.14(2)
W(2)-Br(2)	2.652(2)		

Tabla 6.33. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(3)-W(1)-S(4)	99.62(16)	W(1)-W(2)-W(3)	59.93(3)
S(3)-W(1)-S(1)	106.44(14)	S(4)-W(3)-S(2)	99.60(16)
S(4)-W(1)-S(1)	105.81(14)	S(4)-W(3)-S(1)	106.85(15)
S(3)-W(1)-P(1)	85.82(16)	S(2)-W(3)-S(1)	105.16(13)
S(4)-W(1)-P(1)	82.19(16)	S(4)-W(3)-P(3)	84.88(15)
S(1)-W(1)-P(1)	163.61(17)	S(2)-W(3)-P(3)	82.15(15)
S(3)-W(1)-P(2)	85.90(15)	S(1)-W(3)-P(3)	164.54(16)
S(4)-W(1)-P(2)	158.11(16)	S(4)-W(3)-P(4)	85.50(16)
S(1)-W(1)-P(2)	92.68(17)	S(2)-W(3)-P(4)	158.27(15)
P(1)-W(1)-P(2)	77.08(18)	S(1)-W(3)-P(4)	93.34(15)
S(3)-W(1)-Br(1)	160.26(12)	P(3)-W(3)-P(4)	77.26(17)
S(4)-W(1)-Br(1)	94.17(13)	S(4)-W(3)-Br(3)	159.93(11)
S(1)-W(1)-Br(1)	83.02(12)	S(2)-W(3)-Br(3)	93.23(12)
P(1)-W(1)-Br(1)	82.13(15)	S(1)-W(3)-Br(3)	84.32(12)
P(2)-W(1)-Br(1)	76.22(12)	P(3)-W(3)-Br(3)	81.64(13)
S(3)-W(1)-Ni(1)	51.55(11)	P(4)-W(3)-Br(3)	77.09(13)
S(4)-W(1)-Ni(1)	50.89(12)	S(4)-W(3)-Ni(1)	51.24(12)
S(1)-W(1)-Ni(1)	101.57(12)	S(2)-W(3)-Ni(1)	51.14(11)
P(1)-W(1)-Ni(1)	94.57(15)	S(1)-W(3)-Ni(1)	101.44(11)
P(2)-W(1)-Ni(1)	137.33(12)	P(3)-W(3)-Ni(1)	93.75(13)
Br(1)-W(1)-Ni(1)	144.88(7)	P(4)-W(3)-Ni(1)	136.63(13)
S(3)-W(1)-W(2)	54.15(10)	Br(3)-W(3)-Ni(1)	144.30(8)
S(4)-W(1)-W(2)	99.20(11)	S(4)-W(3)-W(1)	54.37(10)
S(1)-W(1)-W(2)	54.26(10)	S(2)-W(3)-W(1)	99.52(9)
P(1)-W(1)-W(2)	139.77(13)	S(1)-W(3)-W(1)	54.20(11)
P(2)-W(1)-W(2)	101.13(11)	P(3)-W(3)-W(1)	139.07(12)
Br(1)-W(1)-W(2)	137.21(7)	P(4)-W(3)-W(1)	100.55(12)
Ni(1)-W(1)-W(2)	59.23(5)	Br(3)-W(3)-W(1)	138.44(6)
S(3)-W(1)-W(3)	100.55(10)	Ni(1)-W(3)-W(1)	59.53(5)
S(4)-W(1)-W(3)	52.98(10)	S(4)-W(3)-W(2)	100.09(10)
S(1)-W(1)-W(3)	54.51(10)	S(2)-W(3)-W(2)	52.95(9)
P(1)-W(1)-W(3)	135.16(12)	S(1)-W(3)-W(2)	54.10(10)
P(2)-W(1)-W(3)	147.13(14)	P(3)-W(3)-W(2)	135.09(13)
Br(1)-W(1)-W(3)	99.03(6)	P(4)-W(3)-W(2)	147.30(12)
Ni(1)-W(1)-W(3)	59.39(5)	Br(3)-W(3)-W(2)	99.96(5)
W(2)-W(1)-W(3)	60.13(2)	Ni(1)-W(3)-W(2)	59.21(5)
S(2)-W(2)-S(3)	100.26(15)	W(1)-W(3)-W(2)	59.93(2)
S(2)-W(2)-S(1)	106.74(14)	C(19)-Ni(1)-S(4)	111.2(7)
S(3)-W(2)-S(1)	105.71(15)	C(19)-Ni(1)-S(2)	111.7(7)
S(2)-W(2)-P(5)	85.26(15)	S(4)-Ni(1)-S(2)	107.48(17)
S(3)-W(2)-P(5)	82.72(15)	C(19)-Ni(1)-S(3)	111.1(6)

Tabla 6.33 (continuación). Ángulos de enlace (°)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(1)-W(2)-P(5)	163.41(15)	S(4)-Ni(1)-S(3)	107.63(18)
S(2)-W(2)-P(6)	86.30(14)	S(2)-Ni(1)-S(3)	107.55(17)
S(3)-W(2)-P(6)	158.13(14)	C(19)-Ni(1)-W(2)	144.1(7)
S(1)-W(2)-P(6)	92.06(15)	S(4)-Ni(1)-W(2)	104.74(14)
P(5)-W(2)-P(6)	77.03(16)	S(2)-Ni(1)-W(2)	54.93(11)
S(2)-W(2)-Br(2)	160.63(11)	S(3)-Ni(1)-W(2)	55.81(12)
S(3)-W(2)-Br(2)	92.44(12)	C(19)-Ni(1)-W(3)	144.1(6)
S(1)-W(2)-Br(2)	83.46(11)	S(4)-Ni(1)-W(3)	54.82(12)
P(5)-W(2)-Br(2)	81.89(12)	S(2)-Ni(1)-W(3)	55.88(12)
P(6)-W(2)-Br(2)	76.75(11)	S(3)-Ni(1)-W(3)	104.72(14)
S(2)-W(2)-Ni(1)	51.53(11)	W(2)-Ni(1)-W(3)	61.34(5)
S(3)-W(2)-Ni(1)	51.53(11)	C(19)-Ni(1)-W(1)	143.8(7)
S(1)-W(2)-Ni(1)	101.90(11)	S(4)-Ni(1)-W(1)	55.88(12)
P(5)-W(2)-Ni(1)	94.53(13)	S(2)-Ni(1)-W(1)	104.52(14)
P(6)-W(2)-Ni(1)	137.73(11)	S(3)-Ni(1)-W(1)	55.01(12)
Br(2)-W(2)-Ni(1)	143.84(7)	W(2)-Ni(1)-W(1)	61.16(5)
S(2)-W(2)-W(1)	100.52(10)	W(3)-Ni(1)-W(1)	61.08(5)
S(3)-W(2)-W(1)	53.38(10)	W(2)-S(1)-W(1)	71.46(12)
S(1)-W(2)-W(1)	54.28(10)	W(2)-S(1)-W(3)	71.47(12)
P(5)-W(2)-W(1)	136.09(12)	W(1)-S(1)-W(3)	71.29(12)
P(6)-W(2)-W(1)	146.28(11)	Ni(1)-S(2)-W(2)	73.54(13)
Br(2)-W(2)-W(1)	98.79(5)	Ni(1)-S(2)-W(3)	72.98(13)
Ni(1)-W(2)-W(1)	59.61(5)	W(2)-S(2)-W(3)	72.80(12)
S(2)-W(2)-W(3)	54.25(10)	Ni(1)-S(3)-W(1)	73.44(13)
S(3)-W(2)-W(3)	99.80(10)	Ni(1)-S(3)-W(2)	72.66(13)
S(1)-W(2)-W(3)	54.44(9)	W(1)-S(3)-W(2)	72.47(12)
P(5)-W(2)-W(3)	139.37(11)	Ni(1)-S(4)-W(3)	73.94(13)
P(6)-W(2)-W(3)	100.92(10)	Ni(1)-S(4)-W(1)	73.23(13)
Br(2)-W(2)-W(3)	137.87(6)	W(3)-S(4)-W(1)	72.66(12)
Ni(1)-W(2)-W(3)	59.45(5)	O(1)-C(19)-Ni(1)	176(2)

6.2.13. ESTRUCTURA DE $[W_3PdS_4(dmpe)_3H_3(CO)](BPh_4) [26^+](BPh_4)$

Los cristales de $[W_3PdS_4(dmpe)_3H_3(CO)](BPh_4)$ se obtienen por evaporación lenta de una disolución concentrada de $[26^+](BPh_4)$ en CH_2Cl_2 . El intercambio del anión PF_6^- del producto $[W_3PdS_4(dmpe)_3H_3(CO)](PF_6)$ (**26**) se lleva a cabo mediante la adición de exceso de $NaBPh_4$ a una disolución de $[16^+]$ en metanol, donde se obtiene un precipitado correspondiente a la sal de tetrafenilborato del catión tetranuclear $[16^+]$. Los cristales obtenidos son estables al aire, de color rojo y de morfología cúbica.

El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial centrosimétrico $I2/a$ y un sistema cristalino monoclinico, con β cercano a 90° . Esta estructura ha sido resuelta teniendo en cuenta una ley de macla merohédrica. Todos los átomos han sido refinados anisotrópicamente y se ha obtenido un parámetro BASF de 0.513. Los átomos de carbono y boro asociados al contraión BPh_4^- se han refinado anisotrópicamente.

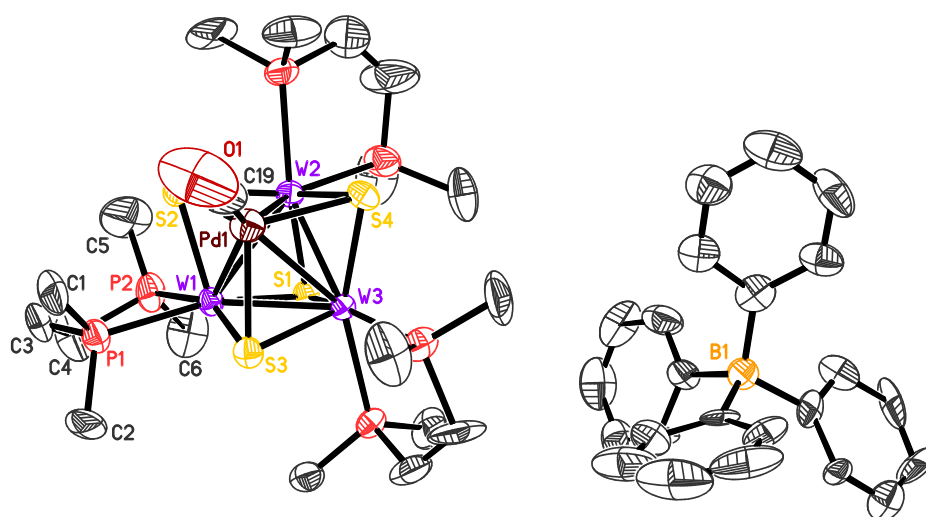


Figura 6.12

Estructura del compuesto $[W_3PdS_4(dmpe)_3H_3(CO)](BPh_4) [26^+](BPh_4)$

Tabla 6.34. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	[W ₃ PdS ₄ (dmpe) ₃ H ₃ (CO)](BPh ₄)	Sistema cristalinico	Monoclinico
Fórmula	C ₄₃ H ₇₁ W ₃ Pd ₁ S ₄ P ₆ BO	Peso fórmula	1586.82
Grupo espacial	I2/a	α (°)	
a (Å)	22.334(6)	β (°)	90.052(7)
b (Å)	21.787(6)	γ (°)	
c (Å)	22.937(6)	Vol (Å³)	11160(5)
Z	8	Tamaño del cristal (mm)	0.150 x 0.140 x 0.140
Color	rojo	λ (Å)	0.71073
d_{calc} (mg/m³)	1.889	F (000)	6112
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	6.833		
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R (int)	0.0853
Tiempo por marco (s)	20	R (σ)	0.0908
Límites θ (°)	1.27 y 25.00	Límites h, k, l (min/máx)	-26 ≤ h ≤ 26 -25 ≤ k ≤ 25 -27 ≤ l ≤ 18
Nº de reflexiones registradas	31887	Nº de reflexiones independientes	9764
<i>Resolución y refinamiento</i>			
Nº de variables	528	G. O. F. en F²	1.053
Nº de restricciones	0	R1 (todos los datos)	0.0742
R1 final ([I>2σ(I)])	0.0489	wR2 (todos los datos)	0.1187
wR2 final ([I>2σ(I)])	0.1008	Máx. desplazam./σ	0.023
Δρ e⁻ residual (e·Å⁻³)	1.533 y -1.279		

$$R1 = \frac{\sum \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum F_o} \quad wR2 = \left[\frac{\sum \left[w(F_o^2 - F_c^2)^2 \right]}{\sum \left[w(F_o^2)^2 \right]} \right]^{1/2}$$

Tabla 6.35. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
W(1)-S(3)	2.313(4)	W(2)-W(3)	2.7660(10)
W(1)-S(2)	2.408(4)	W(2)-Pd(1)	2.8596(16)
W(1)-S(1)	2.408(4)	W(3)-S(1)	2.297(4)
W(1)-P(2)	2.467(4)	W(3)-S(3)	2.381(4)
W(1)-P(1)	2.504(4)	W(3)-S(4)	2.388(4)
W(1)-W(2)	2.7551(11)	W(3)-P(5)	2.444(4)
W(1)-W(3)	2.7899(10)	W(3)-P(6)	2.551(4)
W(1)-Pd(1)	2.9099(15)	W(3)-Pd(1)	2.9496(17)
W(2)-S(4)	2.333(4)	Pd(1)-C(19)	1.906(19)
W(2)-S(2)	2.416(4)	Pd(1)-S(2)	2.426(5)
W(2)-S(1)	2.418(4)	Pd(1)-S(4)	2.502(4)
W(2)-P(3)	2.518(5)	Pd(1)-S(3)	2.517(4)
W(2)-P(4)	2.523(5)	C(19)-O(1)	1.07(2)

Tabla 6.36. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(3)-W(1)-S(2)	107.04(15)	S(1)-W(3)-P(5)	157.15(17)
S(3)-W(1)-S(1)	103.04(14)	S(3)-W(3)-P(5)	90.06(15)
S(2)-W(1)-S(1)	108.46(14)	S(4)-W(3)-P(5)	85.93(15)
S(3)-W(1)-P(2)	156.54(15)	S(1)-W(3)-P(6)	84.54(14)
S(2)-W(1)-P(2)	88.87(17)	S(3)-W(3)-P(6)	88.44(14)
S(1)-W(1)-P(2)	87.48(15)	S(4)-W(3)-P(6)	157.00(14)
S(3)-W(1)-P(1)	85.31(14)	P(5)-W(3)-P(6)	78.13(14)
S(2)-W(1)-P(1)	86.05(15)	S(1)-W(3)-W(2)	56.13(11)
S(1)-W(1)-P(1)	159.77(14)	S(3)-W(3)-W(2)	100.86(10)
P(2)-W(1)-P(1)	78.57(15)	S(4)-W(3)-W(2)	53.22(10)
S(3)-W(1)-W(2)	102.99(10)	P(5)-W(3)-W(2)	139.13(11)
S(2)-W(1)-W(2)	55.32(10)	P(6)-W(3)-W(2)	140.67(9)
S(1)-W(1)-W(2)	55.36(10)	S(1)-W(3)-W(1)	55.49(11)
P(2)-W(1)-W(2)	100.23(12)	S(3)-W(3)-W(1)	52.41(9)
P(1)-W(1)-W(2)	141.33(11)	S(4)-W(3)-W(1)	102.10(10)
S(3)-W(1)-W(3)	54.68(10)	P(5)-W(3)-W(1)	142.38(13)
S(2)-W(1)-W(3)	103.43(10)	P(6)-W(3)-W(1)	100.64(10)
S(1)-W(1)-W(3)	51.82(9)	W(2)-W(3)-W(1)	59.45(3)
P(2)-W(1)-W(3)	139.29(12)	S(1)-W(3)-Pd(1)	105.01(12)
P(1)-W(1)-W(3)	139.98(10)	S(3)-W(3)-Pd(1)	55.12(10)
W(2)-W(1)-W(3)	59.84(3)	S(4)-W(3)-Pd(1)	54.68(10)
S(3)-W(1)-Pd(1)	56.25(10)	P(5)-W(3)-Pd(1)	97.77(12)
S(2)-W(1)-Pd(1)	53.28(11)	P(6)-W(3)-Pd(1)	143.49(10)
S(1)-W(1)-Pd(1)	103.28(10)	W(2)-W(3)-Pd(1)	59.94(3)
P(2)-W(1)-Pd(1)	142.15(13)	W(1)-W(3)-Pd(1)	60.85(3)
P(1)-W(1)-Pd(1)	96.68(11)	C(19)-Pd(1)-S(2)	117.5(7)
W(2)-W(1)-Pd(1)	60.56(3)	C(19)-Pd(1)-S(4)	116.8(7)
W(3)-W(1)-Pd(1)	62.29(4)	S(2)-Pd(1)-S(4)	102.78(14)
S(4)-W(2)-S(2)	108.34(15)	C(19)-Pd(1)-S(3)	116.0(6)
S(4)-W(2)-S(1)	103.58(14)	S(2)-Pd(1)-S(3)	100.31(14)
S(2)-W(2)-S(1)	107.86(14)	S(4)-Pd(1)-S(3)	100.67(14)
S(4)-W(2)-P(3)	88.11(16)	C(19)-Pd(1)-W(2)	148.8(6)
S(2)-W(2)-P(3)	82.64(15)	S(2)-Pd(1)-W(2)	53.65(10)
S(1)-W(2)-P(3)	160.35(15)	S(4)-Pd(1)-W(2)	51.06(9)
S(4)-W(2)-P(4)	87.61(16)	S(3)-Pd(1)-W(2)	95.14(10)
S(2)-W(2)-P(4)	156.65(16)	C(19)-Pd(1)-W(1)	147.0(6)
S(1)-W(2)-P(4)	83.82(15)	S(2)-Pd(1)-W(1)	52.70(10)
P(3)-W(2)-P(4)	80.92(16)	S(4)-Pd(1)-W(1)	96.12(10)
S(4)-W(2)-W(1)	104.61(10)	S(3)-Pd(1)-W(1)	49.80(9)
S(2)-W(2)-W(1)	55.03(10)	W(2)-Pd(1)-W(1)	57.04(3)
S(1)-W(2)-W(1)	55.02(10)	C(19)-Pd(1)-W(3)	143.9(7)

Tabla 6.36 (continuación). Ángulos de enlace (°)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
P(3)-W(2)-W(1)	137.67(12)	S(2)-Pd(1)-W(3)	98.50(11)
P(4)-W(2)-W(1)	138.62(12)	S(4)-Pd(1)-W(3)	51.15(9)
S(4)-W(2)-W(3)	55.05(10)	S(3)-Pd(1)-W(3)	50.90(9)
S(2)-W(2)-W(3)	103.90(11)	W(2)-Pd(1)-W(3)	56.84(3)
S(1)-W(2)-W(3)	52.08(9)	W(1)-Pd(1)-W(3)	56.86(3)
P(3)-W(2)-W(3)	142.98(13)	W(3)-S(1)-W(1)	72.69(12)
P(4)-W(2)-W(3)	99.20(12)	W(3)-S(1)-W(2)	71.78(11)
W(1)-W(2)-W(3)	60.70(2)	W(1)-S(1)-W(2)	69.62(12)
S(4)-W(2)-Pd(1)	56.51(10)	W(1)-S(2)-W(2)	69.65(11)
S(2)-W(2)-Pd(1)	53.97(11)	W(1)-S(2)-Pd(1)	74.02(12)
S(1)-W(2)-Pd(1)	104.50(10)	W(2)-S(2)-Pd(1)	72.39(12)
P(3)-W(2)-Pd(1)	95.11(12)	W(1)-S(3)-W(3)	72.92(11)
P(4)-W(2)-Pd(1)	144.09(13)	W(1)-S(3)-Pd(1)	73.95(11)
W(1)-W(2)-Pd(1)	62.40(3)	W(3)-S(3)-Pd(1)	73.98(11)
W(3)-W(2)-Pd(1)	63.22(4)	W(2)-S(4)-W(3)	71.73(11)
S(1)-W(3)-S(3)	104.36(14)	W(2)-S(4)-Pd(1)	72.43(11)
S(1)-W(3)-S(4)	105.66(14)	W(3)-S(4)-Pd(1)	74.17(11)
S(3)-W(3)-S(4)	108.23(14)	O(1)-C(19)-Pd(1)	172(2)

6.2.14. ESTRUCTURA DE $[\text{Mo}_3\text{PdS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4]$ (27)

Los cristales de $[\text{Mo}_3\text{PdS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4]$ se obtienen por difusión lenta en una disolución concentrada de (27) en una mezcla CH_2Cl_2 :acetona (3:1). Los cristales obtenidos son adecuados para la toma de datos ya que no descomponen en condiciones normales y presentan una morfología rectangular con caras bien definidas. Un resumen de todos los datos cristalinos obtenidos, parámetros de adquisición y condiciones de refinamiento se expresan en la tabla 6.37.

El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial $P2_13$ y sistema cristalino cúbico. Esta estructura se ha resuelto teniendo en cuenta una ley de macla racémica, obteniendo una baja relación de enantiómeros (0.02(10)). Por lo tanto, se ha considerado en el modelo un único enantiómero clúster. Todos los átomos se han refinado anisotrópicamente. Las distancias y ángulos interatómicos más importantes obtenidos en el clúster $[\text{Mo}_3\text{PdS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4]$ se listan en las tablas 6.38 y 6.39.

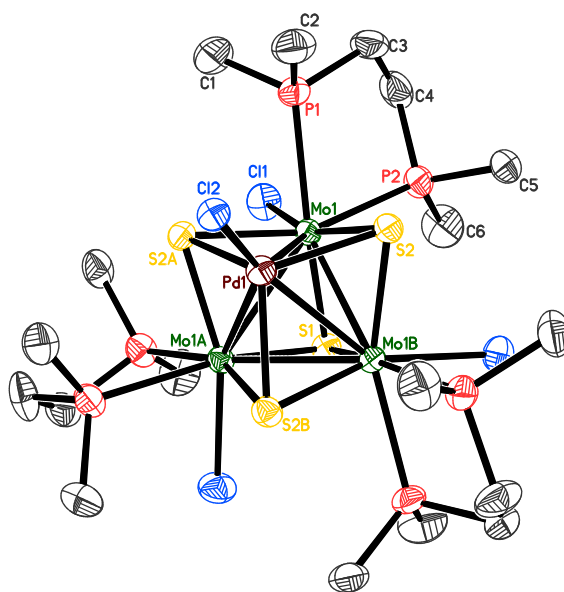


Figura 6.13

Estructura del compuesto $[\text{Mo}_3\text{PdS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4]$ (27)

Tabla 6.37. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	[Mo ₃ PdS ₄ (dmpe) ₃ Cl ₄]	Sistema cristalinico	Cúbico
Fórmula	C ₁₈ H ₄₈ Mo ₃ Pd ₁ Cl ₄ S ₄ P ₆	Peso fórmula	1114.64
Grupo espacial	P2 ₁ 3	α (°)	90.0
a (Å)	16.4337(7)	β (°)	
b (Å)		γ (°)	
c (Å)		Vol (Å³)	4438.2(3)
Z	4	Tamaño del cristal (mm)	0.136 x 0.071 x 0.089
Color	verde	λ (Å)	0.71073
d_{calc} (mg/m³)	1.668	F (000)	2200
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	1.883		
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R (int)	0.1160
Tiempo por marco (s)	25	R (σ)	0.0552
Límites θ (°)	2.15 y 24.69	Límites h, k, l (min/máx)	-19 ≤ h ≤ 19 -19 ≤ k ≤ 19 -19 ≤ l ≤ 12
Nº de reflexiones registradas	24980	Nº de reflexiones independientes	2531
<i>Resolución y refinamiento</i>			
Nº de variables	111	G. O. F. en F²	1.115
Nº de restricciones	0	R1 (todos los datos)	0.0639
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0639	wR2 (todos los datos)	0.1050
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.1125	Máx. desplazam./σ	0.003
Δρ e⁻ residual (e · Å⁻³)	1.063 y -0.431		

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum F_0} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 6.38. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo(1)-S(2)	2.337(3)	Pd(1)-S(2)b	2.373(3)
Mo(1)-S(1)	2.366(3)	Pd(1)-S(2)	2.373(3)
Mo(1)-S(2)a	2.370(3)	Pd(1)-S(2)a	2.373(3)
Mo(1)-Cl(1)	2.531(3)	Pd(1)-Cl(2)	2.454(4)
Mo(1)-P(1)	2.540(3)	Pd(1)-Mo(1)b	2.7820(13)
Mo(1)-P(2)	2.578(3)	Pd(1)-Mo(1)a	2.7820(13)
Mo(1)-Pd(1)	2.7820(13)	S(1)-Mo(1)a	2.366(3)
Mo(1)-Mo(1)b	2.8039(14)	S(1)-Mo(1)b	2.366(3)
Mo(1)-Mo(1)a	2.8039(14)	S(2)-Mo(1)b	2.370(3)

Se han utilizado las siguientes transformaciones de simetría para generar las posiciones de los átomos equivalentes:

a: $-z+1, x+1/2, -y+3/2$; b: $y-1/2, -z+3/2, -x+1$

Tabla 6.39. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(2)-Mo(1)-S(1)	105.05(8)	P(1)-Mo(1)-Mo(1)a	136.66(7)
S(2)-Mo(1)-S(2)a	106.20(13)	P(2)-Mo(1)-Mo(1)a	145.19(7)
S(1)-Mo(1)-S(2)a	104.01(8)	Pd(1)-Mo(1)-Mo(1)a	59.739(19)
S(2)-Mo(1)-Cl(1)	158.52(9)	Mo(1)b-Mo(1)-Mo(1)a	60.0
S(1)-Mo(1)-Cl(1)	84.14(9)	S(2)b-Pd(1)-S(2)	104.94(7)
S(2)a-Mo(1)-Cl(1)	89.83(9)	S(2)b-Pd(1)-S(2)a	104.94(7)
S(2)-Mo(1)-P(1)	86.13(10)	S(2)-Pd(1)-S(2)a	104.94(7)
S(1)-Mo(1)-P(1)	163.54(10)	S(2)b-Pd(1)-Cl(2)	113.69(6)
S(2)a-Mo(1)-P(1)	83.84(9)	S(2)-Pd(1)-Cl(2)	113.69(6)
Cl(1)-Mo(1)-P(1)	81.40(10)	S(2)a-Pd(1)-Cl(2)	113.69(6)
S(2)-Mo(1)-P(2)	85.11(10)	S(2)b-Pd(1)-Mo(1)b	53.19(6)
S(1)-Mo(1)-P(2)	91.53(9)	S(2)-Pd(1)-Mo(1)b	54.04(6)
S(2)a-Mo(1)-P(2)	157.27(10)	S(2)a-Pd(1)-Mo(1)b	101.89(7)
Cl(1)-Mo(1)-P(2)	75.14(10)	Cl(2)-Pd(1)-Mo(1)b	144.42(2)
P(1)-Mo(1)-P(2)	77.20(9)	S(2)b-Pd(1)-Mo(1)	101.89(7)
S(2)-Mo(1)-Pd(1)	54.41(6)	S(2)-Pd(1)-Mo(1)	53.19(6)
S(1)-Mo(1)-Pd(1)	101.24(8)	S(2)a-Pd(1)-Mo(1)	54.04(6)
S(2)a-Mo(1)-Pd(1)	54.14(6)	Cl(2)-Pd(1)-Mo(1)	144.42(2)
Cl(1)-Mo(1)-Pd(1)	143.91(7)	Mo(1)b-Pd(1)-Mo(1)	60.52(4)
P(1)-Mo(1)-Pd(1)	95.09(7)	S(2)b-Pd(1)-Mo(1)a	54.04(6)
P(2)-Mo(1)-Pd(1)	139.38(8)	S(2)-Pd(1)-Mo(1)a	101.89(7)
S(2)-Mo(1)-Mo(1)b	53.99(7)	S(2)a-Pd(1)-Mo(1)a	53.19(6)
S(1)-Mo(1)-Mo(1)b	53.66(6)	Cl(2)-Pd(1)-Mo(1)a	144.42(2)
S(2)a-Mo(1)-Mo(1)b	101.34(6)	Mo(1)b-Pd(1)-Mo(1)a	60.52(4)
Cl(1)-Mo(1)-Mo(1)b	137.75(7)	Mo(1)-Pd(1)-Mo(1)a	60.52(4)
P(1)-Mo(1)-Mo(1)b	139.83(8)	Mo(1)a-S(1)-Mo(1)	72.68(11)
P(2)-Mo(1)-Mo(1)b	101.23(8)	Mo(1)a-S(1)-Mo(1)b	72.68(11)
Pd(1)-Mo(1)-Mo(1)b	59.739(19)	Mo(1)-S(1)-Mo(1)b	72.68(11)
S(2)-Mo(1)-Mo(1)a	102.20(6)	Mo(1)-S(2)-Mo(1)b	73.12(8)
S(1)-Mo(1)-Mo(1)a	53.66(6)	Mo(1)-S(2)-Pd(1)	72.40(7)
S(2)a-Mo(1)-Mo(1)a	52.89(6)	Mo(1)b-S(2)-Pd(1)	71.82(7)
Cl(1)-Mo(1)-Mo(1)a	98.86(7)		

Se han utilizado las siguientes transformaciones de simetría para generar las posiciones de los átomos equivalentes:

a: $-z+1, x+1/2, -y+3/2$; b: $y-1/2, -z+3/2, -x+1$

6.3. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] gNMR 4.0, Oxford, 1995.
- [2] Micromass, MASSLYNX 3.2, Manchester, UK, 1998.
- [3] F. A. Cotton, P. A. Kibala, M. Matusz, C. S. McCaleb, R. B. W. Sandor, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 2623-2630.
- [4] 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* 175 (1990) 217-229.
- [5] G. J. Kubas, *Inorg. Synth.* 2 (1979) 90.
- [6] F. A. Cotton, R. Llusar, C. T. Eagle, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4332-4338.
- [7] F. A. Cotton, S. K. Mandal, *Inorg. Chim. Acta* 192 (1992) 71-79.
- [8] V. P. Fedin, M. N. Sokolov, Y. V. Mironov, B. A. Kolesov, S. V. Tkachev, V. Y. Fedorov, *Inorg. Chim. Acta* 167 (1990) 39-45.
- [9] B. A. X.-R. Systems, SAINT 5.0, Madison, WI, 1996.
- [10] G. M. Sheldrich, SADABS empirical absorption program 1996.
- [11] G. M. Sheldrich, SHELXTL 5.1, Madison, WI., 1997.

7. CONCLUSIONES

“Nuestra herencia química, el registro de nuestros logros y nuestros fracasos, desempeña un papel vital en el desarrollo de un entendimiento más adecuado de la ciencia por parte del público en general. Hay que preservar, desplegar y dar a conocer el pasado.[...] La historia de la química, nuestra herencia química, puede contribuir a documentar la toma de decisiones. Una visión positiva de los logros químicos del pasado proporcionará un modesto pero firme realismo a nuestros planes para el futuro.”

Editorial, Beckman Center for the History of Science News, 9, (1992)

Los estudios experimentales y teóricos desarrollados en la presente memoria han permitido extraer las siguientes conclusiones:

1. La reacción de escisión de fases sólidas $\{M_3S_7X_4\}_n$ ($M = Mo, W; X = Cl, Br$) con difosfinas (dmpe, dppe) en acetonitrilo constituye una vía de síntesis general de compuestos de fórmula $[M_3S_4(difos)_3X_3]^+$ con elevados rendimientos. La reacción de escisión con fosfinas solubles en agua, tal como la dhmpc, no conduce a trímeros metálicos moleculares. Los clústeres $[M_3S_4(difos)_3X_3]^+$ son precursores excelentes para la obtención de derivados heterobimetálicos de unidad $[M_3M'S_4]$ con estructura de cubano y que tienen incorporados un metal de transición M' .
2. La reacción de intercambio de ligandos halógeno por grupos hidruro o hidroxilo en los clústeres $[M_3S_4(difos)_3X_3]^+$ permite obtener nuevos derivados, $[M_3S_4(difos)_3H_3]^+$ y $[M_3S_4(difos)_3(OH)_3]^+$, así como estudiar la reactividad de estos compuestos frente ácidos, bases y sales. La presencia de ácido en disoluciones de $[W_3S_4(dmpe)_3H_3]^+$ y haluros es crucial para que se produzca la sustitución de los ligandos hidruro por halógenos. El mecanismo de reacción entre el hidruro y el ácido HX en mezclas agua:acetonitrilo transcurre en tres etapas. Los resultados cinéticos llevan a formular el segundo intermedio (I_2) como $[W_3S_4(dmpe)_3(H_2O)_3]^+$. El hecho de que este intermedio pueda obtenerse mediante acidificación del hidroxocomplejo $[W_3S_4(dmpe)_3(OH)_3]^+$ ha servido para corroborar esta formulación.
3. La estrategia de construcción por bloques entre los compuestos de Cu(I), Ni(0) ó Pd(0) y el clúster trinuclear $[M_3S_4(difos)_3Y_3]^+$ ($Y = Cl, Br, H$), constituye una excelente ruta sintética para la obtención de clústeres cuboidales heterobimetálicos de unidad $[M_3M'S_4]$ ($M' = Cu, Ni, Pd$) en rendimientos que oscilan de moderados a altos. En estos compuestos, de fórmula general $[M_3M'S_4(difos)_3Y_3L]$, los ligandos Y coordinados al molibdeno o al wolframio pueden ser halógenos o hidruros, mientras que los ligandos L coordinados al heterometal son de naturaleza muy diversa: halógeno, carbonilo o ligandos nitrógeno- y azufre-dadores. Todos los clústeres sintetizados en este trabajo poseen 16 electrones para la formación del enlace intermetálico.
4. Los clústeres tetranucleares de fórmula $[W_3CuS_4(dmpe)_3H_3(CH_3CN)]^{2+}$, $[W_3CuS_4(dmpe)_3H_3Cl]^+$ y $[W_3PdS_4(dmpe)_3H_3(CO)]^+$ son los primeros hidruros

cuboidales heterobimetálicos sintetizados hasta la fecha. Estos dos últimos complejos son muy estables al aire tanto en estado sólido como en disolución, a diferencia de la mayoría de los hidruros de W(IV) conocidos. Los desplazamientos químicos del hidruro en el espectro de RMN de ^1H de estos compuestos aparecen a campos bajos, concretamente, entre 0.11 y -2.68 ppm.

5. Un gran número de los complejos sintetizados en este trabajo han sido caracterizados estructuralmente. En general, se observa que al introducir el heterometal M' a la unidad trinuclear $[\text{M}_3\text{S}_4]$, se produce un alargamiento de las distancias M-M de *ca.* 0.02 Å con la coordinación de cobre y de *ca.* 0.03 Å con la incorporación de níquel o paladio. Las distancias promedio M-M' son de 2.71, 2.84 y 2.85 Å para el níquel, paladio y cobre, respectivamente. Las distancias N-C observadas para $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ (1.131(6) Å) no muestran diferencias significativas frente a la distancia asociada al acetonitrilo libre, lo que indica que los derivados clúster $[\text{M}_3\text{NiS}_4(\text{difos})_3\text{X}_3(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ no constituyen un modelo molecular idóneo del catalizador heterogéneo usado en procesos de hidrogenación (HDN).
6. Los estudios electroquímicos demuestran que la incorporación de cobre a los clústeres $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{difos})_3\text{Y}_3]^+$ provoca un desplazamiento anódico de los potenciales de reducción frente al desplazamiento catódico observado al incorporar níquel o paladio. En general, los derivados de wolframio son más difíciles de reducir que los de molibdeno. Entre los compuestos trinucleares investigados, únicamente los clústeres de wolframio $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{difos})_3\text{Y}_3]^+$ (Y = Br, OH) muestran ondas de oxidación. Los derivados tetranucleares $[\text{M}_3\text{M}'\text{S}_4]$ de níquel o paladio presentan también procesos de oxidación cuasirreversibles, mientras que los clústeres heterobimetálicos de cobre sólo presentan procesos de reducción.
7. Los complejos $[\text{M}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{X}_3]^+$ y los clústeres trinucleares $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{difos})_3\text{X}_3]^+$ son atenuadores ópticos eficientes, aunque no es posible establecer tendencias sistemáticas en función de la composición molecular. La introducción de cobre produce una ligera disminución de la capacidad de atenuación óptica en estos compuestos.
8. El clúster $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$ es un catalizador efectivo en procesos de ciclopropanación de diazocompuestos. Por otra parte, los derivados de níquel $[\text{M}_3\text{NiS}_4(\text{difos})_3\text{X}_3(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ no catalizan la dehidrosulfuración (HDS) del 1-

- octanodiol en condiciones industriales. Los clústeres de paladio $[\text{Mo}_3\text{PdS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3(\text{CO})]^+$ y $[\text{Mo}_3\text{PdS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4]$ catalizan la reacción de adición de metanol a metilpropiolato con una elevada estereoselectividad y obteniéndose conversiones completas.
9. Los cálculos mecanocuánticos *ab initio* de los sistemas modelo $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_3]^+$, $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]^+$ y $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]$ con los funcionales híbridos B3P86 y B3LYP, reproducen tanto las geometrías como las frecuencias vibracionales experimentales de estos compuestos. Los mejores resultados se obtienen representando los electrones internos de los metales con el potencial efectivo relativista de Stevens, en combinación con las funciones de base {4211/4211/411} (SBKJC) para los electrones externos. La adecuación entre el potencial efectivo y el conjunto de funciones de base se ha realizado mediante el Método de la Coordenada Generadora (CGM).
 10. La teoría de Átomos en Moléculas (AIM), define caminos de enlace metal-metal y metal-ligando para los complejos clúster modelo $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_3]^+$, $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]^+$ y $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{PH}_3)_6\text{Cl}_4]$ en base al análisis topológico de la densidad electrónica. Los cálculos de población electrónica y de índices de deslocalización entre átomos nos dan una idea de la naturaleza de la interacción iónica, covalente o dativa.
 11. A partir de los cambios en la topología de la Función de Localización Electrónica (ELF), se construyen diagramas de bifurcación donde se identifican las unidades $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$ y $[\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4]$ como entidades químicas bien diferenciadas. El enlace intermetálico está asociado, por una parte, a la presencia de cuencas de valencia $V(\text{Mo},\text{Mo},\text{Mo})$ y $V(\text{Mo},\text{Mo})$ de la unidad $[\text{Mo}_3]$ y, por otra, a las cuencas $V(\text{M}',\text{Mo},\text{Mo},\text{Mo})$, $V(\text{M}',\text{Mo})$ y $V(\text{Mo},\text{Mo})$ pertenecientes a la unidad $[\text{Mo}_3\text{M}']$. Los cálculos de covarianza entre cuencas sugieren una deslocalización electrónica entre los átomos $\text{Mo}-(\mu_2\text{-S})\text{-Mo}$ en el clúster trinuclear. Esta covarianza prácticamente no varía al coordinarse el heterometal a la unidad trimetálica, aunque sí que se observa una deslocalización azufre-heterometal apreciable que no lleva asociada una cuenca disináptica $V(\text{M}',\text{S})$.

8. PUBLICACIONES

- “High yield synthesis of trinuclear $[M_3S_4X_3(\text{diphos})_3]^+$ ($M = \text{Mo}, \text{W}; X = \text{Cl}, \text{Br}$ and $\text{diphos} = \text{dmpe}, \text{dppe}$) molecular clusters from solid state materials. Synthesis and structure of $[W_3S_4H_3(\text{diphos})_3](\text{BPh}_4)$ ”. F. Estevan, M. Feliz, R. Llusar, J. A. Mata, S. Uriel; *Polyhedron* **2001**, 20, 527-535. 311
- “Synthesis, structure and optical properties of heterobimetallic $[M_3CuS_4]$ cuboidal clusters ($M = \text{Mo}$ or W) with terminal phosphine ligands”. M. Feliz, J. M. Garriga, R. Llusar, S. Uriel, M. G. Humphrey, N. T. Lucas, M. Samoc, B. Luther-Davies; *Inorganic Chemistry* **2001**, 40, 6132-6138. 321
- “Topological analysis of the bond in incomplete cuboidal $[Mo_3S_4]$ clusters”. Marta Feliz, Rosa Llusar, Juan Andrés, Slawomir Beski, Bernard Silvi; *New Journal of Chemistry* **2002**, 26, 844-850. 329
- “Solid State Synthesis, Structure and Optical Limiting Properties of Seleno Cuboidal Clusters $[M_3Se_4X_3(\text{diphosphine})_3]^+$ ($M = \text{Mo}, \text{W}; X = \text{Cl}, \text{Br}$)”. Nigel T. Lucas, Marek Samoc, Barry Luther-Davies, Marta Feliz, Rosa Llusar, Santiago Uriel, Cristian Vicent, Mark G. Humphrey; *Inorg. Chimica Acta* **2003**, 349, 69-76. 337
- “The mechanism of the reaction of the $[W_3S_4H_3(\text{dmpe})_3]^+$ cluster with acids: evidence for the acid-promoted substitution of coordinated hydrides and the effect of the attacking species on the kinetics of protonation of the metal-hydride bonds”. Manuel G. Basallote, Marta Feliz, M. Jesús Fernández-Trujillo, Rosa Llusar, Cristian Vicent S. Safont, Santiago Uriel; *Chemistry- A European Journal* **2003**, aceptado 346

“La literatura química no se encuentra en los libros, sino en las revistas. En los libros prevalece la opinión personal del autor, y su juicio no da lugar a réplica. En las revistas, en cambio, existe el debate y, a partir de la necesidad de una mutua neutralización de opiniones, nos acercamos al objetivo común de la ciencia”

J. Liebig, "Justus von Liebig". Vol. I, p. 326. Leipzig (1909)



PERGAMON

Polyhedron 20 (2001) 527–535



POLYHEDRON

www.elsevier.nl/locate/poly

High yield synthesis of trinuclear $[M_3S_4X_3(\text{diphos})_3]^+$ ($M = \text{Mo}, \text{W}; X = \text{Cl}, \text{Br}$ and $\text{diphos} = \text{dmpe}, \text{dppe}$) molecular clusters from solid state materials.

Synthesis and structure of $[W_3S_4H_3(\text{dppe})_3](\text{BPh}_4)$

F. Estevan ^a, M. Feliz ^b, R. Llusar ^{b,*}, J.A. Mata ^c, S. Uriel ^b^a *Departament de Química Inorgànica, Universitat de València, Dr Moliner, 50 Burjassot, València, Spain*^b *Departament de Ciències Experimentals, Universitat Jaume I Campus de Riu Sec, PO Box 224, Castelló, Spain*^c *Departament de Química Inorgànica i Orgànica, Universitat Jaume I Campus de Riu Sec, PO Box 224, Castelló, Spain*

Received 9 August 2000; accepted 16 November 2000

Abstract

The excision of polymeric $\{M_3S_7X_4\}_x$ ($M = \text{Mo}, \text{W}; X = \text{Cl}, \text{Br}$) cluster phases with diphosphines (dmpe, dppe) in acetonitrile affords a one step general synthetic route for the preparation of trinuclear molecular clusters with formula $[M_3S_4X_3(\text{diphos})_3]^+$ ($M = \text{Mo}, \text{W}; X = \text{Cl}, \text{Br}$ and $\text{diphos} = \text{dmpe}, \text{dppe}$) in high yields. Following this strategy, the cluster cations $[\text{Mo}_3S_4\text{Br}_3(\text{dmpe})_3]^+$ and $[\text{W}_3S_4\text{Br}_3(\text{dppe})_3]^+$ have been prepared for the first time. This last tungsten cluster has proved to be a useful synthon for the synthesis of the hydride derivative $[\text{W}_3S_4H_3(\text{dppe})_3]^+$ in moderate yields. The crystal structure of $[\text{W}_3S_4H_3(\text{dppe})_3](\text{BPh}_4)$ consists of an equilateral tungsten triangle with one capping and three bridging sulfur atoms defining an incomplete W_3S_4 cuboidal unit in which the tungsten and the sulfur atoms occupy adjacent vertex of a cube with a metal atom missing. The hydride ligand occupies the outer position of the metal in a pseudo-octahedral environment. The other two outer positions on each metal are occupied by the diphosphine phosphorus atoms, located one above and one below the M_3 plane resulting in two different $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR signals. Electrochemical studies for all trinuclear clusters reported show one quasi reversible and one irreversible reduction process. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Molybdenum clusters; Tungsten clusters; Trinuclear complexes; Tungsten hydrides; Sulfides; Crystal structures

1. Introduction

The chemistry of molybdenum and tungsten sulfides is very extensive because of their outstanding structural diversity as well as their relevance in catalysis, biology and materials science [1]. The discovery of new methods of synthesis has contributed to the rapid evolution of this field. In the past decade, excision of molecular clusters from solid state materials has emerged as a powerful method for the synthesis of new molecular cluster complexes [2]. In particular, numerous molecular clusters with $M_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S})_3$ central units have been prepared by utilizing polymeric trimers of formula $\{M_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S})_3X_{2/4/2}\}_x$, or more simply $\{M_3S_7X_4\}_x$

($M = \text{Mo}, \text{W}$ and $X = \text{Cl}, \text{Br}$) as starting materials [3].

The extraction of discrete M_3S_4 clusters from the solid state $\{M_3S_7X_4\}_x$ phases can be achieved with sulfur abstracting reagents such as phosphines. For example, the reaction of $\{M_3S_7X_4\}_x$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$ and $X = \text{Cl}, \text{Br}$) with monodentate phosphines, R_3P , in solvents such as THF or methanol at room temperature affords the molecular clusters $M_3S_4X_4(\text{PR}_3)_n$ (solvent)_{5–6} in low to moderate (20–45%) yields [4–6]. The polymeric $\{\text{Mo}_3S_7\text{Cl}_4\}_x$ cluster can also be excised in THF by bidentate phosphines such as dmpe to give the cations $[\text{Mo}_3S_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]^+$ in 48% yield [5]. However, substitution of $\{\text{Mo}_3S_7\text{Cl}_4\}_x$ by $\{\text{W}_3S_7\text{Br}_4\}_x$ does not afford the equivalent trinuclear tungsten complex [7].

Clusters with formula $[M_3S_4X_3(\text{dmpe})_3]^+$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$ and $X = \text{Cl}, \text{Br}$) can also be obtained by reacting the

* Corresponding author. Fax: +34-964-728066.

E-mail address: llusar@exp.uji.es (R. Llusar).

metal halides in THF–methanol with NaHS, in the presence of an excess of dmpe or depe with 15–55% yields [8–10]. This synthetic procedure is limited to very basic bidentated phosphines and can not be extended to other bidentated phosphines such as dppe or to monodentated phosphines. The synthesis of the molybdenum dppe derivatives has been reported from the reaction of the molecular cluster $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{X}_6]^{2-}$ (X = Cl, Br) with dppe in methanol with approximately 50% yield [11].

In this work we present a general high-yield one step synthetic procedure for the preparation of trinuclear clusters with formula $[\text{M}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{diphos})_3]^+$ (M = Mo, W; X = Cl, Br and diphos = dmpe, dppe) by excision of $\{\text{M}_3\text{S}_7\text{X}_4\}_x$ (M = Mo, W and X = Cl, Br) polymeric clusters with diphosphines (dmpe and dppe). The redox properties of these trimers are investigated by cyclic voltammetry. The tungsten complexes are useful synths for the preparation of hydrido species containing a W_3S_4 core. The structure of the trinuclear cation cluster $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dppe})_3]^+$ is discussed based on X-ray and NMR data.

2. Experimental

All reactions were carried out under nitrogen atmosphere using standard Schlenk techniques. The solid phases $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4\}_x$ [5], $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4\}_x$ and $\{\text{W}_3\text{S}_7\text{Br}_4\}_x$ [12] were obtained according to literature methods. Solvents for synthesis and electrochemical measurements were dried and degassed by standard methods before use. Chromatographic work was performed on silica gel 60 Å.

^1H NMR spectra were recorded on a Varian 300 MHz, using CDCl_3 as a solvent unless otherwise started. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra were recorded using CH_3CN with a reference scale of 85% H_3PO_4 . IR spectra were recorded on a Perkin–Elmer System 2000 FTIR using KBr pellets. Electronic absorption spectra were obtained on a Perkin–Elmer Lambda 19 spectrophotometer. Cyclic voltammetry experiments were performed with a Echochemie Pgstat 20 electrochemical analyzer. All measurements were carried out at room temperature (r.t.) with a conventional three electrode configuration consisting of platinum working and auxiliary electrodes and a $\text{Ag}|\text{AgCl}$ reference electrode containing aqueous 3 M KCl. The supporting electrolyte was 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate in acetonitrile. $E_{1/2}$ values were determined as $1/2(E_a + E_c)$, where E_a and E_c are the anodic and cathodic peak potentials, respectively. All potentials reported are not corrected for the junction potential. Electrospray mass spectra were recorded using a Micromass Quattro LC instrument, using CH_3CN or CH_2Cl_2 as the mobile phase solvent.

2.1. $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (1)

To a suspension of $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4\}_x$ (0.1 g, 0.153 mmol) in CH_3CN (15 ml) was added an excess of dmpe (150 μl , 0.877 mmol) under nitrogen and the reaction mixture was refluxed for 8 h. The color of the solution turned green after 5 min. After the mixture was cooled to r.t., the precipitate was separated from the green solution by filtration. This solution was taken to dryness, redissolved in CH_2Cl_2 and adsorbed onto a silica gel column. After the column was washed with acetone, 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 KCl or KPF_6 inorganic salts. Finally, the resulting solution was allowed to evaporate slowly in air to give 160 mg of an air stable green solid characterized as $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (1) (Yield: 94%). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (ppm): 21.77, 31.54 (AA'BB'B' system). IR (KBr) cm^{-1} : 1417 (s), 1287 (m), 1125 (m), 1085 (s), 953 (s), 940 (s), 901 (s), 848 (s), 749 (m), 712 (m), 649 (m), 557 (s), 477 (w), 460 (w), 439 (w, Mo- μ_3 -S), 423 (w, Mo- μ_3 -S), 355 (w, Mo- μ_3 -S), 337 (w), 329 (w). UV–Vis (CH_3CN) nm: 632 (b), 394 (sh), 343 (b), 289 (b). Electrospray-MS (CH_3CN , 80 V) m/z : 973 (M^+), 823 ($\text{M}^+ - \text{dmpe}$).

2.2. $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (2)

This compound was prepared following the general procedure described for (1) except that $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4\}_x$ (0.1 g, 0.12 mmol) was used instead of $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4\}_x$ and reacted with dmpe (120 μl , 0.702 mmol). The air stable green product obtained (140 mg) was characterized as $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (2) (Yield: 93%). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (ppm): 15.13, 29.13 (AA'BB'B' system). IR (KBr) cm^{-1} : 1416 (s), 1287 (m), 1136 (m), 951 (s), 939 (s), 900 (s), 835 (s), 738 (m), 707 (m), 647 (m), 557 (s), 477 (w), 460 (w), 440 (w, Mo- μ_3 -S), 420 (w, Mo- μ_3 -S), 355 (w, Mo- μ_3 -S), 336 (w), 330 (w). UV–Vis (CH_3CN) nm: 639 (b), 420 (sh), 354 (b), 297 (b). Electrospray-MS (CH_3CN , 80 V) m/z : 1107 (M^+), 957 ($\text{M}^+ - \text{dmpe}$).

2.3. $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3](\text{PF}_6)$ (3)

This compound was obtained following the general procedure described for (1) but reacting $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4\}_x$ (0.15 g, 0.23 mmol) with an excess of dppe (600 mg, 1.51 mmol) instead of dmpe. The air stable green product obtained (385 mg) was characterized as $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3](\text{PF}_6)$ (3) (Yield: 90%). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR δ (ppm): 26.92 (t, $^3J_{\text{PPtrans}} = 10$ Hz), 36.32 (t, $^3J_{\text{PPtrans}} = 10$ Hz). IR (KBr) cm^{-1} : 1580 (m), 1557 (m), 1483 (s), 1434 (s), 1398 (m), 1185 (m), 1099 (s), 1024 (s), 839 (m),

739 (s), 693 (s), 557 (m), 520(s), 481(m), 410 (w, Mo- μ_3 -S), 387 (w), 359 (w, Mo- μ_3 -S), 328 (w). UV-Vis (CH₃CN) nm: 628 (b), 408 (b), 350 (sh), 302 (sh). Electrospray-MS (CH₃CN, 80 V) *m/z*: 1717 (M⁺), 1319 (M⁺ - dppe)

2.4. [Mo₃S₄Br₃(dppe)₃](PF₆) (4)

This compound was prepared following the general procedure described for (1) except that {Mo₃S₇Br₄}_x (0.15 g, 0.18 mmol) was used instead of {Mo₃S₇Cl₄}_x and reacted with an excess of dppe (400 mg, 1 mmol) instead of dmpe. The air stable green product obtained (216 mg) was characterized as [Mo₃S₄Br₃(dppe)₃](PF₆) (4) (Yield: 70%). ³¹P{¹H} NMR δ (ppm): 21.26 (t, ³J_{PPtrans} = 9.2 Hz), 34.05 (t, ³J_{PPtrans} = 9.2 Hz). IR (KBr) cm⁻¹: 1580 (m), 1571(m), 1484 (s), 1434 (s), 1400 (m), 1189 (m), 1097 (s), 1026 (m), 839 (s), 740 (s), 692 (s), 557 (m), 512 (s), 487 (m), 410 (w, Mo- μ_3 -S), 386 (w), 357 (w, Mo- μ_3 -S), 329 (w). UV-Vis (CH₃CN) nm: 631(b), 419 (b), 370 (sh), 323 (sh). Electrospray-MS (CH₃CN, 80 V) *m/z*: 1851 (M⁺), 1453 (M⁺ - dppe)

2.5. [W₃S₄Br₃(dmpe)₃](PF₆) (5)

To a suspension of {W₃S₇Br₄}_x (0.1 g, 0.091 mmol) in CH₃CN (15 ml) was added an excess of dmpe (100 μ l, 0.585 mmol) under nitrogen and the reaction mixture was refluxed for 8 h. The color of the solution turns purple after 5 min. After the mixture was cooled to r.t., the precipitate was separated from the purple solution by filtration. This solution was taken to dryness, redissolved in CH₂Cl₂ and adsorbed onto a silica gel column. After the column was washed with acetone-hexane (3:1), elution with a KPF₆ solution in acetone (10 mg ml⁻¹) afforded a very concentrated blue solution. This solution was taken to dryness, redissolved in CH₂Cl₂ and filtered in order to eliminate the insoluble KCl or KPF₆ inorganic salts. Finally, the resulting solution was allowed to evaporate slowly in air to give 132 mg of a air stable blue solid characterized as [W₃S₄Br₃(dmpe)₃](PF₆) (5) (Yield: 96%). ³¹P{¹H} NMR δ (ppm): 0.02 (s, ¹J_{PW} = 171.5 Hz), 2.03 (s, ¹J_{PW} = 170.8 Hz). IR (KBr) cm⁻¹: 1417 (s), 1287 (m), 1137 (m), 951(s), 940 (s), 901(s), 835 (s), 737 (m), 706 (m), 648 (m), 557 (s), 475 (w), 460 (w), 440 (w, W- μ_3 -S), 430 (w, W- μ_3 -S), 354 (w, W- μ_3 -S), 343 (m), 328 (w). UV-Vis (CH₃CN) nm: 580 (b), 358 (sh), 318 (b), 271(b). Electrospray-MS (CH₃CN, 80 V) *m/z*: 1371 (M⁺), 1221 (M⁺ - dmpe)

2.6. [W₃S₄Br₃(dppe)₃](PF₆) (6)

This compound was synthesized similarly to (5) except that dppe (200 mg, 0.5 mmol) was used instead of dmpe. The air stable blue product obtained (160 mg)

was characterized as [W₃S₄Br₃(dppe)₃](PF₆) (6) (Yield: 77%). ³¹P{¹H} NMR δ (ppm): 2.94 (d, ²J_{PPgem} = 5.5 Hz, ¹J_{PW} = 151.46 Hz), 7.90 (d, ²J_{PPgem} = 5.5 Hz, ¹J_{PW} = 159.36 Hz). IR (KBr) cm⁻¹: 1595 (m), 1571(m), 1485(s), 1434(s), 1429(m), 1188(m), 1098 (s), 1030(m), 839 (s), 740 (s), 692 (s), 557 (s), 518 (s), 491(m), 438 (m, W- μ_3 -S), 419 (w, W- μ_3 -S), 410 (w), 371 (w, W- μ_3 -S), 324 (w). UV-Vis (CH₃CN) nm: 570 (b), 365 (sh), 327 (b), 288 (b). Electrospray-MS (CH₃CN, 80 V) *m/z*: 2115 (M⁺), 1717 (M⁺ - dppe)

2.7. [W₃S₄H₃(dppe)₃](PF₆) (7)

An excess of NaBH₄ (0.7 g, 18.5 mmol) was added to a solution of W₃S₄Br₃(dppe)₃PF₆ (6) (0.5 g, 0.221 mmol) in methanol (20 ml). The solution color changed from blue to pink within 15 min. The mixture was allowed to react for 2 h at r.t., dried under vacuum and redissolved in 80 ml of CH₂Cl₂. After extracting the undesirable inorganic salts with water (4 extractions with a total of 80 ml of water), the pink organic solution was dried with Na₂SO₄ and filtered. The resulting solution was dried under vacuum to give 205 mg of a air stable pink solid identified as [W₃S₄H₃(dppe)₃](PF₆) (7) (Yield: 46%). ³¹P{¹H} NMR δ (ppm): 38.56 (s, ¹J_{PW} = 181.3 Hz), 7.05 (s, ¹J_{PW} = 97.6 Hz). ¹H NMR: δ (ppm): 0.97 (dd, ²J_{PHH} = 58, ²J_{P2H} = 23 Hz). IR (KBr) cm⁻¹: 1585 (m), 1570 (m), 1483 (s), 1434 (s), 1430 (m), 1186 (m), 1095 (s), 1031(m), 840 (s), 741(s), 691(s), 557 (m), 514 (s), 486 (m), 440 (w, W- μ_3 -S), 421 (m, W- μ_3 -S), 377 (w, W- μ_3 -S), 329 (w). UV-Vis (CH₃CN) nm: 502 (b), 327 (b), 274 (b). Electrospray-MS (CH₃CN, 80 V) *m/z*: 1877 (M⁺).

2.8. X-Ray crystallographic study

X-Ray crystallography was done in an essentially routine manner. The crystals are air stable and were mounted on the tip of a glass fiber with the use of epoxy cement. X-Ray data were collected on a Bruker Smart CCD based on three ω -scans runs at 0.3° intervals and 20 s per frame. The diffraction frames were integrated using the SAINT package [13] and corrected for absorption with SADABS [14].

2.8.1. Crystal structure of

Mo₃S₄Cl_{2.25}Br_{0.75}(dppe)₃(BF₄)_{0.5}Cl_{0.5}

A crystal of formula Mo₃S₄Cl_{2.25}Br_{0.75}(dppe)₃⁻(BF₄)_{0.5}Cl_{0.5} was obtained by slow diffusion of a CH₂Cl₂ solution containing a mixture of [Mo₃S₄Cl₃(dppe)₃]⁺, [Mo₃S₄Cl₂Br(dppe)₃]⁺ and [Mo₃S₄ClBr₂(dppe)₃]⁺ with BF₄⁻ and Cl⁻ as counterions in hexane. The crystal parameters and basic information relating data collection and structure refinement are summarized in Table 1.

The positions of the heavy atoms were determined by direct methods and successive difference electron density maps, using the SHELXTL 5.10 software package, [15] were done to locate the remaining atoms. Refinement was performed by the full-matrix-least square method based on F^2 . The chlorine and bromine atoms attached to the metal occupy distinct positions and were refined anisotropically assuming a total occupancy, chlorine plus bromine, of one. The intermetallic distances agree with a metal–metal bond of order one and a formal oxidation state of four for the cluster. All carbon atoms and the boron and fluorine atoms from the counterion had to be refined isotropically, the two latest with half occupancy. The phenyl rings were refined as rigid groups. At this moment the higher peak

Table 1
Crystal data and structure refinements for $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_{2.25}\text{Br}_{0.75}(\text{dppe})_3](\text{BF}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ and $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dppe})_3](\text{BPh}_4)$ (7)

Compound	$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_{2.25}\text{Br}_{0.75}(\text{dppe})_3](\text{BF}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$	$[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dppe})_3](\text{BPh}_4)$ (7)
Empirical formula	$\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_{2.25}\text{Br}_{0.75}\text{C}_{83}\text{H}_{72}\text{P}_6\text{B}_{0.5}\text{F}_2$	$\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_{102}\text{H}_{82}\text{P}_6\text{B}$
Formula weight (g mol ⁻¹)	1872.11	2184.10
Temperature (K)	293(2)	293(2)
Wavelength (λ)	0.71073	0.71073
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	$C2/c$	$P2(1)/n$
<i>a</i> (Å)	44.548(3)	16.1322(17)
<i>b</i> (Å)	14.0108(11)	29.443(3)
<i>c</i> (Å)	30.123(2)	19.549(2)
β (°)	98.671(2)	100.195(2)
<i>V</i> (Å ³)	18587(2)	9138.9(16)
<i>Z</i>	8	4
<i>D</i> _{calc} (Mg m ⁻³)	1.338	1.587
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	1.036	4.010
<i>F</i> (000)	7548	4300
Crystal size (mm ³)	0.07 × 0.05 × 0.04	0.08 × 0.06 × 0.01
θ range (°)	0.92–18.85	1.26–20.82
Index ranges	–40 ≤ <i>h</i> ≤ 40 –12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 –27 ≤ <i>l</i> ≤ 27	–16 ≤ <i>h</i> ≤ 14 –23 ≤ <i>k</i> ≤ 29 –19 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Reflections collected	41644	35172
Independent reflections	7306	9573
Data/restraints/parameters	$[R_{\text{int}} = 0.2043]$ 7306/0/371	$[R_{\text{int}} = 0.1924]$ 9573/0/1001
Goodness-of-fit on F^2	1.030	1.032
Final <i>R</i> indices	$R_1 = 0.0821^a$, $wR_2^b = 0.2463$	$R_1 = 0.0675$, $wR_2 = 0.1294$
<i>R</i> indices (all data)	$R_1 = 0.1513$, $wR_2 = 0.2862$	$R_1 = 0.1527$, $wR_2 = 0.1693$
ρ max, ρ min (e Å ⁻³)	1.055, –0.648	1.042, –1.004

^a $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum F_o$.

^b $wR_2 = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2))^2] / \sum (w(F_o^2))^2]^{1/2}$.

of the Fourier map was assigned to a chlorine atom with half occupancy in order to balance the overall charge of the cluster. The remaining non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The positions of all hydrogen atoms were generated geometrically, assigned isotropic thermal parameters and allowed to ride on their respective parent C atoms. After refining the cluster and counterions, the Fourier map showed two peaks for which not one chemically sensible model could be found and these peaks were included as carbons in order to improve the overall phasing.

2.8.2. Crystal structure of $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dppe})_3](\text{BPh}_4)$

Suitable crystals for X-ray studies were grown by slow diffusion of a CH_2Cl_2 solution of $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dppe})_3](\text{BPh}_4)$ in hexane. Addition of an excess of NaBPh_4 to a methanol solution of (7) precipitates the tetraphenylborate salt of the desired cluster cation $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dppe})_3]^+$. Structure solution and refinement was performed in a similar way to that described for the previous structure. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The positions of all hydrogen atoms were generated geometrically, assigned isotropic thermal parameters and allowed to ride on their respective parent C atoms.

3. Results and discussion

3.1. Synthesis

To date, the only reported result regarding the direct excision of $\{\text{M}_3\text{S}_7\text{X}_4\}_x$ solid phases with bidentated phosphines to produce molecular clusters of formula $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]^+$, use THF as solvent and this result could not be extended to tungsten or to less basic phosphines such as dppe. However, Fedin et al. reported the synthesis in approximately 30% yield of the seleno derivative $[\text{Mo}_3\text{Se}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3]^+$ by direct excision of $\{\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Cl}_4\}_x$ with dppe in boiling acetonitrile [16]. This result lead us to investigate the influence of the solvent in the excision reaction of $\{\text{M}_3\text{S}_7\text{X}_4\}_x$ with diphosphines.

When CH_2Cl_2 is used as solvent for the reaction between $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4\}_x$ and dmpe, the yield of the $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]^+$ product increases to 80% with regard to the 48% obtained in THF. Substitution of the solid precursor for $\{\text{W}_3\text{S}_7\text{Br}_4\}$ gives, in addition to the desired $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{dmpe})_3]^+$ cluster cation, a mixture of products identified by mass spectrometry as $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_2\text{Cl}(\text{dmpe})_3]^+$ (1325 *m/z*) and $[\text{W}_3\text{S}_4\text{BrCl}_2(\text{dmpe})_3]^+$ (1281 *m/z*). The chlorine source in the final products was attributed to the CH_2Cl_2 used as solvent. When CH_2Cl_2 is substituted for CH_2Br_2 , we observe no halogen exchange and as a consequence the only cluster cation obtained is $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{dmpe})_3]^+$ al-

Table 2
Synthetic results for the $\{M_3S_7X_4\}_x$ excision with diphosphines in CH_2X_2 ($M = Mo, W$; $X = Cl, Br$)

Starting materials	Solvent, conditions	Product	Yield (%)
$\{Mo_3S_7Cl_4\}_x$, dmpe	CH_2Cl_2 , reflux	$[Mo_3S_4Cl_3(dmp)_3]PF_6$ (1)	80
$\{Mo_3S_7Cl_4\}_x$, dppe	CH_2Cl_2 , reflux	$[Mo_3S_4Cl_3(dppe)_3]PF_6$ (3)	30
$\{Mo_3S_7Cl_4\}_x$, dmpe	CH_2Br_2 , reflux	$[Mo_3S_4Cl_{3-x}Br_x(dmp)_3]PF_6$	
$\{Mo_3S_7Br_4\}_x$, dmpe	CH_2Cl_2 , reflux	$[Mo_3S_4Cl_{3-x}Br_x(dmp)_3]PF_6$	
$\{Mo_3S_7Br_4\}_x$, dmpe	CH_2Br_2 , reflux	$[Mo_3S_4Br_3(dmp)_3]PF_6$ (2)	25
$\{Mo_3S_7Br_4\}_x$, dppe	CH_2Br_2 , reflux	No reaction	0
$\{W_3S_7Br_4\}_x$, dmpe	CH_2Cl_2 , reflux	$[W_3S_4Cl_{3-x}Br_x(dmp)_3]PF_6$	
$\{W_3S_7Br_4\}_x$, dmpe	CH_2Br_2 , reflux	$[W_3S_4Br_3(dmp)_3]PF_6$ (5)	25
$\{W_3S_7Br_4\}_x$, dppe	CH_2Br_2 , reflux	No reaction	0

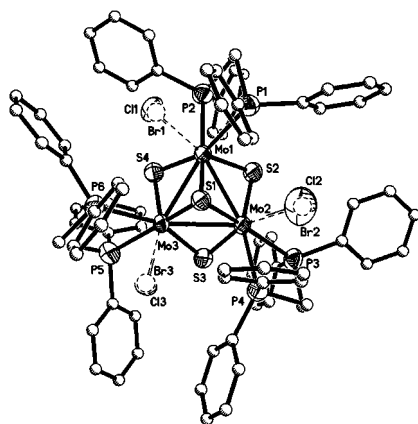


Fig. 1. ORTEP representation of $[Mo_3S_4Cl_{2.25}Br_{0.75}(dppe)_3](BF_4)_{0.5}Cl_{0.5}$ (50% probability ellipsoids) with carbon atoms depicted as spheres.

though the yields are only moderate (25%). This confirms our assumption regarding the solvent as the halogen source and it was further proved as summarized in Table 2.

From the results presented in Table 2, we can conclude that pure compounds are only obtained when the halogen of the solid phase and the solvent are identical. Regarding the reaction yields, the excision with more basic phosphines such as dmpe gives better yields than the reaction with dppe and even no reaction is observed

for the excision of the bromide $\{M_3S_7Br_4\}_x$ phases with dppe.

Once the influence of the solvent has been proved, we extended our synthetic studies to other solvents and CH_3CN was chosen based on the positive results reported for the analogous selenium complexes [16]. The excision reaction in CH_3CN gives positive results for both the chloride and the bromide phases. In the first case, the yields are higher ($\geq 90\%$) than the ones obtained in CH_2Cl_2 and in the second case the reaction takes place while no excision occurs with dppe in CH_2Br_2 . In addition the yields obtained are also high, the dmpe derivatives $[M_3S_4Br_3(dmpe)_3]^+$ ($M = Mo, W$) are obtained in approximately 95% yields and the corresponding dppe derivatives are synthesized in 70 and 77% yields for Mo and W, respectively. This is the first reported synthesis for the cationic clusters $[Mo_3S_4Br_3(dmpe)_3]^+$ and $[W_3S_4Br_3(dppe)_3]^+$. Based on these results, we can conclude that the $\{M_3S_7X_4\}_x$ excision reaction by diphosphines in acetonitrile constitutes a general and easy synthetic procedure for the preparation of clusters of formula $[M_3S_4X_3(diphos)_3]^+$. Consequently, these cuboidal trimers can now be considered as useful starting materials for reactivity studies versus a second metal or versus reducing agents.

3.2. Structural description

The structure of a crystal obtained from a solution that contained a mixture of $[Mo_3S_4Cl_3(dmpe)_3]^+$, $[Mo_3S_4Cl_2Br(dmpe)_3]^+$ and $[Mo_3S_4ClBr_2(dmpe)_3]^+$ is determined. The main features of the structure are analogous to those reported for other M_3S_4 compounds. A drawing of the cation is shown in Fig. 1.

The three metal atoms define an approximately equilateral triangle with Mo–Mo–Mo angles of 59.82(7), 59.99(6) and 60.18(7)°. Each metal atom is surrounded in a pseudo-octahedral environment by two phosphorous, one halogen, one capping and two bridging sulfur atoms. The capping sulfur S(1) occupies the common vertex of the three metal centered octahedral. Selected averaged bond distances are listed in Table 3 together with the ones published for the $[Mo_3S_4Cl_3(dmpe)_3]^+$ complex [8].

Substitution of chlorine by bromine do not cause significant differences in the metal–metal, metal–sulfur and metal–phosphorus distances. These distances compare with those observed in other $[M_3S_4X_3(diphos)_3]^+$ clusters [10]. The Mo–(μ_3 -S) distance is approximately 0.06 Å longer than the average Mo–(μ_2 -S) bond length and there are two kinds of Mo–(μ_2 -S) bond distances with the one roughly *trans* to the Mo–P bond being 0.04 Å longer. The two types of Mo–P distances also differ by 0.08 Å with the one *trans* to the capping sulfur atom being shorter.

Table 3
Selected bond distances in $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_{2.25}\text{Br}_{0.75}(\text{dppe})_3](\text{BF}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ and $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]\text{PF}_6$

Distance (Å) ^a	$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_{2.25}\text{Br}_{0.75}(\text{dppe})_3](\text{BF}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$	$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]\text{PF}_6$ [8]
M–M	2.777(6)	2.766(4)
M–(μ_3 -S)	2.359(5)	2.360(9)
M–(μ_2 -S) ^b	2.320(4)	2.336(7)
M–(μ_2 -S) ^c	2.280(5)	2.290(7)
M–X		2.473(7)
M–P(1) ^d	2.658(12)	2.605(8)
M–P(2) ^e	2.576(6)	2.534(8)

^a Standard deviations for averaged values are given in brackets.

^b Distance *trans* to the Mo–P bond.

^c Distance *trans* to the Mo–X bond.

^d Distance *trans* to the Mo–(μ_2 -S) bond.

^e Distance *trans* to the Mo–(μ_3 -S) bond.

3.3. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR studies

The two kinds of phosphorus nuclei, located above and below the plane defined by the three metal atoms, show two different signals in the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra, as previously reported for some of these complexes [5,9,11]. The shape of the signals, singlet, doublet, triplet or quadruplet depends on both the metal and the phosphine. The doublet can be interpreted based on the P–Mo–P coupling with the phosphorus atom in the *gem* position ($^2J_{\text{PPgem}}$) while the triplet can be seen as a result of the P–Mo–Mo–P coupling with two magnetically equivalent phosphorus nuclei that occupy the *trans* position ($^3J_{\text{PPtrans}}$). The $^2J_{\text{PPgem}}$ values (approximately 5 Hz) are lower than the $^3J_{\text{PPtrans}}$ value (approximately 10 Hz). The interpretation of the quadruplet shaped signal is not so straightforward. Fig. 2 shows the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra for $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]^+$ with

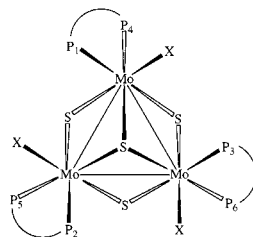


Fig. 3. Atom numbering scheme for $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (X = Cl (1), Br (2)).

two quadruplet shaped signals.

The observed splitting pattern for $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]^+$ has been described as a doublet of doublets signal in which each phosphorus nuclei is coupled to its *gem* neighbor ($^2J_{\text{PPgem}}$) as well as to one other magnetically equivalent *trans* phosphorus nuclei ($^3J_{\text{PPtrans}}$) [5]. The fact that the coupling with the other *trans* phosphorus nuclei has to be ignored together with intensity differences observed for the signals lead us to reinvestigate the interpretation of the spectrum based on a second order treatment in which the cluster is treated as a AA'A''BB'B' system with two sets of phosphorus nuclei chemically but not magnetically equivalent. The following restrictions based on a C_3 symmetry have been imposed to the coupling constants: $^2J_{\text{PPgem}} = J_{\text{P1P4}} = J_{\text{P2P5}} = J_{\text{P3P6}}$; $^3J_{\text{PPtrans}} = J_{\text{P1P5}} = J_{\text{P1P6}} = J_{\text{P2P4}} = J_{\text{P2P6}} = J_{\text{P3P4}} = J_{\text{P3P5}}$; $^3J_{\text{PPcis}} = J_{\text{P4P5}} = J_{\text{P4P6}} = J_{\text{P5P6}}$; $^3J_{\text{PPcis}} = J_{\text{P1P2}} = J_{\text{P1P3}} = J_{\text{P2P3}}$ ($^3J_{\text{PPcis}}$ = phosphorus in *trans* position to the Mo– μ_3 S bond; $^3J_{\text{PPcis}}$ = phosphorus in *trans* position to the Mo– μ_2 S bond). Atom numbering scheme is given in Fig. 3.

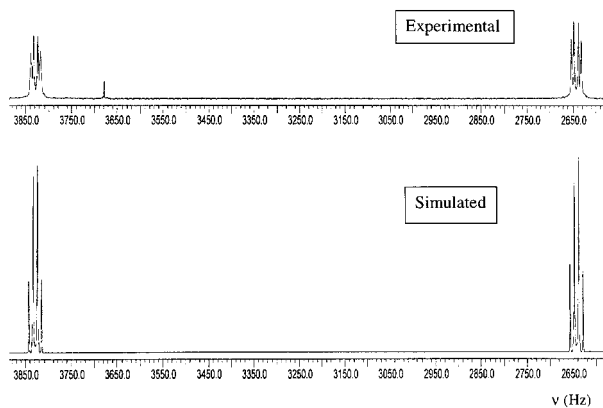


Fig. 2. Experimental and simulated $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (1).

Fig. 2 shows the simulated spectrum for $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]^+$ with the coupling constants listed in Table 4 and obtained through an iterative process with the program gNMR [17]. An analogous interpretation was made for the cationic cluster $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{dmpe})_3]^+$ and the coupling constant values are also listed in Table 4.

Table 4
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR coupling constants for $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (1) and $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (2) complexes

Coupling constants (Hz)	(1)	(2)
$^2J_{\text{PPgem}}$	−12	−15
$^3J_{\text{PPtrans}}$	−8	−4
$^3J_{\text{PPcis}}$	−7	10
$^3J_{\text{PPcis}'}$	4.9	20

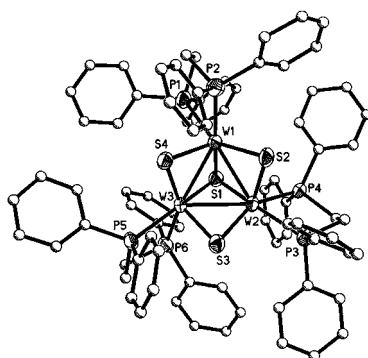


Fig. 4. ORTEP representation of $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dppe})_3](\text{BPh}_4)$ (50% probability ellipsoids) with carbon atoms depicted as spheres.

Table 5
Selected bond distances (Å) and averaged angles ($^\circ$)^a in $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dppe})_3](\text{BPh}_4)$

W(1)–W(2)	2.7798(14)	W(2)–S(3)	2.330(6)
W(1)–W(3)	2.7737(14)	W(2)–S(2)	2.336(6)
W(1)–S(1)	2.374(6)	W(2)–P(3)	2.535(6)
W(1)–S(2)	2.316(6)	W(2)–P(4)	2.566(6)
W(1)–S(4)	2.334(6)	S(1)–W(3)	2.368(6)
W(1)–P(1)	2.576(6)	W(3)–S(3)	2.336(7)
W(1)–P(2)	2.512(7)	W(3)–S(4)	2.320(6)
W(2)–W(3)	2.7624(12)	W(3)–P(5)	2.522(6)
S(1)–W(2)	2.376(6)	W(3)–P(6)	2.573(6)
W–W'–W''	60.0(3)	W–W'–P/P'	138(2)
W–W'–(μ ₃ -S)	54.3(2)	W–W'–P'	106(1)
W–(μ ₃ -S)–W'	71.5(2)	W''–W'–P'	139(2)
W–(μ ₂ -S)–W'	73.1(4)	(μ ₃ -S)–W–P(1)	86(2)
(μ ₂ -S)–W–(μ ₂ -S)'	107(2)	(μ ₃ -S)–W–P(2)	163(1)

^a P' is the phosphorus atom roughly *trans* to the capping sulfur.

3.4. Synthesis and structure of $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dppe})_3]^+$

The synthesis of the first hydrido 'electron-poor' metal atom cluster with a W_3S_4 unit by direct reaction of $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]^+$ with borohydride was reported over 10 years ago [9]. Attempts to extend this procedure to the analogous molybdenum system has not provide a definite prove of the existence of these molybdenum hydrides [5]. On the other hand, the extension of this synthetic route to other tungsten diphosphine complexes was not possible because the corresponding starting materials were unavailable. This work has overcome this limitation with the synthesis of the $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{dppe})_3]^+$ cation.

The reaction between $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{dppe})_3]^+$ and NaBH_4 in methanol affords the $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dppe})_3]^+$ cation cluster hydride in 46% yield, which demonstrates that this synthetic strategy can be extended to other diphosphine derivatives of the W_3S_4 unit. A perspective drawing of this cluster with the atom numbering scheme is presented in Fig. 4. Table 5 contains a list of important bond distances and angles.

With space group $P2_1/n$ and one entire molecule per asymmetric unit, there is not a crystallographic symmetry imposed on this cation; however, the molecule has an effective C_3 symmetry. The average W–W distance of 2.772(9) Å compared with 2.724(17) Å for the $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ complex and with 2.735(8) Å for the $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ cluster compound [18]. These intermetallic distances are consistent with a single metal–metal bond and a metal oxidation state of IV. In order to balance the charge in this cluster, three H ligands must be present even though they are not detectable in the crystal structure. However, their positions can be easily inferred by examining the coordination environment on the metal atoms.

As previously mentioned, if we neglect the metal–metal bond, the coordination sphere around each of the tungsten atom is a distorted octahedral with two of the three outer positions occupied by the chelating phosphine. The third position that was occupied by the halide in the starting material remains empty. Consequently, there are three vacant sites, one per tungsten atom that could be assigned to three hydrogen positions. A similar situation had been reported for the $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ hydrido complex. The substitution of a halide by hydrogen is reflected in the W–(μ₂-S) distance *trans* to that position that increases by approximately 0.05 Å in the hydrido cluster due to the higher *trans* influence of the hydride versus the halide ligand.

The existence of three hydride ligands, one on each W atom, has been fully supported by ^1H and ^{31}P NMR spectroscopy. The proton spectrum of $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dppe})_3]^+$ shows a doublet of doublet in the hydride region centered at $\delta = 0.97$ ppm, with associated satellites due to ^{183}W couplings. Thus, the hydrogen atom does not experience a large deshielding from

Table 6
Electrochemical data for compounds (1) to (7) in acetonitrile^a

Compounds	First wave			Second wave	
	E_a	E_c	ΔE	$E_{1/2}$	E_c^b
[Mo ₃ S ₄ Cl ₃ (dmpe) ₃](PF ₆) (1)	−0.65	−0.72	0.068	−0.69	−1.38
[Mo ₃ S ₄ Br ₃ (dmpe) ₃](PF ₆) (2)	−0.51	−0.61	0.102	−0.56	−1.20
[Mo ₃ S ₄ Cl ₃ (dppe) ₃](PF ₆) (3)	−0.47	−0.53	0.068	−0.50	−1.34
[Mo ₃ S ₄ Br ₃ (dppe) ₃](PF ₆) (4)	−0.36	−0.43	0.068	−0.39	−1.15
[W ₃ S ₄ Br ₃ (dmpe) ₃](PF ₆) (5)	−0.89	−1.01	0.110	−0.95	−1.34
[W ₃ S ₄ Br ₃ (dppe) ₃](PF ₆) (6)	−0.89	−0.99	0.095	−0.94	−1.62
[W ₃ S ₄ H ₃ (dppe) ₃](PF ₆) (7)	−1.53	−1.60	0.069	−1.56	−2.03

^a $E_{1/2}$ (Ferrocene/Ferrocene⁺) = 0.44 V (ΔE = 66 mV).

^b Potentials measured at 100 mV s^{−1}.

the tungsten atom as already observed for [W₃S₄H₃(dmpe)₃]⁺ (δ = −0.92 ppm). The doublet of doublets is attributed to the splitting of the two non equivalent phosphorus atoms bonded to the same metal atom with ² J_{PH} = 58 and 23 Hz.

The ³¹P{¹H} NMR spectrum of [W₃S₄H₃(dppe)₃]⁺ shows two different phosphorous resonances, δ_1 = 38.6 and δ_2 = 7.1 ppm, that in this particular case are not coupled to each other. The spectrum registered when selective decoupling of all but the hydric hydrogen nuclei, shows a splitting of the signals with ² J_{PH} coupling constants of 52.1 and 17.8 Hz which agree within the experimental error with the values calculated from the ¹H spectrum confirming the presence of three hydrogen atoms, one per tungsten, attached to the metal.

3.5. Redox properties

The redox properties of trinuclear M₃S₄ compounds are a crucial factor for understanding their reactivity versus other metals (M') with the goal to obtain heterobimetallic clusters with cuboidal M₃S₄M' units. Synthetic studies in aqueous media have shown that in most cases the driving force for the reaction between the M₃S₄ aquo ion and a metal depends on the metal capability to reduce the trinuclear cluster [19].

The cyclic voltammogram for all molybdenum compounds reported in this work shows two waves between 1 and −1.6 V which correspond to two reductions. The first process is coupled with oxidation on the reverse sweep. In the case of [Mo₃S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆) (1) in acetonitrile, the two reduction processes appear at −0.69 and −1.38 V. This electrochemical behavior differs from that observed in acetone for which two mono-electronic reductions at −0.64 and −0.85 V have been reported [9]. The second wave observed in acetonitrile at −1.38 V is also observed in acetone at similar potentials.

A comparison of the redox potentials values measured in acetone and acetonitrile lead us to postulate

that the two mono-electronic transitions observed in acetone are seen as one bielectronic process (M₃^{IV} → M₂^{III}M^{IV}) in acetonitrile. The second wave observed in acetonitrile at −1.38 V corresponds to an irreversible process, presumably a one-electron reduction (M₂^{III}M^{IV} → M₃^{III}), and it is also observed in acetone at similar potentials. Changes in the redox behavior as a function of the media have also been reported for the aqua ion [Mo₃S₄]⁴⁺ for which three consecutive one-electron reduction processes (M₃^{IV} → M₂^{III}M^{IV} → M₂^{III}M^{III} → M₃^{III}) and a two step (M₃^{IV} → M₂^{III}M^{IV} → M₃^{III}) three electron reductions have been observed [20,21].

In the case of tungsten, there are no differences regarding the number of redox processes reported in acetone from those measured in acetonitrile [9]. All tungsten compounds presented in this work present a quasi-irreversible reduction wave followed by an irreversible reduction process. An analogous redox mechanism to the one postulated for molybdenum (M₃^{IV} → M₂^{III}M^{IV} → M₃^{III}) would agree with this experimental observation. A summary of relevant electrochemical data for compounds (1) to (7) is listed in Table 6.

In general, molybdenum clusters are easier to reduce than their analogous tungsten complexes. The separation between the cathodic and anodic peaks for the first redox process oscillates between 66 to 110 mV and the i_c/i_a ratios were in the range 0.4–0.55 depending on the scan speed. This ratio is systematically lower for the tungsten derivatives and for all complexes, the ratio approached one as the scan speed increased. This is indicative of a quasi-irreversible redox process with some chemical event that follows the reduction reaction. The reversibility is higher for the molybdenum systems.

The half wave potential ($E_{1/2}$) for the first reduction process in the molybdenum complexes experiments an anodic shift of approximately 180 mV when dmpe is substituted by dppe, probably due to the lower basicity of the phosphine. However, no significant change of

$E_{1/2}$ is observed when dmpe is substituted for dppe in the tungsten complexes. Substitution of chlorine by bromine in the molybdenum clusters shifts $E_{1/2}$ approximately 120 mV towards more anodic potentials while substitution of bromine by hydrogen in the tungsten compounds causes a cathodic shift of 620 mV. This last observation agrees with the higher electron donor capacity of the hydride ligand versus the bromide.

As previously mentioned the second redox wave observed is completely irreversible and the cathodic peak potential values, measured at 100 mV s^{-1} associated to this process, are presented in Table 6. As observed for the first redox wave, the peak potential values for the tungsten clusters are more cathodic than those of molybdenum. In the case of molybdenum, the E_c value is mainly affected by the nature of the halogen and anodic shifts of 180 mV which are measured when chlorine is substituted by bromine. For the tungsten system, this E_c value is affected by the nature of the phosphine and a cathodic shift of 280 mV is observed when dmpe is substituted by dppe, an opposite tendency to the one observed for the molybdenum clusters first redox process. The more cathodic potential measured correspond to the hydride cationic complex $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dppe})_3]^+$.

4. Supplementary Data

Crystallographic data (excluding structure factors) for the structures reported in this paper has been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Center, CCDC no. 143 507 for $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_{2.25}\text{Br}_{0.75}(\text{dppe})_3\text{J}(\text{BF}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}]$ and CCDC no. 143 508 for $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dppe})_3](\text{BPh}_4)$. Copies of this data can be obtained free of charge from The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (fax: +44-1223-336033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk or www: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Acknowledgements

Financial support from Ministerio de Educación y Ciencia (DGESIC, research project PB98-1044) and Fundació Caixa Castelló-UJI (research project PIB98-07) is gratefully acknowledged. We are most indebted to Servei Central d'Instrumentació Científica (SCIC) for providing us with mass spectrometry, nuclear resonance and X-ray facilities.

References

- [1] E.I. Stiefeld, K. Matsumoto, Transition Metal Sulfur Chemistry, Honolulu (Hawaii), 1995.
- [2] S.C. Lee, H. Holm, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 29 (1990) 840.
- [3] R. Hernandez-Molina, A.G. Sykes, J. Chem. Soc., Dalton Trans (1999) 3137.
- [4] T. Saito, N. Yamamoto, T. Yamagata, H. Imoto, Chem. Lett. (1987) 2025.
- [5] F.A. Cotton, P.A. Kibala, M. Matusz, C.S. McCaleb, R.B.W. Sandor, Inorg. Chem. 28 (1989) 2623.
- [6] F.A. Cotton, P.A. Kibala, C.S. Miertschin, Inorg. Chem. 30 (1991) 548.
- [7] F.A. Cotton, P.A. Kibala, C.S. McCaleb, B.W. Sandor, Acta Crystallogr., Sect. C 45 (1989) 1126.
- [8] F.A. Cotton, R. Llusar, Polyhedron 6 (1987) 1741.
- [9] F.A. Cotton, R. Llusar, C.T. Eagle, J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 4332.
- [10] F.A. Cotton, S.K. Mandal, Inorg. Chim. Acta 192 (1992) 71.
- [11] V.P. Fedin, M.N. Sokolov, Y.V. Mironov, B.A. Kolesov, S.V. Tkachev, V.Y. Fedorov, Inorg. Chim. Acta 167 (1990) 39.
- [12] 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 175 (1990) 217.
- [13] SAINT, 5.0 ed., Bruker Analytical X-Ray Systems, Madison WI, 1996.
- [14] G.M. Sheldrich, SADABS Empirical Absorption Program; University of Göttingen, 1996.
- [15] G.M. Sheldrich, SHELXTL, 5.1 ed., Bruker Analytical X-Ray Systems, Madison WI, 1997.
- [16] V.P. Fedin, M.N. Sokolov, A.O. Gerasko, A.V. Virovets, N.V. Podbereskaya, V.Y. Fedorov, Inorg. Chim. Acta 187 (1991) 81.
- [17] gNMR, 4.0 ed., Cherrwell Scientific, Oxford, 1995.
- [18] T. Shibahara, M. Yamasaki, Inorg. Chem. 30 (1991) 1687.
- [19] A.G. Sykes, D.M. Saysell, J. Clust. Sci. 6 (1995) 449.
- [20] P. Zanello, Coord. Chem. Rev. 83 (1988) 199.
- [21] P. Kathirgamanathan, M. Martinez, A.G. Sykes, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1985) 953.

Synthesis, Structure, and Optical-Limiting Properties of Heterobimetallic [M₃CuS₄] Cuboidal Clusters (M = Mo or W) with Terminal Phosphine Ligands

Marta Feliz,[†] Juan M. Garriga,[†] Rosa Llusar,^{*†} Santiago Uriel,[†] Mark G. Humphrey,^{‡,§} Nigel T. Lucas,[‡] Marek Samoc,^{||} and Barry Luther-Davies^{||}

Departament de Ciències Experimentals, Universitat Jaume I, Campus de Riu Sec, P.O. Box 224, Castelló, Spain, Department of Chemistry, Australian National University, Canberra, ACT 0200, Australia, and Laser Physics Centre, Research School of Physical Sciences and Engineering, Australian National University, Canberra, ACT 0200, Australia

Received January 24, 2001

Cubane-type clusters of formula [Mo₃CuS₄Cl₄(dmpe)₃](PF₆) (**4**), [Mo₃CuS₄Br₄(dmpe)₃](PF₆) (**5**), and [W₃CuS₄Br₄(dmpe)₃](PF₆) (**6**) have been prepared by reacting the incomplete cuboidal trimers [Mo₃S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆) (**1**), [Mo₃S₄Br₃(dmpe)₃](PF₆) (**2**), and [W₃S₄Br₃(dmpe)₃](PF₆) (**3**), respectively, with CuX (X = Cl or Br) or the mononuclear copper complex [Cu(CH₃CN)₄]⁺ in THF. The reaction takes place without global changes in the metal oxidation states, and compounds **4–6** with a [M₃CuS₄]⁵⁺ core possess 16 e⁻ for metal–metal bonding. X-ray structural analysis of **4–6** revealed an effective C_{3v} symmetry for the M₃Cu unit with the M–M distances being statistically the same for M = Mo or W. However, the M–Cu distance is 0.04 and 0.1 Å longer than the M–M bond length for Mo and W, respectively. There is no significant structural rearrangement of the ligand–metal bonding in proceeding from [M₃S₄X₃(dmpe)₃]⁺ to [M₃CuS₄X₄(dmpe)₃]⁺. The cyclic voltammograms of the [Mo₃CuS₄] cubane clusters show one quasi-reversible reduction process at E_{1/2} = -0.31 V for **4** and at E_{1/2} = -0.23 V for **5** and one irreversible reduction at -0.69 and -0.58 V for **4** and **5**, respectively. The tungsten cluster **6** shows a unique quasi-reversible reduction wave at E_{1/2} = -0.71 V. The incorporation of copper into the incomplete [M₃S₄] cuboidal complexes produces a decrease of the reduction potential for both molybdenum and tungsten. Absorption spectra of **1–6** are broadly similar; replacing Mo by W in proceeding from **2** to **3** or from **5** to **6** and replacing Br by Cl in proceeding from **2** to **1** or from **5** to **4** results in a blue shift of the three UV–visible absorption bands. All six clusters exhibit optical limiting, as measured by the Z-scan technique at 523 nm using 40 ns pulses. The power-limiting mechanism remains obscure, but under the conditions employed, threshold-limiting fluence decreases on replacing W by Mo on proceeding from **3** to **2** or **6** to **5** and on proceeding from tetranuclear cluster (**4–6**) to trinuclear precursor (**1–3**, respectively). For all six clusters, values of the excited-state cross section σ_{eff} are larger than those of the corresponding ground-state cross section σ₀; i.e., all clusters are efficient optical limiters.

Introduction

Optical limiting is a phenomenon where the transmission through a material tends to saturate as the incident intensity increases; it is therefore attracting significant current attention as a means of optical device and eye protection, with both military (e.g. protection of personnel in the field) and laboratory applications (e.g. safety glasses for lasers that permit normal viewing at low light intensities). The optical-limiting merit of transition metal clusters has attracted much interest recently.^{1–18}

* To whom correspondence should be addressed. Fax: +34 964 728066. E-mail: llusar@exp.uji.es.

[†] Universitat Jaume I.

[‡] Department of Chemistry, Australian National University.

[§] To whom correspondence regarding the optical limiting should be addressed. Fax: +61 2 61250760. E-mail: Mark.Humphrey@anu.edu.au.

^{||} Laser Physics Centre, Research School of Physical Sciences and Engineering, Australian National University.

- Hou, H.-W.; Xin, X.-Q.; Liu, J.; Chen, M.-Q.; Shu, S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 3211.
- Shi, S.; Ji, W.; Lang, J. P.; Xin, X. Q. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3570.
- Shi, S.; Ji, W.; Tang, S. H.; Lang, J. P.; Xin, X. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3615.
- Ji, W.; Shi, S.; Du, H. J.; Ge, P.; Tang, S. H.; Xin, X. Q. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17297.
- Long, D.-L.; Shi, S.; Xin, X.-Q.; Luo, B.-S.; Chen, L.-R.; Huang, X.-Y.; Kang, B.-S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2617.

Metal clusters have several advantages as compared to other compounds traditionally investigated as potential third-order nonlinear optical (NLO) materials, such as semiconductors,

- Hou, H.-W.; Xin, X.-Q.; Shi, S. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 25.
- Zeng, D.-X.; Ji, W.; Wong, W.-T.; Wong, W.-Y.; Xin, X. Q. *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *279*, 172.
- Philip, R.; Kumar, G. R.; Mathur, P.; Ghosh, S. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *313*, 719.
- Hou, H.; Fan, Y.; Du, C.; Zhu, Y.; Wang, W.; Xin, X.; Low, M. K. M.; Ji, W.; Ang, H. G. *Chem. Commun.* **1999**, 647.
- Whittall, I. R.; McDonagh, A. M.; Humphrey, M. G.; Samoc, M. *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, *43*, 349.
- Zhang, Q.-F.; Raj, S. S. S.; Fun, H.-K.; Xin, X.-Q. *Chem. Lett.* **1999**, 619.
- Zheng, H.-G.; Tan, W.-L.; Ji, W.; Leung, W.-H.; Williams, I. D.; Long, D.-L.; Huang, J.-S.; Xin, X.-Q. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *294*, 73.
- Tan, W.; Zheng, H.; Jin, Q.; Jin, G.; Ji, W.; Long, D.; Xin, X. *Polyhedron* **2000**, *19*, 1545.
- Song, Y.; Zhang, C.; Zhao, X.; Wang, Y.; Fang, G.; Jin, G.; Qu, S.; Wu, S.; Xin, X.; Ye, H. *Chem. Lett.* **2000**, 1076.
- Zhang, Q.-F.; Leung, W.-H.; Xin, X.-Q.; Fun, H.-K. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 417.
- Zhang, C.; Song, Y.; Xu, Y.; Fun, H.; Fang, G.; Wang, Y.; Xin, X. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2823.
- Zhang, Q.-F.; Xiong, Y.-N.; Lai, T.-S.; Ji, W.; Xin, X.-Q. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3446.
- Zhang, C.; Song, Y.; Jin, G.; Fang, G.; Wang, Y.; Raj, S. S. S.; Fun, H.-K.; Xin, X. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1317.

organic polymers, carbon-based C₆₀, and mononuclear metal-*l*ophthalocyanines, in the following aspects: (i) The constituent elements are generally heavier, introducing many more energy sublevels as compared to carbon-based molecules. (ii) The heavy atoms in the cluster can favor intersystem crossing mechanisms via spin-orbit coupling. (iii) The metal atoms and terminal ligands can be easily varied, yielding more versatility to the system. (iv) Coordination geometries and structure types can be explored to achieve desired NLO functions.

Strong optical limiting effects have been reported for sulfur- or selenium-containing clusters with a cubanelike structure and MM'₃S₃Br or M₃M'Se₄ (M = Mo, W; M' = Cu, Ag) central units.^{2,3,17} Cubane-type chalcogenide clusters have the advantage that their constituent metals are all triply bridged (μ_3) by chalcogenides. This coordination mode provides the central cluster unit with great stability, particularly toward light-induced fragmentation caused by the electronic transition between the skeletal bonding and antibonding orbitals. Our research interest has been focused on the use of rational synthetic routes for the preparation of cuboidal trinuclear and tetranuclear metal-chalcogenido clusters and the investigation of their potential applications, such as NLO properties. In this work we present the synthesis, structure, redox properties, and optical-limiting capability of cubane cationic compounds with phosphine terminal ligands, namely [Mo₃CuS₄X₄(dmpe)₃]⁺ (X = Cl and Br) and [W₃CuS₄Br₄(dmpe)₃]⁺. The structural, redox, and optical properties of these clusters are compared with those of their trinuclear precursors.

Experimental Section

Materials. The polymeric phases Mo₃S₄Cl₄, Mo₃S₇Br₄, and W₃S₇Br₄ were prepared by solid-state reactions according to literature methods.^{19,20} The molecular triangular clusters [Mo₃S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆) (**1**), [Mo₃S₄Br₃(dmpe)₃](PF₆) (**2**), and [W₃S₄Br₃(dmpe)₃](PF₆) (**3**) were synthesized by excision of the above polymeric phases following the procedure recently developed by us.²¹ [Cu(CH₃CN)₄](PF₆) was synthesized from commercial Cu₂O and HPF₆ in acetonitrile.²² The remaining reactants were obtained from commercial sources and used as received. Solvents for synthesis and electrochemical measurements were dried and degassed by standard methods before use. Chromatographic work was performed on 60 Å silica gel columns.

Physical Measurements. Elemental analyses were carried out with a C. E. analyzer, model EA 1108. ³¹P{¹H} NMR spectra were recorded in CH₃CN with a reference scale of 85% H₃PO₄. IR spectra were recorded on a Perkin-Elmer System 2000 FT-IR using KBr pellets. Cyclic voltammetry experiments were performed with an Echochemie Pgstat 20 electrochemical analyzer with a conventional three-electrode configuration consisting of platinum working and auxiliary electrodes and a Ag/AgCl reference electrode containing aqueous 3 M KCl. All measurements were carried out in acetone using tetra-*n*-butylammonium hexafluorophosphate (0.1 M) as supporting electrolyte. 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. All potentials reported are not corrected for the junction potential. The E_{1/2} value obtained for ferrocene under these experimental conditions is 0.50 V. Electrospray mass spectra were recorded on a Micromass Quattro LC instrument using nitrogen as drying and nebulizing gas.

Optical-Limiting Studies. Optical measurements of acetonitrile solutions were carried out in 1 mm thick glass cells. Linear optical

spectra were obtained on a Cary 4 spectrophotometer over the spectral range 320–900 nm. The system for optical-limiting studies employed a Nd:YLF laser operating at the second harmonic wavelength of 523 nm, pulse length 40 ns, and repetition rate 20 Hz. The experiments were performed on solutions of concentrations ca. 5 mg mL⁻¹. The power-limiting curves were obtained by the open-aperture Z-scan technique.²³ The data were then converted into transmittance-fluence plots by assuming Gaussian character of the beam.

Syntheses. [Mo₃CuS₄Cl₄(dmpe)₃](PF₆) (4**). Method 1.** To a solution of [Mo₃S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆) (0.10 g, 0.09 mmol) and tetrabutylammonium chloride, (TBA)Cl (0.05 g, 0.18 mmol), in THF (40 mL) was added an excess of [Cu(CH₃CN)₄](PF₆) (0.108 g, 0.29 mmol) under nitrogen. The color of the solution changed from green to brown immediately. After the reaction mixture was stirring for 24 h, a colloidal brown precipitate was formed, and it was separated from the solution by centrifugation and further decantation. The resulting solid was taken to dryness, redissolved in CH₂Cl₂, and adsorbed on a silica gel column. After washing of the column with acetone, elution with a KPF₆ solution in acetone (10 mg/mL) afforded a very concentrated brown solution. This solution was taken to dryness, redissolved in CH₂Cl₂, and filtered to eliminate the insoluble KCl or KPF₆ inorganic salts. The (TBA)Cl salt was separated from the solution by four consecutive water extractions (50:50). After drying of the organic solution with anhydrous MgSO₄, it was filtered and allowed to evaporate slowly in air to give 80 mg of an air-stable brown microcrystalline solid characterized as [Mo₃CuS₄Cl₄(dmpe)₃](PF₆) (**4**) (yield: 73%).

Method 2. To a green solution of [Mo₃S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆) (0.14 g, 0.13 mmol) in THF (40 mL) was added an excess of CuCl (0.046 g, 0.46 mmol) under nitrogen. The color of the solution turned brown after 1 h. After the reaction mixture was stirring for 24 h, a brown precipitate containing the desired cluster compound was obtained. This precipitate was separated from the solution in the same way as reported in method 1. This solid was redissolved in CH₂Cl₂, purified by silica gel column chromatography, and filtered to remove the inorganic salts. Finally, the resulting solution was allowed to evaporate slowly in air to give an air-stable brown solid (70 mg) characterized as [Mo₃CuS₄Cl₄(dmpe)₃](PF₆) (**4**) (yield: 46%).

Anal. Calcd for C₁₈H₄₈F₆P₇S₄Cl₄CuMo₃: C, 17.77; H, 3.98. Found: C, 17.73; H, 4.11.

³¹P{¹H} NMR (δ , ppm): 25.20 (dd), 30.34 (dd) (AA'A''BB'B'' system).

IR (KBr, cm⁻¹): 1416 (s), 1289 (s), 1138 (s), 940 (s), 904 (s), 841 (s), 744 (m), 716 (m), 652 (m), 558 (s), 521 (w), 442 (w), 413 (w), 356 (w), 329 (w), 312 (w).

Electrospray MS (CH₂Cl₂, 60 V, *m/z*): 1073 (M⁺).

[Mo₃CuS₄Br₄(dmpe)₃](PF₆) (5**). Method 1.** This compound was prepared by following the first procedure described for **4** except that [Mo₃S₄Br₃(dmpe)₃](PF₆) (0.11 g, 0.09 mmol) and (TBA)Br (0.057 g, 0.18 mmol) were used instead of [Mo₃S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆) and (TBA)Cl, respectively. The air-stable brown product obtained (60 mg) was characterized as [Mo₃CuS₄Br₄(dmpe)₃](PF₆) (**5**) (yield: 49%).

Method 2. Complex **5** was prepared by following the second method described for **4** but using CuBr (0.046 g, 0.32 mmol) and [Mo₃S₄Br₃(dmpe)₃](PF₆) (0.1 g, 0.08 mmol) instead of the corresponding chloride derivatives. The air-stable brown product (40 mg) was characterized as compound **5** (yield: 36%).

Anal. Calcd for C₁₈H₄₈F₆P₇S₄Br₄CuMo₃: C, 15.50; H, 3.47. Found: C, 15.58; H, 3.54.

³¹P{¹H} NMR (δ , ppm): 19.71 (dd), 29.22 (dd) (AA'A''BB'B'' system).

IR (KBr, cm⁻¹): 1414 (s), 1285 (m), 1139 (m), 938 (s), 904 (s), 839 (s, P-F), 745 (w), 708 (w), 650 (w), 588 (s), 441 (w), 414 (w), 376 (w), 344 (w), 327 (w), 314 (w), 302 (w).

Electrospray MS (CH₂Cl₂, 50 V, *m/z*): 1250 (M⁺).

[W₃CuS₄Br₄(dmpe)₃](PF₆) (6**). Method 1.** This compound was prepared by following the first method described for **4** except that [W₃S₄Br₃(dmpe)₃](PF₆) (0.11 g, 0.07 mmol) and (TBA)Br (0.055 g, 0.17 mmol) were used instead of [Mo₃S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆) and (TBA)Cl.

(23) Sheik-Bahae, M.; Said, A. A.; Wei, T.; Hagan, D. J.; van Stryland, E. W. *IEEE J. Quantum Electron.* **1990**, *26*, 760.

(19) Cotton, F. A.; Kibala, P. A.; Matusz, M.; McCaleb, C. S.; Sandor, R. B. W. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2623.

(20) Fedin, V. P.; Sokolov, M. N.; Gerasko, O. A.; Kolesov, B. A.; Fedorov, V. Y.; Mironov, A. V.; Yufit, D. S.; Slovohotov, Y. L.; Struchkov, Y. T. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *175*, 217.

(21) Estevan, F.; Feliz, M.; Llusar, R.; Mata, J. A.; Uriel, S. *Polyhedron* **2001**, *20*, 527.

(22) Kubas, G. J. *Inorg. Synth.* **1979**, *2*, 90.

Table 1. Crystallographic Data for $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4\text{Cl}_4(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**4**), $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4\text{Br}_4(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**5**), and $[\text{W}_3\text{CuS}_4\text{Br}_4(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**6**)

param	4	5	6
empirical formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{48}\text{Mo}_3\text{CuCl}_4\text{S}_4\text{P}_7\text{F}_6$	$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{Mo}_3\text{CuBr}_4\text{S}_4\text{P}_7\text{F}_6$	$\text{C}_{25}\text{H}_{48}\text{W}_3\text{CuBr}_4\text{S}_4\text{P}_7\text{F}_6$
fw	1216.75	1466.65	1749.37
space group	$P2_1/n$	$P\bar{3}$	$P2_1/n$
<i>a</i> , Å	12.5998(5)	13.9148(7)	12.7906(6)
<i>b</i> , Å	15.7947(6)	13.9148(7)	23.5941(11)
<i>c</i> , Å	21.3968(9)	13.9454(10)	16.3734(7)
α , deg	90.0	90.0	90.0
β , deg	90.0360(10)	90.0	90.3590(10)
γ , deg	90.0	120.0	90.0
<i>V</i> , Å ³	4258.2(3)	2338.4(2)	4941.1(4)
<i>Z</i>	4	2	4
λ , Å	0.710 73	0.710 73	0.710 73
ρ_{calcd} , g cm ⁻³	1.898	2.083	2.342
<i>T</i> , K	293(2)	293(2)	293(2)
$\mu(\text{Mo K}\alpha)$, mm ⁻¹	2.108	5.114	11.059
<i>R</i> ¹	0.039	0.044	0.046
<i>wR</i> ²	0.094	0.099	0.105

$$^a R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum F_o, \quad ^b wR2 = [\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]]^{1/2}.$$

Cl, respectively. The air-stable green product obtained (70 mg) was characterized as $[\text{W}_3\text{CuS}_4\text{Br}_4(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**6**) (yield: 58%).

Method 2. Complex **6** was prepared and purified using the second procedure described for **4** but using CuBr (0.03 g, 0.21 mmol) instead of CuCl and $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (0.075 g, 0.47 mmol) instead of the analogous cluster chloride. The air-stable green product (30 mg) was characterized as compound **6** (yield: 37%).

Anal. Calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{48}\text{F}_6\text{P}_7\text{S}_4\text{Cl}_4\text{CuW}_3$: C, 13.04; H, 2.92. Found: C, 12.95; H, 2.77.

³¹P{¹H} NMR (δ , ppm): -2.56 (s), -2.37 (s).

IR (KBr, cm⁻¹): 1419 (s), 1288 (m), 1141 (m), 940 (s), 905(m), 840 (s, P-F), 746 (m), 710 (m), 650 (m), 558 (s, P-F), 441 (w), 420(w), 372 (w), 358 (w), 337 (w), 303 (m).

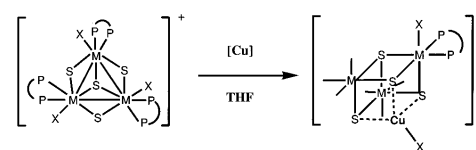
Electrospray MS (CH_2Cl_2 , 75 V, *m/z*): 1514 (M^+), 1218 ($\text{M}^+ - \text{CuBr} - \text{dmpe}$).

X-ray Data Collection and Structure Refinement. Suitable crystals for X-ray studies for **4–6** were grown by slow diffusion of ether into sample solutions in dichloromethane. Air-stable crystals were mounted on the tip of a glass fiber with the use of epoxy cement. X-ray data were collected on a Bruker Smart CCD diffractometer using graphite-monochromated Mo K α radiation ($\lambda = 0.710 73$ Å) with a nominal crystal to detector distance of 4.0 cm. A hemisphere of data was collected on the basis of three ω -scan runs (starting $\omega = -28^\circ$) at values $\phi = 0, 90,$ and 180° with the detector at $2\theta = 28^\circ$. At each of these runs, frames (606, 435, and 230, respectively) were collected at 0.3° intervals and 40, 40, and 60 s per frame for compounds **4–6**, respectively. The diffraction frames were integrated using the SAINT package and corrected for absorption with SADABS.^{24,25} The crystal parameters and basic information relating data collection and structure refinement for compounds **4–6** are summarized in Table 1.

The structures were solved by direct methods and refined by the full-matrix least-squares method based on F^2 using the SHELXTL 5.10 software package. Structures **4** and **6** were successfully refined in the monoclinic space group $P2_1/n$ despite having all angles close to 90° . All attempts made to refine any of these structures in an orthorhombic space group as single or twin crystals have failed. Structure **5** could only be refined successfully in the hexagonal space group $P\bar{3}$ although the “*c*” cell parameter is very close to “*a*” and “*b*”. In addition, compounds **4** and **6** are not isostructural despite the similarities in their cell parameters. The non-hydrogen cluster atoms of structures **4–6** were refined anisotropically; the positions of all hydrogen atoms were generated geometrically, assigned isotropic thermal parameters, and allowed to ride on their respective parent carbon atoms. The PF_6^- anions in structures **4** and **6** were refined anisotropically. Two independent PF_6^- groups were found in structure **5**, both in special positions, and consistent with a cluster/ PF_6^- ratio of one as observed for the two other

(24) SAINT, 5.0 ed.; Bruker Analytical X-ray Systems: Madison, WI, 1996.
(25) Sheldrick, G. M. SADABS empirical absorption program; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1996.

Scheme 1



structures. One of the PF_6^- anions in structure **5** was refined anisotropically, the other being refined as a rigid group which rotates about the phosphorus atom with a fixed isotropic thermal parameter of 0.1 assigned to the fluorine atoms. After refinement of structures **5** and **6**, the most intense peaks, two and seven for **5** and **6**, respectively, could only be assigned to the solvent although we could not find a feasible model, and these peaks were included as carbon atoms in order to improve the overall phasing.

Results and Discussion

Synthesis. Methods for the preparation of cubane-type sulfido clusters can be categorized in two groups, namely spontaneous self-assembly and building-block synthesis.²⁶ In the second strategy, the individual units, sometimes referred to as “synthons”, are used in the planned aggregation of a particular structure. In this work, we have prepared the cuboidal clusters of formula $[\text{M}_3\text{CuS}_4\text{X}_4(\text{dmpe})_3]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}$ or W ; $\text{X} = \text{Cl}$ or Br) with $[\text{M}_3\text{CuS}_4]$ core units by following the second method (Scheme 1), using as building blocks the corresponding trinuclear sulfido clusters of general formula $[\text{M}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{dmpe})_3]^+$, with $[\text{M}_3\text{S}_4]$ incomplete cuboidal units, and a mononuclear copper compound $[\text{Cu}]$, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ or CuX .

The reaction of $[\text{M}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{dmpe})_3]^+$ with an excess of $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ in THF affords the desired product in ca. 40% yields for the molybdenum complexes and in 25% yield for the tungsten cluster. The source of the chloride or bromide attached to copper in the product is the corresponding cluster precursor, and as a consequence, it becomes a limiting reactant for this reaction. When the copper complex is substituted by the appropriate copper halide, CuCl or CuBr, to overcome the above limitation, the yields remain almost unchanged for the Mo compounds **4** and **5**, while the yield for the tungsten cluster **6** increases from 25 to 37%. An improvement of the overall yield can be achieved when the reaction between the trinuclear cluster and the $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ cation takes place in the

(26) Hidai, M.; Kuwata, S.; Mizobe, Y. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 46.

Heterobimetallic $[M_3CuS_4]$ Cuboidal Clusters

presence of a soluble halide salt such as tetrabutylammonium chloride or bromide. In this last case the yields obtained are 73, 49, and 58% for **4–6**, respectively.

This strategy for the synthesis of cubane-type molybdenum and tungsten cluster sulfides was first reported for the aquo cation $[Mo_3FeS_4(H_2O)_{10}]^{4+}$ by Shibahara et al. in 1986.²⁷ Since then, 16 different heterometals have been added to the $[M_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ aquo ion for $M = Mo$ and **6** for $M = W$.²⁸ In the case of copper, different oxidation states for the cluster unit have been identified, namely $[Mo_3CuS_4]^{4+}$ and $[Mo_3CuS_4]^{5+}$, although in both cases the copper oxidation state has been found to be one.^{29,30} The $[Mo_3CuS_4]^{4+}$ core crystallizes as a double cubane-type cluster, while the $[M_3CuS_4]^{5+}$ core forms simple cubane structures for both molybdenum and tungsten.^{31–33}

The extension of this chemistry to nonaqueous solvents is much more limited although the Cu system constitutes an exception. Xintao et al. have reported the synthesis of a series of clusters of general formula $[M_3CuS_4(dtp)_3(\mu_2-CH_3CO_2)L]$ with $dtp =$ dithiophosphate and $L =$ solvent, in which the most remarkable difference with the previously reported complexes, as well as with the complexes presented in this work, is the presence of a bridging carboxylate ligand between two of the group 6 metal atoms of the clusters.^{34–36} Hegetschweiler et al. have also prepared in nonaqueous solvents the molybdenum cluster $[Mo_3CuBrS_4(tdc)_3]^{3+}$ ($tdc = cis$ -1,3,5-tris(dimethylamino)inositol) with a simple cubane structure and a $[Mo_3CuS_4]^{4+}$ core.³⁷ In contrast with ours and Xintao's synthetic strategies, these authors use copper metal instead of a Cu(I) compound as starting material. The complexes reported in this work are the first examples of a cubane-type cluster with a $[M_3CuS_4]$ central unit with the molybdenum or tungsten atoms coordinated to phosphine ligands. This ligand environment provides the cluster core unit with enhanced stability, as inferred from electrospray mass spectrometry (ESI-MS) results. The main feature of the ESI spectra of these cubane complexes is the presence of an abundant molecular ion. When the ionization energy is increased, peaks due to the simultaneous loss of CuX plus one diphosphine, followed by the loss of a second diphosphine, are observed. This is indicative of a very robust central $[M_3CuS_4]$ unit, particularly when compared with the fragmentation pathway of the very stable trinuclear precursors for which successive loss of the diphosphine ligands is also observed.

Structure. All complexes **4–6** assume cubane-type structures as represented in Figure 1 for compound **4**. Compound **5** has a real C_3 axis defined by the sulfur atom S(1) and the copper atom, with a unique Mo–Mo distance of 2.7936(9) Å and a

Inorganic Chemistry, Vol. 40, No. 24, 2001 6135

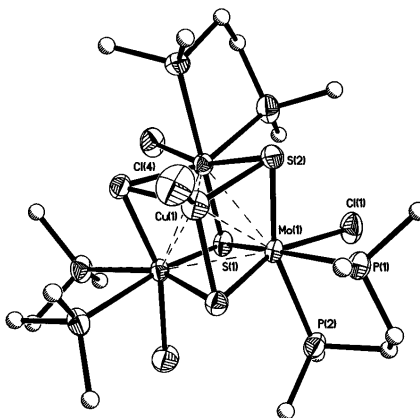


Figure 1. ORTEP diagram of **4** with 50% thermal ellipsoids and atom-numbering scheme.

Mo–Cu distance of 2.8233(13) Å. Compounds **4** and **6** do not have crystallographically imposed C_3 symmetry; however, the small deviations in the intermetallic distances are indicative of an effective C_3 symmetry for these complexes, in agreement with the two different resonance signals observed in the ^{31}P NMR spectra. Table 2 lists an average of the most relevant bond distances for compounds **4–6** using the atom-numbering scheme defined in Figure 1, together with those reported for their trinuclear parent clusters.

The M–M distances within the M_3Cu core with an effective C_3 symmetry do not change significantly between molybdenum and tungsten. In contrast, the Mo–Cu bond distance is 0.04 Å longer than the Mo–Mo distance while the W–Cu bond length is 0.1 Å longer than the W–W distance. As a consequence, the W_3Cu unit is more distorted, by elongation along the C_3 axis.

There is no significant structural rearrangement of the ligand–metal bonding in proceeding from $[M_3S_4X_3(dmpe)_3]^+$ to $[M_3CuS_4X_3(dmpe)_3]^+$. Ignoring the metal–metal bonds, each molybdenum or tungsten atom is in a pseudooctahedral environment defined by three sulfur atoms, one S(1) and two S(2), one halide atom, and the chelating diphosphine. The coordination environment of copper is pseudotetrahedral. The addition of the Cu atom to the $[M_3S_4]$ incomplete cuboidal unit is coupled with a slight elongation of the M–M bond. The M–S(2) bonds that involve the sulfur atoms attached to the entering Cu atom are also slightly elongated. On the other hand, the M–S(1) bond distance, where S(1) is the sulfur atom which is triply bridged in the precursor, remains practically unchanged. There are two kinds of M– μ_3 -S(2) bond distances, with the one approximately trans to the M–P bond being significantly longer (by 0.041, 0.033, and 0.034 Å for compounds **4–6**, respectively). The two types of M–P distances also differ by 0.054 Å for **4**, 0.053 Å for **5**, and 0.058 Å for **6**, with the one trans to the capping S(1) atom being shorter. These tendencies have also been observed for the trinuclear precursor complexes.^{38,39} Table 3 compares the intermetallic bond distances for the compounds presented in this work with those of other representative $[M_3CuS_4]$ clusters reported in the literature.

These clusters have been classified into two groups, depending on the number of their cluster electrons. Compounds **4–6**

- (27) Shibahara, T.; Akashi, H.; Kuroya, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1342.
 (28) Hernández-Molina, R.; Sykes, A. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3137.
 (29) Nasreldin, M.; Li, Y.-J.; Frank, E. M.; Sykes, A. G. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4283.
 (30) Miyamoto, R.; Kawata, S.; Iwaizumi, M.; Akashi, H.; Shibahara, T. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 542.
 (31) Shibahara, T.; Akashi, H.; Kuroya, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3313.
 (32) Nasreldin, M.; Routledge, C. A.; Sykes, A. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2809.
 (33) Akashi, H.; Shibahara, T. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300–302*, 572.
 (34) Xintao, W.; Shaofeng, L.; Lianying, Z.; Qiangjin, W.; Jiayi, L. *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *133*, 39.
 (35) Xintao, W.; Huqiang, Z.; Yifan, Z.; Jiayi, L. *J. Mol. Struct.* **1989**, *197*, 33.
 (36) Huqiang, Z.; Yifan, Z.; Xintao, W.; Jiayi, L. *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *156*, 277.
 (37) Hegetschweiler, K.; Würh, M.; Meienberger, M. D.; Nesper, R.; Schmalte, H. W.; Hancock, R. D. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *250*, 35.

- (38) Cotton, F. A.; Llusar, R. *Polyhedron* **1987**, *6*, 1741.
 (39) Cotton, F. A.; Mandal, S. K. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *192*, 71.

Table 2. Selected Averaged Bond Distances (Å) for Compounds 4–6 and Their Trinuclear Precursors 1 and 3

dist (Å)	[Mo ₃ CuS ₄ Cl ₃ (dmpe) ₃] ⁺ (4)	[Mo ₃ CuS ₄ Br ₃ (dmpe) ₃] ⁺ (5)	[W ₃ CuS ₄ Br ₃ (dmpe) ₃] ⁺ (6)	dist (Å)	[Mo ₃ S ₄ Cl ₃ (dmpe) ₃] ⁺ (1) ³⁸	[W ₃ S ₄ Br ₃ (dmpe) ₃] ⁺ (3) ³⁹
M–M	2.782(1)	2.7935(11)	2.780(2)	M–M	2.766(4)	2.763(6)
M–Cu	2.823(8)	2.8227(16)	2.884(7)			
M–μ ₃ -S(1)	2.370(1)	2.353(3)	2.363(2)	M–μ ₃ -S(1)	2.360(9)	2.379(25)
M–μ ₃ -S(2) ^a	2.320(2)	2.325(2)	2.331(5)	M–μ ₃ -S(2) ^c	2.290(7)	2.271(42)
M–μ ₃ -S(2) ^b	2.361(2)	2.358(2)	2.365(5)	M–μ ₃ -S(2) ^d	2.336(7)	2.311(32)
Cu–μ ₃ -S(2)	2.305(2)	2.304(2)	2.320(13)			
M–X	2.473(13)	2.6203(12)	2.627(12)	M–X	2.473(7)	2.640(22)
M–P(1)	2.536(4)	2.552(2)	2.540(2)	M–P(1)	2.534(8)	2.509(37)
M–P(2)	2.590(5)	2.605(3)	2.598(3)	M–P(2)	2.605(8)	2.607(23)

^a Mo–S–(Mo, Cu) trans distance to Mo–X bond. ^b Mo–S–(Mo, Cu) trans distance to Mo–P(2) bond. ^c Mo–μ₃-S trans distance to Mo–X bond. ^d Mo–μ₃-S trans distance to Mo–P(2) bond.

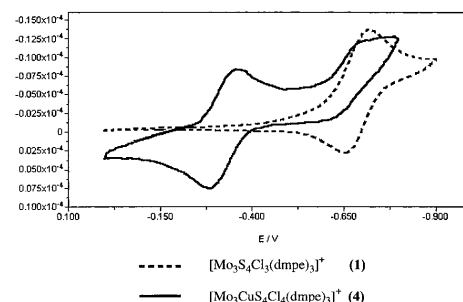
Table 3. Comparison of Intermetallic Bond Lengths for [M₃CuS₄] Cubane Clusters

compd	M–M dist (Å)			M–Cu dist (Å)		
	max	min	av	max	min	av
16 e						
[Mo ₃ CuS ₄ (dtp) ₃](μ ₂ -CH ₃ COO)(dmf)]	2.770(2)	2.679(2)	2.732(47)	2.807(3)	2.885(3)	2.849(39)
[Mo ₃ CuS ₄ Cl(Hnta) ₃](NH ₄)(3H ₂ O)	2.778(1)	2.778(1)	2.778(1)	2.838(2)	2.838(2)	2.838(2)
[Mo ₃ CuS ₄ Cl ₃ (dmpe) ₃](PF ₆) (4)	2.7835(6)	2.7815(6)	2.782(1)	2.8250(8)	2.8204(8)	2.823(8)
[Mo ₃ CuS ₄ Br ₃ (dmpe) ₃](PF ₆) (5)	2.7935(11)	2.7935(11)	2.7935(11)	2.8227(16)	2.8227(16)	2.8227(16)
[W ₃ CuS ₄ (dtp) ₃](μ ₂ -CH ₃ COO)(py)]	2.7668(3)	2.6872(4)	2.737(43)	2.960(1)	2.8406(9)	2.910(62)
[W ₃ CuS ₄ Br ₃ (dmpe) ₃](PF ₆) (6)	2.7816(8)	2.7784(8)	2.780(2)	2.8882(18)	2.876(2)	2.884(7)
17 e						
[Mo ₃ CuS ₄ Br(tdci) ₃ Br ₃]	2.838(2)	2.822(2)	2.832(8)	2.924(2)	2.902(2)	2.916(12)
[(H ₂ O) ₉ Mo ₃ S ₄ CuCuS ₄ Mo ₃ (H ₂ O) ₉](pts) ₈	2.738(2)	2.722(2)	2.730(8)	2.952(2)	2.778(2)	2.886(94)

with a [M₃CuS₄]⁵⁺ core possess 16 e[−] for metal–metal bonding. The Mo–Mo and Mo–Cu bond lengths in 4 and 5 show little differences compared to the corresponding distances in the 16 e[−] anionic cluster [Mo₃CuS₄Cl(Hnta)₃]^{2−} (Hnta = nitrilotriacetic acid).³³ The other [M₃CuS₄]⁵⁺ complexes structurally characterized with 16 e[−] correspond to clusters with formula [M₃CuS₄(dtp)₃(μ₂-CH₃CO₂)L] (dtp = dithiophosphate and L = solvent) and a carboxylate ligand bridging two molybdenum or tungsten atoms causing a shortening of this metal–metal bond distance.^{34,36} Although the presence of the bridging carboxylate excludes direct comparison with compounds 4–6, it is possible to comment on trends. All M–M distances in the clusters [M₃CuS₄(dtp)₃(μ₂-CH₃CO₂)L] are shorter than those observed in complexes 4 and 5 for M = Mo and 6 for M = W. This shortening of the M–M is accompanied by a lengthening of the M–Cu bond distance. Compounds with [M₃CuS₄]⁴⁺ cores and 17 e[−] for metal–metal bond formation have only been structurally characterized for molybdenum, two structure types, namely isolated cubane and double cubane, being identified.^{31,37} In all cases, the Mo–Cu distances are longer than those observed for the 16 e[−] clusters. MO calculations on isolated [Mo₃CuS₄] complexes suggest that the extra electron in the 17 e[−] cluster occupies an antibonding Mo–Mo and Mo–Cu orbital, explaining the longer Mo–Mo and Mo–Cu distances observed for [Mo₃CuS₄Br(tdci)₃]³⁺ (tdci = *cis*-1,3,5-trideoxy-1,3,5-tris(dimethylamino)inositol).^{30,40}

Redox Properties. The existence of clusters with different electron populations suggests some degree of redox behavior for these compounds. We have investigated this possibility by cyclic voltammetry, the redox properties of these cubane clusters being compared with those of their trinuclear precursors. Figure 2 shows the cyclic voltammogram for [Mo₃CuS₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆) (4) and its precursor [Mo₃S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆) (1).

For the molybdenum cubane clusters 4 and 5, the cyclic voltammogram shows two waves within the potential range investigated (between 0 and −0.9 V), which correspond to one quasi-reversible reduction process at $E_{1/2} = -0.31$ V ($\Delta E =$

**Figure 2.** Cyclic voltammogram for compounds 1 and 4 in acetone. Scan rate: 500 mV s^{−1}.

0.06 V) for 4 and at $E_{1/2} = -0.23$ V ($\Delta E = 0.06$ V) for 5, and one irreversible reduction at −0.69 V and −0.58 V for 4 and 5, respectively. The corresponding molybdenum trinuclear precursors show a unique quasi-reversible reduction wave (Figure 2) within the potential range investigated at −0.63 V for 1 and at −0.50 V for 2, attributed to the two-electron reduction Mo^{IV}₃ ↔ Mo^{III}₂Mo^{IV}.²¹ In these trinuclear complexes this two-electron process can be seen as two one-electron reduction waves Mo^{IV}₃ ↔ Mo^{III}Mo^{IV}₂ ↔ Mo^{III}₂Mo^{IV} under certain experimental conditions (solvent, counterion, etc.).⁴¹

The first quasi-reversible wave in the voltammogram of the 16 e[−] clusters 4 and 5 can be tentatively assigned to a one-electron process, affording the 17 e[−] cluster. EPR analysis and theoretical molecular orbital calculations on the 17 e[−] aquo cluster [Mo₃CuS₄(H₂O)₁₀]⁴⁺ indicate that the three molybdenum ions are not equivalent to each other but rather formally approximate to Mo^{III}, Mo^{IV}, and Mo^{IV} and that there is little spin density on copper consistent with a formal oxidation state of Cu^I.³⁰ As a consequence, the first reduction wave for 4 and 5 can be attributed to the process Mo^{IV}₃Cu^I ↔ Mo^{III}Mo^{IV}₂Cu^I.

(40) Bahn, C. S.; Tan, A.; Harris, S. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2770.(41) Cotton, F. A.; Llugar, R.; Eagle, C. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4332.

Table 4. Linear Optical and Optical-Limiting Data for Clusters 1–6

cluster	optical abs λ , nm (ϵ , 10 ³ dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)			ϵ_{523} (dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)	$F_{15\%}$ (J cm ²) ^a	cross section ($\times 10^{-18}$ cm ²)	
	λ_1 (ϵ_1)	λ_2 (ϵ_2)	λ_3 (ϵ_3)			ground state, σ_0	excited state, σ_{eff}
[Mo ₃ S ₄ Cl ₃ (dmpe) ₃](PF ₆) (1)	341 (6.0)	398 (4.6)	634 (0.42)	28	0.22	1.1	6.3
[Mo ₃ S ₄ Br ₃ (dmpe) ₃](PF ₆) (2)	353 (5.5)	410 (sh, 4.0)	642 (0.37)	30	0.14	1.1	6.8
[W ₃ S ₄ Br ₃ (dmpe) ₃](PF ₆) (3)	317 (sh, 13)	348 (sh, 8.1)	583 (0.71)	39	0.40	1.1	5.8
[Mo ₃ CuS ₄ Cl ₃ (dmpe) ₃](PF ₆) (4)	364 (sh, 5.4)	493 (2.4)	649 (sh, 0.42)	180	0.25	6.8	8.2
[Mo ₃ CuS ₄ Br ₃ (dmpe) ₃](PF ₆) (5)	381 (sh, 4.5)	499 (2.0)	661 (sh, 0.37)	164	0.45	6.3	7.0
[W ₃ CuS ₄ Br ₃ (dmpe) ₃](PF ₆) (6)	348 (sh, 5.2)	435 (1.6)	594 (0.38)	26	0.50	1.0	6.0

^a $F_{15\%}$ is defined as the incident fluence needed to reduce the transmittance through the sample by 15%.

The second irreversible reduction can then be assigned to the one-electron process $\text{Mo}^{\text{III}}\text{Mo}^{\text{IV}}\text{V}_2\text{Cu}^{\text{I}} \rightarrow \text{Mo}^{\text{III}}\text{Mo}^{\text{IV}}\text{Cu}^{\text{I}}$, because the redox potentials are very close to those observed for the two-electron reduction ($\text{Mo}^{\text{IV}}\text{V}_3 \leftrightarrow \text{Mo}^{\text{III}}\text{Mo}^{\text{IV}}\text{V}$) in the trinuclear parent precursors, as can be seen in Figure 2. We can conclude that the two-electron reduction process observed for **1** and **2** is split into two one-electron reductions when copper is incorporated into the trinuclear [Mo₃] cluster to afford compounds **4** and **5**, with the resulting [Mo₃Cu] cubane clusters easier to reduce than the parent trimers. In the case of the tungsten cluster [W₃CuS₄Br₃(dmpe)₃](PF₆) (**6**), we observed a unique quasi-reversible reduction wave at $E_{1/2} = -0.71$ V ($\Delta E = 0.07$ V), while the parent [W₃S₄Br₃(dmpe)₃](PF₆) (**3**) complex shows a quasi-reversible reduction wave at $E_{1/2} = -1.01$ V; this corresponds to an anodic shift of the redox potential of ca. 0.3 V upon copper incorporation, similar to that observed for the molybdenum clusters.

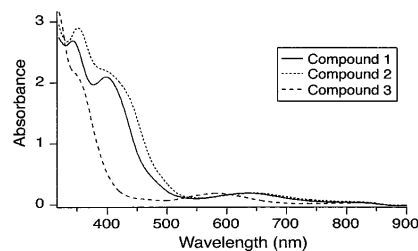
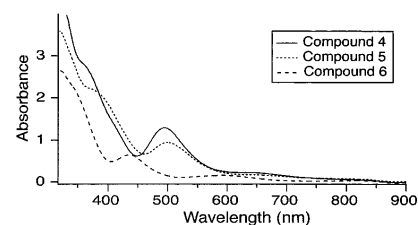
The electrochemical behavior observed for the [M₃Cu] cubane clusters differs from that observed for the [Mo₃FeS₄]⁴⁺ and [Mo₃NiS₄]⁴⁺ aquo clusters. In the latter case, the incorporation of Fe or Ni into the [Mo₃S₄]⁴⁺ aquo ion corresponds to a reduction of the trinuclear cluster, the resulting [Mo₃FeS₄]⁴⁺ and [Mo₃NiS₄]⁴⁺ complexes being ca. 0.45 V more difficult to reduce than the precursor aquo trimer.⁴² In these cubane clusters the formal oxidation state of the metals would be more adequately expressed as Mo^{IV}Mo^{III}Fe^{II} or Mo^{IV}Mo^{III}Ni^{II}, although we are aware of the extreme difficulty of assigning formal oxidation states to metal atoms involved in delocalized cluster bonding, as pointed out by Harris et al.⁴⁰ These authors conclude, on the basis of electronic structure calculations, that it is not appropriate to describe the Ni atom as oxidized in these clusters while the relatively high frequencies observed for the carbonyl ligand attached to Ni in these complexes had previously led other researchers to suggest that Ni is oxidized upon formation of the cubane clusters.⁴³ When main group metals, e.g. gallium, are incorporated into the [Mo₃S₄]⁴⁺ aquo ion, the observed electrochemical properties are consistent with the formulation Mo^{IV}Mo^{III}Ga^{III}, and the resulting complex shows no Mo–Ga bond.⁴⁴ In this case the absence of a delocalized bond results in a more applicable assignment of the formal oxidation state of the metal. The [M₃S₄Cu] system constitutes the only example in which the incorporation of a second metal into the trinuclear parent complex produces a decrease of the reduction potential, but detailed research will be required to confirm the proposed mechanism.

Optical-Limiting Properties. The linear and nonlinear optical properties of the new clusters have been assessed, together with those of the precursor clusters. Linear optical

(42) Shibahara, T.; Sakane, G.; Naruse, Y.; Taya, K.; Akashi, H.; Ichimura, A.; Adachi, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 2769.

(43) Shibahara, T.; Mochida, S.; Sakane, G. *Chem. Lett.* **1993**, *32*, 89.

(44) Shibahara, T.; Kobayashi, S.; Tsuji, N.; Sakane, G.; Fukuhara, M. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1702.

**Figure 3.** Linear optical spectra for complexes 1–3.**Figure 4.** Linear optical spectra for complexes 4–6.

spectra for complexes **1–3** are displayed in Figure 3 and for complexes **4–6** are shown in Figure 4. Important spectral data for all six clusters are listed in Table 4.

The UV–visible spectra of clusters **1** and **2** contain intense bands at highest energy (λ_1 , ca. 350 nm), less intense bands at lower energy (λ_2 , ca. 400 nm), and weak bands at lowest energy (λ_3 , ca. 640 nm). Replacing Mo by W in proceeding from **2** to **3** results in a 35–60 nm blue shift of all bands. We have not attempted to assign these transitions but note that the significant blue shift on replacing lighter by heavier metal suggests metal involvement in all three transitions. The effect of halide replacement on optical spectra is smaller, but constant, namely a blue shift in all three bands on replacing Br by Cl in proceeding from **2** to **1**. The UV–visible spectra of clusters **4–6** reveal similar trends to those seen with **1–3**: bands blue-shift on replacing Br by Cl and Mo by W. Introduction of Cu in proceeding from **1**, **2**, or **3** to **4**, **5**, or **6**, respectively, results in a significant red-shift in the absorption maximum. All six clusters contain broad low-intensity absorptions through the visible region, suggestive of potential as broad-band optical limiters.

Relevant data for optical limiting merit are collected in Table 4; all six clusters absorb weakly at the measurement wavelength of 523 nm. Optical limiting in the current clusters has been assessed using the Z-scan technique. Closed-aperture Z-scan is usually used to derive the nonlinear refractive index intensity coefficient n_2 by examining self-focusing or self-defocusing phenomena.¹⁰ To determine the nonlinear absorption properties,

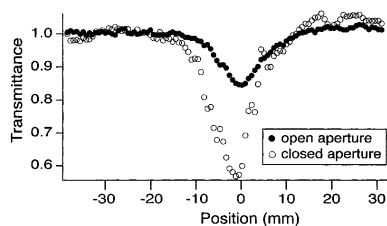


Figure 5. Open- and closed-aperture Z-scan plot for $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]\text{PF}_6$ (**1**).

the total transmission through a sample can be monitored by employing open-aperture Z-scan. Open- and closed-aperture Z-scan plots for an indicative cluster (**1**) are displayed in Figure 5. The major problem with nanosecond, nontime-resolved measurements (such as these Z-scan studies) is that the power-limiting mechanism remains obscure. In the present case, the closed aperture Z-scans reveal negative refractive, probably thermal, nonlinearity. It is therefore likely that a contribution to, and possibly the major part of, the effect originates from thermal processes which could be of several different mechanisms.

Transmission vs fluence (energy of laser/unit area) plots were generated, a representative plot (that of **1**) being shown in Figure 6. For comparative purposes, a threshold limiting fluence $F_{15\%}$ (defined as the incident fluence needed to reduce the transmittance through the sample by 15%) has been used to assess relative optical limiting merit of these clusters, the results being tabulated in Table 4. In general, threshold limiting fluence $F_{15\%}$ decreases on replacing W by Mo, and on proceeding from a tetranuclear cluster to trinuclear precursor cluster, but a full quantitative comparison between the data is not possible since the solutions have different absorptivities at the wavelength of 523 nm. There are few related structure–optical-limiting activity studies extant. Studies on related cubane clusters $\text{WM}_3(\mu_3\text{-Br})(\mu_3\text{-S})_2\text{Br}_3$ revealed a decrease in threshold limiting fluence on proceeding from $M = \text{Cu}$ to $M = \text{Ag}$, but differences in laser beam parameters and other experimental variables are such that comparison of data between laboratories is not warranted.²

Assuming a simple three-state reverse saturable absorption model and using literature expressions, effective cross sections of the dominant excited states can be calculated.⁴⁵ The energy transmittance (with a Gaussian beam) is given by

$$T = (1 - R)^2 \frac{\exp(-\alpha_0 L)}{q} \ln(1 + q)$$

where

$$q = (1 - R)[1 - \exp(-\alpha_0 L)]\delta_{\text{eff}}F_0/2F_s$$

and R is the reflection coefficient, α_0 is the low power absorption coefficient, F_0 is the fluence, and F_s is the saturation fluence defined as

$$F_s = \frac{\hbar\omega}{\sigma_0}$$

and

$$\delta_{\text{eff}} = \frac{\sigma_{\text{eff}} - \sigma_0}{\sigma_0}$$

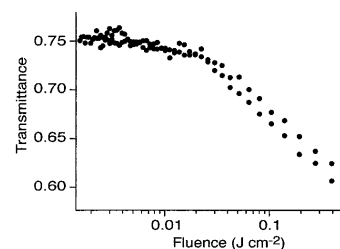


Figure 6. Optical-limiting behavior of $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]\text{PF}_6$ (**1**).

The effective excited-state cross section should only be considered a measure of the power-limiting ability of the substance under the given experimental conditions; it may contain contributions from several different excited states with different properties (e.g. from both a singlet and a triplet state). Values of excited-state cross-section σ_{eff} for clusters **1–6** are given in Table 4; they are larger than those of the corresponding ground-state cross-section σ_0 ; i.e., all clusters are efficient optical limiters.

The optical-limiting properties of a large number of clusters have been assessed, almost all examples being by experiments employing nanosecond pulses; as was mentioned above, comparisons of literature data with the present data, to extract structure–property relationships, are not warranted.^{1–18,46} The present data are suggestive of replacement of W by Mo in these clusters resulting in an increase in σ_{eff} , but the values of σ_{eff} derived in these experiments are quite similar for all the clusters, suggesting a common power-limiting mechanism, possibly resulting from a purely thermal process. We are not able to comment further at present; the evaluation of the optical power-limiting mechanism requires picosecond time-resolved experiments.

Conclusions

Reaction of the incomplete cuboidal clusters $[\text{M}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{dmpe})_3]^+$ ($M = \text{Mo}, \text{W}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) with CuX or $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ constitutes a rational “building-block” synthetic route to the cubane compounds of formula $[\text{M}_3\text{CuS}_4\text{X}_3(\text{dmpe})_3]^+$. The copper incorporation into these trinuclear complexes results in a cathodic shift of the redox potential. The trinuclear and tetranuclear clusters are all efficient optical limiters ($\sigma_{\text{eff}} > \sigma_0$), with threshold-limiting fluence decreasing on proceeding from tetranuclear cluster to trinuclear precursor and from W-containing to Mo-containing analogue.

Acknowledgment. This work was supported by the Spanish Dirección General de Enseñanza Superior e Investigación Científica (DGESIC, research projects PB98-1044 and 1FD1997-1765-C03-02) and Fundació Caixa Castelló-UJI (research project PIB98-07). Thanks are also extended to the Servei Central d'Instrumentació Científica (SCIC) of the University Jaume I for providing us with mass spectrometry, nuclear resonance, and X-ray facilities. M.G.H. thanks the Australian Research Council for a Senior Research Fellowship. N.T.L. was an Australian Postgraduate Award recipient.

Supporting Information Available: X-ray crystallographic files in CIF format for complexes **4–6**. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>. IC010098Y

(45) Sutherland, R. L. *Handbook of Nonlinear Optics*; Marcel Dekker: New York, 1996.

(46) Shi, S. *Optoelectronic Properties of Inorganic Compounds*; Roundhill, D. M., Fackler, J. P., Jr., Eds.; Plenum: New York, 1999; p 55.

Topological analysis of the bonds in incomplete cuboidal $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$ clusters

Marta Feliz,^a Rosa Llusar,^{a,a} Juan Andrés,^a Slawomir Berski^a and Bernard Silvi^b

^a *Departament de Ciències Experimentals, Universitat Jaume I, Box 224, 12080 Castelló, Spain*

^b *Laboratoire de Chimie Théorique, Université Pierre et Marie Curie, UMR-CNRS 7616, Paris, France*

Received (in London, UK) 21st March 2002, Accepted 23rd April 2002

First published as an Advance Article on the web 31st May 2002

The nature of the bonding interactions within the trinuclear $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PH}_3)_6]^+$ cluster with an $[\text{M}_3\text{X}_{13}]$ structural type has been investigated using the present topological theories of the chemical bond. The values of the electron density at the Mo-Mo and Mo-ligand bond critical points (bcps) are small, making a topological description of the bond using the electron density as the scalar function difficult. The characteristics of the different bonds can be better understood using the delocalization index, $\delta(A, B)$, or through a topological analysis of the electron localization function (ELF), $\eta(r)$. The delocalization indexes involving the Mo and S centers within the $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$ cluster core are in good agreement with the predominant covalent character of the Mo-Mo and Mo-S bonds. The $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$ unit is unambiguously identified as a chemical entity in the first ELF bifurcation diagram, and further increasing the $\eta(r)$ value separates the Mo-S and S valence domains from that of the $[\text{Mo}_3]$ core, which further splits into three disynaptic $V(\text{Mo}, \text{Mo})$ basins and one trisynaptic $V(\text{Mo}, \text{Mo}, \text{Mo})$ basin. Calculations of the basin populations and their covariances suggest the existence of a delocalized Mo-(μ_2 -S)-Mo bond. Analysis of the orbital contribution to the $V(\text{Mo}, \text{Mo})$ and $V(\text{Mo}, \text{Mo}, \text{Mo})$ basins enables us to establish a relationship between the topological and the MO picture of the bond.

1 Introduction

The field of metal cluster chemistry has emerged as a major area within inorganic chemistry over the past 30 years.^{1,2} One determining factor in the development of this area has been the idea that cluster compounds can serve as effective models for homogeneous as well as heterogeneous catalysts. A metal cluster compound has been defined as a group of two or more atoms where direct and substantial metal-metal bonding is present. Although this has proved to be a reasonable working definition, the criterion "direct and substantial metal-metal bonding" has proved to be more ambiguous than originally thought due to the wide range in metal-metal bond distances observed for compounds with the same formal bond order. A preliminary understanding of the bonding in these compounds has arisen from a combination of theoretical ideas derived from molecular orbital theory and the application of spectroscopic techniques such as photoelectron spectroscopy.

For transition metals in their bulk state, maximum binding energies are achieved at the center of the transition series corresponding to half-filling of the "d" and "s" bands. In molecular clusters, the ligands modify the electronic structure configuration of the metals in an attempt to emulate this situation. Therefore, for the earlier transition metals, σ -donor ligands contribute extra electrons, and for the later transition metals, π -acid ligands remove excess electron density. Molybdenum has proved to have a great tendency to form trinuclear clusters under a wide variety of reaction conditions.³ Among the different structural types encountered for these trinuclear clusters, our interest has been focussed on that designated as $[\text{M}_3\text{X}_{13}]$ and represented in Fig. 1, this arrangement core can be formulated as $(\text{MX}_6)_{2/2}^{\text{a}}\text{X}_{1/3}^{\text{b}}\text{X}_3^{\text{c}}$, where outer and inner ligands are designated by "a" and "i", respectively. The structure consists of three MX_6 coordinated octahedra, fused together so that each octahedron shares one vertex (X^{a}) and

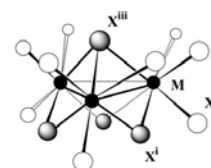


Fig. 1 Structure of the $[\text{M}_3\text{X}_{13}]$ trimer from shared octahedra.

two edges ($\text{X}^{\text{b}}-\text{X}^{\text{c}}$). One alternative description of this structure considers the three metal atoms defining an equilateral triangle, with one capping atom (X^{a}) above and three bridging atoms (X^{b}) below the plane described by the metals. Three more ligands on each metal are distributed so as to complete the local octahedra.

A simple but widely used scheme for the metal-metal bonding in the $[\text{M}_3\text{X}_{13}]$ system is that based on the empirical method formulated by Cotton and Haas (CH) for the $[\text{Mo}_3\text{O}_7]$ unit in the early sixties.^{4,5} According to this scheme, these trinuclear clusters should be stable when there are six metal "d" electrons available to enter the low energy $1a_1$ and $1e$ metal cluster orbitals, which correspond to three metal-metal bonding orbitals. Compounds with seven or eight metal electrons may also be stable, since the additional electrons occupy the next highest orbital ($2a_1$), which is approximately M-M non-bonding. This simplified scheme was also supported by Dahl's qualitative orbital analysis model, which predicts the existence of nine cluster orbitals involving metal-metal interactions, among which three are strongly bonding ($1a_1$ and $1e$) and one is weakly bonding ($2a_1$), in these incomplete cubane-type clusters.⁶ Further studies using the

non-empirical Fenske–Hall method, which takes into consideration metal–ligand bonding, support the above electronic formulation and, at the same time, show a higher influence of the bridging *versus* the capping atoms on the population of the metal cluster orbitals, $1a_1$ and $1e$, while the effect of the terminal ligands upon the populations of these canonical orbitals is negligible.⁷ Fragment calculations on the $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Cl})_3\text{Cl}_6]^{2-}$ system by Hoffman *et al.*, employing angular overlap model arguments that sequentially include the inner and outer cluster ligands, corroborate the validity of the CH scheme. On the other hand, this work indicates that addition of terminal chloride ligands to the $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-Cl})_3]$ core lowers the HOMO–LUMO energy gap.⁸

Semiempirical calculations by Wendan and co-workers and Chen *et al.* show extensively delocalized $\text{Mo}(d)\text{-S}(p_n)$ bonding, which results in a continuous closed $d\text{-}p_n$ system, $\text{Mo}_3(\mu_2\text{-S})_3$, with strong interactions between the localized $\text{Mo}(\mu_2\text{-S})\text{-Mo}$ three-center-two-electron bonds. This delocalization has been referred to as “quasi-aromaticity”.^{9–12} This idea has also been supported by Hartree–Fock *ab initio* calculations.¹³

Molecular orbital studies employing $X\alpha$ density functionals (SCF- $X\alpha$ -SW and DV- $X\alpha$) indicate that changes in the intimate ligand in the central $[\text{Mo}_3\text{X}_4]$ ($X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Cl}$) core affect the relative stabilities of different oxidation levels of the metal atoms and that, in the case of clusters with $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$ central units, metal electronic populations different from $6e^-$ remain rare.^{14–17} On the other hand, changes in the inner ligands, as with peripheral ligands, affect the atomic contributions to the frontier orbitals (HOMO, HOMO-1, LUMO...) and, consequently, the reactivity of the system.

Recently, we have focussed our interest on the topological analysis of the metal–metal bonds. In this paper, we extend our interest to the incomplete cuboidal molecular cluster of formula $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PH}_3)_6]^+$, with an $[\text{M}_3\text{X}_{13}]$ structure type. Although qualitative symmetry arguments seem to be valid in most cases, it is clear that extensive mixing between the metals and the core and outer ligands complicate the bonding situation and, as a consequence, a detailed analysis of the interactions must be carried out for a particular system. This paper is organized as follows: the first section provides a conceptual survey of the topological analysis of the electron localization function (ELF). The topological bond principles are applied to the $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PH}_3)_6]^+$ cluster using the atom-in-molecules (AIM) and the ELF methodologies and the results are also analyzed within the framework of molecular orbital (MO) theory.

2 Topological analysis of the electron localization function

Chemists’ intuitive vision of bonding in molecules implicitly assumes a partition of space into adjacent regions corresponding to chemically meaningful entities such as atomic cores, bonds, and lone pairs. The aim of the topological approach to the chemical bond is the determination of such regions and of their boundaries, with the help of rigorous mathematical tools. The theory of dynamical systems is certainly one of the best which can be employed to reach this goal because it is a generalization and a formalization of the techniques used in geography to determine river basins and watersheds. It usually requires the knowledge of a scalar function of the space coordinates where each of its local maxima is associated with a region of space called a basin.¹⁸

In the case of chemical bonding, the information carried by the local values of the function should be closely related to the pairing of electrons, a cornerstone in all bonding theories. As electrons are half-integer spin particles (fermions), two electrons with identical spins tend to avoid each other more

strongly than two electrons with antiparallel spins. This effective Pauli repulsion adds up to the simple electron–electron electrostatic interaction. The number of electrons with the same spin that a given electron has around it within an elementary volume with an arbitrarily defined small charge can be taken as a good measure of the local fermionic behaviour. Becke and Edgecombe’s electron localization function (ELF) is derived from this measure of pairing and is confined within the $[0,1]$ interval.^{19,20} It tends to 1 where parallel spins are highly improbable (for example, inside a lone pair or a bond region), whereas it is close to 0 near the boundaries of the electronic domains where electrons with parallel spins are compelled to come close to one another.

ELF topological analysis provides a partition of the molecular space in basins, which is consistent with the assumptions of Lewis theory. There are accordingly core and valence basins, labeled $C(A)$ and $V(A, B, \dots)$, respectively, with A and B being the atoms concerned. The valence basins are characterized by the number of core basins with which they share a boundary. This number is called the synaptic order. This notion of synaptic number introduces a homogeneous nomenclature for the valence basin (monosynaptic, lone pair; disynaptic, two-center bond; trisynaptic, three-center bond...) that accounts for multi-center bonds in a natural fashion.²¹ The ELF basins provide a complementary view to the standard valence one. Instead of counting the atoms coordinated to a given nucleus, one is immersed in the basin of interest and counts the bordering cores. Quantitative information can be further extracted by integrating the electron density over these localization basins.^{22–24}

3 Computational method

Calculations were performed at the restricted Hartree–Fock (HF) and Becke’s hybrid density functional (B3LYP)^{25,26} levels with the Gaussian 98 program.²⁷ The geometry of the model compound $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PH}_3)_6]^+$ was optimized assuming a C_3 symmetry, in agreement with the observed experimental symmetry. The HF and B3LYP methods were used in conjunction with the standard 3-21G and 3-21G(d, p) basis sets for all atoms and the double- ζ pseudo-orbital basis set LanL2DZ, in which the metal atoms are represented by the relativistic effective core LanL2 potential of Los Alamos.²⁸ In addition, wavefunctions were also obtained for the optimized geometries at the B3LYP level of theory, combining the Stuttgart group’s quasi-relativistic effective core potential and valence split basis sets with different contraction schemes, namely $\{311111/2211/411\}$ (ECP-VBS1), $\{31111/411/311/1\}$ (ECP-VBS2), and $\{31111/411/311/11\}$ (ECP-VBS3) for the molybdenum atoms.^{29,30} The even scale rule was applied in the ECP-VBS3 basis set: a single f -polarization function having an exponent α (1.048) was replaced with two functions with exponents $\alpha/2$ (0.524) and 2α (2.097).³¹ The all-electron 6-31G(d, p) and 6-31G++(d, p) basis sets were employed for the remaining atoms.

The ELF and AIM calculations were computed with the TopMod package.^{32,33} Isosurfaces were visualized with the program SciAn.³⁴

4 Results and discussion

4.1 Geometry optimization for $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PH}_3)_6]^+$

The $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PH}_3)_6]^+$ model cluster represented in Fig. 2 belongs to the $[\text{M}_3\text{X}_{13}]$ structural type, one of the most common structures in early transition metal trinuclear clusters. This compound has been taken as a model for the crystallographically characterized $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_6]^+$ [dmpe = 1,2-bis(dimethylphosphino)ethane] which crystallizes in the

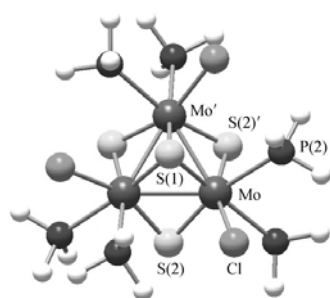


Fig. 2 Structure of the model trimer $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PH}_3)_6]^+$, with atom numbering scheme.

non-centrosymmetric space group $R\bar{3}C$ with a C_3 symmetry; as a consequence, geometry optimization was undertaken assuming this point group symmetry for the molecule.³⁵ Table 1 presents some of the relevant results regarding geometry optimization for this system, together with the experimental values.

As already observed for other transition metal clusters, the DFT method yields interatomic distances which are much closer to the experimental values than those calculated with the HF methodology. The HF-optimized intermetallic distances are between 0.36 and 0.16 Å longer than the experimental values, whereas deviations provided by DFT calculations are one order of magnitude smaller. This discrepancy is probably due to HF overestimation of the ionic character, which increases the repulsive interaction between metallic centers through an increase in the atomic net charge. It is worth noting that the HF AIM charges on the molybdenum atoms are approximately 0.2 a.u. larger than the corresponding DFT charges computed for the same basis set.

With respect to the geometry optimization criterion, the best results are obtained for the DFT calculations using the all-electron 3-21G(d, p) basis set (AE), in which there is no statistically significant deviation between the optimized and experimental intermetallic bond distances, and with a standard deviation in the molybdenum first coordination sphere bond

distances, namely Mo-S (P or Cl), of 0.013 Å. Calculations carried out with the Stuttgart effective core potential for the molybdenum atoms in conjunction with the 6-31G(d, p) basis set for the remaining atoms (ECP-VBS1, ECP-VBS2, ECP-VBS3) give Mo-Mo bond lengths between 0.036 and 0.008 Å longer than the experimental values. The lower deviation corresponds to the Stuttgart pseudopotential with a valence split {31111/411/311/11} basis for Mo (ECP-VBS3), which gives a standard deviation for the relevant bond distances listed in Table 1 of 0.03 Å. The addition of diffuse functions to the non-metal atoms does not significantly affect the optimized interatomic distances.

In all calculations, the Mo-(μ_2 -S) bond distance *trans* to the phosphorus atom is longer than that *trans* to the halogen, reflecting the larger *trans* influence of the phosphorus atom *versus* chlorine. The most relevant differences between the optimized interatomic distances obtained through B3LYP calculations using the all-electron 3-21G(d, p) basis set (AE) or the Stuttgart effective core pseudopotential for Mo, together with the 6-31G++(d, p) basis for the non-metal atoms, has to do with the Mo-P bond lengths, which are 0.04 Å for P(1) and 0.06 Å for P(2) longer for the pseudopotential case, and with the 3-21G(d, p) results more closely resembling the experimental values. In both cases, the Mo-P(1) distance *trans* to the μ_2 -S(1) atom is shorter than the Mo-P(2) bond length *trans* to the μ_2 -S(2), as expected based on the longer Mo- μ_2 -S(1) distance.

Angles calculated with both AE and ECP for the $[\text{Mo}_3(\mu_2\text{-S})_3]$ cluster core agree within about 0.5 and 0.2° for the 3-21G(d, p) basis set and the ECP-VBS3/6-31G++(d, p) combination, respectively. Larger discrepancies are found in the molybdenum-molybdenum-outer ligand (P, Cl) bond angles, and are calculated to be between 1 to 5°.

4.1 Topological analysis for $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PH}_3)_6]^+$

4.1.1 Atoms-in-molecules analysis. The quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) uses the electron density to assign a molecular structure and the physics of an open system to determine the nature of a bonded interaction.¹⁸ According to this theory, a chemical structure is defined by a network of bond paths or unique lines of maximum electron density that link the nuclei of neighboring atoms in an equilibrium geometry. The presence of a bond path provides an universal indicator of bonding between atoms.³⁶

Table 1 Optimized and experimental structure parameters for the $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PH}_3)_6]^+$ model trimer

	HF		B3LYP				Exptl ^c	
	LanL2DZ	3-21G(d, p)	LanL2DZ	3-21G(d, p)	ECP-VBS1 ^a	ECP-VBS2 ^a		ECP-VBS3 ^b
Distances/Å								
Mo-Mo	3.128	2.929	2.802	2.767	2.802	2.789	2.775	2.766
Mo-S(1)	2.501	2.409	2.449	2.379	2.388	2.382	2.373	2.360
Mo-S(2)	2.628	2.511	2.403	2.355	2.356	2.349	2.340	2.336
Mo-S(2)'	2.227	2.192	2.361	2.303	2.312	2.306	2.300	2.290
Mo-Cl	2.507	2.485	2.508	2.475	2.484	2.477	2.472	2.473
Mo-P(1)	2.645	2.578	2.608	2.545	2.573	2.577	2.589	2.534
Mo-P(2)	2.621	2.598	2.666	2.602	2.643	2.647	2.662	2.605
Angles/°								
Mo'-Mo-S(1)	51.299	52.562	55.110	54.480	54.079	54.164	54.220	54.1
Mo'-Mo-S(2)	91.696	93.912	98.990	98.635	98.369	98.451	98.583	98.4
Mo'-Mo-S(2)'	55.771	56.545	54.682	54.429	53.828	53.911	53.934	54.0
Mo'-Mo-Cl	140.804	140.369	141.367	140.271	141.177	141.304	141.382	136.7
Mo'-Mo-P(1)	141.023	142.338	138.863	140.025	139.312	139.095	138.908	140.9
Mo'-Mo-P(2)	96.831	96.670	93.768	93.996	94.365	94.252	94.278	99.1

^a Non-metal atoms are represented by the 6-31G(d, p) basis set. ^b Non-metal atoms are represented by the 6-31G++(d, p) basis set. ^c Average bond distances and angles from the crystal structure of $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_6]^+$; see ref. 35.

The molecular graph obtained for $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PH}_3)_6]^+$ from the B3LYP calculation is found to reproduce the bond paths corresponding to the Mo-Mo, Mo-Cl, Mo-S, and Mo-P interactions. The charge density along a bond path attains its minimum value at the bond critical point (r_c). The bond critical points (bcp) are the saddle points of the electron density which corresponds to a minimum in the bond path direction and to a maximum in the two perpendicular directions. Large values of $\rho(r_c)$ and negative values of $V^2\rho(r_c)$ for bonds between main groups elements are associated with shared interactions, *i.e.* covalent bonds, while small values of $\rho(r_c)$ and positive $V^2\rho(r_c)$ values correspond to closed-shell interactions, which include ionic and dative bonds. In the case of interactions between transition metals or transition metals and a ligand the bond critical point characteristics are different, with $\rho(r_c)$ being small and $V^2\rho(r_c) > 0$.^{37,38} The values of the electron density at Mo-Mo and Mo-ligand (S, P or Cl) at the bcp are small, in agreement with previous studies on transition metal complexes.^{37,38} On the other hand, the Laplacian is positive for all critical points, with the exception of that of the Mo-P pair. This last result is unusual because all transition metal-ligand bonds reported to date, whether they belong to the covalent, dative, or ionic type, have $V^2\rho(r_c) > 0$. The low value of $V^2\rho(r_c)$ for Mo-Mo is consistent with the presence of a metal-metal bond.

The AIM theory provides a definition of atomic charges that is completely different from any other orbital-based population analysis. Atomic charges are obtained by integration of the electron density within the atomic basins and adding the nuclear charge. Based on this, the molybdenum atoms bear a partial charge of +1.13 elementary charges, the sulfur atoms one of -0.54 e^- , and the chlorine and phosphorus atoms -0.55 and +0.04 e^- , respectively. Except for the phosphorus atom, the topological charges are much smaller than the formal charges, namely Mo(+4), S(-2), and Cl(-1). The calculated topological charges are consistent with a partly ionic character for the Mo-S (27% ionic) and Mo-Cl (55% ionic) bonds, and with a dative character for the Mo-P interaction.

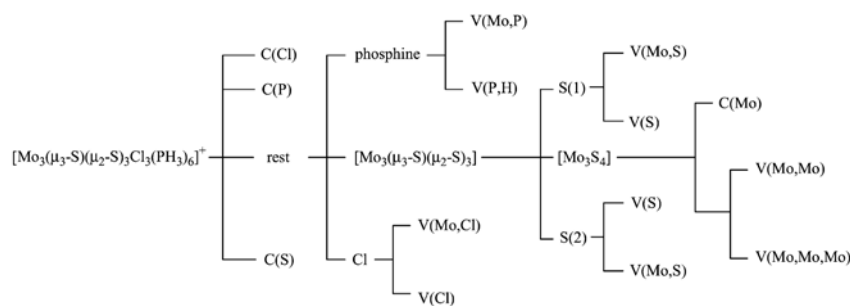
The nature of the different bonds within the $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PH}_3)_6]^+$ complex can be better understood by considering the delocalization index.⁴⁰ The delocalization index, $\delta(A, B)$ is a measure of the number of electrons shared or exchanged between atoms A and B. Large values for $\delta(A, B)$ are indicative of electron-shared interactions (*i.e.* covalent), while low $\delta(A, B)$ values characterize closed-shell interactions (*i.e.* ionic or hydrogen bond). Ángyán, Loos, and Mayer have defined topological bond orders as twice the pair covariance, that, at our level of theory, yields values identical to those obtained using $\delta(A, B)$.⁴¹ However, Bader *et al.* have pointed out that it is not always appropriate to identify the delocalization index, $\delta(A, B)$, with a bond order, since a non-vanishing delocalization index exists between every pair of atoms in a

molecule.⁴² $\delta(\text{Mo}, \text{Mo})$ has been calculated to be 0.58, this value is approximately one half that calculated for the $\text{Rh}_2(\text{formamidinate})_4$ dimer, with an Rh-Rh topological bond order of 1.008, in spite of the fact that a formal metal-metal bond order of one is assigned to both complexes.⁴³ The delocalization indexes involving the Mo and S centers within the $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$ cluster core are $\delta[\text{Mo}, \mu_3\text{-S}(1)] = 0.88$, $\delta[\text{Mo}, \mu_2\text{-S}(2)] = 1.16$, and $\delta[\text{Mo}, \mu_2\text{-S}(2)'] = 1.06$, in good agreement with the predominantly covalent character of the Mo-S bonds. Longer metal-sulfur distances correspond to lower values for the delocalization indexes. The $\delta(\text{Mo}, \text{ligand})$ values for the outer ligands, phosphine and chloride, are $\delta(\text{Mo}, \text{Cl}) = 0.66$, and $\delta(\text{Mo}, \text{P}) = 0.54$ and 0.48 for P(1) and P(2), respectively. These values confirm the partly ionic character of the Mo-Cl bond and the dative nature of the Mo-P interaction.

4.1.2 ELF analysis. The concept of localization domain as the molecular volume bounded by one external and eventually internal closed ELF isosurface, $\eta(r) = \text{constant}$, enables the definition of chemical units within a system. A localization domain that contains more than one attractor is called reducible. Upon increasing the value $\eta(r)$ defining the bonding isosurface, a reducible domain splits into several domains, each containing less attractors (core and/or valence) than the parent domain. The reduction of localization domains obtained by increasing the $\eta(r)$ value enables tree diagrams that reflect the hierarchy of the basins and which are characteristic of a given chemical system to be built. In addition, chemical units are unambiguously defined as the set of basins of the last irreducible domain. Scheme 1 shows the bifurcation tree diagram for $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PH}_3)_6]^+$.

The complex $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PH}_3)_6]^+$ shows a first bifurcation at $\eta(r) = 0.15$ between the core domains of the light atoms and the remaining reducible domain encompassing all the valence attractors and the Mo core attractors. At larger values of ELF [$\eta(r) \cong 0.25$] this domain splits into six phosphine (PH_3) valence domains, three chlorine valence domains and an $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$ domain. The next bifurcation takes place at $\eta(r) \cong 0.35$ and separates the sulfur valence domains from those of the $[\text{Mo}_3]$ core. As a consequence, three different chemical units are identified first: the phosphine and chloride ligands on one side and the $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S})_3]$ cluster core on the other side. Further increasing the $\eta(r)$ value yields a separation of the Mo-S and S valence domains from that of the $[\text{Mo}_3]$, which further splits into three disynaptic $V(\text{Mo}, \text{Mo})$ and one trisynaptic $V(\text{Mo}, \text{Mo}, \text{Mo})$ basins.

The bifurcation diagram and basin populations are basically independent of the level of calculation. Table 2 lists the basin populations (N) and their covariance and atomic basin contributions calculated at the 3-21G(d, p) and ECP-VBS3 levels. The only noticeable differences in populations between the AE and ECP calculations are in the $V(\text{Cl})$ and $V(\text{Mo}, \text{Cl})$



Scheme 1

Table 2 Average valence population, covariance, and atomic basin contribution (e^-) for the $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PH}_3)_3]^+$ model trimer^a

Basin	3-21G(d, p)		ECP-VBS ³		Atomic contribution analysis
	<i>N</i>	<i>N</i>	σ^2		
V(Mo-Mo-Mo)	0.34	0.17	0.16	Mo, 0.05 × 3	
V(Mo-Mo)	0.23	0.36	0.33	Mo, 0.18 × 2	
V[Mo-S(1)]	1.40	1.48	1.00	Mo, 0.20; S(1), 1.27	
V[Mo-S(2)]	1.63	1.08	0.78	Mo, 0.19; S(2), 0.89	
V[Mo-S(2)]	1.59	1.50	1.02	Mo, 0.24; S(3), 1.25	
V(Mo-Cl)	—	0.56	0.46	Mo, 0.07; Cl, 0.49	
V[Mo-P(1)]	1.96	1.93	1.04	Mo, 0.19; P(1), 1.74	
V[Mo-P(2)]	1.96	1.95	1.03	Mo, 0.17; P(2), 1.77	
C(Mo)	39.35	39.22	2.55	Mo, 39.22	
V[S(1)]	2.79	2.70	1.28	S(1), 2.69	
V[S(2)]	3.72	4.45	1.86	Mo, 0.09; S(2), 4.33	
V(Cl)	4.14	3.83	1.59	Mo, 0.02; Cl, 3.80	
V(Cl)	3.36	3.23	1.46	Mo, 0.02; Cl, 3.20	

^a All the calculations were performed with the B3LYP functional at the level shown.

basins on one side and in the V[S(2)] and V[Mo-S(2)] basins on the other side. In the case of the former ligand, the AE calculation gives two V(Cl) monosynaptic basins, whereas an additional disynaptic V(Cl, Mo) basin has been identified with ECP. These apparent inconsistencies can be attributed to the flatness of the attractor associated with this V(Mo, Cl) basin. We call this attractor flat because the ELF value at this point, $\eta(\theta) = 0.838$, is very close to that calculated at the index 1 saddle point, $\eta(\theta) = 0.834$, located on the separatrix between this and the two V(Cl) basins. In fact, the chemically meaningful entity is either the set of the two V(Cl) basins, with a total population of $7.5 e^-$, for the AE calculation, or that formed by these two together with the V(Mo-Cl) basin for the ECP calculation. The sum of the three basin populations in this last case equals $7.62 e^-$, which is very close to the AE value, as expected. In the same manner, the shallow separation between the V[Mo-S(2)] and the V[S(2)] basins explains the discrepancies in the populations calculated at the two levels.

We will first start by analysing the bonds to the outer ligands, phosphine and chloride. The topology of the PH_3 ligand in the cluster is very similar to that of the free phosphine, except that the monosynaptic basin V(P) with a population of $2.1 e^-$ transforms upon coordination to the Mo atom into a disynaptic V(Mo, P) basin with a population of $1.94 e^-$, corresponding to the formation of a dative $\text{P} \rightarrow \text{Mo}$ bond where approximately 90% of the atomic basins contribution is due to phosphorus. The decrease in population upon coordination can be attributed to a weak charge transfer from the phosphorus towards the hydrogens. The most important contributions to the large variance of the V(Mo-P) basin population arises from the V(P-H) (48%), C(Mo) (17%), and C(P) (13%) basins.

Regarding the bond to chlorine, as previously mentioned, there are two types of basins around the Cl atom: two monosynaptic V(Cl) basins with a total population of $7.06 e^-$ and a disynaptic V(Mo, Cl) basin with $0.56 e^-$. It is worth noting that the sum of the populations of these three basins is close to the chlorine AIM population (7.62 versus $7.55 e^-$). The existence of a disynaptic Mo-Cl basin with a low population is compatible with a partly covalent bond where 88% of the basin population is located at the chlorine atomic basin, indicating a high polarity for this bond. The V(Mo, Cl) population has large variance (*i.e.* $\sigma^2 = 0.46$) which mostly comes from the interaction of this basin with the two monosynaptic V(Cl) basins, in agreement with the flatness of the V(Cl, Mo) attractor.



Fig. 3 Detail of the Mo_3 subsystem in $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PH}_3)_3]^+$, sharing the Mo cores and the valence Mo-Mo basins. From left to right, the isosurfaces are 0.34, 0.36, and 0.365.

Within the $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S})_2]$ valence domain, the trihapto-coordinated sulfur atom, S(1), is surrounded by three V[Mo,S(1)] disynaptic basins assigned to the three covalent Mo-S(1) bonds, with a population of $1.48 e^-$ each, and a monosynaptic basin populated by $2.7 e^-$. On the other hand, the basins involving the metal bonds to the three bridging sulfur ligands, Mo-S(2), have populations of 1.08 and $1.5 e^-$ due to the asymmetry in the sulfur coordination: *trans* to the P or to the Cl atom. In these particular cases, differences in basin population have no chemical meaning due to the difficulties in reducing the V[S(2)] valence domains, which possess a global population of $7.03 e^-$, into two Mo-S and one monosynaptic basins containing the two sulfur lone pairs, as previously pointed out. Most of the atomic contributions to the Mo-S basins, 86% for Mo-S(1) and approximately 83% for Mo-S(2) basins, comes from sulfur, supporting the partial ionic character of the bond.

The $[\text{Mo}_3]$ cluster unit behaves as a specific entity where the bonding arises from the presence of a three-center bond associated with a group of basins involving three disynaptic V(Mo, Mo) and one trisynaptic V(Mo, Mo, Mo) basins. Fig. 3 shows the valence $[\text{Mo}_3]$ superbasin and its separation into the previously mentioned four domains. Because this separation takes place in a very narrow ELF range, the chemically meaningful entity is the four basins group as a whole rather than the individual domains.

The total population of this $[\text{Mo}_3]$ valence superbasin is $1.25 e^-$, a large value as compared to the value of $0.68 e^-$ calculated for the disynaptic intermetallic basin in the $[\text{Mo}_2(\text{formamidinate})_4]$ quadruply bonded dimer. In the $[\text{M}_2(\text{formamidinate})_4]$ dimers, where M = second row transition metal, the metal-metal bond is considered to be due to the fluctuation of electrons within core areas.⁴⁵ However, this is not the case for the $[\text{Mo}_3]$ unit under consideration, where the Mo-Mo' core covariance is small, $B(\text{Mo}, \text{Mo}') = 0.14 e^-$, in spite of the rather large value of the Mo core population covariance, $\sigma^2 = 2.55$ a.u. The main contributors to this variance are the bridging sulfur lone pair V[S(2)] basins with $0.2 e^-$ each, and the disynaptic V[Mo,S(2)] basins with 0.4 (*ca.* 2×0.2) e^- . This is in agreement with delocalized Mo- μ_2 -S(2)-Mo bonding, as suggested by Li *et al.*¹³ and previously pointed out in the introduction. However, these authors relate this delocalization to the existence of a $3c-2e^-$ bond and refer to this situation as "pseudo-aromaticity". A trisynaptic basin is the topological signature of a true three-center bond, such as it exists in diborane, $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$, and in molecules containing tetracoordinated planar carbon.^{44,45} In the present complex, there is no V(Mo, S, Mo) trisynaptic basin and therefore a $3c-2e^-$ bond cannot be invoked.

The molybdenum core population of $39.22 e^-$ corresponds approximately to Mo^{3+} rather than to Mo^{4+} , which is the formal oxidation state assigned to Mo in this system. This situation is normal when calculating metal core population in transition metal complexes.⁴⁵

4.1.3 MO versus topological analysis. The simplified MO picture of the bond in trinuclear $[\text{Mo}_3\text{X}_{13}]$ clusters assigns the three M-M bonds to the occupation of three molecular

orbitals of symmetry a_1 (HOMO-1) and e (HOMO). Although this is the essence of most of the calculations carried out in different trinuclear clusters of this structural type, the situation gets more complicated due to the interaction of the metal with the ligand orbitals. *Ab initio* studies carried out by Cotton *et al.* on $[\text{Mo}_3]$ clusters show that the energy levels, and hence the electron count, depends on the detailed nature of the atoms in the $[\text{M}_3\text{X}_4]$ core and the outer ligands. For example, *ab initio* calculations on the cluster $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PH}_3)_3]^{2-}$ show that the HOMO possesses a_1 symmetry and mainly Mo-P bonding character. In this cluster, the metal-metal character represented by the $1a_1$ orbital is distributed over several orbitals of lower energy.¹⁴

The energy level ordering calculated from the combination ECP-VBS3/6-31G++(d, p) for the top part of the diagram ($1a_1 < 1e < 2a_1$) agrees with the CH scheme. In order to evaluate the metallic character of these orbitals, we have calculated their atomic contributions based on the atomic definition of the AIM theory. The “HOMO” ($1e$) and “HOMO-1” ($1a_1$) have 39 and 44% Mo character, respectively, with important contributions from the chlorine atoms (36% for the “HOMO” and 25% for the “HOMO-1” orbitals) and the bridging (15% for “HOMO” and 8.5% for “HOMO-1”) and capping (7.5% for “HOMO” and 13.5% for “HOMO-1”) sulfurs. Inspection of the contour diagrams of these orbitals shows their M-M and M-S bonding character. The metal contribution to the “HOMO-2” orbital is only 8.5% and the main atomic contributions to this orbital comes from the bridging sulfurs (38.5%) and the Cl atoms (38%). The large energy gap between the “HOMO” and “LUMO” orbitals, 3.2 eV, strongly disfavors a seven or eight-electron population for the $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$ core in the $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PH}_3)_3]^+$ trimer. To date, only two examples of trinuclear $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$ clusters with 7 metal electrons have been reported, namely $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppf})(\text{PET}_3)]$ and $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cp}^*]_3$.^{16,17}

A different perspective to relate the MO picture of the bond with the topological one provide by the analysis of the ELF function is to calculate the orbital contributions to the valence metal basin associated with the metallic bond within the $[\text{Mo}_3]$ triangle, that is the three disynaptic $V(\text{Mo}, \text{Mo})$ and the trisynaptic $V(\text{Mo}, \text{Mo}, \text{Mo})$ basins. The orbital contributions to these basins are spread over a large number of molecular orbitals. However, the larger contributions to the $V(\text{Mo}, \text{Mo})$ basins come from the “HOMO” ($1e$) and “HOMO-1” orbitals ($1a_1$) at 17%. Contributions from other orbitals are less than 5%. The major contributions of the “HOMO” orbital are to the molybdenum core basins, followed by the $V[\text{S}(2)]$ and $V(\text{Cl})$ valence basins.

The $1a_1$ (“HOMO-1”) orbital contributes $0.03 e^-$ to the trisynaptic $V(\text{Mo}, \text{Mo}, \text{Mo})$ basin, which has a population of $0.17 e^-$, and, consequently, this accounts for 18% of the contribution. Again, the orbital contribution to this basin is spread over a large number of orbitals, but with values always lower than 12%. The more significant contributions of the “HOMO-1” orbital are to the $C(\text{Mo})$ basins, followed by the chlorine and capping and bridging sulfur valence basins.

Conclusions

A combined analysis of the topological properties of the electron density and the electron localization function in the incomplete cuboidal cluster complex $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PH}_3)_3]^+$ provides an alternative interpretation of the bond to the one provide by the simplified Cotton and Haas molecular orbital scheme. In this MO picture, six metal “d” electrons enter the low energy $1a_1$ (HOMO-1) and $1e$ (HOMO) metal cluster orbitals, which correspond to three metal-metal bonding orbitals. The topological analysis provide a view of the bond based on a local description that, in contrast to other population

analyses, is independent of the partition system employed. The atomic populations, together with the delocalization indexes between the Mo-Mo, Mo-S, and Mo-outer ligand atoms provided by the AIM theory, are a clear indication of the nature of the interaction, covalent for Mo-Mo and Mo-S, partly ionic for Mo-Cl and dative for Mo-P. The bifurcation diagram obtained when increasing the ELF function values clearly identifies the $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-S})_2]$ unit as a chemical entity, while the metal-metal bond within the $[\text{Mo}_3]$ triangle is characterized by three disynaptic $V(\text{Mo}, \text{Mo})$ and a trisynaptic $V(\text{Mo}, \text{Mo}, \text{Mo})$ basins, with a total population of 1.25 electrons. This population is approximately twice that calculated for the quadruply bonded $[\text{Mo}_2(\text{formamidinate})_4]$ dimer. The fluctuation of electrons within the core areas is small in comparison with the values calculated for the metal-metal bonded $[\text{M}_2(\text{formamidinate})_4]$ dimers, where $M =$ second row transition metal. While in this last case the metal-metal bond has been associated to fluctuations within the core areas, the metal-metal bond in the $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{PH}_3)_3]^+$ cluster is associated with the presence of a direct Mo-Mo bond, deduced from the presence of metal valence basins, and with delocalized Mo-($\mu_2\text{-S}$)-Mo bond interactions inferred from the covariance analysis of the basin population.

Acknowledgements

Financial support from Ministerio de Educación y Ciencia (DGESIC, research projects PB98-1044 and IFD1997-1765-CO3-02) and Fundació Caixa Castelló-UJI (research project PI-IB2001-07) is gratefully acknowledged. B. S. thanks the Iberdrola Foundation for financing his stay as a visiting professor at the Universitat Jaume I. S. B. thanks the Fundació Caixa Castelló-UJI for financing his stay as a postdoctoral fellow at the Universitat Jaume I.

References

- 1 D. M. P. Mingos and D. J. Wales, in *Introduction to Cluster Chemistry*, ed. R. N. Grimes, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1990, ch. 1.
- 2 P. Braunstein, L. A. Oro and P. R. Raithby, *Metal Clusters in Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- 3 A. Müller, R. Jostes and F. A. Cotton, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1980, **19**, 875.
- 4 F. A. Cotton and T. E. Haas, *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 10.
- 5 F. A. Cotton and T. E. Haas, *Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 1217.
- 6 P. J. Vergamini, H. Vahrenkamp and L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **63**, 27.
- 7 B. E. Bursten, F. A. Cotton, M. B. Hall and R. C. Najar, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 302.
- 8 Y. Jiang, A. Tang, R. Hoffmann, J. Huang and J. Lu, *Organometallics*, 1985, **4**, 27.
- 9 C. Wendan, Z. Qianer, H. Jinshun and L. Jiaxi, *Polyhedron*, 1989, **8**, 2785.
- 10 C. Wendan, Z. Qianer, H. Jinshun and L. Jiaxi, *Polyhedron*, 1990, **9**, 1625.
- 11 Z. Chen, J. Lu, C. Liu and Q. Zhang, *Polyhedron*, 1991, **10**, 2799.
- 12 C. Wendan, G. Guoceng, J. Jinshun and L. Jiaxi, *Polyhedron*, 1995, **14**, 3649.
- 13 J. Li, C. Liu and J. Lu, *Polyhedron*, 1994, **13**, 1841.
- 14 F. A. Cotton and X. Feng, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 3666.
- 15 G. Sakane, T. Shibahara and H. Adachi, *J. Cluster Sci.*, 1995, **6**, 503.
- 16 R. E. Cramer, K. Yamada, H. Kawaguchi and K. Tatsumi, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 1743.
- 17 J. Mizutani, H. Imoto and T. Saito, *J. Cluster Sci.*, 1995, **6**, 523.
- 18 R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, London, 1990.
- 19 A. D. Becke and K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.*, 1990, **90**, 5397.
- 20 B. Silvi and A. Savin, *Nature*, 1994, **371**, 683.
- 21 A. Savin, B. Silvi and F. Colonna, *Can. J. Chem.*, 1996, **74**, 1088.
- 22 M. Kobcut and A. Savin, *Int. J. Quantum Chem.*, 1996, **60**, 875.

- 23 U. Häussermann, S. Wengert, P. Hofmann, A. Savin, O. Jepsen and R. Nesper, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 2069.
- 24 R. Llugar, A. Beltrán, J. Andrés, S. Noury and S. Silvi, *J. Comput. Chem.*, 1999, **20**, 1517.
- 25 A. D. Becke *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648.
- 26 C. Lee, Y. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785.
- 27 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., 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, 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, Gaussian 98, rev. A7, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA, 1998.
- 28 P. J. Hay and R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 270.
- 29 D. Andrae, U. Häussermann, M. Dolg, H. Stoll and H. Preuss, *Theor. Chim. Acta*, 1990, **77**, 123.
- 30 F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **294**, 143.
- 31 R. Raffinetti *J. Chem. Phys.*, 1973, **58**, 4452.
- 32 S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster and B. Silvi, TopMod Package, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France, 1997.
- 33 S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster and B. Silvi, *Comput. Chem.*, 1999, **23**, 597.
- 34 E. Peple, J. Murray, J. Lyons and T.-Z. Hwu, SciAn, Scientific Visualization and Animation Program, Supercomputer Computations Research Institute, Tallahassee, FL, USA, 1993.
- 35 F. A. Cotton and R. Llugar, *Polyhedron*, 1987, **6**, 1741.
- 36 R. F. W. Bader *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 7314.
- 37 R. Bianchi, G. Gervasio and D. Maraballo, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 2360.
- 38 R. Bianchi, G. Gervasio and D. Maraballo, *Chem. Commun.*, 1998, 1535.
- 39 R. F. W. Bader and C. F. Matta, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 5603.
- 40 X. Fradera, M. A. Austen and R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **103**, 304.
- 41 J. G. Ángyán, M. Loos and I. Mayer, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 5244.
- 42 J. M. McClina, J. A. Dobado, G. L. Heard, R. F. W. Bader and M. R. Sundberg, *Theor. Chem. Acc.*, 2001, **105**, 365.
- 43 R. Llugar, A. Beltrán, J. Andrés, F. Fuster and B. Silvi, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 9460.
- 44 B. Silvi *J. Mol. Struct.*, in press.
- 45 R. Choukroun, B. Demadiou, J. S. Zhao, P. Cassoux, C. Lepetit and B. Silvi, *Organometallics*, 2000, **19**, 1901.



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com



Inorganica Chimica Acta 349 (2003) 69–77

**Inorganica
Chimica Acta**

www.elsevier.com/locate/ica

Solid state synthesis, structure and optical limiting properties of seleno cuboidal clusters $[M_3Se_4X_3(\text{diphosphine})_3]^+$ ($M = \text{Mo}, \text{W}; X = \text{Cl}, \text{Br}$)

Marta Feliz^a, Rosa Llusar^{a,*}, Santiago Uriel^{b,1}, Cristian Vicent^a,
Mark G. Humphrey^{c,2}, Nigel T. Lucas^{c,2}, Marek Samoc^{d,3}, Barry Luther-Davies^{d,3}

^a Departamento de Ciències Experimentals, Universitat Jaume I, Campus de Riu Sec, P.O. Box 224, 12071 Castelló, Spain

^b Departamento de Química Orgánica-Química Física, Centro Politécnico Superior, Universidad de Zaragoza, María de Luna 3, 50015 Zaragoza, Spain

^c Department of Chemistry, Australian National University, Canberra, ACT 0200, Australia

^d Australian Photonics Cooperative Research Centre, Laser Physics Centre, Research School of Physical Sciences and Engineering, Australian National University, Canberra, ACT 0200, Australia

Received 17 September 2002; accepted 13 January 2003

Abstract

The trinuclear complexes $[M_3(\mu_3\text{-Se})(\mu\text{-Se})_3X_3(\text{dippe})_3]PF_6$ [$M = \text{Mo}, X = \text{Cl}$ (**1**), **Br** (**2**); $M = \text{W}, X = \text{Br}$ (**3**)] have been prepared by both solid state and solution syntheses. A structural study of **1** confirms the presence of an incomplete cuboidal Mo_3Se_4 core. The electrochemical, linear optical and optical limiting properties of **1–3** and the previously reported $[M_3(\mu_3\text{-Q})(\mu\text{-Q})_3X_3(L_2)_3]PF_6$ ($M = \text{Mo}, Q = \text{Se}, X = \text{Cl}, L_2 = \text{dmpe}$ (**4**); $M = \text{Mo}, Q = \text{Se}, X = \text{Br}, L_2 = \text{dmpe}$ (**5**); $M = \text{W}, Q = \text{Se}, X = \text{Br}, L_2 = \text{dmpe}$ (**6**); $M = \text{Mo}, Q = \text{S}, X = \text{Cl}, L_2 = \text{dppe}$ (**7**); $M = \text{Mo}, Q = \text{S}, X = \text{Br}, L_2 = \text{dppe}$ (**8**); $M = \text{W}, Q = \text{S}, X = \text{Br}, L_2 = \text{dppe}$ (**9**)) have been examined. Two different kinds of electrochemical behavior are proposed for the trinuclear $[M_3Q_4X_3(\text{diphosphine})_3]^+$ complexes upon reduction: (i) $M^{IV}_3 \leftrightarrow M^{IV}M_2^{III} \rightarrow M^{III}_3$ for all complexes except **5** and **6** (ii) $M^{IV}_3 \rightarrow M^{IV}_2M^{III} \rightarrow M^{IV}M_2^{III} \rightarrow M^{III}_3$ for **5** and **6**. The ease of reduction within the $[M_3Q_4Br_3(\text{dppe})_3]^+$ series follows the trend $\text{Mo}_3\text{Se}_4 > \text{Mo}_3\text{S}_4 > \text{W}_3\text{Se}_4 \approx \text{W}_3\text{S}_4$, while the ease of reduction for the analogous dmpe derivatives follows the trend $\text{Mo}_3\text{S}_4 \approx \text{Mo}_3\text{Se}_4 > \text{W}_3\text{Se}_4 \approx \text{W}_3\text{S}_4$. A quasi-reversible oxidation process at half-wave potential close to approximately 1.2 V vs. Ag | AgCl has been identified for the first time in $[W_3Q_4]$ cluster compounds. Linear optical absorption spectra are broadly similar, with intense bands at high energy and weaker bands at lower energy. The longest wavelength absorption maximum is red-shifted in this series of complexes upon replacing chloride by bromide, sulfur by selenium, and tungsten by molybdenum. Complexes **4–6** have weak absorption from 500 to 800 nm. Optical limiting in **1–9** has been assessed by open-aperture Z-scan at 523 nm using 40 ns pulses, all nine clusters exhibiting optical limiting (values of the excited state cross-sections σ_{eff} are larger than those of the ground-state cross-sections σ_0) at fluences approximately 100 mJ cm^{-2} . © 2003 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Crystal structures; Molybdenum clusters; Tungsten clusters; Selenide clusters; Trinuclear clusters

1. Introduction

Optical limiting materials are attracting much attention due to a growing interest in developing new protective optical devices [1,2]. Recently, transition metal clusters have been shown to possess significant optical limiting capability [3,4]. These compounds are of considerable interest because they combine the advantages of the presence of heavy atoms with structural versatility of the coordination environment [5].

* Corresponding author. Fax: +34-964-728 066.

E-mail addresses: llusar@exp.uji.es (R. Llusar), mark.humphrey@anu.edu.au (M. Humphrey), mjs111@rsphyl.anu.edu.au (M. Samoc).

¹ Fax: +34-976-761 879.

² Fax: +61-2-6125 0760.

³ Fax: +61-2-6125 0029.

0020-1693/03/\$ - see front matter © 2003 Elsevier Science B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/S0020-1693(03)00089-6

Strong optical limiting effects have recently been observed in sulfur-containing clusters possessing cubane-type structures, and also in selenium-containing clusters, although the number of studies in the latter case is much more limited [6–8]. Systematic investigations of the optical limiting properties of transition metal clusters have shown that changes in the skeleton atoms have a much larger effect on the nonlinear optical (NLO) response than modifications to the peripheral ligands [9]. For example, substitution of Cu by Ag in $[\text{MM}'_3(\mu_3\text{-S})_3(\mu_3\text{-Br})\text{SBr}_2]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{M}' = \text{Cu}, \text{Ag}$) complexes leads to a significant improvement of the limiting performance. We have also observed that replacement of W by Mo in incomplete cuboidal trimers $[\text{M}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{dmpe})_3]^+$ and heterobimetallic cubane-like $[\text{M}_3\text{CuS}_4\text{X}_3(\text{dmpe})_3]^+$ clusters decreases the threshold limiting fluence in these optical limiters, and that replacement of Cl by Br also affects the optical limiting capability.

In our search for better NLO materials, we have undertaken a systematic study of the optical limiting properties of trinuclear clusters with formula $[\text{M}_3\text{Q}_4\text{X}_3(\text{diphos})_3]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{Q} = \text{S}, \text{Se}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{diphos} = \text{dmpe}, \text{dppe}$). Of particular interest is the S/Se substitution, because of the use of selenium-containing compounds in the preparation of low band gap semiconductors. We report herein solid state low temperature synthetic procedures for the selenido trimers $[\text{M}_3\text{Se}_4\text{X}_3(\text{dppe})_3]^+$, together with a comprehensive study of electrochemical and optical properties of these $[\text{M}_3\text{Q}_4]$ incomplete cuboidal complexes.

2. Results and discussion

2.1. Synthesis and structure

The development of transition metal cluster chemistry is closely related to the availability of rational synthetic routes for the preparation of these compounds. Among the different strategies available, cluster excision has proved to be of great utility for the synthesis of molecular trinuclear clusters from their corresponding polymeric solid state phases [10,11]. In the current work we present the excision of the selenido polymeric phases $\{\text{M}_3\text{Se}_7\text{X}_4\}_x$ with dppe [1,2-bis(diphenylphosphino)ethane] both in the solid state and in solution, as a direct route for the preparation of cluster cations of formula $[\text{M}_3\text{Se}_4\text{X}_3(\text{dppe})_3]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

The synthesis of the molybdenum-containing cluster cation $[\text{Mo}_3\text{Se}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3]^+$ ($\mathbf{1}^+$) and of the tungsten-containing cluster cation $[\text{W}_3\text{Se}_4\text{Br}_3(\text{dppe})_3]^+$ ($\mathbf{3}^+$) from their corresponding solid state polymers $\{\text{M}_3\text{Se}_7\text{X}_4\}_x$ using excision solution methods, in low to moderate yields (30% for $\mathbf{1}^+$, 50–70% for $\mathbf{3}^+$), was first reported by Fedin et al. [11–13]. We have reinvestigated this

procedure based on our previous findings on the pivotal role of the solvent on the excision products' yields, and have observed that complexes $\mathbf{1}$, $\mathbf{2}$ and $\mathbf{3}$ can be prepared in higher yields, between 67 and 85%, using acetonitrile as solvent under reflux conditions and reaction times of approximately 48 h. This work extends our previous conclusion on the validity of the excision reaction in acetonitrile as a general route for the synthesis of $[\text{M}_3\text{Q}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) and $[\text{M}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3]^+$ cluster complexes to the selenido $[\text{M}_3\text{Se}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3]^+$ series. In contrast to the observation for the sulfido clusters, the reaction with dppe gives better yields than that with dmpe while, as observed for the sulfido complexes, $\{\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Cl}_4\}_x$ is more reactive than the corresponding molybdenum and tungsten bromides.

In recent years special attention had been paid to the use of low-heating solid state reactions for the preparation of homo and heterobimetallic sulfido and selenido transition metal clusters [8,14,15]. Compounds $\mathbf{1}$, $\mathbf{2}$ and $\mathbf{3}$ can be readily synthesized by direct solid state reactions of the polymeric $\{\text{M}_3\text{Se}_7\text{X}_4\}_x$ phases in molten diphosphine (dppe) in low to moderate yields, 43% for $\mathbf{1}$, 38% for $\mathbf{2}$ and 62% for $\mathbf{3}$. Although the yields obtained for the molecular molybdenum clusters are lower than those obtained in solution, this procedure has the advantages of simplicity and a lower solvent consumption. This synthetic method has more interest in the case of tungsten, as $\{\text{W}_3\text{Se}_7\text{Br}_4\}_x$ has been shown to be more reactive than its homologous molybdenum polymers, in contrast to the solution findings.

All complexes reported in this work have a $[\text{M}_3\text{Q}_4]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) incomplete cuboidal unit, as can be seen in Fig. 1 for the X-ray crystallographically-characterized cluster cation $\mathbf{1}^+$.

Each metal atom is coordinated to a chlorine atom which is *trans* to a bridging selenium, while the phosphorus atoms of the dppe ligand occupy the remaining 'outer' positions of the pseudo-octahedral metal environment, a ligand disposition observed in other diphosphine complexes $[\text{M}_3\text{Q}_4\text{X}_3(\text{diphos})_3]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{diphos} = \text{dmpe}, \text{dppe}$). This coordination mode, with one P atom *trans* to the capping $\mu_3\text{-Se}$ atom and the other *trans* to the bridging $\mu\text{-Se}$ atom, yields chiral cations, although the non-stereospecificity of the synthetic procedure results in racemic mixtures and compound $\mathbf{1}$ crystallizing in the centrosymmetric space group $C2/c$. Complex $\mathbf{1}$ is isostructural with the previously-reported analogous sulfide cluster $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_{2.25}\text{Br}_{0.75}(\text{dppe})_3](\text{BF}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$; and a selected list of bond distances for both complexes, together with the equivalent distances for the cluster cation $[\text{Mo}_3\text{Se}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]^+$, is presented in Table 1 [16,17].

The Mo–Mo bond distance in $\mathbf{1}$ is 0.07 Å longer than the corresponding distance in the isostructural sulfur derivative, and essentially the same as the intermetallic

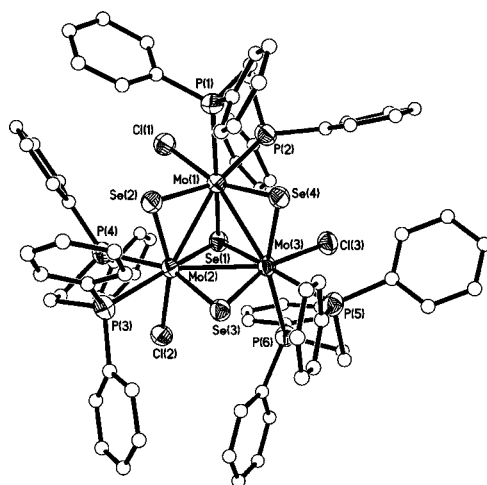


Fig. 1. ORTEP representation of $[\text{Mo}_3\text{Se}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3]^+$ (1^+) (50% probability ellipsoids) with carbon atoms depicted as spheres.

distance in the homologous selenido dppe complex. The Mo–Se bond lengths are unexceptional. The Mo–P bond distances in compound **1** are approximately 0.04 Å for P(1) and 0.07 Å for P(2) longer than the corresponding distances in the analogous dppe complex, attributable to the lower basicity of the phosphine. The cations in **1** and the analogous dppe derivative do not show intermolecular Se...Se contacts linking $[\text{Mo}_3\text{Se}_4]$ units in pairs, as commonly observed in these incomplete cuboidal clusters [18,19].

^{31}P NMR studies confirm the preservation of the solid state structure in solution. All complexes are air-stable and a molecular ion is observed as the base peak under ESI MS conditions at 35 V. Increasing the ionization energy results in successive losses of the terminal diphosphine ligands.

2.2. Redox properties

The electrochemical behavior of compounds **1–3** have been studied by cyclic voltammetry and compared with that previously reported for their homologous sulfide and dppe derivatives. Two different kinds of electrochemical behavior have been proposed for the trinuclear $[\text{M}_3\text{Q}_4\text{X}_3(\text{diphosphine})_3]^+$ complexes upon reduction: (i) a quasi-reversible two-electron process followed by an irreversible one-electron reduction (ii) a quasi-reversible one-electron process followed by two irreversible one-electron reductions. Complexes **1**, **2** and **3**, with one quasi-reversible and one irreversible reduction waves, belong to the first type, which is the most common for these trinuclear phosphino complexes. The second type has only been observed for the phosphino molybdenum and tungsten selenides, $[\text{M}_3\text{Se}_4\text{Br}_3(\text{dppe})_3]^+$, $\text{M} = \text{Mo}$ (**5**) and W (**6**), although the existence of three mono-electronic reduction steps has also been reported for other trinuclear clusters, namely $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ and $[\text{Mo}_{3-x}\text{WS}_x(\text{Hnta})_3]^{3-}$ ($\text{nta}^{3-} = \text{nitrilotriacetate}$, $x = 0-3$) [20,21]. The trinuclear clusters $[\text{M}_3\text{Q}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) only show two one-electron quasi-reversible reduction waves, within the potential range investigated, whose values range between -0.75 and -1.36 V for the first reduction process and between -0.97 and -1.56 V for the second one [18]. A summary of the electrochemical data for clusters **1–12** is listed in Table 2.

Substitution of molybdenum by tungsten causes a cathodic shift of the first half-wave potential $E_{1/2}$ which is more pronounced for the dppe derivatives (460 mV for Se and 550 mV for S) than for the dppe derivatives (370 mV for Se and 390 mV for S). The same tendency is observed for the $[\text{Mo}_{3-x}\text{W}_x\text{S}_4(\text{Hnta})_3]^{3-}$ and for the $[\text{M}_3\text{Q}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3]^+$ trimers. The replacement of selenium by sulfur in homologous coordination compounds most often results in increased difficulty in reduction, as observed for complexes **3–6** where cathodic shift potentials between 20 and 90 mV have been measured

Table 1
Selected bond distances in $[\text{Mo}_3\text{Se}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3]\text{PF}_6$, $0.5\text{CH}_3\text{CN}$ (**1**), $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_{2.25}\text{Br}_{0.75}(\text{dppe})_3](\text{BF}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ and $[\text{Mo}_3\text{Se}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3]\text{PF}_6$

d (Å)	$[\text{Mo}_3\text{Se}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3]\text{PF}_6$	$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_{2.25}\text{Br}_{0.75}(\text{dppe})_3](\text{BF}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$	$[\text{Mo}_3\text{Se}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3]\text{PF}_6$
Mo–Mo	2.850[3]	2.777[6]	2.836[2]
Mo–(μ_3 -Q)	2.4709[2]	2.359[5]	2.478[3]
Mo–(μ -Q) ^a	2.436[5]	2.320[4]	2.450[2]
Mo–(μ -Q) ^b	2.393[4]	2.280[5]	2.404[2]
Mo–P(1) ^c	2.639[8]	2.658[12]	2.601[5]
Mo–P(2) ^d	2.571[8]	2.576[6]	2.512[5]

Standard deviations for averaged values are given in square brackets.

^a Distance *trans* to the Mo–P bond.

^b Distance *trans* to the Mo–X bond.

^c Distance *trans* to the Mo–(μ -Q) bond.

^d Distance *trans* to the Mo–(μ_3 -Q) bond.

Table 2
Electrochemical data for complexes **1–12** in acetonitrile^a

Compound	Reduction		Oxidation
	$E_{1/2}(\Delta E^b)$ or E_c^c (V)		$E_{1/2}(\Delta E^a)$ (V)
	$M_3^{IV}/M^{IV}M_2^{III}$ or $M_3^{IV}/M_2^{IV}M^{III}$ and $M_2^{IV}M^{III}/M^{IV}M_2^{III}$	$M^{IV}M_2^{III}/M_3^{III}$	$M_3^{IV}/M^{IV}M_2^V$
[Mo ₃ Se ₄ Cl ₃ (dppe) ₃](PF ₆) (1)	–0.52 (0.078)	–1.25	
[Mo ₃ Se ₄ Br ₃ (dppe) ₃](PF ₆) (2)	–0.46 (0.07)	–1.09	
[W ₃ Se ₄ Br ₃ (dppe) ₃](PF ₆) (3)	–0.92 (0.068)	–1.43	1.21 (0.074)
[Mo ₃ Se ₄ Cl ₃ (dmpe) ₃](PF ₆) (4)	–0.60 (0.078)	–1.21	
[Mo ₃ Se ₄ Br ₃ (dmpe) ₃](PF ₆) (5)	–0.54 and –0.87	–1.20	
[W ₃ Se ₄ Br ₃ (dmpe) ₃](PF ₆) (6)	–0.91 and –1.12	–1.41	1.10 (0.06)
[Mo ₃ S ₄ Cl ₃ (dppe) ₃](PF ₆) (7)	–0.50 (0.068)	–1.34	
[Mo ₃ S ₄ Br ₃ (dppe) ₃](PF ₆) (8)	–0.39 (0.068)	–1.15	
[W ₃ S ₄ Br ₃ (dppe) ₃](PF ₆) (9)	–0.94 (0.095)	–1.62	1.29 (0.065)
[Mo ₃ S ₄ Cl ₃ (dmpe) ₃](PF ₆) (10)	–0.69 (0.068)	–1.38	
[Mo ₃ S ₄ Br ₃ (dmpe) ₃](PF ₆) (11)	–0.56 (0.102)	–1.20	
[W ₃ S ₄ Br ₃ (dmpe) ₃](PF ₆) (12)	–0.95 (0.110)	–1.34	1.19 (0.08)

^a $E_{1/2}(\text{ferrocene}/\text{ferrocene}^+) = 0.44$ V ($\Delta E = 66$ mV).

^b $\Delta E = |E_a - E_c|$.

^c Potentials measured at 100 mV s^{–1}.

when Se is replaced by S [16]. However, the opposite trend is observed for the selenido clusters **1** and **2**, which are 20 and 70 mV, respectively, more difficult to reduce than their homologous sulfides. These differences in tendencies upon Se/S substitution are also observed when comparing the reduction potential values within the [M₃Q₄(acac)₃(py)₃]⁺ series, for which ease of reduction decreases as Mo₃S₄ > Mo₃Se₄ > W₃S₄ > W₃Se₄. This ease of reduction has been related to the relative affinities of the different cores for metals such as Sn [22], although the opposite way in which the Se/S substitution manifests itself in the Mo and in the W systems is difficult to explain with the information available. The ease of reduction within the [M₃Q₄Br₃(dppe)₃]⁺ series decreases as Mo₃S₄ > Mo₃Se₄ > W₃Se₄ ≈ W₃S₄, while the reducibility order for the analogous dmpe derivatives follows the tendency Mo₃S₄ ≈ Mo₃Se₄ > W₃Se₄ ≈ W₃S₄. Again, the differences in redox potentials upon Se/S substitution are not straightforward.

The phosphino trimers reported in the current work are much easier to reduce than the corresponding acetylacetonate or nitrilotriacetate trimers [18,21]. Changes in the peripheral ligands in the [M₃Q₄X₃(diphos)₃]⁺ cationic clusters, diphosphine or halide, also affect the reduction potential values. Substitution of dppe by the more basic dmpe in the molybdenum clusters results in a cathodic shift of 80 mV for Se and 170–190 mV for S, in good agreement with the increase in basicity of the phosphine. However, no significant change of the $E_{1/2}$ is observed for the tungsten compounds when dppe is substituted by dmpe. Replacement of chlorine by bromine in the molybdenum complexes shifts $E_{1/2}$ between 60 and 130 mV towards more anodic potentials, respectively.

The oxidation behavior of the [M₃Q₄] cuboidal clusters has been investigated for the first time. While the molybdenum clusters do not show a well-defined oxidation process within the potential range investigated (0–1.2 V), a quasi-reversible oxidation wave has been

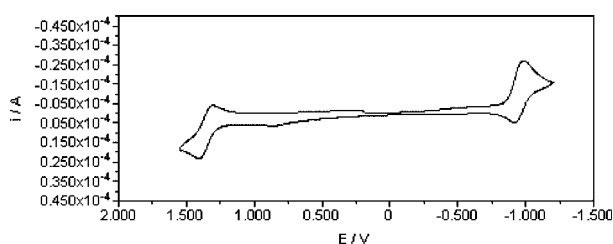


Fig. 2. Cyclic voltammogram of [W₃S₄Br₃(dppe)₃](PF₆) (**9**) in CH₃CN at a scan rate of 500 mV s.

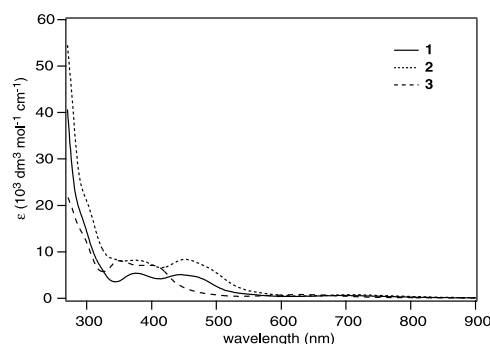


Fig. 3. Linear optical spectra for complexes 1–3.

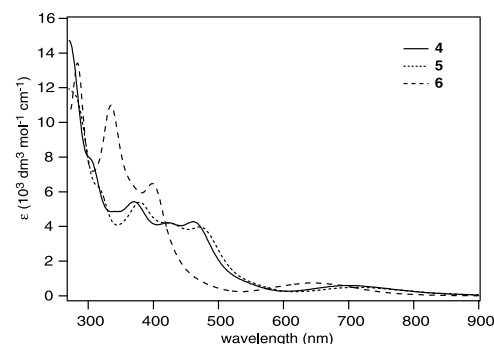


Fig. 4. Linear optical spectra for complexes 4–6.

observed for the tungsten compounds **3**, **6** and **9**, as show in Fig. 2 for complex **9** together with its first reduction wave. The intensities of these two waves are approximately equal. One can tentatively assign the oxidation process to a two-electron transfer ($M^{IV}_3 \rightarrow M^{V}_2M^{IV}$). The selenido clusters **3** and **6** are slightly easier to oxidize than their sulfido counterparts **9** and **12** by approximately 80–90 mV. Replacement of dppe by dmpe causes an anodic shift of 105 mV, as expected based on the ligand basicity increase.

2.3. Optical limiting properties

The linear and NLO properties of clusters **1–9** have been assessed, the results from which are collected in Table 3 together with the previously-reported data for **10–12** which were obtained under similar experimental conditions [6].

Linear optical spectra for **1–9** are displayed in Figs. 3–5. The spectra of all complexes are broadly similar, with intense bands at high energy and weaker bands at lower energy. The wavelength of the lowest energy transition in these clusters is shifted in a systematic fashion upon cluster substitutions: a red-shift in this transition is observed on replacing dmpe by dppe (in proceeding from **4**, **5**, or **6** to **1**, **2**, or **3**, respectively), Cl by Br (in proceeding from **1**, **4**, or **7** to **2**, **5**, or **8**, respectively), W by Mo (in proceeding from **3**, **6**, or **9** to **2**, **5**, or **8**, respectively), and S by Se (in proceeding from **7**, **8**, or **9** to **1**, **2**, or **3**, respectively); with the exception of the dmpe for dppe replacement for which a blue-shift in the low-energy transition is observed on proceeding from **12** to **9**, the same trends are observed when the series of clusters is expanded to embrace the previously-reported **10–12**. These clusters have broad low-intensity absorptions extending through the visible region, and hence have potential as broad-band optical limiters.

Table 3
Linear optical and optical limiting data for clusters **1–12**

Cluster	Optical absorption $\lambda(\epsilon)$ (nm) ($10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ^a	Cross-section ($\times 10^{-18} \text{ cm}^2$)	
		Ground-state, σ_0	Excited state, σ_{eff}
[Mo ₃ Se ₄ Cl ₃ (dppe) ₃]PF ₆ (1)	302 (sh, 13), 375 (5.4), 445 (5.1), 478 (sh, 4.2), 693 (0.59)	5.3	7.5
[Mo ₃ Se ₄ Br ₃ (dppe) ₃]PF ₆ (2)	305 (sh, 19), 375 (8.2), 453 (8.4), 498 (sh, 5.7), 707 (0.73)	1.2	14
[W ₃ Se ₄ Br ₃ (dppe) ₃]PF ₆ (3)	301 (sh, 12), 349 (8.1), 400 (sh, 7.1), 629 (0.80)	1.8	11
[Mo ₃ Se ₄ Cl ₃ (dmpe) ₃]PF ₆ (4)	302 (sh, 8.0), 369 (5.4), 423 (4.2), 461 (4.3), 545 (sh, 0.77), 698 (0.60)	4.5	9.0
[Mo ₃ Se ₄ Br ₃ (dmpe) ₃]PF ₆ (5)	322 (sh, 5.9), 379 (5.4), 420 (4.0), 471 (4.0), 553 (sh, 0.76), 711 (0.49)	5.4	11
[W ₃ Se ₄ Br ₃ (dmpe) ₃]PF ₆ (6)	335 (11), 398 (6.5), 640 (0.75)	1.0	6.2
[Mo ₃ S ₄ Cl ₃ (dppe) ₃]PF ₆ (7)	309 (sh, 16), 357 (8.5), 409 (7.9), 486 (sh, 1.3), 643 (0.61)	1.9	11
[Mo ₃ S ₄ Br ₃ (dppe) ₃]PF ₆ (8)	353 (sh, 9.5), 419 (8.9), 458 (sh, 6.5), 653 (0.51)	3.5	10
[W ₃ S ₄ Br ₃ (dppe) ₃]PF ₆ (9)	327 (14), 364 (12), 578 (0.80)	2.1	8.6
[Mo ₃ S ₄ Cl ₃ (dmpe) ₃]PF ₆ (10) ^b	341 (6.0), 398 (4.6), 634 (0.42)	1.1	6.3
[Mo ₃ S ₄ Br ₃ (dmpe) ₃]PF ₆ (11) ^b	353 (5.5), 410 (sh, 4.0), 642 (0.37)	1.1	6.8
[W ₃ S ₄ Br ₃ (dmpe) ₃]PF ₆ (12) ^b	317 (sh, 13), 348 (sh, 8.1), 583 (0.71)	1.1	5.8

^a Optical absorption maxima to lower energy of 300 nm.

^b Ref. [6].

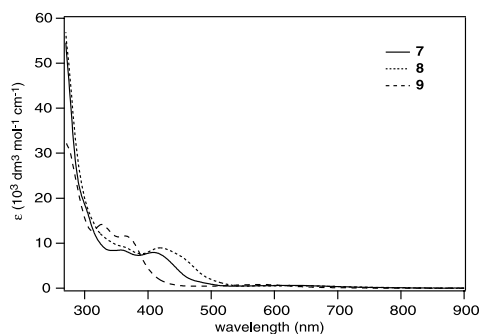
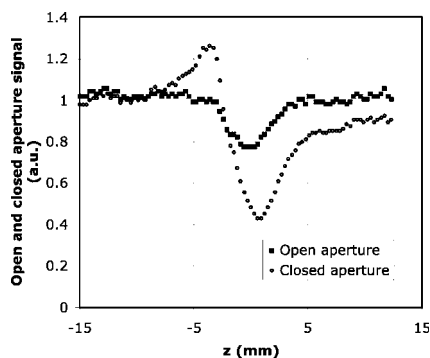


Fig. 5. Linear optical spectra for complexes 7–9.

Optical limiting has been assessed for the present series of clusters using the Z-scan technique. We have previously discussed the utility and shortcomings of this experimental procedure to evaluate power limiting [6]. Representative open and closed aperture Z-scan traces [for $[\text{Mo}_3\text{Se}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3]\text{PF}_6$ (**1**)] are displayed in Fig. 6. Our earlier report found a decrease in threshold limiting fluence on proceeding from a tetranuclear cluster derivative to trinuclear cluster **10–12**, and on replacing W by Mo. In the present study, power limiting was observed in **1–9** at fluences of the order of 100 mJ cm^{-2} , similar to the results we previously presented for **10–12**, and confirming that complexes of general composition $[\text{M}_3\text{Q}_4\text{X}_3(\text{L}_2)_3]^+$ are efficient limiters. We reiterate here that, with about 40 ns pulses from the laser, the limiting is likely to involve several different contributions, the thermal contribution being likely to be important or even to dominate the process.

Fig. 6. Open and closed aperture Z-scans in solution of $[\text{Mo}_3\text{Se}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3]\text{PF}_6$ (**1**).

Transmission vs. fluence plots were generated for all clusters, a representative example (that for **1**) being shown in Fig. 7. We have analyzed the power limiting by literature procedures to provide quantitative comparisons between the different compounds [23]. The transmittance of the cell is taken as:

$$T = (1 - R)^2 \frac{\exp(-\alpha_0 L)}{q} \ln(1 + q)$$

where

$$q = (1 - R)[1 - \exp(-\alpha_0 L)\delta_{\text{eff}}F_0/2F_s]$$

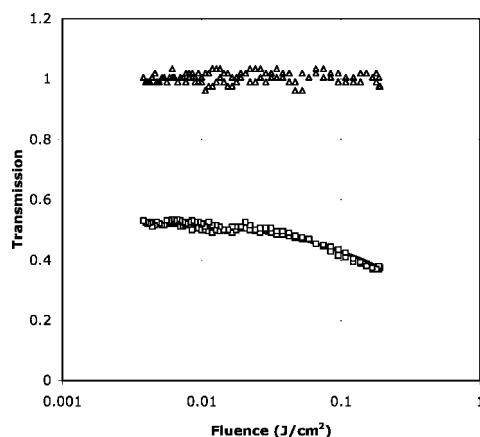
and R is the reflection coefficient, α_0 is the low power absorption coefficient, F_0 is the fluence and F_s is the saturation fluence defined as

$$F_s = \frac{h\omega}{\sigma_0}$$

and

$$\delta_{\text{eff}} = \frac{\sigma_{\text{eff}} - \sigma_0}{\sigma_0}$$

The effective excited-state cross-section σ_{eff} should only be treated as a measure of the power limiting ability of the substance under our specific experimental conditions: it may contain contributions from several different excited states with different properties (e.g. from both a singlet and a triplet state). The values of σ_{eff} derived in these experiments are comparable to those presented by us before; however, comparisons between values obtained in different data collection runs should be cautious, since the σ_{eff} values are likely to depend to

Fig. 7. Power limiting plots for $[\text{Mo}_3\text{Se}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3]\text{PF}_6$ (**1**) together with the theoretical fit. Δ , Solvent; \square , **1**.

certain degree on the details of a power limiting experiment such as the pulse duration, the geometric parameters of the laser beam, etc. A large ratio of σ_{eff} to ground-state absorption cross-section σ_0 is one criterion for assessing potential as optical limiters. Values of $\sigma_{\text{eff}}/\sigma_0$ lie in the range 1.4 (1)–12 (2). While these clusters are all efficient optical limiters, no systematic trends in $\sigma_{\text{eff}}/\sigma_0$ upon molecular modification are apparent. Indeed, the values of σ_{eff} for 1–12 all lie within an order of magnitude of each other suggesting a common power limiting mechanism, possibly purely thermal in origin.

3. Conclusion

A low temperature synthetic route for the preparation of molecular clusters with formula $[\text{M}_3\text{Se}_4\text{X}_3(\text{dppe})_3]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) has been developed based on the cluster excision of $\{\text{M}_3\text{Se}_7\text{X}_4\}_x$ polymeric phases in molten diphosphines. These molecular clusters as well as their dmpe derivatives can also be prepared by excision of the solid precursors in acetonitrile under reflux conditions following the synthetic strategy developed for the corresponding sulfide cluster trimers. A systematic study on the electrochemical, linear optical and optical limiting properties on the $[\text{M}_3\text{Q}_4\text{X}_3(\text{diphos})_3]^+$ ($\text{Q} = \text{Se}, \text{S}$ and $\text{diphos} = \text{dppe}, \text{dmpe}$) has been undertaken. The existence of a quasi-reversible oxidation process has been identified for the first time in clusters with $[\text{W}_3\text{Q}_4]$ central units. All clusters investigated are efficient optical limiters ($\sigma_{\text{eff}} > \sigma_0$) although no systematic trend upon molecular modification is apparent, suggesting a common power limiting mechanism.

4. Experimental section

4.1. General remarks

All reactions were carried out under a nitrogen atmosphere using standard Schlenk techniques. Compound 4–9 were obtained according to literature methods [16,17]. We report modified methods to the synthesis of compounds 1 [12] and 3 [11] in which we have improved the yields. New low temperature solid state synthetic procedures with simplified workups are also presented for clusters 1, 2 and 3. The polymeric phases $\{\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Cl}_4\}_x$, $\{\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_4\}_x$ and $\{\text{W}_3\text{Se}_7\text{Br}_4\}_x$ which were used as precursors were prepared by solid state reactions following published procedures [12,22]. Solvents for synthesis and electrochemical measurements were dried and deoxygenated by standard methods before use. Chromatographic work was performed on Silica gel 60 Å.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra were recorded on a Varian 300 MHz spectrometer, using CH_3CN with a reference scale

of 85% H_3PO_4 . IR spectra were recorded on a Perkin-Elmer System 2000 FTIR spectrophotometer 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 $\text{Ag}|\text{AgCl}$ reference electrode containing aqueous 3 M KCl. The solvent used in all experiments was CH_3CN (Merck isocratic grade). The supporting electrolyte was 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate, synthesized by reaction of tetrabutylammonium bromide and HPF_6 , recrystallized from ethanol and dried under vacuum. $E_{1/2}$ values were determined as $1/2 (E_a + E_c)$, where E_a and E_c are the anodic and cathodic peak potentials, respectively. All potentials reported were not corrected for the junction potential.

Optical measurements of sample solutions in acetonitrile were carried out in 1 mm thick glass cells. Linear optical spectra were obtained on a Cary 4 spectrophotometer over the spectral range 320–900 nm. The system for optical limiting studies employed a Q-switched diode-pumped Nd:YLF laser with a fundamental wavelength of 523 nm, pulse length 40 ns, repetition rate 20 Hz. The experiments were performed on solutions of concentrations such as to give transmission close to 50%. The power limiting curves were obtained by the open-aperture Z-scan technique [24], and the data were then converted into transmittance–fluence plots assuming Gaussian character of the beam, the w_0 parameter of the beam being determined from the closed aperture Z-scan results.

4.2. Syntheses

4.2.1. $[\text{Mo}_3\text{Se}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3](\text{PF}_6)$ (1)

4.2.1.1. Method 1. To a suspension of $\{\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Cl}_4\}_x$ (0.12 g, 0.11 mmol) in CH_3CN (25 ml) was added an excess of dppe (0.3 g, 0.75 mmol) under nitrogen and the reaction mixture was refluxed for 48 h. The colour of solution turned brown after 15 min. After filtration, the resulting brown solution was taken to dryness under reduced pressure, redissolved in CH_2Cl_2 and adsorbed onto a silica gel column. The column was washed with CH_2Cl_2 and acetone, after which elution with a KPF_6 solution in acetone (1 mg ml^{-1}) afforded a very concentrated brown solution. This solution was taken to dryness, and redissolved in CH_2Cl_2 in order to remove the insoluble KBr and KPF_6 . Finally, diethylether was added to precipitate the desired air-stable brown product characterized as 4. Yield: 0.21 g (85%).

4.2.1.2. Method 2. A mixture of $\{\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Cl}_4\}_x$ (0.12 g, 0.11 mmol) and dppe (0.3 g, 0.75 mmol) was charged and sealed in a pyrex tube under vacuum and heated at

140 °C for 48 h. The desired cluster was extracted from the resulting brown residue with CH_2Cl_2 , filtered, adsorbed onto a silica gel column and purified as described in method 1. Yield: 0.10 g (43%). *Anal.* Found: C, 45.44; H, 3.67%. Calc. for $\text{C}_7\text{H}_{72}\text{Cl}_3\text{F}_6\text{Mo}_3\text{P}_7\text{Se}_4$: C, 45.69; H, 3.54%. IR (KBr) (cm^{-1}) 1484s, 1433s, 1190m, 1096m, 1026m, 998m, 840s (P–F), 740s, 693m, 557s (P–F), 513s, 486w, 410w, 370w. ^{31}P NMR (121.47 MHz, CH_3CN): δ –140.7 (septet, 1P, $J_{\text{P-F}} = 705$ Hz), 28.17 (dd, 3P), 43.49 (dd, 3P) (AA'A' BB'B' system). MS (ES+65 V): $m/z = 1908 [M]^+$, 1410 $[M-\text{dppe}]^+$.

4.2.2. $[\text{Mo}_3\text{Se}_4\text{Br}_3(\text{dppe})_3](\text{PF}_6)$ (2)

This compound was prepared following Method 1 and Method 2 (described for 1) by using dppe (0.4 g, 1 mmol) and $\{\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_4\}_x$ (0.20 g, 0.17 mmol) instead of $\{\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Cl}_4\}_x$. Yield: 0.25 g (67%) for Method 1 and 0.07 g (38%) for Method 2. *Anal.* Found: C, 42.97; H, 3.41%. Calc. for $\text{C}_7\text{H}_{72}\text{Br}_3\text{F}_6\text{Mo}_3\text{P}_7\text{Se}_4$: C, 42.90; H, 3.32%. IR (KBr) (cm^{-1}) 1484s, 1434s, 1190m, 1097m, 1026m, 999m, 840s (P–F), 740s, 693m, 557s (P–F), 512s, 485w, 407w, 370w. ^{31}P NMR (121.47 MHz, CH_3CN): δ –140.7 (septet, 1P, $J_{\text{P-F}} = 705$ Hz), 23.85 (dd, 3P), 43.37 (dd, 3P) (AA'A' BB'B' system). MS (ES+65 V): $m/z = 2039 [M]^+$, 1641 $[M-\text{dppe}]^+$.

4.2.3. $[\text{W}_3\text{Se}_4\text{Br}_3(\text{dppe})_3]\text{PF}_6$ (3)

This compound was prepared following Method 1 and Method 2 (described for 1) by using dppe (0.2 g, 0.5 mmol) and $\{\text{W}_3\text{Se}_7\text{Br}_4\}_x$ (0.13 g, 0.09 mmol) instead of $\{\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Cl}_4\}_x$. Yield: 0.17 g (75%) for Method 1 and 0.11 g (62%) for Method 2. *Anal.* Found: C, 38.34; H, 2.96%. Calc. for $\text{C}_7\text{H}_{72}\text{Br}_3\text{F}_6\text{P}_7\text{Se}_4\text{W}_3$: C, 38.28; H, 2.97%. IR (KBr) (cm^{-1}) 1484s, 1434s, 1191m, 1096m, 1025m, 1000m, 840s (P–F), 740s, 693m, 557s (P–F), 518s, 493w, 419w, 371w. ^{31}P NMR (121.47 MHz, CH_3CN): δ –140.7 (septet, 1P, $J_{\text{P-F}} = 705$ Hz), –0.8 (s, 3P, $J_{\text{P-W}} = 145$ Hz), 9.77 (s, 3P, $J_{\text{P-W}} = 150$ Hz). MS (ES+65 V): $m/z = 2301 [M]^+$, 1903 $[M-\text{dppe}]^+$.

4.3. X-ray crystallographic study

Crystals of compound 1 suitable for X-ray studies were grown from an acetonitrile solution by slow evaporation at room temperature. The air-stable crystal was mounted on the tip of a glass fiber with the use of epoxy cement. The X-ray diffraction experiment was carried out on a Bruker SMART CCD diffractometer using Mo $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073$ Å) at room temperature. The data were collected with a frame width of 0.3° in ω and a counting time of 20 s per frame at a crystal-to-detector distance of 4 cm. The diffraction frames were integrated using the SAINT package and corrected for absorption with SADABS [25,26].

The structure was solved by direct methods and refined by the full-matrix method based on F^2 using the SHELXTL software package [27]. The crystal parameters and basic information relating data collection and structure refinement for compound 1 are summarized in Table 4.

Compound 1 is isostructural with $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_{2.25}\text{Br}_{0.75}(\text{dppe})_3](\text{BF}_4)_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ [17], both crystallizing in the monoclinic space group $C2/c$. The non-hydrogen atoms in the cation were refined anisotropically. Three disordered PF_6^- anions were found in general positions and were included in the model with partial occupancy to assure that the ratio cluster: PF_6^- equals unity, compatible with the observed cluster charge. One of the PF_6^- anions was refined isotropically, and the phosphorus atoms of the other highly disordered PF_6^- anions were placed on the highest electronic density peak and refined isotropically; the fluorine atoms were geometrically generated, assigned isotropic thermal parameters and allowed to ride on their parent phosphorus atoms. The positions of methyl, methylene and phenyl hydrogen atoms were generated geometrically, assigned isotropic thermal parameters and allowed to ride on their respective parent carbon atoms. At this moment the difference Fourier map showed the presence of a half molecule of CH_3CN , which was refined isotropically leaving peaks with intensities ranging between 1.17 and -0.62 e \AA^{-3} (see Table 4) in the final difference Fourier map. The largest electron density

Table 4
Crystallographic data for $[\text{Mo}_3\text{Se}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3](\text{PF}_6) \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$ (1)

Empirical formula	$\text{C}_{79}\text{H}_{73.50}\text{Cl}_3\text{F}_6\text{Mo}_3\text{N}_{0.50}\text{P}_7\text{Se}_4$
Formula mass	2070.68
Crystal system	monoclinic
Space group	$C2/c$
a (Å)	44.2012(14)
b (Å)	13.9118(4)
c (Å)	30.2126(9)
β (°)	98.5660(10)
V (Å ³)	18371.0(10)
Z	8
D_c (g cm^{-3})	1.497
μ (Mo $K\alpha$) (mm^{-1})	2.248
θ Range (°)	0.93–24.71
Absorption correction	SADABS
Ratio of min. to max. apparent transmission	0.76
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Reflections collected	50037
Unique reflections R_{int}	15670/0.1006
Goodness-of-fit	0.968
R_1^a/wR_2^b ($I > 2\sigma$)	0.0558/0.1457
R_1^a/wR_2^b (all data)	0.1357/0.1786
Residual ρ (e \AA^{-3})	1.165/–0.622

$$^a R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum F_o}$$

$$^b wR_2 = \left[\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{\sum [w(F_o^2)]} \right]^{1/2}$$

residual is not connected to any of the cluster, anion or solvent molecules.

5. Supplementary material

Crystallographic data has been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Center, CCDC No. 185999. These data can be obtained free of charge from The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK (fax: +44-1223-336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk or <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>).

Acknowledgements

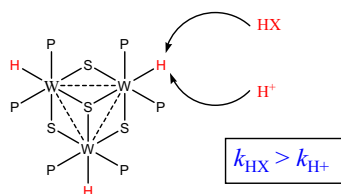
This work was supported by the Spanish Dirección General de Enseñanza Superior e Investigación Científica (DGESIC, research projects PB98-1044 and 1FD1997-1765-C03-02) and Fundació Caixa Castelló-UJI (research project P1 1B2001-07). Thanks are also extended to the Servei Central d'Instrumentació Científica (SCIC) of the University Jaume I for providing us with mass spectrometry, nuclear resonance and X-ray facilities. MGH thanks the Australian Research Council for a Senior Research Fellowship and the Australian National University for a Faculties Research Grant.

References

- [1] S. Shi, W. Ji, S.H. Tang, J.P. Lang, X.Q. Xin, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 3615.
- [2] J.W. Perry, K. Mansour, I.-Y.S. Lee, X.L. Wu, P.V. Bedworth, C.T. Chen, D. Ng, S.R. Marder, P. Miles, T. Wada, M. Tian, H. Sasabe, *Science* 273 (1996) 1533.
- [3] I.R. Whittall, A.M. McDonagh, M.G. Humphrey, M. Samoc, *Adv. Organomet. Chem.* 43 (1999) 349.
- [4] S. Shi, in: D.M. Roundhill, J.P. Fackler, Jr. (Eds.), *Optoelectronic Properties of Inorganic Compounds*, Plenum, New York, 1999, p. 55.
- [5] H.W. Hou, X.Q. Xin, S. Shi, *Coord. Chem. Rev.* 153 (1996) 25.
- [6] 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.
- [7] Q.-F. Zhang, M.-T. Bao, M.-C. Hong, R. Cao, Y.-L. Song, X.-Q. Xin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 605.
- [8] Q.-F. Zhang, Y.-N. Xiong, T.-S. Lai, W. Ji, X.-Q. Xin, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 3446.
- [9] S. Shi, H.W. Hou, X.Q. Xin, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 4050.
- [10] F.A. Cotton, P.A. Kibala, M. Matusz, C.S. McCaleb, R.B.W. Sandor, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 2623.
- [11] V.P. Fedin, M.N. Sokolov, K.G. Myakishev, O.A. Gerasko, V.Y. Fedorov, *Polyhedron* 10 (1991) 1311.
- [12] V.P. Fedin, M.N. Sokolov, A.O. Gerasko, A.V. Virovets, N.V. Podberezskaya, V.Y. Fedorov, *Inorg. Chim. Acta* 187 (1991) 81.
- [13] M.N. Sokolov, V.P. Fedin, A. Myuller, K. Khegechvail, V. Amrein, V.E. Fedorov, *Zh. Neorg. Chim.* 38 (1993) 891.
- [14] L. Jianping, X. Xinquan, *J. Solid State Chem.* 108 (1994) 118.
- [15] J.P. Lang, K. Tatsumi, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 6308.
- [16] R. Llusar, S. Uriel, C. Vicent, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1 (2001) 2813.
- [17] F. Estevan, M. Feliz, R. Llusar, J.A. Mata, S. Uriel, *Polyhedron* 20 (2001) 527.
- [18] R. Hernandez-Molina, M. Sokolov, W. Clegg, P. Esparza, A. Mederos, *Inorg. Chim. Acta* 331 (2002) 52.
- [19] V.P. Fedin, M.N. Sokolov, A.V. Virovets, N.V. Podberezskaya, V.Y. Fedorov, *Polyhedron* 11 (1992) 2973.
- [20] T. Shibahara, G. Sakane, Y. Naruse, K. Taya, H. Akashi, A. Ichimura, H. Adachi, *Bull. Chem. Soc. Jpn* 68 (1995) 2769.
- [21] T. Shibahara, M. Yamasaki, G. Sakane, K. Minami, T. Yabuki, A. Ichimura, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 640.
- [22] R. Hernandez-Molina, D.N. Dybtsev, V.P. Fedin, M.R.J. Elsegood, W. Clegg, A.G. Sykes, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 2995.
- [23] R.L. Sutherland, *Handbook of Nonlinear Optics*, Marcel Dekker, New York, 1996.
- [24] M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T. Wei, D.J. Hagan, E.W. van Stryland, *IEEE J. Quant. Electr.* 26 (1990) 760.
- [25] B.A.X.-R. Systems, SAINT 5.0, Madison, WI, 1996.
- [26] G.M. Sheldrich, SADABS empirical absorption program, Bruker, Madison, WI, 1996.
- [27] G.M. Sheldrich, SHELXTL 5.1, Madison, WI, 1997.

Graphical Abstract:

The $W_3S_4H_3(dmpe)_3^+$ cluster reacts with HX to form $W_3S_4X_3(dmpe)_3^+$ with three kinetically distinguishable steps. In the first step, the W-H bonds are attacked by the acid to form an unstable dihydrogen species. This step is faster with HCl than with solvated H^+ , which indicates that the breaking of the H-X or H^+ -solvent bonds may be more important than reorganization of the electron density at the M-H bonds in determining the rate of protonation of metal hydrides.



The mechanism of reaction of the $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ cluster with acids: evidence for the acid-promoted substitution of coordinated hydrides and the effect of the attacking species on the kinetics of protonation of the metal-hydride bonds.

Manuel G. Basallote,^[a] Marta Feliz,^[b] M. Jesús Fernández-Trujillo,^[a] Rosa Llusar ^[b]
Vicent S. Safont ^[b] and Santiago Uriel.^[c]

[a] Dr. M. G. Basallote, Dr. M. J. Fernández-Trujillo

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.

Fax: (+34)956-016398

E-mail: manuel.basallote@uca.es

[b] Dr. R. Llusar, M. Feliz, Dr. V. Safont

Departament de Ciències Experimentals, Universitat Jaume I, Campus de Riu Sec, PO Box 224, 12080 Castelló, Spain.

Fax: (+34)964-728066

E-mail: llusar@exp.uji.es

[c] Dr. S. Uriel

Departamento de Química Orgánica- Química Física, Centro Politécnico Superior, Universidad de Zaragoza, María de Luna, 3, 50015 Zaragoza, Spain

Abstract: The cluster $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ (**1**) (dmpe= 1,2-bis(dimethylphosphino)ethane) reacts with HX (X=Cl, Br) to form the corresponding $[\text{W}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{dmpe})_3]^+$ (**2**) complexes but no reaction is observed when **1** is treated with an excess of halide salts. Kinetic studies indicate that the **1** hydride reacts with HX in MeCN and MeCN-H₂O mixtures to form **2** with three kinetically distinguishable steps: in the initial step, the W-H bonds are attacked by the acid to form an unstable dihydrogen species that releases H₂ and yields a coordinatively unsaturated intermediate, which adds a solvent molecule (second step) and then replaces the coordinated solvent by X⁻ (third step). The kinetic results show that the first step is faster with HCl than with solvated H⁺, which indicates that the rate of protonation of this metal hydride is determined not only by reorganization of the electron density at the M-H bonds but also by the breaking of the H-X or H⁺-solvent bonds and that the latter process can be more important in determining the rate of the protonation process.

Abstract (in Spanish): El cluster $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ (**1**) (dmpe= 1,2-bis(dimetilfosfino)etano) reacciona con los ácidos HX (X=Cl, Br) para formar los correspondientes complejos $[\text{W}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{dmpe})_3]^+$ (**2**), pero no se observa reacción cuando se trata **1** con un exceso de sal. Los estudios cinéticos realizados indican que el hidruro **1** reacciona con HX en MeCN y mezclas MeCN-H₂O para formar **2** en tres etapas cinéticamente distinguibles: en la etapa inicial se produce el ataque del ácido a los enlaces W-H para formar un complejo de dihidrógeno inestable que libera H₂ y forma un intermedio coordinativamente insaturado que adiciona una molécula de disolvente (segunda etapa) y luego reemplaza el disolvente coordinado por el anión X⁻ (tercera etapa). Los resultados cinéticos muestran que la primera etapa es más rápida con la molécula de HCl que con el H⁺ solvatado, lo que indica que la velocidad de protonación

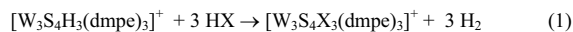
de este hidruro metálico está determinada no solo por la reorganización de la densidad electrónica sobre los enlaces M-H, sino también por la rotura de los enlaces H-X o H⁺-disolvente, y que este último proceso puede llegar a ser el más importante a la hora de determinar la velocidad del proceso de protonación.

Keywords: Cluster compounds, Hydrides, Reaction mechanisms, Kinetics, Proton transfer

Introduction

The chemistry of cuboidal metal clusters containing M₄Q₄ cores (M= metal; Q= O, S, Se) and their incomplete M₃Q₄ analogues has been a subject of interest in the last 30 years.^[1] In addition to the Fe complexes, of special relevance in bioinorganic chemistry, compounds containing Mo and W are useful molecular models in industrial HDS catalysis.^[2] On the other hand, cubane-type transition metal sulfides and selenides are also a promising family of NLO materials.^[3,4] For the case of the incomplete M₃S₄ clusters, the Mo and W compounds are among the most studied, probably because of the easy preparation and stability of the [M₃Q₄(H₂O)₉]⁴⁺ (M= Mo, W; Q= O, S, Se) aqua complexes.¹ Kinetic studies have revealed that a pH increase causes an acceleration of the substitution reactions in these aqua complexes because of the formation of more labile conjugate-base hydroxocomplexes.^[1,5,6] However, there is little knowledge about the properties of related hydride-containing clusters, except for the preparation of the [W₃S₄H₃(diphosphine)₃]⁺ complexes (diphosphine= dmpe, depe, dppe) and their reactivity versus benzoyl chloride that results in the formal substitution of H⁻ by X⁻.^[7] We have recently observed that [W₃S₄H₃(dmpe)₃]⁺ (**1**) reacts with HX (X= Cl, Br)

under mild conditions in a variety of solvents (acetonitrile, acetone and mixtures of these solvents with water) to form also the corresponding $[\text{W}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{dmpe})_3]^+$ (**2**) halide complexes (eq 1), whereas no reaction of **1** with an excess of halide salts is observed by NMR after several days.



These observations indicate that protons play an important role in the process and prompted us to carry out a kinetic study of these reactions. The study of the kinetics of proton transfer to hydride complexes is a field of current interest and, to our knowledge, the results presented in this paper constitute the first report on the kinetics of proton transfer to a polynuclear metal hydride. In addition, the stability of **1** in water has also allowed to obtain for the first time kinetic information about the relative rates of attack by the hydrated proton and undissociated HX molecules.

Results and Discussion

The kinetics of reaction of $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ with acids: The kinetics of eq 1 was initially studied in water-acetonitrile mixtures (volume ratio of 3:1), and stopped-flow experiments using a diode-array detector revealed complicated spectral changes with time that indicate a polyphasic kinetics of reaction. A satisfactory analysis of the data could be achieved by considering three consecutive kinetics steps with formation of two detectable reaction intermediates, **I**₁ and **I**₂, whose spectra are given in Fig 1. The final spectrum displays the band typical of the $[\text{W}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{dmpe})_3]^+$ complexes, although the intensity of this band changes with the acid concentration, thus showing that the last kinetic step occurs under conditions of reversible equilibrium.

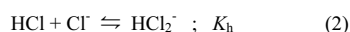
The rate constants corresponding to the initial step ($k_{1\text{obs}}$) change linearly with the acid concentration, the values being independent of the nature of the acid and remaining unaffected upon addition of an excess of X⁻ (Fig 2). The value derived for the second order rate constant k_1 from the analysis of the whole set of data for different acids in H₂O:MeCN (3:1) is $(1.07 \pm 0.02) \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. In contrast, the rate constants for the second and third steps are independent of the nature and the concentration of both the acid and the X⁻ anion ($k_2 = 0.29 \pm 0.02 \text{ s}^{-1}$ and $k_3 = 0.019 \pm 0.004 \text{ s}^{-1}$).

The reaction of **1** with HNO₃ shows a first step with kinetics similar to that observed with HCl and HBr, but no spectral changes attributable to the k_2 and k_3 steps are observed. For this acid, following the initial step there are slower and irreproducible absorbance changes that last for hours and lead to a reaction product with spectral characteristics very different from those of the remaining complexes studied in the present work (³¹P NMR spectrum: signals at 55.3 and 27.1 ppm; ¹H NMR: no signals for coordinated hydrides; Uv-Vis: 450 nm, shoulder). These spectral changes hinder the possible observation of those corresponding to the k_2 and k_3 steps. However, separate experiments showed that freshly prepared solutions of **1** and HNO₃ react with an excess of KCl to yield [W₃S₄Cl₃(dmpe)₃]⁺ in a single kinetic step with $k_{\text{obs}} = 0.017 \pm 0.004 \text{ s}^{-1}$, a value similar to that of k_3 in the reaction with HCl, which indicates that intermediate **I**₂ is also formed in the reaction with HNO₃. In contrast, no reaction with KCl is observed when the solutions of **1** and HNO₃ are stored for hours, thus showing the slower formation of secondary products unreactive towards halide.

Additional kinetic experiments were carried out in neat acetonitrile and in different acetonitrile-water mixtures. In some cases, three kinetic steps similar to those commented above could be resolved and the values of the rate constants are also included in Table 1. However, reliable values of k_2 could not be obtained under certain

conditions, mainly because the values of the observed rate constant for the first step become smaller and close to k_2 . In acetonitrile-water mixtures, the values of k_1 only show small changes with the water content and extrapolation of the data to neat water (0.05 M Bu₄NBF₄ ionic strength) leads to a value close to 40 M⁻¹s⁻¹ for the reaction of **1** with H(H₂O)_n⁺ (The identity of protonated water in MeCN has been shown to be a mixture of [H(H₂O)_n]⁺ species with n=1-4).^[8]

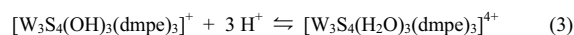
In neat acetonitrile, k_1 is strongly dependent on the nature of the acid (Fig 3). For HBr, the process is too fast to obtain reliable kinetic data, whereas for HCl and HBF₄ quite different rate constants are obtained. The similar k_1 values for HCl and DCl indicate that the kinetic isotope effect is negligible. In the presence of added Cl⁻, the values of k_1 for HCl show a clear deceleration (Fig 3), which indicates that the species reacting with **1** in this step is the HCl molecule. Actually, the data with Cl⁻ excess can be explained by considering the homoconjugation equilibrium (2) with a K_h value (1.14×10²) close to that reported in the literature (1.58×10²).^[9]



As the HBF₄ molecule does not exist and the formation of ion pairs is not favoured in acetonitrile solution,^[10,11] it appears reasonable to think that the attacking species in this case is the acetonitrile-solvated proton (H⁺_{MeCN}). In this case, the anion of the acid has a low coordinating ability and so, a species of the type [W₃S₄(BF₄)₃(dmpe)₃]⁺ is not expected to be formed, the reaction thus stopping with formation of the I₂ intermediate. Because at the HBF₄ concentrations used in the kinetic experiments the values of $k_{1\text{obs}}$ are in the range 0.2-1.5 s⁻¹, the values of k_2 are not well defined and so, only k_1 is included in Table 1. Although NMR experiments showed the

formation of $[\text{W}_3\text{S}_4\text{F}_3(\text{dmpe})_3]^+$ (two doublets at 13.5 and 10.3 ppm in the phosphorus spectrum with $J_{\text{P-F}} = 57$ and 92 Hz, respectively; one double doublet at -203.0 ppm in the fluorine spectrum with the same coupling constants) by abstraction of fluoride from the anion, this process occurs in a time scale much slower than that of the stopped-flow measurements and does not cause any interference in the kinetic experiments.

The nature of the reaction intermediates: Once studied the kinetics of reaction (1), the efforts were directed to determine the nature of the reaction intermediates. Although none of the intermediates could be isolated and structurally characterized, the nature of \mathbf{I}_2 could be clearly established as $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_3(\text{dmpe})_3]^{4+}$ when there is water in the reaction medium. Thus, its spectrum in Fig 1 coincides with that obtained by treatment with HNO_3 of a solution of the $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OH})_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ complex ($\mathbf{3}(\text{PF}_6)$), whose structure is described below and the changes observed in the electronic spectrum of the latter complex after successive additions of KOH and HNO_3 are reversible and indicate the operation of the equilibrium represented in eq (3). Moreover, kinetic experiments showed that $\mathbf{3}$ reacts with HCl in $\text{MeCN-H}_2\text{O}$ (1:3) solutions in a single kinetic step with $k_{\text{obs}} = 0.017 \pm 0.003 \text{ s}^{-1}$, a value similar to that of k_3 under the same conditions.



Additional evidence favouring the formulation of \mathbf{I}_2 as a triaqua complex in equilibrium with the corresponding trihydroxo complex was provided by NMR experiments. The phosphorus spectrum of a solution of $\mathbf{1}$ in acetone- d_6 containing an excess of HNO_3 displays two signals (9.8 and -0.5 ppm) within the range observed for other $[\text{W}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{dmpe})_3]^+$ complexes ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$). These signals can be assigned to

intermediate **I**₂ because they disappear upon addition of KBr with appearance of the signals of the $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{dmpe})_3]^+$ complex. On the other hand, complex **3** shows two signals at 10.1 and -5.3 ppm in acetone-*d*₆ solution, thus showing that **I**₂ is not the trihydroxo complex. However, while the signal at 10.1 ppm is little affected by the addition of aliquots of an aqueous HNO₃ solution, the chemical shift for the other signal changes significantly up to ca. +2 ppm. As shown in Fig 4, these changes can be reversed by the addition of KOH, which indicates again the operation of the equilibrium in eq 3. Thus, the **I**₂ intermediate observed during the course of the reaction of **1** with acids can be considered to be $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_3(\text{dmpe})_3]^{4+}$ in equilibrium with the corresponding trihydroxo complex, the relative amounts of both species depending on the actual concentration of acid. As the spectrum of intermediate **I**₂ in neat MeCN is very similar to that observed in the presence of water, it appears reasonable to consider that the intermediate formed under these conditions is $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{MeCN})_3(\text{dmpe})_3]^{4+}$ and that the last step in the mechanism of reaction (1) consists in the substitution of coordinated solvent by the X⁻ anion.

However, the most interesting fact in the mechanism of reaction (1) resides in the nature of intermediate **I**₁, for which the electronic spectrum is independent of the nature of both the acid and the solvent. As kinetic data indicate that **I**₁ is formed by reaction of **1** with acid, reasonable possibilities of H⁺ (or HX) attack include direct attack at the W-H bonds and labilisation of the coordinated hydrides by protonation of the μ₂- or μ₃-S²⁻ bridges. Theoretical calculations were carried out to discriminate between these possibilities and the results showed that protonation at the W-H bond is favoured by 11.89 kcal mol⁻¹ with respect to protonation at μ₂-S²⁻ and by 31.42 kcal mol⁻¹ with respect to μ₃-S²⁻. The optimized geometry of the resulting product (Fig 5) clearly differs from that of a classical dihydride and it is best described as a dihydrogen

complex with a short H-H distance (0.775 Å). Although there is no previous report of W(IV) dihydrogen complexes, their formation as transient species has been previously proposed.^[12]

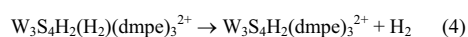
In order to confirm the nature of this intermediate, the early stages of reaction (1) were monitored using low temperature NMR. For this purpose, the reaction with HBF₄ was initially selected because at short reaction times it stops with the formation of the I₂ intermediate. When the reaction with this acid is carried out in CD₃CN at 0°C, the NMR spectra show the sequential formation of three products containing two, one and zero W-H bonds, but no signal for coordinated H₂ is observed. For the intermediate with two W-H bonds: $\delta_{\text{H}} = -0.19$ ppm ($^2J_{\text{H-P}} = 49$ and 31 Hz) and -0.22 ppm ($^2J_{\text{H-P}} = 46$ and 30 Hz), $\delta_{\text{P}} = 12.8, 10.6, 7.3, 1.6, -1.7$ and -11.4 ppm; for the intermediate with a single W-H bond: $\delta_{\text{H}} = -0.02$ ppm ($^2J_{\text{H-P}} = 49$ and 30 Hz), $\delta_{\text{P}} = 11.8, 10.6, 9.4, 6.6, -0.5$ and -3.3 ppm; for the third intermediate there are no hydride signals and $\delta_{\text{P}} = 7.5$ and -2.2 ppm. The actual values of the chemical shifts are temperature-dependent with changes of up to 0.15 ppm in the ¹H and 1.5 ppm in the ³¹P spectra being observed for both the starting complex and the intermediates when the temperature is changed. It is important to note that the phosphorus spectra for the intermediates containing two or one W-H bonds show six signals as a consequence of the symmetry decrease caused by reaction at only one or two metal centres. When the reaction at the three metal centres is completed, the symmetry is recovered and only two signals are observed in the phosphorus spectra.

These results can be interpreted by considering that each kinetic step in the stopped-flow experiments corresponds to a different chemical process that occurs sequentially at the three metal centres with statistically-controlled kinetics. It can be easily demonstrated^[13] that if the metal centres behave as independent chromophores and the rate constants are statistically controlled (3:2:1 ratio in the present case), the

kinetic traces can be fitted by a single exponential with an apparent rate constant that corresponds to that of the slowest step, i.e. to the reaction at the third metal centre. Statistically controlled kinetics has been previously reported for several reactions of polynuclear metal complexes,^[14] including some reports by the group of Sykes on substitution reactions in incomplete M_3Q_4 clusters.^[1,5,6,15] According to this interpretation, under the experimental conditions of the NMR experiments, only the three forms corresponding to intermediate I_2 are formed in the reaction with $HB\text{F}_4$. This conclusion was confirmed by NMR experiments using a deficit of $HB\text{F}_4$, which showed the exclusive formation of the I_2 intermediate with two W-H bonds. When $HB\text{F}_4$ is replaced by HCl, the spectra (CD_3CN , 0°C , deficit of acid) of the first intermediate [$\delta_{\text{H}} = -0.10$ ppm ($^2J_{\text{H-P}} = 48$ and 32 Hz) and -0.42 ppm ($^2J_{\text{H-P}} = 44$ and 28 Hz), $\delta_{\text{P}} = 12.8, 9.8, 4.7, -0.1, -3.6$ and -10.1 ppm] are slightly different and favour its formulation as $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_2\text{Cl}(\text{dmpe})_3]^+$. These results indicate that at 0°C and using a deficit of acid, the relative rates of the different kinetic steps change with respect to those observed in the stopped-flow experiments at 25°C and the first step becomes rate-determining. For this reason, only the product corresponding to the occurrence of the three consecutive steps at a single metal centre is observed.

In new attempts to detect the dihydrogen intermediate suggested by the theoretical calculations, the reaction with a deficit of $HB\text{F}_4$ was examined at -70°C in acetone- d_6 . In this case, two distinct intermediates containing two W-H bonds were detected ($\delta_{\text{H}} = -0.21$ ppm with $^2J_{\text{H-P}} = 40$ and 32 Hz, and -0.70 ppm with $^2J_{\text{H-P}} = 52$ and 28 Hz for one of the intermediates, and $\delta_{\text{H}} = -0.23$ ppm with $^2J_{\text{H-P}} = 44$ and 32 Hz, and -0.59 ppm with $^2J_{\text{H-P}} = 44$ and 28 Hz for the other one), but again no signal assignable to a dihydrogen complex could be observed. If one of the intermediates (I_2) is considered to contain coordinated solvent at the coordination site originally occupied by H⁺ in one of

the metal centres, the problem is to determine the nature of the ligand occupying that coordination site in the other intermediate. Multiple NMR experiments using different acids, solvents and temperatures were unsuccessful to detect any dihydrogen signal and so, we decided to look for an alternative explanation and carried out theoretical calculations to determine the energy difference between the dihydrogen structure in Fig 5 and the product resulting from H₂ dissociation. The results indicate that the process (eq 4) only requires 1.8 Kcal/mol and so, it would be driven under the experimental conditions by the favourable entropy change. According to this result, intermediate **I**₁ would be a coordinatively unsaturated complex containing a vacant coordination site at the position originally occupied by the hydride (actually, there would be three **I**₁ intermediates formed with statistically controlled kinetics and corresponding to reaction at one, two or the three metal centres).



The crystal structure of the [W₃S₄(OH)₃(dmpe)₃](BPh₄)CH₂Cl₂ complex: The structure of [W₃S₄(OH)₃(dmpe)₃](BPh₄)CH₂Cl₂ was determined by single crystal X-ray diffraction experiments. The main features of the structure are similar to those reported for other M₃Q₄ compounds with incomplete cuboidal type geometries. A drawing of the cation **3** together with the atom numbering scheme is shown in Figure 6. With space group P-1 and one entire molecule per asymmetric unit, there is not crystallographic symmetry imposed on the cation; however, the molecule has an effective C₃ symmetry. Table 2 contains a list of the most important averaged bond distances together with those reported for the cations [W₃S₄Cl₃(dmpe)₃]⁺ and [W₃S₄H₃(dmpe)₃]⁺ for comparative purposes.^[7] The chloride derivative has been chosen instead of the

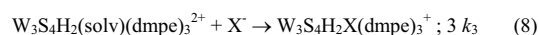
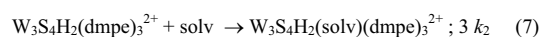
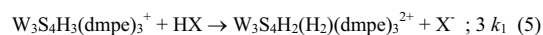
$[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{dmpe})_3]^+$ precursor because substitution of Br by Cl does not affect the metal-metal, metal-sulfur and metal-phosphorus distances and the quality of the structural parameters reported for the chloride cluster is much higher.

The metal-metal distances in Table 2 are consistent with a metal oxidation state of IV and with the substitution of the halide ion coordinated to the metal by an hydroxyl group. The metal-oxygen bond length of 2.100[6] agrees with this formulation. Similar distances have been observed for the oxygen atoms in the alkoxo groups attached to molybdenum in the $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tdci})_3]^{4+}$ complex, tdc = 1,3,5-tris(dimethylamino)-*cis*-inositol, with an average Mo-O value of 2.087 Å to be compared with M-H₂O distances in $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ of ca. 2.25 Å for M=W and 2.27 Å for M=Mo.^[16-18]

The replacement of a halide by an hydroxyl group is also reflected in the metal-bridging chalcogenide distances. The differences in the M- μ_2 -Q distances, attributed to the larger trans effect of the phosphine versus the halide or hydroxide, in $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]^+$ and $[\text{W}_3\text{Se}_4\text{Br}_3(\text{dmpe})_3]^+$ are 0.04 Å compared with the 0.012 Å observed for **3**. Substitution of an hydroxyl by hydrogen lengthens by ca. 0.01 Å the W- μ_2 -S distance roughly trans to that position and shortens by ca. 0.01 Å the W- μ_2 -S distance trans to the phosphorus atom.

The mechanism of reaction of the $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ cluster with acids: The whole set of experimental findings in the present paper can be rationalized according to the mechanism in eqs 5-8, where for simplicity only reaction at one of the metal centres is considered. A complete description of the mechanism is more complicated but can be easily obtained from these equations by simply considering that each step actually includes three steps corresponding to the sequential reaction at the three metal centres. Moreover, because of the statistically controlled kinetics the rate constants for the

different steps can be also easily derived from the experimental values by considering that they are in 3:2:1 ratio. As the values derived from the experimental kinetic traces correspond to the slowest one,^[13] the rate constants for reaction at the first metal centre are $3 k_1$, $3 k_2$ and $3 k_3$, as indicated in eqs 5-8.



The initial attack (eq 5) occurs with formation of an unstable dihydrogen complex that rapidly dissociates H_2 (eq 6) to form a coordinatively unsaturated intermediate **I**₁. The process represented in eq 5 can be really more complicated because it can occur through the formation of W-H...H-X dihydrogen-bonded intermediates; actually, several examples of this type of adduct have been reported in recent years as intermediates in proton-transfer processes.^[19] Once formed the **I**₁ intermediate, the reaction continues with solvent addition to the vacant coordination site (eq 7) to form intermediate **I**₂, which substitutes solvent for the anion of the acid in the last step (eq 8). As the last step is a simple substitution reaction, according to the Eigen-Wilkins mechanism a saturation behaviour is expected for the $k_{3\text{obs}}$ values, although in the present case the rate constants for substitutions of coordinated solvent in intermediate **I**₂ for Cl^- and Br^- are independent of $[\text{X}^-]$ and only lead to the value of the limiting rate

constant. In contrast, substitutions in related $[M_3Q_4(H_2O)_9]^{4+}$ complexes usually exhibit a first order dependence on $[X^-]$,^[1,5,6] although the concentrations of the entering ligand usually employed in those studies are much smaller than those in the present work. Unfortunately, in the present system kinetic data for this substitution process could not be obtained at lower concentrations of X^- because the third step in the reaction of **1** with acids occurs under conditions of reversible equilibrium and the formation of the $[W_3S_4X_3(dmpc)_3]^+$ species requires high concentrations of the anion.

A somewhat confusing conclusion of the proposed mechanism is that addition of a solvent molecule to the vacant coordination site (eq 7) is a relatively slow process ($k_2 = 0.17-0.31 \text{ s}^{-1}$). Nevertheless, there are previous reports of additions to coordinatively unsaturated complexes occurring at similar rates.^[20,21] In those cases, the low reaction rates have been interpreted by considering a stabilisation of the unsaturated complex either by formation of agostic bonds^[20] or by an increased σ -donation from the ancillary phosphine ligands.^[21] In order to check the latter possibility, we carried out a comparative study of the bond distances in the optimized geometries of the model complex $[W_3S_4H_3(PH_3)_6]^+$ and the analogous compound with a vacant coordination site at one of the W atoms, $[W_3S_4H_2(PH_3)_6]^{+2}$. The results showed that the major change corresponds to the distance between the unsaturated metal centre and the $\mu_2\text{-S}^{2-}$ trans to the hydride, which is 0.093 Å shorter in the complex with the vacant site. Other changes in the bond distances are considerably smaller and can be hardly invoked to explain a stabilization of the unsaturated complex. Thus, the whole set of theoretical calculations suggest that intermediate **I₁** most probably contains a vacant coordination site resulting from H_2 dissociation and that this structure is stabilized by an increase in the electron donation from the sulphide trans to the vacant. This stabilization would lead to a higher

energy barrier for solvent addition and so, conversion to **I**₂ would be a relatively slow process detectable in the kinetic experiments.

According to the mechanism in eqs 5-8, the acid-promoted substitution of H⁺ in the incomplete cube **1** (eq 1) is a consequence of consecutive protonation and H₂-elimination processes. The present results provide for the first time kinetic support to the possibility of acid-accelerated substitutions in W-S cubes, a behaviour very different from that previously observed for substitutions in the related aqua complexes, for which substitutions become faster with decreasing acidity because of the formation of more labile hydroxocomplexes.^[1,5,6] Although a first order term in [H⁺] has been observed for the formation of [Mo₃Q₄(H₂O)₉]⁴⁺ by abstraction of Q from [Mo₃Q₇(H₂O)₆]⁴⁺, no acceleration with increasing [H⁺] is observed for substitution of coordinated water in the latter complexes.^[6] In contrast, the existence of acid-catalysed substitutions in analogous Fe clusters is well illustrated.^[22] There is, however, a major difference between the cluster of both metal ions with respect to the mechanism of the acid-promoted acceleration: whereas in the Fe complexes it is caused by labilisation of the leaving ligand induced by protonation of the bridging sulphides, the acceleration observed in **1** is caused by protonation at metal-hydride bonds.

It is also important to note that the rate of acid attack to the M-H bonds strongly depends on the nature of the attacking species, which is also of relevance for the protonation of other metal hydrides, including those leading to the formation of stable dihydrogen complexes. Although this dependence has been previously demonstrated for the reaction of other hydride complexes with HX molecules in tetrahydrofuran solution,^[10,23-25] the present results extend this conclusion to other solvents and allows for the first time the comparison of the relative rates of protonation with HX molecules

and the solvated proton. According to the data in Table 1, the rate of protonation follows the order



i.e., attack by the HCl molecule is faster than attack by the solvated proton, the slowest reaction being observed for the hydrated proton. This result contrasts with the ideas derived from the behaviour of classical acids and bases in aqueous solution, for which the rate of proton transfer increases with the difference in acidity between the reagents,^[23,26] the fastest protonation of a base corresponding to reaction with the strongest acid, i.e. the solvated proton. The reversed ordering observed for protonation of **1** is thus unexpected and confirms previous suggestions^[27] in the sense that the acid-base behaviour of the metal hydrides can not be easily extrapolated from that of classical acids and bases in aqueous solution. The reason for this singular behaviour resides in that protonation of a coordinated hydride occurs through transition states with M-H...H-X (or M-H...H⁺_{solv}) links and reorganization of the electron density at both the M-H and the H-X (or H⁺-solvent) bonds contribute to the rate of reaction. The present results indicate that, at least in some cases, the breaking of the H⁺-solvent bonds can represent the most important contribution to the activation barrier of the protonation process.

Experimental Section

Materials: The molecular triangular clusters [W₃S₄H₃(dmpe)₃](PF₆) and [W₃S₄Br₃(dmpe)₃](PF₆) were prepared according to literature methods.^[7,28] Other

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 carried out with a C. E. analyzer, model EA 1108. IR spectra were recorded on a Perkin Elmer System 2000 FT-IR using KBr pellets. Electrospray mass spectra were recorded on a Micromass Quattro LC instrument using nitrogen as drying and nebulising gas. NMR experiments were performed on Jeol EX400, Bruker Avance 600 and Varian Unity 400 spectrometers. For the monitoring of the protonation reaction at low temperatures, the acid solutions were added to samples placed in tubes provided with screw-cap septa and previously cooled inside the magnet at the desired temperature. For the experiments in CD_3CN and acetone- d_6 , the solutions of HCl and HBr were generated from MeOH and ClSiMe_3 or BrSiMe_3 .

Kinetic experiments: The experiments were carried out at 25.0°C using an Applied Photophysics SX17-MV stopped-flow spectrophotometer provided with a diode-array detector. In all cases, solutions of the starting complex in the desired solvent were mixed in the instrument with solutions of the acid in the same solvent. Both solutions contained the amount of salt required to maintain a constant ionic strength. The concentration of acid was determined in each case by titration with a previously standardised KOH solution; for the acid solutions in MeCN, titration was carried out after diluting an aliquot (1-5 mL) with water (50 mL). For the kinetic experiments in neat MeCN, as well as for the NMR experiments in the same solvent and acetone- d_6 , HCl was generated by reaction of ClSiMe_3 with MeOH and DCl through reaction of ClSiMe_3 with MeOD. HBr was generated in a similar way from BrSiMe_3 . Most kinetic experiments were carried out using the diode-array detector and the results analysed

with program GLINT.^[29] In some cases, the experiments were carried out at a single wavelength and the kinetic traces analysed with the standard software of the stopped-flow instrument.

Theoretical calculations: Calculations were performed on a model $W_3S_4H_3(PH_3)_6$ complex with the Becke's hybrid density functional (B3LYP)^[30,31] method using the Gaussian 98 program.^[32] B3LYP has been used in conjunction with the double- ζ pseudo-orbital basis set LanL2DZ, in which the metal atoms are represented by the relativistic effective core LanL2 potential of Los Alamos.^[33]

Synthesis of $[W_3S_4(OH)_3(dmpe)_3](PF_6)$ (3**)(PF_6):** To a blue solution of $[W_3S_4Br_3(dmpe)_3](PF_6)$ (200 mg, 0.132 mmol) in CH_3CN/H_2O (1:1, 120 mL) was added dropwise NaOH 0.1 M (10 mL, 1 mmol), and the mixture was stirred at room temperature for 4 h. After removing part of the solvent (ca. 60 mL) under reduced pressure, the desired product was extracted with CH_2Cl_2 (60 mL x 3) and the resulting pink organic solution was dried with $MgSO_4$, filtered, and concentrated under reduced pressure. Addition of diethyl ether to the above solution precipitates the desired product that was separated from the solution by filtration. The solid was dried to give 105 mg of an air stable pink product characterized as $[W_3S_4(OH)_3(dmpe)_3](PF_6)$ (Yield: 60 %)

Anal. Calc. for $W_3S_4P_7C_{18}H_{51}O_3F_6$: S, 9.67; C, 16.30; H, 3.88. Found: S, 9.81; C, 16.72; H, 3.79; *NMR* $\{^3J P^d H\}$: δ CD_3CN (ppm): -144.2 (septet, 1P, $^1J_{31P,19F} = 704.0$ Hz), -5.62 (s, 3P, $^1J_{31P,183W} = 169.2$ Hz), 9.47 (s, 3P, $^1J_{31P,183W} = 204.0$ Hz); *IR* (KBr, cm^{-1}): 1417 (s, P- CH_2), 1300(m), 1287 (m, P- CH_3), 1136 (m, CH_3), 993 (w), 950 (s, CH_3), 939 (s), 898 (s, CH_3), 840 (s, P-F), 808 (m), 752 (m, CH_2), 714 (m, CH_2), 652 (m), 557 (s, P-F), 495 (s, W-O), 433 (m, W- μ_3 -S), 338 (m); *UV-Vis* (CH_3CN , nm): 517 (b), 317 (b),

260 (sh); *Electrospray-MS* (CH₃CN, 75 V, *m/z*): 1181 (M⁺), 1163 (M⁺ - H₂O), 1031 (M⁺ - dmpe), 1013 (M⁺ - dmpe - H₂O)

X-ray Data Collection and Structure Refinement: Suitable crystals for X-ray studies of the tetraphenylborate salts of **3** were grown by slow diffusion of diethyl ether into a sample solution in CH₂Cl₂. Replacement of the PF₆⁻ anion was done by addition of an excess of Na(BPh₄) to methanol solutions of [3](PF₆) that precipitate the desired tetraphenylborate salts of the trinuclear cation **3**. 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 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). The data were collected with a frame width of 0.3° in Ω and a counting time of 25 s per frame at a crystal to detector distance of 4 cm. The software SAINT was used for integration of intensity reflections and scaling and SADABS for absorption correction.^[34,35] Final cell parameters were obtained by global refinement of 907 reflections for [3](BPh₄).CH₂Cl₂ obtained from integration of all the frames data. The crystal parameters and basic information relating data collection and structure refinement are summarized in Table 3.

The structures were solved by direct methods and refined by the full-matrix method based on F² using the SHELXTL software package.^[36] The non-hydrogen atoms were refined anisotropically; the positions of all hydrogen atoms were generated geometrically, assigned isotropic thermal parameters and allowed to ride on their respective parent carbon atoms. The last difference Fourier map in the structure of [3](BPh₄).CH₂Cl₂ showed the presence of one molecule of CH₂Cl₂ which was refined as a rigid group.

Crystallographic data (excluding structure factors) for $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OH})_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication no. CCDC 215667. Copies of the data can be obtained free of charge on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK [Fax: int. code + 44(1223)336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk]. Structure factors are available on request from the authors.

Acknowledgements: Financial support by the Spanish Dirección General de Enseñanza Superior (Research Projects BQ2000-232 and BQU2002-00313), Junta de Andalucía (Grupo FQM-137) and Generalitat Valenciana (Research Project P1.1B2001-07) is gratefully acknowledged. We also thank Profs. R. Poli (Universite de Bourgogne) and M. Martínez (Universitat de Barcelona) for helpful suggestions during the preparation of the manuscript.

References

- [1] a) R. Hernández-Molina, A. G. Sykes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3137;
b) R. Llusar, S. Uriel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1271-1290.
- [2] E. I. Stiefel, K. Matsumoto, *Transition Metal Sulfur Chemistry*; ACS Symposium Series: Honolulu (Hawaii), 1995
- [3] Q.-F. Zhang, Y.-N. Xiong, T.-S. Lai, W. Ji, X.-Q. Xin, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3446.
- [4] 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.
- [5] M. Nasreldin, A. Olatunji, P. W. Dimmock, A. G. Sykes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1765.

- [6] D. M. Saysell, V. P. Fedin, G. J. Lamprecht, M. Sokolov, A. G. Sykes, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2982.
- [7] F. A. Cotton, R. Llusar, C. T. Eagle, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4332.
- [8] E. A. Quadrelli, H. B. Kraatz, R. Poli, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5154, and references therein.
- [9] J. F. Coetzee, *Prog. Phys. Org. Chem.* **1967**, *4*, 45.
- [10] M. G. Basallote, J. Durán, M. J. Fernández-Trujillo, M. A. Máñez, J. Rodríguez de la Torre, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 745.
- [11] E. J. Moore, J. M. Sullivan, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2257.
- [12] a) G. Parkin, J. E. Bercaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 255; b) K. E. Oglieve, R. A. Henderson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 441; c) R. A. Henderson, K. E. Oglieve, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 3431.
- [13] R. G. Wilkins, *Kinetics and Mechanisms of Reactions of Transition Metal Complexes*; VCH: New York, 1991; Chapter 1, p.22.
- [14] a) W. Marty, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1246 ; b) M. C. Pohl, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 235 ; c) J. P. Bourke, E. Kart, R. D. Canon, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1577 ; d) Basallote, M. G.; Durán, J.; Fernández-Trujillo, M. J.; Máñez, M. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3817.
- [15] a) F. A. Armstrong, R. A. Henderson, A. G. Sykes, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6545 ; b) P. Kathirgamanathan, A. B. Soares, D. T. Richens, A. G. Sykes, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2950; c) B. L. Ooi, A. G. Sykes, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 310.
- [16] F. A. Cotton, P. A. Kibala, M. Matusz, C. S. McCaleb, R. B. W. Sandor, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2623.

- [17] K. Hegetschweiler, M. Wörh, M. D. Meienberger, R. Nesper, H. W. Schmalle, R. D. Hancock, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 250, 35.
- [18] M. Sasaki, G. Sakane, T. Ouchi, T. Shibahara, *J. Cluster Science* **1998**, 9, 25.
- [19] L. M. Epstein, E. S. Shubina, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 231, 165 and references therein.
- [20] a) A. A. González, K. Zhang, C. D. Hoff, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4295; b) J. M. Millar, R. V. Kastrup, M. T. Melchior, I. V. Horvath, C. D. Hoff, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9643; c) K. Zhang, A. A. González, S. L. Mukerjee, S. Chou, K. A. Kubat-Martin, D. Barnhart, G. J. Kubas, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9170.
- [21] M. G. Basallote, J. Durán, M. J. Fernández-Trujillo, M. A. Máñez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3227.
- [22] See for example: a) G. R. Dukes, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 528; b) R. A. Henderson, K. E. Oglieve, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1731.
- [23] M. G. Basallote, J. Durán, M. J. Fernández-Trujillo, M. A. Máñez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2205.
- [24] M. G. Basallote, J. Durán, M. J. Fernández-Trujillo, M. A. Máñez, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5067.
- [25] M. G. Basallote, J. Durán, M. J. Fernández-Trujillo, M. A. Máñez, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 609, 29.
- [26] a) R. P. Bell, *The Proton in Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1973, p. 200; b) K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, 3rd edn., Harper & Row, New York, 1987.
- [27] M. G. Basallote, J. Durán, M. J. Fernández-Trujillo, M. A. Máñez, *Organometallics* **2000**, 19, 695.

- [28] F. Estevan, M. Feliz, R. Llusar, J. A. Mata, S. Uriel, *Polyhedron* **2001**, *20*, 527.
- [29] GLINT Software, *Applied Photophysics Ltd.*, Leatherhead, 1995.
- [30] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [31] C. Lee, Y. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [32] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., 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, 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, J. A. Pople, in 'Gaussian 98', Pittsburgh P. A., 1998.
- [33] P. J. Hay, R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.
- [34] *SAINTE*, 5.0 ed.; Bruker Analytical X-ray Systems: Madison, WI, 1996.
- [35] G. M. Sheldrich, *SADABS empirical absorption program*; University of Göttingen, 1996.
- [36] G. M. Sheldrich, *SHELXTL*; 5.1 ed.; Bruker Analytical X-Ray Systems: Madison, WI., 1997.

Table 1.- Kinetic data for the reaction of $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]\text{PF}_6$ with acids in acetonitrile-water mixtures at 25.0°C.^a

% water in solvent	Ionic strength	Acid	$k_1/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	k_2/s^{-1}	k_3/s^{-1}
75	0.5 M (KNO_3)	HCl	$1.03(1)\times 10^2$	0.28(1)	0.020(4)
		HCl (added Cl) ^b	$1.12(4)\times 10^2$	0.28(2)	0.021(2)
		HBr	$1.13(4)\times 10^2$	0.31(3)	0.017(4)
		HNO_3	$0.97(2)\times 10^2$	^c	^c
		Overall ^d	$1.07(2)\times 10^2$	0.29(3)	0.019(4)
75	0.05 M (Bu_4NBF_4)	HCl	42(1)	^e	0.009(1)
50		HCl	43(2)	^e	0.016(2)
25		HCl	52(2)	^e	0.026(3)
0 ^f	0.05 M (Bu_4NBF_4)	HCl	$3.41(9)\times 10^3$	0.18(3)	0.012(1)
		HCl (added Cl) ^g	$1.04(2)\times 10^3$	^e	0.010(2)
		DCl	$3.51(7)\times 10^3$	0.17(3)	0.011(2)
		HBF_4	$2.53(6)\times 10^2$	^e	^h

^a The figures in parenthesis represent the standard deviation in the last significant digit.

^b Experiments in the presence of 0.27 M KCl with the ionic strength adjusted to 0.5 M with KNO_3 . ^c Following the initial step, the reaction with HNO_3 leads to the slow formation of secondary products (see text). ^d Data corresponding to the overall fit of the data with all the acids in 0.5 M KNO_3 . ^e No reliable values of the rate constant could be derived for this step. ^f Data in anhydrous acetonitrile. ^g Experiments in 0.05 M Bu_4NCl .

^h Following the initial steps there are very slow absorbance changes that lead to $[\text{W}_3\text{S}_4\text{F}_3(\text{dmpe})_3]^+$ (see text).

Table 2.- Selected averaged bond distances (Å) for trinuclear clusters with [W₃S₄] units.^a

Dist. (Å)	[W ₃ S ₄ Cl ₃ (dmpe) ₃] ⁺ ref. 7	[W ₃ S ₄ H ₃ (dmpe) ₃] ⁺ ref. 7	[W ₃ S ₄ (OH) ₃ (dmpe) ₃] ⁺
M-M	2.755(1)	2.751[4]	2.769[10]
M-μ ₃ -S(1)	2.382(5)	2.354[2]	2.385[11]
M-μ-S(2) ^b	2.288(5)	2.341[4]	2.331[4]
M-μ-S(2) ^c	2.327(3)	2.329[8]	2.343[10]
M-μ-S(2) _{av}	2.308[14]	2.335[9]	2.337[8]
M-OH (or Cl)	2.488(4)	-	2.100[6]
M-P(1)	2.520(4)	2.476[9]	2.513[18]
M-P(2)	2.595(3)	2.516[5]	2.589[12]

^a Standard deviations for averaged values are given in brackets.

^b Mo-μ-Q distance *trans* to Mo-X bond.

^c Mo-μ-Q distance *trans* to Mo-P(2) bond

Table 3.- Crystallographic Data for $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OH})_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Compound	[3](BPh ₄)-CH ₂ Cl ₂
Empirical formula	C ₄₃ H ₇₃ BCl ₂ O ₃ P ₆ S ₄ W ₃
Formula weight	1585.33
Crystal system	triclinic
<i>a</i> , Å	11.045(4)
<i>b</i> , Å	15.670(6)
<i>c</i> , Å	17.674(6)
α, deg	75.901(8)
β, deg	85.286(8)
γ, deg	88.395(8)
<i>V</i> , Å ³	2956.7(18)
<i>T</i> , K	293(2)
Space group	P-1
<i>Z</i>	2
μ(Mo Kα), mm ⁻¹	6.249
θ range, deg	1.19-23.26°
Reflections collected	14291
Unique reflections/R _{int}	8490/ 0.0661]
<i>R</i> ^a / <i>wR</i> ^b (<i>I</i> >2σ)	0.0656/ 0.1470
<i>R</i> ^a / <i>wR</i> ^b (all data)	0.1173/ 0.1714
Max. shift/esd	0.006
Residual ρ/e Å ⁻³	2.399/ -1.834

$${}^a R1 = \sum \|F_o\| - |F_c\| / \sum F_o \quad {}^b wR2 = \left[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \right]^{1/2}$$

Fig 1.- Spectra of complex **1** and the intermediates formed in its reaction with KBr as calculated from the analysis of the spectral changes with time

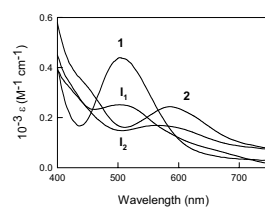


Fig 2.- Plot of the observed rate constant for the first step in the reaction of $W_3S_4H_3(dmpe)_3^+$ with acids in acetonitrile-water (1:3 v/v) mixtures (25 °C, 0.50 M KNO_3). The plot includes data for the reaction with HCl (circles), HBr (triangles), HNO_3 (squares) and HCl in the presence of added KCl (diamonds). The solid line corresponds to the overall fit of the whole set of data.

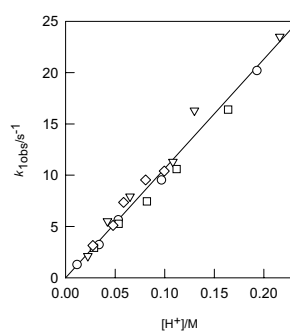


Fig 3.- Plot of the observed rate constant for the first step in the reaction of $W_3S_4H_3(dmpc)_3^+$ with acids in neat acetonitrile (25 °C, 0.05 M Bu_4NBF_4). The plot includes data for the reaction with HCl (circles), DCI (triangles), HBF_4 (squares) and HCl in the presence of added Bu_4NCl (diamonds). The solid lines correspond to the fit of each set of data.

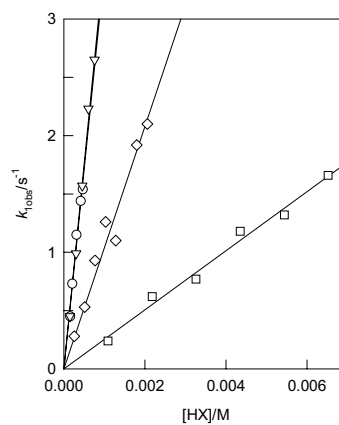


Fig 4.- Plot of the changes with the concentration of added HNO₃ and KOH to an acetone-d₆ solution of complex 3PF6 at 25°C. As the acid and base were added in aqueous solution, the differences between the chemical shifts observed in the first and last spectra are most likely caused by a change in the composition of the solvent.

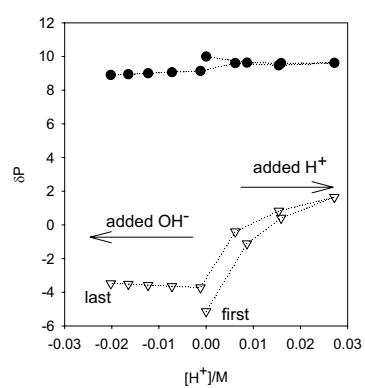


Fig 5.- Optimized geometry for the intermediate resulting from H^+ attack to one of the W-H bonds in complex 1.

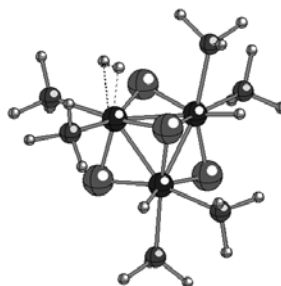


Fig 6.- ORTEP representation of $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OH})_3(\text{dmpe})_3]^+$ (50% probability ellipsoids) with atom numbering scheme.

