



UNIVERSITAT JAUME I

Departament de Química Física i Analítica

Àrea de Química Física

*Clústeres Calcogenuro de Metales del Grupo 6 con Relevancia en
Catálisis Asimétrica y Bifásica*

Tesis Doctoral:

Eva M^a Guillamón Torres

Directora:

Dra. Rosa M. Llusar Barelles



ROSA M. LLUSAR BARELLES, PROFESORA TITULAR DEL ÁREA DE QUÍMICA FÍSICA DE LA UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓN

CERTIFICA: Que Eva M^a Guillamón Torres, 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 “*Clústeres Calcogenuro de Metales del Grupo 6 con Relevancia en Catálisis Asimétrica y Bifásica*” 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, firmo el presente certificado en Castellón a 14 de abril de 2009.

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

Departament de Química Física i Analítica
Telf. 964728067 / Fax 964728066
Campus Riu Sec s/n
12071 Castelló

AGRADECIMIENTOS

Como dice la canción, todo lo que empieza tiene un final y parece ser que el de este trabajo ya llegó. Esto significa que también ha llegado el momento de agradecer, no va a ser esta Tesis la primera que no tenga agradecimientos, así que, allá voy.

Desde estas líneas, que son pocas para lo que en ellas se encierra, ha llegado el momento de hacer llegar mi agradecimiento a todas aquellas personas que se han visto implicadas en la realización de este trabajo de investigación. Voy a hacerlo de forma nominal, por lo que espero no olvidar a nadie.

Antes de nada, me gustaría hacer hincapié en que las personas que van a aparecer a continuación no lo van a hacer de modo directamente proporcional al grado de importancia, será siguiendo un orden aleatorio desde el trabajo a la familia.

En primer lugar, aunque suene a tópico, quiero agradecerle a Rosa la confianza que depositó en mí un día y el apoyo que me ha brindado en todo momento a lo largo de todos estos años, que no son pocos. Muchas gracias por darme la oportunidad de trabajar bajo tu dirección y de continuar mi formación al lado tuyo pues pienso que nadie lo podría haber hecho mejor.

Las siguientes personas a las que quiero agradecer toda su ayuda, que no es poca, es a las personas con las que paso la mayor parte del día y son mis compañeros de laboratorio: Sonia, M^a Dolores, Tony, Carola, Marta, Cristian, Iván y Tomás porque se han involucrado en mi trabajo de forma activa y porque hemos compartido, además de pipetas, disolventes, guantes, matraces (que no se me olviden los olores) momentos de todo tipo: defensas de tesis, comidas, cenas y ¡hasta bodas y nacimientos! ¡Sois los mejores!

No me quiero olvidar de todos los visitantes que han pasado por el laboratorio aunque han estado menos tiempo entre nosotros también han aportado su granito de arena y son: Sergey, Andrés, Carmen Esther, Rita, Maxim, Sascha, Artem y Kaplan. Del mismo modo, también me acuerdo de las personas con las que yo he compartido parte de su tiempo en Ginebra que son el grupo de investigación del profesor Jerome Lacour y con las que he disfrutado muchísimo, además de aprender un montón, claro.

No tan relacionados laboralmente pero sí personalmente, que no sé qué es más importante, son las personas que vienen a continuación. Así en general, al

departamento de QFA y, más especialmente, al Moli, Sixte, Mónica, Juan, Raquel, Xexo, Silvia, Pato, Mayte, Lourdes, Pamela, Natal, Ederley, Víctor y Armando. Con todos vosotros he tomado tropecientos cafés, más de una comida, más de una merienda y, lo más importante, me he reído muchísimo y, como ya sabréis, la alegría es un ingrediente esencial en la receta de la vida, por lo tanto, esto quiere decir que me habéis hecho muy fácil mi estancia aquí, me he sentido muy apreciada entre vosotros, así que, GRACIAS. Merche, alias la súper secretaria ¿creías que te escapabas? Pues no, tú eres la primera persona en la que hay que pensar cuando decimos: "...Departamento de Química Física y Analítica...". Desde mi más humilde opinión, creo que te mereces el título de directora del mismo pues sin ti y sin todo tu trabajo, creo que éste no sería lo mismo.

También siento que debo agradecer su labor a todos los miembros de Servicios Centrales, sin los que parte del trabajo presentado en esta Tesis no habría sido posible, especialmente a Lourdes, Cristina y Gabriel, con los que la interacción ha sido más directa. Por supuesto no me quiero olvidar de otras muchas personas, miembros de esta Universidad, que se han interesado por mi trabajo.

Más allá de la comunidad universitaria existen muchas cosas, entre ellas, los amigos y la familia. Estas personas para mí son de vital importancia y constituyen los dos pilares más fuertes en mi vida. Entre mis amigas, Nuria, Eli, M^a Carmen, M^a José, me gustaría agradecer de forma más especial a Raquel, además de ratos inolvidables y largas conversaciones, su admiración y preocupación por mí y por todo lo que me rodea, desde mi trabajo hasta mi familia.

Como siempre, hay personas con las que se tiene más afinidad que con otras. Vosotros ya sabéis quiénes sois y me gustaría que supierais que sois responsables de que este trabajo se haya realizado porque me habéis levantado cuantas veces he caído. Por lo tanto, me gustaría que sintierais esta Tesis como parte vuestra también.

Finalmente, le toca el turno a mi familia. Por un lado, a mis padres y hermanos (¡cuñada incluida, cómo no!). ¿Qué os voy a decir a vosotros que no os haya dicho antes? MUCHÍSIMAS GRACIAS por todo, no sólo por lo concerniente a este trabajo, que son horas de paciencia y apoyo desmesurado, sino por todo lo que tiene que ver con mi vida. Sabéis que sin vosotros yo no sería nadie, me habéis enseñado a ser mejor persona cada día y a superar cada obstáculo a lo largo de toda mi vida. Desde aquí me gustaría deciros que me siento muy orgullosa de tener la familia que tengo y que no os cambio por nada en el mundo. Por el otro lado, a

Fabra, que siempre has estado ahí mostrando todo tu apoyo, comprensión y cariño además de saber arrancarme una sonrisa aun cuando tengo ganas de llorar, algo que sólo tú sabes hacer. Y muy tiernamente, a Marcos, que un 27 de octubre cambiaste mi vida y, desde entonces, no ha hecho más que prosperar y aumentar mi felicidad. ¡Eres lo mejor que he hecho en mi vida! ¡Te quiero enano!

*Esta Tesis Doctoral la dedico con mucho cariño a mis padres y hermanos,
a Fabra y, muy especialmente,
a Marcos*

PRÓLOGO

Es muy difícil resumir en una página todo lo que hay invertido en este trabajo: tiempo, esmero, constancia y, sobre todo, mucha ilusión. A pesar de ello, voy a tratar de hacerlo de forma breve y concisa.

Desde el punto de vista industrial, los clústeres calcogenuro de metales del grupo 6 resultan muy interesantes puesto que la robustez de estos sistemas unida a la gran versatilidad que presentan atendiendo a los ligandos incorporados determinan el uso posterior de los mismos. Esta peculiaridad hace que el abanico de posibles aplicaciones sea bastante amplio abarcando desde la catálisis hasta su uso como agentes de contraste.

La presente tesis doctoral aborda el estudio de la química de estos clústeres calcogenuro de molibdeno o wolframio que presentan geometría cuboidal capaces de incorporar un segundo metal de transición. El contenido de este estudio está distribuido en siete capítulos. En el primero de ellos se hace alusión, en términos generales, a las aplicaciones de complejos de metales de transición en procesos catalíticos así como a las características estructurales y electrónicas de los clústeres M_3Q_4 y $M_3M'Q_4$. En el segundo capítulo se exponen, de forma muy resumida, los principales objetivos del trabajo de investigación que se presenta. A continuación, el tercer capítulo se centra en la síntesis, caracterización estructural y estudio de propiedades ópticas de los clústeres homo- y heterodimetálicos. En el cuarto capítulo de la presente memoria doctoral se describen los estudios combinados teóricos y experimentales llevados a cabo sobre la reactividad de los sistemas tri- y tetrametálicos en diferentes procesos o transformaciones químicas. Seguidamente, en el capítulo quinto se detalla la síntesis y caracterización de los compuestos objeto de estudio. El sexto capítulo resume las conclusiones más destacadas extraídas de este trabajo de investigación. Finalmente, el capítulo séptimo incluye los artículos publicados que guardan una relación directa con la memoria doctoral que aquí se presenta.

RESUMEN

El trabajo de investigación que se expone en esta Tesis Doctoral presenta la síntesis de una nueva familia de compuestos trinucleares de fórmula general $[M_3Q_4X_3(\text{difosfina})_3]^+$ ($M = \text{Mo, W}$; $Q = \text{S, Se}$; $X = \text{Cl, Br, H}$) y son el punto de partida para la preparación de nuevos derivados heterodimetálicos $M_3M'Q_4$ ($M' = \text{Cu, Pd y Ni}$). Atendiendo a la naturaleza del ligando difosfina incorporado a la unidad, estos compuestos poseen diferentes propiedades. Concretamente, se han incorporado difosfinas solubles en agua y difosfinas ópticamente activas con el fin de estudiar y evaluar las cualidades de los nuevos derivados en catálisis bifásica (de bajo impacto medioambiental) y en catálisis asimétrica, respectivamente. También se presenta la asociación de los aniones quirales TRISPHAT, BINPHAT y TMT(Ph) con los sistemas racémicos $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{difosfina})_3]^+$ y $[\text{Mo}_3M'\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]^+$ (con difosfina = dmpe, dppe) para su resolución. Finalmente, se detallan todos los estudios teóricos llevados a cabo sobre diferentes sistemas. Concretamente, la epimerización del catión $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3]^+$, la protonación del clúster hidruro $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$, el equilibrio ácido-base del clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dhmpe})_3]^+$ y la evaluación de la actividad catalítica de los derivados ópticamente puros Mo_3CuQ_4 en reacciones de ciclopropanación.

SUMMARY

The research work described in this thesis presents the synthesis of a new family of trinuclear compounds of general formula $[M_3Q_4X_3(\text{diphosphine})_3]^+$ ($M = \text{Mo, W}$; $Q = \text{S, Se}$; $X = \text{Cl, Br, H}$) which are the precursors for the preparation of new heterodimetallic derivatives $M_3M'Q_4$ ($M' = \text{Cu, Pd y Ni}$). According to the nature of the diphosphine ligand incorporated into the unit, these compounds have different properties. Specifically, water soluble diphosphines and optically pure diphosphines have been coordinated in order to study and evaluate the qualities of these new derivatives in bifasic catalysis (environmentally friendly) and asymmetric catalysis, respectively. The association of the chiral anions TRISPHAT, BINPHAT y TMT(Ph) with the racemic mixtures $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{diphosphine})_3]^+$ and

$[\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]^+$ (con diphosphine = dmpe, dppe) for their resolution is also presented. Finally, all the theoretical studies carried out on different systems are detailed. Specifically, the $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3]^+$ cation epimerización, protonation of the $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ hydride cluster, the acid-base equilibrium in aqueous media of the $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dhmpe})_3]^+$ cluster and the evaluation of the catalytic activity of optically pure Mo_3CuQ_4 derivatives in cyclopropanation reactions.

Abreviaturas

bathophen	4,7-difenil-1,10-fenantrolina (<i>bathophenantroline</i>)
BINAP	2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo
BINPHAT	1,1'-binaftaleno-2,2'-diolato(bis(tetracloro-1,2-bencendiolato)fosfat(V))
bipy	bipiridina
ⁿ Bu ₄ N	tetrabutilamonio
<i>ca.</i>	<i>Circa</i> (aproximadamente)
(<i>S,S</i>)-CHIRAPHOS	(2 <i>S,3S</i>)-(-)-2,3-bis(difenilfosfino)butano
cod	ciclooctadieno
Cp	ciclopentadienilo
Cp*	pentametilciclopentadienilo
Cp'	metilciclopentadienilo
Cy	cisteína
dba	dibencilidenacetato
DC	Dicroísmo Circular
DET	dietiltartrato
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
dhmpe	1,2-bis(bis(hidroximetil)fosfino)etano
dhp ₂ pe	1,2-bis(bis(hidroxipropil)fosfino)etano
difosfina*	difosfina quiral
diMebipy	dimetilbipiridina
DIPAMP	(<i>S</i>)-(2-metoxifenil)-[2-[(2-metoxifenil)-fenilfosfanil]etil]-fenilfosfina
dmad	dimetil acetilendicarboxilato
dmpe	1,2-bis-(dimetilfosfino)etano
DOPA	3,4-dihidroxi-L-fenilalanina
dppe	1,2-bis-(difenilfosfino)etano
dppen	1,2-bis-(dimetilfosfino)eteno
dppm	1,2-bis-(difenilfosfino)metano
ee	exceso enantiomérico
EM	Espectro de masas

ESI	Ionización electrospray
Et	etilo
<i>et al.</i>	<i>et alii</i> (y otros autores)
HDS	hidrodesulfuración
HOMO	<i>High Occupied Molecular Orbital</i>
<i>in vitro</i>	realizado en un tubo de ensayo
<i>in vivo</i>	realizado dentro de un organismo vivo
IR	Infrarrojo
L	ligando
LUMO	<i>Low Unoccupied Molecular Orbital</i>
[M] ⁺	pico molecular
Me	metilo
(R,R)-Me-BPE	(+)-1,2-bis((2R,5R)-2,5-dimetilfosfolano)etano
(R,R)-Me-DUPHOS	(-)-1,2-bis((2R,5R)-2,5-dimetilfosfolano)benceno
(-)-mentol	3-p-mentanol, mentomentol
m/z	relación masa-carga
Oi-Pr	isopropóxido, <i>tert</i> -butil hidroperóxido
ORTEP	<i>Oak Ridge Thermal-Ellipsoid Plot</i>
PEt	grupo etilfosfina
Ph	fenilo
phen	fenantrolina
PPh ₃	trifenilfosfina
QM/MM	<i>quantum mechanics/ molecular mechanics</i>
rd	relación diastereoisomérica
Rdto.	Rendimiento
RMN	Resonancia magnética nuclear
tacn	1,4,7-triazaciclonoanano
tdci	cis-1,3,5-trideoxi-1,3,5-tris(dimetilamino)inositol
TMT(Ph)	fosfato hexacoordinado derivado de la manosa
TRISPHAT	[Tris(tetraclorobencenodiolato)fosfato(V)]
u.m.a.	unidad de masa atómica
UV-Vis	Ultravioleta-Visible

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Aspectos Generales.....	3
1.2. Bibliografía.....	16
2. OBJETIVOS.....	19
3. CLÚSTERES M_3Q_4 Y $M_3M'Q_4$	23
3.1. Introducción.....	25
3.2. Compuestos trinucleares de Mo y W con unidad M_3Q_4	29
3.2.1. Clústeres halogenuro $[M_3Q_4X_3(\text{difosfina})_3]^+$ ópticamente activos.....	29
3.2.2. Clústeres hidruro $[M_3Q_4H_3(\text{difosfina})_3]^+$ ópticamente activos.....	47
3.2.3. Clústeres M_3S_4 con difosfinas solubles en agua.....	57
3.3. Complejos tetranucleares de molibdeno y wolframio $M_3M'Q_4$	63
3.3.1. Clústeres Mo_3CuQ_4 ópticamente activos.....	66
3.3.2. Clústeres M_3PdS_4 y Mo_3NiQ_4 ópticamente activos.....	75
3.4. Bibliografía.....	83
4. EQUILIBRIOS Y MECANISMOS DE REACCIÓN DE CLÚSTERES M_3Q_4 Y $M_3M'Q_4$	91
4.1. Introducción.....	93
4.2. Epimerización.....	96
4.3. Protonación de clústeres hidruro $[M_3S_4H_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$	107
4.4. Equilibrio ácido-base en clústeres solubles en agua.....	113
4.5. Ciclopropanación de α -olefinas catalizada por clústeres Mo_3CuQ_4	122
4.6. Bibliografía.....	131

5.	SECCIÓN EXPERIMENTAL.....	135
5.1.	Síntesis.....	137
5.1.1.	Técnicas Generales.....	137
5.1.2.	Síntesis de precursores.....	138
5.1.3.	Síntesis y caracterización de clústeres trinucleares $[M_3Q_4(\text{difosfina})_3X_3]^+$ (M = Mo, W; Q = S, Se; X = Cl, Br, H; difosfina = Me-BPE, dppen, dhmpe).....	146
5.1.4.	Síntesis y caracterización de clústeres cuboidales $[M_3M'Q_4X_4(\text{Me-BPE})_3]^+$ (M=Mo, W; M'=Cu, Pd, Ni; Q=S, Se; X=Cl, Br, H).....	159
5.2.	Determinación estructural.....	165
5.2.1.	Generalidades de la toma de datos y resolución.....	165
5.2.2.	Estructura de $[Mo_3S_4Br_3(\text{dppen})_3][\text{TRISPHAT}]$ [1][TRISPHAT]	166
5.2.3.	Estructura de $P\text{-}[Mo_3S_4Cl_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3](PF_6)$ P-[4](PF₆)	170
5.2.4.	Estructura de $M\text{-}[Mo_3S_4Cl_3((S,S)\text{-Me-BPE})_3](PF_6)$ M-[4](PF₆)	174
5.2.5.	Estructura de $P\text{-}[W_3S_4Br_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]Br$ P-[5]Br	178
5.2.6.	Estructura de $P\text{-}[W_3Se_4Br_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3](PF_6) \cdot CH_2Cl_2$ P-[7](PF₆)	184
5.2.7.	Estructura de $P\text{-}[W_3S_4H_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]Br$ P-[10]Br	188
5.2.8.	Estructura de $[Mo_3S_4Cl_3(\text{dhmpe})_3]Cl$ [11]Cl	192
5.2.9.	Estructura de $[Mo_3S_4Cl_3(\text{dppe})_3][\text{TRISPHAT}] \cdot 2C_6H_6$	196
5.2.10.	Estructura de $P\text{-}[Mo_3(CuCl)_{0.13}S_4Cl_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3](CuCl_2)$ P-[13](CuCl₂)	201
5.2.11.	Estructura de $M\text{-}[Mo_3(CuCl)S_4Cl_3((S,S)\text{-Me-BPE})_3](CuCl_2)$ M-[13](CuCl₂)	206
5.3.	Estudio Teórico.....	210
5.4.	Bibliografía.....	212
6.	CONCLUSIONES.....	215

7. PUBLICACIONES.....223

- “Unprecedented Stereoselective Synthesis of Catalytically Active Chiral Mo_3CuS_4 Clusters”. Marta Feliz, E. Guillamón, R. Llusar, C. Vicent, Salah-Eddine Stiriba, J. Pérez- Prieto and M. Barberis. *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 1486-1492.....225
- “Synthesis, Crystal Structure, Aqueous Speciation, and Kinetics of Substitution Reactions in a Water-Soluble Mo_3S_4 Cluster Bearing Hydroxymethyl Diphosphine Ligands”. A.G. Algarra, M. G. Basallote, M.J. Fernández-Trujillo, E. Guillamón, R. Llusar, M.D. Segarra, and C. Vicent. *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 7668-7677.....233
- “ C_3 -Symmetric Trinuclear Molybdenum Cluster Sulfides: Configurational Stability, Supramolecular Stereocontrol, and Absolute Configuration Assignment”. R. Frantz, E. Guillamón, J. Lacour, R. Llusar, V. Polo, and C. Vicent. *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 10717-10723.....243
- “Insight into the mechanism of diazocompounds transformation catalyzed by hetero cuboidal clusters $[\text{Mo}_3\text{CuQ}_4(\text{MeBPE})_3\text{X}_4]^+$, (Q = S, Se; X = Cl, Br): The catalytically active species”. E. Guillamón, R. Llusar, J. Pérez-Prieto, Salah-Eddine Stiriba. *J. Org. Chem.* **2008**, *693*, 1723-1727.....251

1. Introducción

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Aspectos Generales	3
1.2. Bibliografía.....	16

“Todas las probabilidades son del 50%: las cosas o bien ocurren o bien no ocurren”.

1.1. ASPECTOS GENERALES

Durante las últimas cuatro décadas, la química de los metales de transición coordinados a calcógenos ha experimentado una gran evolución dado que el carácter blando del azufre y selenio ha permitido la formación de una amplia variedad de complejos metálicos. Este tipo de sistemas no sólo son interesantes a nivel sintético, sino que resultan de gran relevancia a la hora de comprender el mecanismo de algunos procesos catalíticos, tanto industriales como biológicos.^{1,2} El interés por estos compuestos se vio incrementado a finales de la década de los noventa al quedar demostrada la capacidad de los mismos para actuar como limitadores ópticos o como agentes de contraste en medicina.^{3,4}

El campo de los calcogenuros de metales del grupo 6 está dominado por la presencia de compuestos clúster. El término clúster fue introducido por Cotton en la década de los sesenta para designar a los compuestos formados por dos o más metales con interacciones directas entre ellos.⁵ Una de las características más importantes de los clústeres metálicos con calcógenos, que los diferencia de otro tipo de clústeres, es su robustez, consecuencia directa de la presencia de calcogenuros puente que mantienen unidos los átomos metálicos. Esta peculiaridad permite modificar el entorno de coordinación del clúster con el propósito de conferir a estos complejos una determinada propiedad, como por ejemplo quiralidad, solubilidad en agua o actividad redox. Las dos primeras propiedades resultan de gran relevancia para el desarrollo de catalizadores homogéneos tanto en procesos estereoselectivos como de bajo impacto medioambiental, respectivamente.

La química de coordinación nace en base a la teoría desarrollada por Alfred Werner, la cual establece que en los complejos metálicos el metal M estará rodeado por ligandos L siguiendo un patrón geométrico bien definido. En sus primeros trabajos sobre la estructura de los complejos de coordinación, Werner va más allá y predice que los complejos octaédricos coordinados a dos o tres ligandos bidentados deberían presentar dos estructuras enantioméricas.^{6,7} Esta importante hipótesis queda demostrada posteriormente por el propio Werner mediante la resolución de las dos formas enantioméricas del complejo de cobalto (III), $[\text{Co}\{\textit{cis}\text{-Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2\}_3]^{6+}$, representadas en la figura 1.1,⁸ hecho que pone de manifiesto que la presencia de un átomo de carbono no es un prerequisite para que un compuesto presente quiralidad, como se había pensado hasta ese momento.

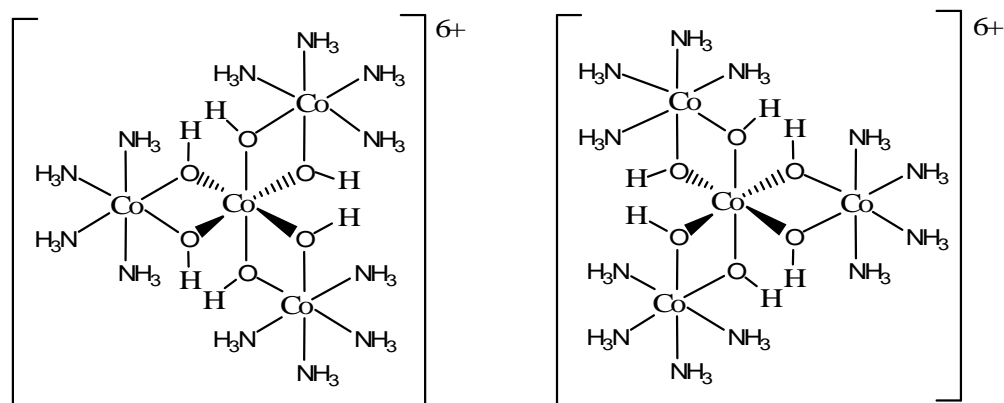


Figura 1.1. Par enantiomérico del complejo $[Co\{cis-Co(NH_3)_4(OH)_2\}_3]^{6+}$.

El concepto de quiralidad tiene gran importancia tanto en química bioinorgánica, donde los ligandos son quirales por naturaleza, como en catálisis asimétrica. El interés en este último ámbito tuvo su reconocimiento en el año 2001 con la concesión del premio Nobel de Química compartido entre el doctor William S. Knowles y los profesores Ryoji Noyori y K. Barry Sharpless. El premio les fue otorgado por su aportación a la catálisis asimétrica mediante el desarrollo de catalizadores de metales de transición para dos clases de reacciones sintéticas de gran interés industrial: las oxidaciones y las hidrogenaciones estereoselectivas.

A principios de la década de los sesenta existían serias dudas acerca de la viabilidad de los procesos de hidrogenación asimétrica catalizada por complejos metálicos. En 1968 Williams Knowles demuestra que es posible hidrogenar un sustrato no quiral y obtener un producto quiral utilizando como catalizador un complejo de rodio (I) ópticamente activo.⁹ La estrategia básica de Knowles consistió en reemplazar la trifenilfosfina en el catalizador de Osborn y Wilkinson, $[(PPh_3)_3RhCl]$, por el enantiómero de una fosfina quiral conocida e hidrogenar una olefina proquiral, obteniendo un modesto exceso enantiomérico que puso de manifiesto por primera vez que era posible conseguir la hidrogenación catalítica asimétrica. De esta manera, Knowles y colaboradores dieron con el proceso Monsanto para la síntesis industrial de la L-DOPA, representado en la figura 1.2.

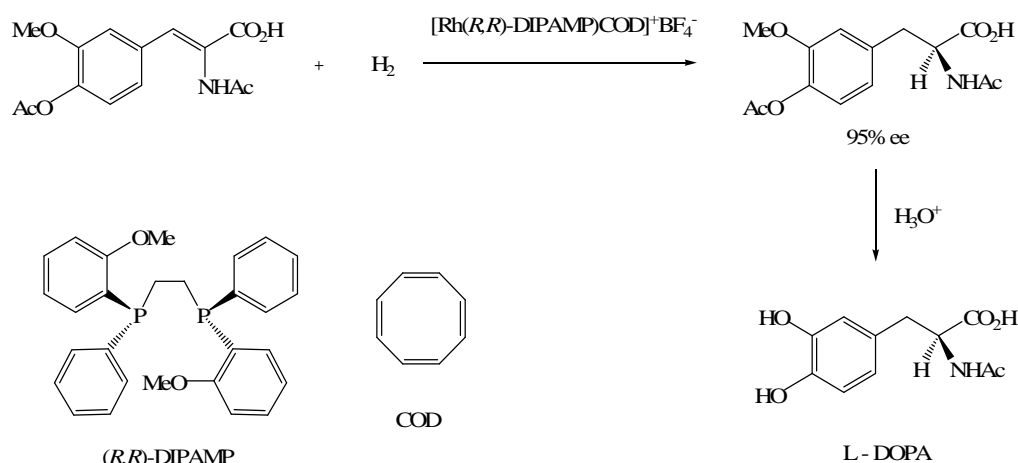


Figura 1.2. Esquema de la síntesis Monsanto de L-DOPA utilizando la hidrogenación catalítica asimétrica.

Sin embargo, la utilización óptima de catalizadores asimétricos requería que aumentaran los excesos enantioméricos, lo que suponía incrementar la diferencia de energía entre los complejos diastereoisoméricos activados. Es aquí donde toma importancia el trabajo de Ryoji Noyori quien, en 1980, junto con Takaya, descubre que al coordinar la difosfina quiral atropoisomérica 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo (comúnmente BINAP) a rodio (I), se obtienen catalizadores de gran efectividad en diferentes reacciones de catálisis asimétrica. Unos años más tarde, Noyori descubre que determinados complejos de rutenio (II) coordinados a la difosfina BINAP sirven como precursores catalíticos para la hidrogenación altamente enantioselectiva de un rango muy amplio de ácidos carboxílicos α,β y β,γ insaturados.¹⁰ Por otro lado, se puede hidrogenar una gran variedad de cetonas funcionalizadas en presencia de complejos quirales de rutenio del tipo [RuX(areno)(binap)]X o RuX₂(binap) (X = Cl, Br, I) de manera altamente enantioselectiva y predecible, por ejemplo, para convertir con alta pureza enantiomérica ésteres β -cetocarboxílicos en β -hidroxiésteres. Además, mientras que la mayoría de las reacciones de catálisis homo- y heterogénea saturan enlaces múltiples carbono-carbono utilizando hidrógeno molecular, el catalizador de rutenio (II) de Noyori actúa selectivamente sobre grupos carbonilo en presencia de una base. Un ejemplo de esta reacción es la síntesis de la vitamina E que se muestra en la figura 1.3.

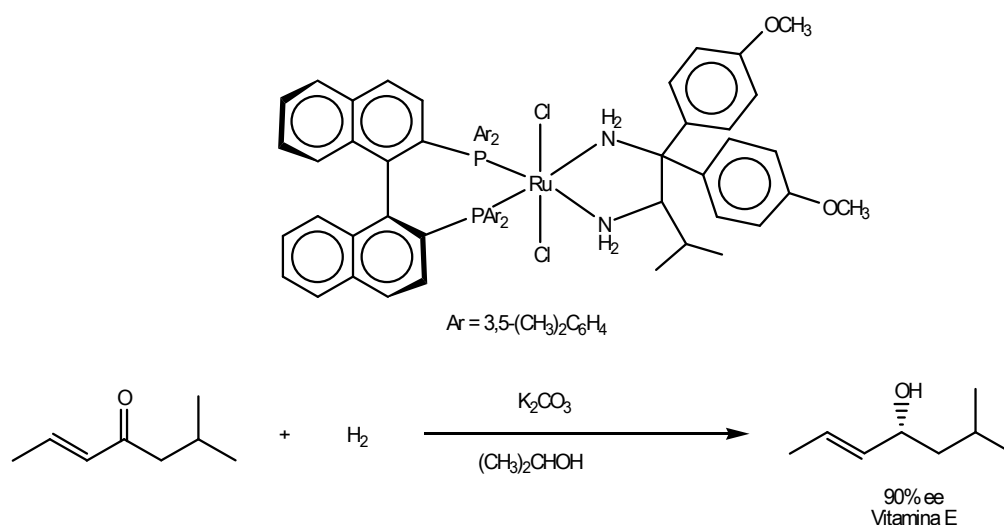


Figura 1.3. *Hidrogenación enantioselectiva de una enona utilizando el catalizador de Noyori.*

En referencia al trabajo del tercer galardonado, Barry Sharpless, cabe destacar que ha desarrollado catalizadores quirales para reacciones de oxidación de suma importancia, como la epoxidación (reacción descubierta por Sharpless y Kazuki en 1980) bajo control estereoquímico. El uso del catalizador de Sharpless, $\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4/D\text{-}(\text{---})\text{-DET}$ (DET = dietiltartrato), permite predecir la estereoselectividad gracias a la regioselectividad con la que transcurre. El interés de la epoxidación de Sharpless como herramienta industrial para síntesis orgánica surge a raíz de que Sharpless y colaboradores descubrieran que el proceso de epoxidación asimétrico se puede dirigir con cantidades catalíticas del complejo puro de titanio coordinado a tartrato, simplemente añadiendo a la mezcla de reacción tamices moleculares.¹¹ Haciendo uso de esta estrategia se ha desarrollado la producción a escala industrial de varios epoxi-alcoholes de bajo peso molecular muy versátiles en la síntesis de un gran número de compuestos quirales de interés en la industria farmacéutica, como por ejemplo el (*S*)- y (*R*)-glicidol y el (*S*)- y (*R*)-metilglicidol. Además, otro logro de Sharpless es el descubrimiento de las dihidroxilaciones catalizadas asimétricamente por compuestos de osmio (VIII) en presencia de un oxidante, ya que ha supuesto un gran avance con respecto a la comprensión del mecanismo de reacción y ha permitido mejorar el diseño de ligandos más apropiados así como el procedimiento para prepararlos. Brevemente, se puede concluir que las contribuciones de los tres premiados han supuesto un importante avance no sólo en la síntesis industrial de medicamentos de

vital importancia, sino también en la producción agroquímica de feromonas, sabores, fragancias y agentes edulcorantes.

En todos los procesos nombrados anteriormente intervienen complejos quirales de metales de transición como catalizadores asimétricos, sin embargo, a pesar de que el primer complejo metálico octaédrico ópticamente activo fue descubierto por Werner en 1911, no es hasta 1970 cuando se publica el primer complejo organometálico quiral de fórmula $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^*(\text{CO})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$ con un entorno de coordinación tetraédrico.^{12,13} Diez años después, en 1980, entran en escena los primeros clústeres trinucleares ópticamente activos de fórmula $\text{SFeCoMoCp}(\text{CO})_8$ y $\text{SFeCoMoCp}(\text{CO})_7((R)\text{-PMePrPh})$, en los que los tres metales y el calcógeno ocupan los vértices de un tetraedro, tal como se ilustra en la figura 1.4.^{14,15}

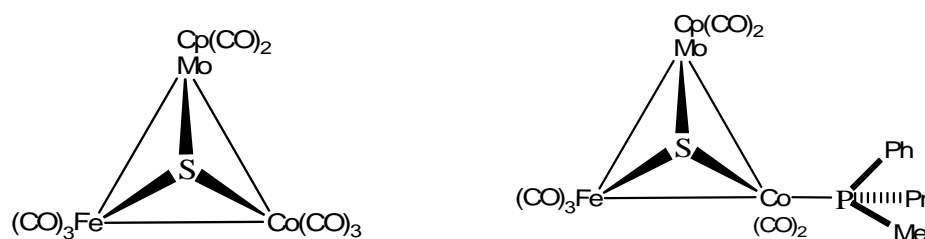


Figura 1.4. Estructuras de los compuestos $\text{SFeCoMoCp}(\text{CO})_8$ y $\text{SFeCoMoCp}(\text{CO})_7((R)\text{-PMePrPh})$, respectivamente.

A partir de las dos estructuras anteriores es fácil entender la complejidad de obtener clústeres quirales M_4 o EM_3 ($\text{E} = \mu_3\text{-L}$) basados en la molécula de tetrahedro ya que, mientras la introducción de cuatro ligandos distintos en un complejo tetraédrico ML_4 sólo requiere la ruptura/formación de un enlace cada vez, la formación de moléculas de tipo tetrahedro conlleva la ruptura/formación de muchos enlaces al mismo tiempo, tal y como se representa en la figura 1.5. Además, a esta dificultad de síntesis se suma la falta de técnicas de purificación sencillas y baratas para la obtención de estos complejos en su forma ópticamente pura.

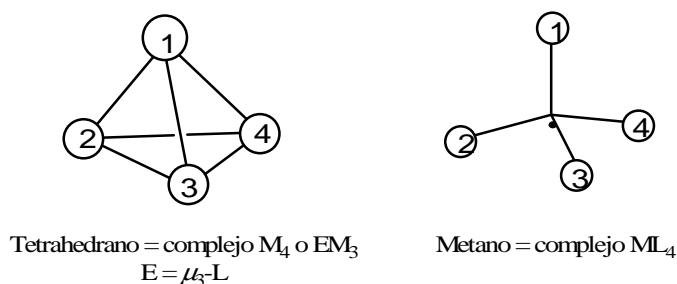


Figura 1.5. *Isomería estructural en el tetraedro asimétrico.*

Tunik y colaboradores, siguiendo las estrategias de trabajo de Knowles, Noyori y Sharpless, han obtenido clústeres quirales mediante coordinación de la difosfina BINAP. Concretamente, han preparado y caracterizado varios hidruros de rutenio de fórmula $H_4Ru_4(CO)_{10}(\mu_2-(S)\text{-BINAP})$ y $H_4Ru_4(CO)_9(\mu_3-(S)\text{-BINAP})$.¹⁶ A diferencia de los clústeres basados en la estructura del tetraedro, donde la quiralidad proviene de la presencia de cuatro centros metálicos distintos, en estas unidades de rutenio esta propiedad está asociada a la presencia de un ligando ópticamente activo. Cabe destacar que la inducción quiral en clústeres polinucleares coordinados a la BINAP puede ser modificada y realizada por la ausencia de elementos impropios de simetría debida a la coordinación particular de los ligandos alrededor de cada centro metálico.¹⁷⁻²⁰

Tal y como se ha expuesto, las propiedades de un clúster se pueden modificar en función de las características de los ligandos coordinados a los centros metálicos. Entre la gran variedad de ligandos disponibles para ello, las fosfinas han jugado y siguen jugando un papel fundamental en procesos industriales catalizados por complejos de coordinación. Así, mientras que en catálisis asimétrica la propiedad que resulta clave es la quiralidad de las difosfinas, si nos centramos en catálisis bifásica de bajo impacto medioambiental, el factor determinante es la solubilidad en agua. Por este motivo, la química de compuestos organometálicos de metales de transición solubles en agua ha sido objeto de numerosos estudios desde la década de los ochenta.²¹⁻²⁵ La ventaja de estos catalizadores solubles en agua reside en la facilidad con la que los productos orgánicos obtenidos pueden ser separados del medio acuoso una vez finalizada la reacción catalítica, permitiendo de forma rápida y sencilla la recuperación del catalizador, requisito indispensable en este tipo de procesos.

La coordinación de fosfinas solubles en agua a metales constituye la vía más directa y sencilla de preparar catalizadores adecuados en procesos que involucren una fase acuosa y otra orgánica. Entre estas fosfinas encontramos dos clases bien diferenciadas: las que contienen grupos hidroxilo y las que se encuentran sulfonadas. Si prestamos atención a su estabilidad en medio acuoso, estas últimas se oxidan fácilmente en el transcurso de determinados procesos catalíticos, lo que las hace menos atractivas para este fin.²⁶ Por esta razón, las difosfinas con grupos hidroxilo son una buena alternativa a la hora de desarrollar nuevos complejos de metales de transición solubles en agua para aplicaciones catalíticas específicas. A pesar del potencial de estas hidroxifosfinas, su uso en catálisis bifásica surge hace poco más de una década, hecho que aumenta el interés por su estudio ya que se trata de una nueva línea de investigación con mucho por descubrir.

Actualmente, no existen muchos ejemplos de compuestos de coordinación con fosfinas solubles en agua. La mayoría de estos complejos son monometálicos y se encuentran coordinados a mono- o difosfinas. Dentro de los derivados monometálicos con monofosfinas se encuentran los complejos de níquel (II),²⁷ molibdeno (0)²⁸ y paladio (0).²⁹ En lo que respecta a los compuestos monometálicos coordinados a difosfinas se hallan complejos de rodio (III),³⁰ renio (V), (I),^{26,31} platino (II)³² y níquel (II).³³ El número de ejemplos se reduce a tan sólo dos en el caso de los compuestos dimetálicos que incorporan fosfinas hidrosolubles: el complejo de cobre (I) $[\text{Cu}\{\text{CyP}(\text{CH}_2\text{OH})_2\}_2]$ y el clúster de oro (0) $\text{Au}_2(\text{dhmp})_2$.^{34,35} Resulta importante destacar que no existen ejemplos en la bibliografía de clústeres trimetálicos coordinados a mono- o difosfinas solubles en agua.

Con objeto de investigar la posible aplicación de los clústeres calcogenuro de molibdeno y wolframio tanto en catálisis asimétrica como en procesos catalíticos de bajo impacto medioambiental, el presente trabajo de investigación se ha centrado en el desarrollo de compuestos tri- y tetranucleares de dichos metales, M, con unidades M_3Q_4 y $\text{M}_3\text{M}'\text{Q}_4$, en los que el ligando Q puede ser azufre o selenio y M' es un segundo metal de transición. Cabe destacar que este tipo de clústeres metálicos constituyen unidades muy robustas, lo que permite modificar el entorno de coordinación alrededor de M en función de la propiedad deseada manteniendo la integridad de esta unidad. En el caso de los compuestos $\text{M}_3\text{M}'\text{Q}_4$ está ampliamente demostrada su capacidad para actuar como catalizadores en una gran variedad de reacciones orgánicas. Además, tal como se verá posteriormente, este tipo de unidades

estructurales se encuentran presentes en una gran cantidad de metaloenzimas, como por ejemplo la nitrogenasa, donde está presente el clúster con estructura de tipo cubano MoFe_3S_4 .^{36,37}

En los clústeres trinucleares de molibdeno y wolframio, las unidades pueden aparecer formando una cadena lineal de tres átomos, una cadena angular con dos únicos enlaces metal-metal, o más frecuentemente, formando una unidad triangular con tres enlaces simples metal-metal.³⁸ Además, las diferencias en los calcógenos puente, $\mu\text{-Q}$ o $\mu\text{-Q}_2$, dan lugar a dos tipos estructurales diferentes. Por otro lado, en el caso de las unidades tetranucleares, la estructura más habitual es la estructura de tipo cubano, donde los átomos metálicos definen un tetraedro más o menos distorsionado. La figura 1.6 representa las estructuras más comunes dentro de la familia de calcogenuros clúster tri- y tetranucleares de molibdeno y wolframio.

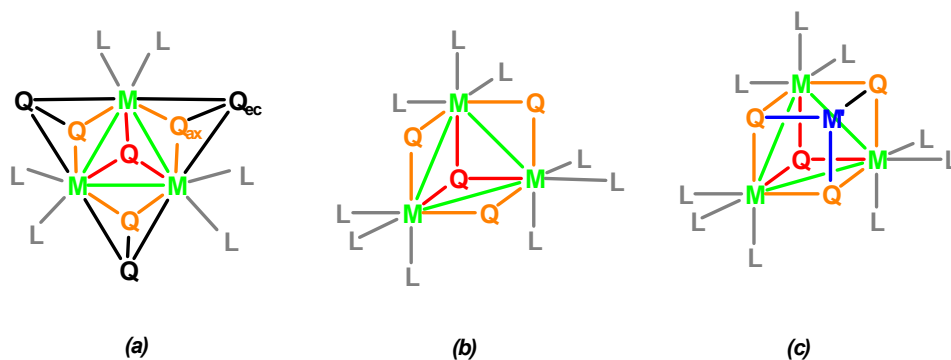


Figura 1.6. Estructuras de los clústeres (a) $[\text{M}_3(\mu_3\text{-Q})(\mu\text{-Q}_2)_3\text{L}_6]$, (b) $[\text{M}_3(\mu_3\text{-Q})(\mu\text{-Q})_3\text{L}_9]$ y (c) $[\text{M}_3\text{M}'(\mu_3\text{-Q})(\mu\text{-Q})_3\text{L}_9]$.

La característica más importante de los complejos del tipo estructural M_3Q_7 es el carácter electrofílico de los calcógenos situados en posición axial (fuera del plano que definen los metales), que les confiere la capacidad para formar agregados supramoleculares.³⁹ En el caso de los complejos del tipo estructural M_3Q_4 , los átomos metálicos presentan entorno octaédrico (sin tener en cuenta el enlace metal-metal) y simetría C_{3v} si los ligandos L son iguales. Sin embargo, cuando estos ligandos L difieren unos de otros, la simetría se reduce a C_3 , siendo el modo de coordinación concreto de los ligandos el responsable de que disminuya su simetría. Esta pérdida de simetría proporciona al clúster quiralidad intrínseca tal y como se

ilustra en la figura 1.7. La coordinación de tres ligandos diferentes, L' , L'' y L''' , a cada átomo metálico hace que desaparezcan los tres planos de simetría que están presentes en el compuesto $M_3(\mu_3-Q)(\mu-Q)_3L_9$, es decir, con $L=L'=L''=L'''$. Esta particularidad da lugar a clústeres en los que está ausente cualquier elemento impropio de simetría y, en consecuencia, los compuestos $M_3(\mu_3-Q)(\mu-Q)_3(L'L''L''')_3$ son quirales.

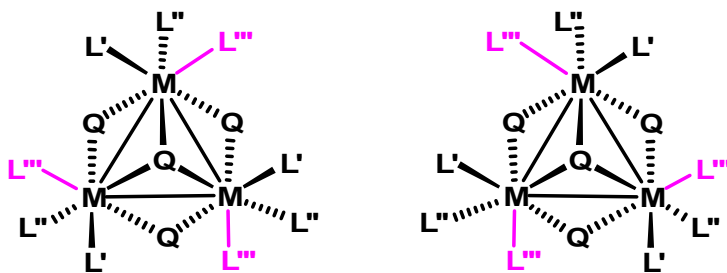


Figura 1.7. Imagen especular del par enantiomérico de fórmula $M_3(\mu_3-Q)(\mu-Q)_3(L'L''L''')_3$.

Otra característica de estos clústeres M_3Q_4 es su geometría de cubo incompleto (ver figura 1.6 (b)), que hace que estos clústeres puedan actuar como metaloligandos frente a un segundo metal para formar compuestos homo- o heterodimetálicos con estructuras de tipo cubano $M_3M'Q_4$. Hasta el momento, se han identificado tres variantes estructurales de estos últimos compuestos directamente relacionadas con la naturaleza del metal M' : estructura de cubo sencillo o doble, si el heterometal es un metal de transición, y estructura tipo sándwich cuando el heterometal es un elemento del bloque p .^{1,2} Estas tres variantes estructurales se representan en la figura 1.8.

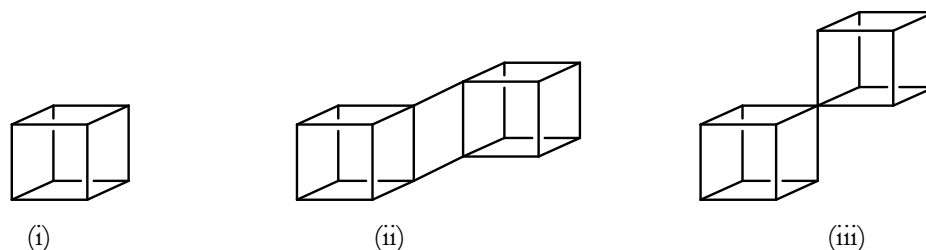


Figura 1.8. Tipos estructurales de los clústeres cuboidales $[M_3M'Q_4]$: (i) estructura de cubo sencillo, (ii) cubo doble con interacciones directas entre aristas, y (iii) estructura tipo “sándwich”.

Hay que señalar que aunque el tipo estructural de cubo doble muestre interacciones entre aristas, no necesariamente existe interacción intermetálica entre los dos cubos.

Únicamente los clústeres heterodimetálicos con ligandos acuo que contienen Co, Ni y Cu, pertenecen a este tipo estructural. {Shibahara, 1991 #63; Shibahara, 1996 #62; Shibahara, 1988 #64} Aún así, en determinadas condiciones experimentales, dichos clústeres heterodimetálicos presentan estructuras de cubo sencillo.

En términos electrónicos, los clústeres trinucleares de molibdeno o wolframio pueden clasificarse en electrónicamente ricos y electrónicamente pobres. Los primeros están constituidos por elementos de la parte derecha del bloque *d* del sistema periódico en bajos estados de oxidación y coordinados a ligandos aceptores- π , como es el caso del clúster $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Por el contrario, en los clústeres electrónicamente pobres los átomos metálicos presentan estados de oxidación altos y están coordinados a ligandos con un mayor carácter dador- σ . En este sentido, el presente trabajo se ha centrado en clústeres pertenecientes al último grupo donde el número de electrones de valencia es aproximadamente el necesario para formar enlaces sencillos entre pares de átomos metálicos adyacentes. Así pues, los clústeres trinucleares electrónicamente pobres deben contener entre 5 y 8 electrones de valencia para formar los enlaces metal-metal.

Para entender el esquema de enlace en estos complejos trinucleares M_3Q_4 de simetría C_{3v} , Cotton y Haas construyeron en 1964 el diagrama energético a partir de la combinación de orbitales atómicos considerando la simetría de la molécula y empleando cálculos semiempíricos de energías de orbitales. La figura 1.9 representa el orden energético de los orbitales moleculares que intervienen en el enlace metal-metal.^{5,40,41} En función de este diagrama, estos clústeres trinucleares pueden acomodar 6 electrones asociados al enlace metálico con la configuración $(1a_1)^2(1e)^4$. Además, uno o dos electrones pueden ocupar el orbital $2a_1$, que tiene carácter no enlazante o ligeramente antienlazante.

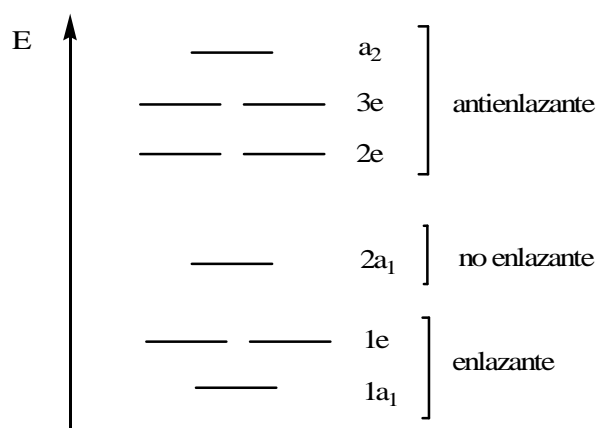


Figura 1.9. Perfil energético simplificado de los orbitales de carácter metálico para la unidad M_3Q_4 .

Hasta la fecha, la mayoría de los clústeres trimetálicos M_3Q_4 publicados son electrónicamente precisos o, lo que es lo mismo, contienen seis electrones asociados a la unidad trimetálica y un estado de oxidación formal para cada metal de (IV). Únicamente existen dos excepciones conocidas: los compuestos $[Mo_3S_4Cl_3(dppe)_2(PEt_3)]$ y $[Mo_3S_4Cp^*_3]$, con siete y ocho electrones de valencia, respectivamente.^{42,43}

La incorporación de un segundo metal M' a los clústeres trinucleares origina, tal como se ha señalado anteriormente, complejos heterodimetálicos con estructura de tipo cubano. Desde el punto de vista electrónico, las unidades $M_3M'Q_4$ se diferencian de sus precursores trinucleares en que pueden existir con una población electrónica variable, con un número de electrones metálicos que oscila entre 14 y 17 dependiendo de la naturaleza del heterometal.⁴⁴ Esta variabilidad da lugar a sistemas con una marcada actividad redox y, en algunos casos, ha permitido aislar, para un mismo heterometal, complejos $M_3M'Q_4$ con tres poblaciones electrónicas diferentes, como por ejemplo, el clúster $[Mo_3CoQ_4(dmpe)_3]^+$ que existe con 14, 15 y 16 electrones.⁴⁵

Harris *et al.* han propuesto el esquema cualitativo de orbitales moleculares asociados a la unidad tetrametálica en los clústeres cuboidales heterodimetálicos de molibdeno y wolframio $M_3M'S_4$, donde M' es un metal de transición. Dicho diagrama energético, representado en la figura 1.10,⁴⁶ es el resultado de combinar tres fragmentos octaédricos MS_3L_3 y el tetraédrico $M'S_3L'_3$, de manera que se obtienen cinco orbitales moleculares enlazantes (1e, 1a₁, 2e) asociados a la formación del enlace

metal-metal, los orbitales no enlazantes $2a_1$ y $3e$ y dos orbitales $4e$ y $3a_1$ antienlazantes.

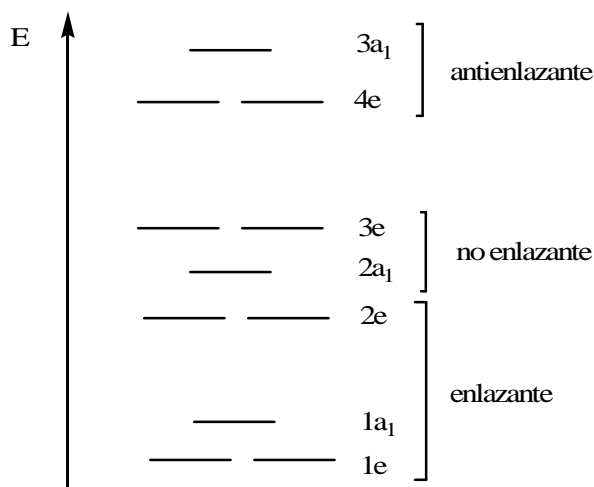


Figura 1.10. Diagrama energético simplificado de los orbitales moleculares de carácter metálico para clústeres $M_3M'S_4$.

Así pues, un compuesto $M_3M'Q_4$ con doce electrones metálicos tiene la configuración electrónica $(1e)^4(1a_1)^2(2e)^4(2a_1)^2$. Sin embargo, la mayoría de este tipo de compuestos contienen entre 14 y 16 electrones metálicos, de manera que se puede dar una ocupación parcial o total de los orbitales $3e$ en cada caso. Únicamente existen dos complejos en los que la unidad tetrametálica dispone de diecisiete electrones: el clúster con estructura de cubo sencillo $[Mo_3CuS_4(tdci)_3Br]^{3+}$, y el compuesto con estructura de doble cubo con interacciones entre Mo-S y Mo-Cu $[\{Mo_3CuS_4(H_2O)_9\}_2]^{8+}$, a partir del cual se puede obtener el cubo sencillo $[Mo_3CuS_4(H_2O)_{10}]^{4+}$ que contiene un electrón desapareado en concordancia con el esquema de enlace de Harris.⁴⁷⁻⁴⁹

Un hecho de especial relevancia en estos clústeres $M_3M'Q_4$ es la dificultad de asignar estados de oxidación a los metales que, en muchos casos, se comportan como especies metálicas con estados de oxidación intermedios. Esta circunstancia, junto a las propiedades intrínsecas de los clústeres metálicos, que se encuentran entre las de los átomos metálicos y los sólidos periódicos, los convierte en materiales altamente atractivos en catálisis. En este sentido, cabe añadir que la aplicación de los compuestos clúster en catálisis combina los aspectos más positivos de los complejos moleculares con los de los sólidos extendidos: por una parte, la eficacia, fácil

modificación y selectividad de los catalizadores homogéneos organometálicos o de coordinación y, por la otra, la estabilidad y efecto cooperativo de los diferentes metales constituyentes de los catalizadores metálicos homogéneos.

El trabajo de investigación realizado durante la presente tesis doctoral se ha centrado en el estudio de clústeres calcogenuro tri- y tetranucleares de molibdeno y wolframio con unidades M_3Q_4 y $M_3M'Q_4$ respectivamente, donde $M' = Cu, Ni$ o Pd , coordinados a difosfinas. Dicho trabajo ha ido dirigido hacia la obtención y caracterización estructural de complejos clúster y su potencial aplicación en catálisis asimétrica y en procesos catalíticos de bajo impacto medioambiental, lo que ha limitado la elección de las difosfinas. En los estudios sobre reactividad de los nuevos compuestos aislados se han combinado técnicas experimentales con métodos teóricos tratando siempre de alcanzar una comprensión más profunda de los mecanismos que gobiernan el comportamiento químico de las nuevas especies y, de este modo, racionalizar los factores que resultan clave a la hora de entender un determinado proceso catalítico.

1.2. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Stiefel, E. I.; Matsumoto, K. In *Honolulu* 1995.
- (2) Weber, T.; Prins, R.; Van Sarten, A. *Transition Metal Sulphides - Chemistry and Catalysis*, 1998.
- (3) Hou, H. W.; Xin, X. Q.; Shi, S. *Coordination Chemistry Reviews* **1996**, *153*, 25-56.
- (4) Yu, S. B.; Watson, A. D. *Chemical Reviews* **1999**, *99*, 2353-2377.
- (5) Muller, A.; Jostes, R.; Cotton, F. A. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1980**, *19*, 875-882.
- (6) Werner, A. Z. *Anorg. Chem* **1893**, *3*, 267.
- (7) von Zelewsky, A. *Stereochemistry of Coordination Compounds*; J.Wiley: Chichester, 1996.
- (8) Werner, A. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1914**, *47*, 3087-3094.
- (9) Knowles, W. S.; Sabacky, M. J. *Chemical Communications* **1968**, 1445.
- (10) Ohta, T.; Takaya, H.; Noyori, R. *Inorganic Chemistry* **1988**, *27*, 566-569.
- (11) Katsuki, T.; Sharpless, K. B. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 5974-5976.
- (12) Werner, A. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1911**, *44*, 1887-1898.
- (13) Brunner, H.; Schindle, H. *Journal of Organometallic Chemistry* **1970**, *24*, C7.
- (14) Richter, F.; Vahrenkamp, H. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1980**, *19*, 65-65.
- (15) Richter, F.; Vahrenkamp, H. *Angewandte Chemie* **1980**, *92*, 66.
- (16) Tunik, S. P.; Pilyugina, T. S.; Koshevoy, I. O.; Selivanov, S. I.; Haukka, M.; Pakkanen, T. A. *Organometallics* **2004**, *23*, 568-579.
- (17) Bruce, M. I.; Nicholson, B. K.; Patrick, J. M.; White, A. H. *Journal of Organometallic Chemistry* **1983**, *254*, 361-369.
- (18) Collin, J.; Jossart, C.; Balavoine, G. *Organometallics* **1986**, *5*, 203-208.
- (19) Deeming, A. J.; Stchedroff, M. J.; Whittaker, C.; Arce, A. J.; De Sanctis, Y.; Steed, J. W. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1999**, 3289-3294.
- (20) Tunik, S. P.; Koshevoy, I. O.; Poe, A. J.; Farrar, D. H.; Nordlander, E.; Haukka, M.; Pakkanen, T. A. *Dalton Transactions* **2003**, 2457-2467.
- (21) Darensbourg, D. J.; Joo, F.; Kannisto, M.; Katho, A.; Reibenspies, J. H.; Daigle, D. J. *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 200-208.

- (22) Ellis, J. W.; Harrison, K. N.; Hoye, P. A. T.; Orpen, A. G.; Pringle, P. G.; Smith, M. B. *Inorganic Chemistry* **1992**, *31*, 3026-3033.
- (23) Herrmann, W. A.; Kulpe, J. A.; Kellner, J.; Riepl, H.; Bahrmann, H.; Konkol, W. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1990**, *29*, 391-393.
- (24) Joo, F.; Toth, Z. *Journal of Molecular Catalysis* **1980**, *8*, 369-383.
- (25) Sinou, D. *Bulletin De La Societe Chimique De France* **1987**, 480-486.
- (26) Reddy, V. S.; Berning, D. E.; Katti, K. V.; Barnes, C. L.; Volkert, W. A.; Ketring, A. R. *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 1753-1757.
- (27) Hope, H.; Olmstead, M. M.; Power, P. P.; Viggiano, M. *Inorganic Chemistry* **1984**, *23*, 326-330.
- (28) Kane, J. C.; Yap, G. P. A.; Rheingold, A. L.; Wong, E. H. *Inorganica Chimica Acta* **1999**, *287*, 209-211.
- (29) Harrison, K. N.; Hoye, P. A. T.; Orpen, A. G.; Pringle, P. G.; Smith, M. B. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1989**, 1096-1097.
- (30) Raghuraman, K.; Pillarsetty, N.; Volkert, W. A.; Barnes, C.; Jurisson, S.; Katti, K. V. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 7276-7277.
- (31) Schibli, R.; Katti, K. V.; Volkert, W. A.; Barnes, C. L. *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 2358-2362.
- (32) Reddy, V. S.; Katti, K. V.; Barnes, C. L. *Inorganica Chimica Acta* **1995**, *240*, 367-370.
- (33) Baxley, G. T.; Miller, W. K.; Lyon, D. K.; Miller, B. E.; Nieckarz, G. F.; Weakley, T. J. R.; Tyler, D. R. *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 6688-6693.
- (34) Berning, D. E.; Katti, K. V.; Barnes, C. L.; Volkert, W. A.; Ketring, A. R. *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 2765-2769.
- (35) Gonschorowsky, M.; Merz, K.; Driess, M. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, 455-463.
- (36) Holm, R. H.; Kennepohl, P.; Solomon, E. I. *Chemical Reviews* **1996**, *96*, 2239-2314.
- (37) Howard, J. B.; Rees, D. C. *Chemical Reviews* **1996**, *96*, 2965-2982.
- (38) Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed.; Wiley: New York (EE.UU.), 1999.
- (39) Llusar, R.; Vicent, C. In *Inorganic Chemistry In Focus III*; G. Meyer, D. N., L. Wesermann, Ed.; Wiley-VCH: 2006.
- (40) Cotton, F. A.; Haas, T. E. *Inorganic Chemistry* **1964**, *3*, 1004.

- (41) Cotton, F. A.; Haas, T. E. *Inorganic Chemistry* **1964**, *3*, 10-&.
- (42) Saito, T.; Mizutani, J.; Imoto, H. *Journal of Cluster Science* **1995**, *6*, 523-532.
- (43) Cramer, R. E.; Yamada, K.; Kawaguchi, H.; Tatsumi, K. *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 1743-&.
- (44) Llusar, R.; Uriel, S. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2003**, 1271-1290.
- (45) Feliz, M.; Llusar, R.; Uriel, S.; Vicent, C.; Coronado, E.; Gomez-Garcia, C. I. *Chemistry-a European Journal* **2004**, *10*, 4308-4314.
- (46) Harris, S. *Polyhedron* **1989**, *8*, 2843-2882.
- (47) Shibahara, T.; Akashi, H.; Kuroya, H. *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 3313-3314.
- (48) Hegetschweiler, K.; Worle, M.; Meienberger, M. D.; Nesper, R.; Schmalle, H. W.; Hancock, R. D. *Inorganica Chimica Acta* **1996**, *250*, 35-47.
- (49) Miyamoto, R.; Kawata, S.; Iwaizumi, M.; Akashi, H.; Shibahara, T. *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 542-546.

2. Objetivos

2. OBJETIVOS19

“Cuando vayas a decir algo, que tus palabras sean mejores que tu silencio”.

Actualmente, el estudio de clústeres moleculares de metales de transición es un campo multidisciplinar de amplia repercusión ya que se trata de sistemas basados en moléculas sobre las que, aplicando diferentes estrategias, es fácil variar sus propiedades físico-químicas. En nuestro caso concreto, esta variación se realizará, tal como se ha apuntado en el capítulo anterior, buscando su aplicación en catálisis asimétrica, lo que obliga a preparar y aislar complejos ópticamente activos. Otra parte central de este trabajo se dirige a la obtención de compuestos clúster solubles en agua que puedan utilizarse como precursores de catalizadores en procesos bifásicos de bajo impacto medioambiental.

Con el fin de abarcar todo lo expuesto, se pueden diferenciar tres objetivos concretos:

- (i) Desarrollo y optimización de vías de síntesis diastereoselectivas para la obtención de clústeres trinucleares cuboidales, ópticamente activos, de unidad central M_3Q_4 , donde $M = Mo, W$; $Q = S, Se$ y estudio sobre su reactividad.
- (ii) Obtención de clústeres heterodimetálicos tetranucleares, diastereoisoméricamente puros, de unidad $M_3M'Q_4$, donde $M' = Cu, Ni$ o Pd , así como la evaluación de sus propiedades catalíticas en diferentes procesos.
- (iii) Desarrollo y optimización de vías de síntesis de clústeres M_3Q_4 coordinados a difosfinas solubles en agua y estudio de su reactividad.
- (iv) Estudio teórico y experimental del origen de la diastereoselectividad obtenida en el objetivo (i).

3. Clústeres M_3Q_4 y $M_3M'Q_4$

3. CLÚSTERES M_3Q_4 Y $M_3M'Q_4$	23
3.1. Introducción.....	25
3.2. Compuestos trinucleares de Mo y W con unidad M_3Q_4	29
3.2.1. Clústeres halogenuro $[M_3Q_4X_3(\text{difosfina})_3]^+$ ópticamente activos	29
3.2.2. Clústeres hidruro $[M_3S_4H_3(\text{difosfina}^*)_3]^+$ ópticamente activos	47
3.2.3. Clústeres M_3S_4 con difosfinas solubles en agua	57
3.3. Complejos tetranucleares de molibdeno y wolframio $M_3M'Q_4$	63
3.3.1. Clústeres Mo_3CuQ_4 ópticamente activos	66
3.3.2. Clústeres M_3PdS_4 y Mo_3NiQ_4 ópticamente activos.....	75
3.4. Bibliografía	83

“Vieja madera para arder, viejo vino para beber, viejos amigos en quien confiar y viejos autores para leer”.

3.1. INTRODUCCIÓN

La escisión de fases poliméricas $\{M_3Q_7X_4\}_n$ representadas en la figura 3.1 es la vía de síntesis más racional para obtener clústeres trinucleares moleculares de fórmula $[M_3Q_4X_3(\text{difosfina})_3]^+$ ($M = Mo, W$; $Q = S, Se$; $X = Cl, Br, H, OH$). Por lo tanto, dicha estrategia es la empleada en el presente trabajo de investigación para preparar clústeres con unidades M_3Q_4 .^{1,2} Esta reducción dimensional tiene lugar en presencia de agentes desulfurizantes como son SCN^- , CN^- , S_x^{2-} y/o fosfinas. El primer trabajo publicado relacionado con la escisión de fases poliméricas en presencia de agentes capaces de sustraer azufre se publica en 1985.³ Concretamente, fue la escisión del polímero $\{Mo_3S_7Cl_4\}_n$ en presencia de trifenilfosfina realizada en el laboratorio del profesor Fedin V.P., y desde entonces, esta vía de síntesis ha sido modificada y mejorada gradualmente.^{4,5}

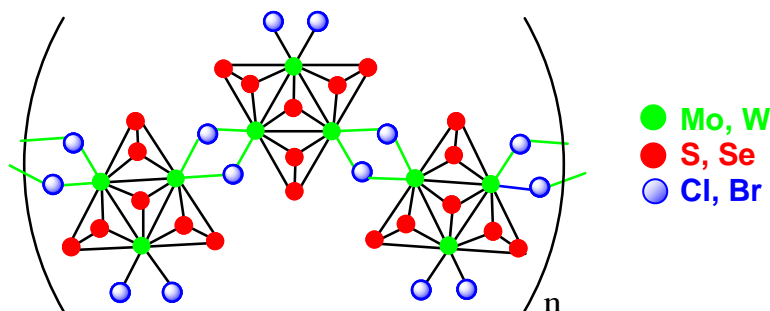


Figura 3.1. Estructura esquemática de las fases poliméricas $[M_3(\mu_3-Q)(\mu-Q)_2)_3X_2X_{4/2}]$

Cuando la escisión de las fases unidimensionales representadas en la figura anterior se realiza en presencia de difosfinas tales como la dmpe o dppe, se obtienen clústeres moleculares de fórmula $[M_3Q_4X_3(\text{difosfina})_3]^+$, donde la difosfina siempre se coordina como quelato, situando un átomo de fósforo en posición *trans* al calcógeno apuntado μ_3-Q y el otro átomo de fósforo en posición *trans* al calcógeno puente $\mu-Q$.⁵ Este modo particular de coordinación de la difosfina origina una disimetría en las distancias de enlace entre los centros metálicos y los calcógenos puente de manera que las unidades M_3Q_4 poseen simetría C_3 y, por lo tanto, presentan quiralidad intrínseca. Sin embargo, dada la ausencia de alguna fuente quiral en el seno de la reacción, el producto de reacción se obtiene como la mezcla

racémica representada en la figura 3.2. Con la letra P se designa al enantiómero que sitúa el haluro en sentido horario y con la letra M , al que lo sitúa en sentido antihorario, siempre con el calcógeno μ_3 -Q apuntando al lector.

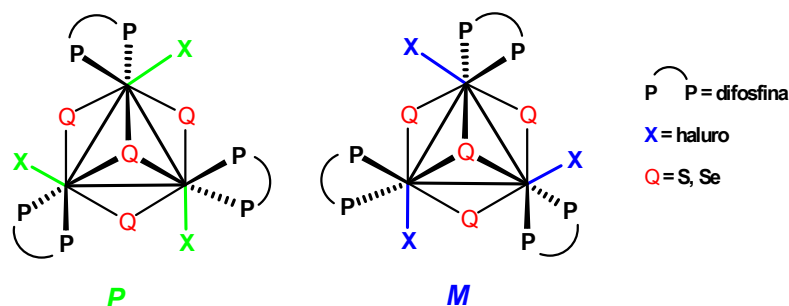


Figura 3.2. Representación simplificada del par enantiomérico $[M_3Q_4X_3(\text{difosfina})_3]^+$.

La quiralidad de estos clústeres trimetálicos $[M_3Q_4X_3(\text{difosfina})_3]^+$ difiere de la de los compuestos publicados por Vahrenkamp *et al.* descritos en el capítulo 1, en los que cuatro elementos distintos se sitúan en los vértices de un tetraedro.⁶ En la figura 3.3 se muestra un ejemplo representativo de uno de estos complejos quirales descritos por el grupo de Vahrenkamp, el clúster $\text{CoMoNiCR}(\text{CO})_5\text{Cp}_2$.⁷

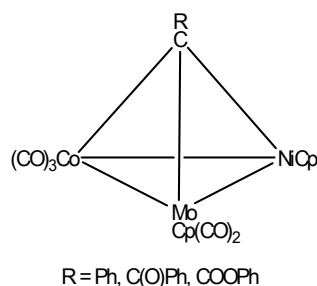


Figura 3.3. Estructura del complejo tetraédrico quiral $\text{CoMoNiCR}(\text{CO})_5\text{Cp}_2$.

A la hora de abordar la preparación de complejos M_3Q_4 en su forma ópticamente activa coordinados a difosfinas se presentan dos alternativas potencialmente factibles; la escisión de las fases poliméricas $\{M_3Q_7X_4\}_n$ en presencia de difosfinas quirales capaces de transferir quiralidad al clúster y/o la resolución de mezclas racémicas de complejos $[M_3Q_4X_3(\text{difosfina})_3]^+$ mediante la asociación con un anión quiral. Ambas estrategias se discutirán con detalle en el apartado 3.2.

Lacour y colaboradores han demostrado la eficacia de varios aniones quirales, como TRISPHAT o BINPHAT representados en la figura 3.4,^{8,9} para la

resolución de mezclas racémicas de cationes, bien organometálicos, como complejos de rodio, manganeso, rutenio o cobre entre otros,¹⁰⁻¹³ bien orgánicos.¹⁴⁻¹⁶ En el caso de los complejos de rutenio (II) $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$, $[\text{Ru}(4,4'\text{-diMebipy})_3]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{bathophen})_3]^{2+}$ y $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$, la resolución tiene lugar mediante cromatografía preparativa después de la asociación del catión con el anión Δ -TRISPHAT.¹⁷ Tras los éxitos alcanzados al utilizar estos dos aniones para la resolución enantiomérica, tanto de sistemas inorgánicos como orgánicos, se decidió utilizarlos para resolver los racematos de los clústeres $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{difosfina})_3]^+$ (difosfina = dmpe, dppe, dppen).^{14,15}

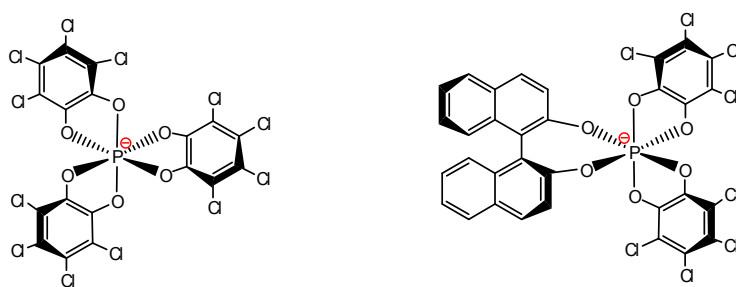


Figura 3.4. Aniones quirales Δ -TRISPHAT y Δ -BINPHAT, respectivamente.

Las propiedades de los clústeres $[\text{M}_3\text{Q}_4\text{X}_3(\text{difosfina})_3]^+$ pueden ser modificadas a través de reacciones sencillas de sustitución de ligandos. En concreto, el haluro puede sustituirse por un ligando hidruro mediante tratamiento con un exceso de borohidruro para formar complejos de fórmula $[\text{M}_3\text{Q}_4\text{H}_3(\text{difosfina})_3]^+$,^{5,18,19} si bien, hasta el momento únicamente se han aislado clústeres hidruro de wolframio con la fórmula anterior. Aunque existen indicios de que la reacción funciona también para el molibdeno, la inestabilidad de los productos obtenidos ha impedido su aislamiento.²⁰

Adicionalmente, el ligando haluro de estas especies trinucleares puede sustituirse también por grupos hidroxilo, lo que aumentaría la solubilidad en agua de los compuestos $[\text{W}_3\text{Q}_4(\text{OH})_3(\text{dmpe})_3]^+$ (Q = S, Se) obtenidos.^{18,21} No obstante, la solubilidad de éstos es del orden de 0.1 mM a pH neutro, demasiado baja para su aplicación en catálisis bifásica o como agentes de contraste en medicina.²²⁻²⁴ Una alternativa interesante en este sentido, es decir, dirigida a la obtención de complejos solubles coordinados a difosfinas, es la incorporación de los grupos hidroxilo en la propia difosfina, tal como se apuntaba en el capítulo 1. Así, con el fin de obtener

clústeres M_3Q_4 solubles en agua, se ha seguido como estrategia la coordinación de dichas hidroxifosfinas. Los resultados obtenidos se presentan con detalle en el apartado 3.2.3.

Nuevamente, conviene recordar la capacidad que poseen los clústeres trinucleares para actuar como ligandos tridentados frente a un segundo metal para obtener complejos tetranucleares homo- y heterodimetálicos mediante construcción por bloques [3+1]. Esta estrategia, utilizada por primera vez en 1986 por Shibahara *et al.* para preparar el clúster de tipo cubano $[Mo_3FeS_4(H_2O)_{10}]^{4+}$ a partir del clúster trinuclear de molibdeno y hierro metal, ha sido ampliada a otros clústeres heterodimetálicos, la mayoría sintetizados mediante química acuosa, donde el heterometal introducido puede ser un metal de transición o uno perteneciente al bloque *p*.²⁵ Los metales de transición introducidos al clúster catiónico $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ son: Cr,²⁶ Mo,²⁷ W,²⁸ Fe,²⁹ Co,³⁰ Ni,³¹ Cu,³² Pd³³ y Re,³⁴ mientras que en la unidad análoga de wolframio se coordinan los siguientes metales: Mo,³⁵ Ni,³⁶ Cu,³⁷ Rh,³⁴ Re³⁴ y Pt.³⁴ En cuanto a los metales del bloque *p* incorporados a los clústeres $[M_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ se encuentran: Cd,³⁸ Hg,³⁰ Ga,³⁹ In,^{40,41} Tl,⁴² Ge,^{25,41} Sn,^{43,44} Pb,⁴⁵⁻⁴⁷ As,⁴⁸ Sb⁴⁹ y Bi.⁵⁰

En cambio, la química análoga no acuosa de los clústeres M_3Q_4 y $M_3M'Q_4$ está menos desarrollada. En la bibliografía se describen ejemplos de clústeres cuboidales coordinados a ligandos tales como ciclopentadienilos, ditiocarbamatos, ditiolfosfatos y fosfinas donde los heterometales incorporados quedan restringidos a Fe, Co, Cu, Ni, Pd, Pt, Ru, Os, Rh e Ir.⁵¹⁻⁵⁵ Todavía son más escasos los ejemplos de clústeres homólogos de selenio, ya sea en química acuosa u orgánica. Los metales incorporados, tanto del bloque *p* como de transición, en el caso de la unidad Mo_3Se_4 son: Mo,⁵⁶ Cu,⁵⁷ Pd,⁵⁸ Ge,⁵⁹ Sn^{60,61} y Hg.⁶² mientras que los metales incorporados en la unidad W_3Se_4 se limitan a: W,⁵⁶ Ni,⁶³ Sn⁶⁴ y Hg.⁶²

Finalmente, hay que resaltar que muchos de los clústeres $M_3M'Q_4$, donde M' es un metal de transición, presentan un valor añadido que aumenta el interés por el desarrollo de esta química, la cual consiste en la incorporación de un metal catalíticamente activo para su posterior estudio como tal. Por lo tanto, si se utilizan compuestos trinucleares quirales como sintones en la preparación de clústeres tetranucleares, cabe esperar que el “catalizador” así obtenido pueda utilizarse en procesos de transformación asimétrica. Asimismo, si se utilizan sintones trinucleares

solubles en agua cabe esperar que los “catalizadores” puedan utilizarse en catálisis bifásica, “amiga” del medioambiente.

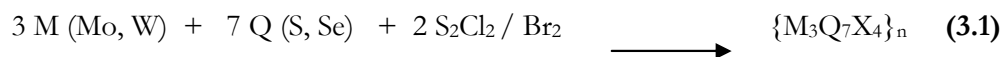
3.2. COMPUESTOS TRINUCLEARES DE MO Y W CON UNIDAD M_3Q_4

Actualmente, el número de complejos publicados de fórmula $[M_3Q_4X_3(\text{difosfina})_3]^+$ abarca clústeres de molibdeno y wolframio ($M = Mo, W$) tanto sulfuros como seleniuros ($Q = S, Se$). En ellos, la posición X está habitualmente ocupada por cloro o bromo aunque en el caso de los clústeres de wolframio puede estar ocupada por un grupo hidruro o un grupo hidroxilo.^{18,21} En cuanto a las difosfinas, se incluyen dmpe, dppe y depe que presentan un punto en común; el puente etilénico entre los dos átomos de fósforo, $R_2P-CH_2-CH_2-PR_2$, está formado por una cadena saturada corta y por lo tanto, flexible.⁶⁵ Como ya se ha comentado, estos clústeres $[M_3Q_4X_3(\text{difosfina})_3]^+$ son quirales debido a la coordinación específica de la difosfina (ver figura 3.2). Sin embargo, los derivados con las difosfinas dmpe, dppe o depe se obtienen siempre como mezclas racémicas debido a la aquiralidad de los precursores empleados en el transcurso de la reacción.

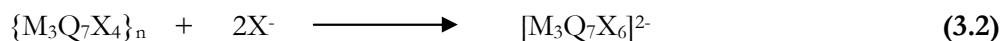
En los siguientes apartados de esta sección se presenta la síntesis de clústeres trinucleares (halogenuros e hidruros) coordinados a difosfinas quirales o a difosfinas solubles en agua. Asimismo, se describen todos los datos de su caracterización espectroscópica y sus estructuras cristalinas, obtenidas mediante difracción de rayos X en monocristal.

3.2.1. CLÚSTERES HALOGENURO $[M_3Q_4X_3(\text{DIFOSFINA})_3]^+$ ÓPTICAMENTE ACTIVOS

La primera estrategia para la síntesis de clústeres ópticamente activos es el tratamiento de fases poliméricas $\{M_3Q_7X_4\}_n$ o de los complejos moleculares $\{M_3Q_7X_6\}^{2-}$ con difosfinas quirales. Las fases poliméricas son fácilmente accesibles mediante reacciones en estado sólido a elevada temperatura de acuerdo con los procedimientos de síntesis descritos en la bibliografía y que muestra la ecuación 3.1.^{1,2,66,67}



También los precursores moleculares $\{\text{M}_3\text{Q}_7\text{X}_6\}^{2-}$ son de fácil acceso a partir de estas fases poliméricas siguiendo la reacción de escisión con sales de haluro (ecuación 3.2), o por tratamiento del clúster $[\text{M}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ en presencia de ácidos hidrácidos HX (X = halógeno), tal como muestra la ecuación 3.3. {Fedín, 1990 #2}



En la bibliografía se describen numerosos complejos monometálicos coordinados a difosfinas quirales dada su especial importancia en el campo de la catálisis asimétrica. Muchos de estos complejos catalíticamente activos se encuentran coordinados a las difosfinas (-)-1,2-bis((2R,5R)-2,5-dimetilfosfolano)benceno ((R,R)-Me-DUPHOS),⁶⁸⁻⁷¹ (+)-1,2-bis((2R,5R)-2,5-dimetilfosfolano)etano ((R,R)-Me-BPE)⁷²⁻⁷⁴ y (2S,3S)-(-)-2,3-bis(difenilfosfino)butano ((S,S)-CHIRAPHOS)⁷⁵⁻⁷⁸ representadas en la figura 3.5. La inducción asimétrica de estos complejos ópticamente activos en diversas reacciones catalíticas sobre las que actúan está muy estudiada. Sin embargo, el número de ejemplos se ve reducido cuando se habla de clústeres dimetálicos y todavía se restringe más cuando se trata de clústeres tri- o tetrametálicos ópticamente activos.^{79,80}

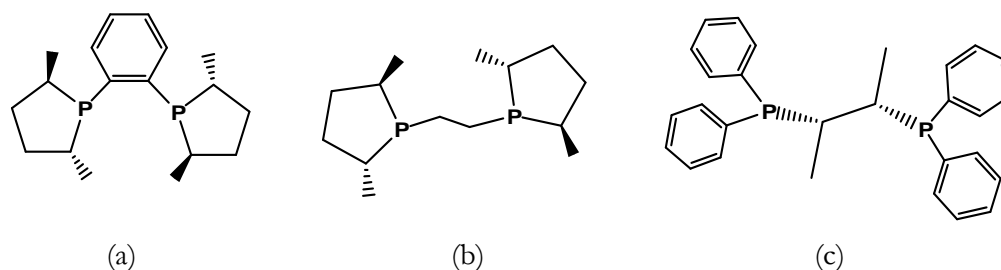


Figura 3.5. *Difosfinas quirales: (a) (R,R)-Me-DUPHOS, (b) (R,R)-Me-BPE y (c) (S,S)-CHIRAPHOS*

Tal como se acaba de señalar, sólo se conocen ejemplos de clústeres $[\text{M}_3\text{Q}_4\text{X}_3(\text{difosfina})_3]^+$ coordinados a las difosfinas dmpe, dppe y depe. Las tres

difosfinas ópticamente activas representadas en la figura 3.5, con una basicidad intermedia entre la dmpe y dppe (difosfinas más habituales), se presentan como alternativas prometedoras para a su coordinación a la unidad M_3Q_4 y de esta forma obtener clústeres ópticamente puros. De las tres, la (R,R)-Me-DUPHOS es la única difosfina que presenta el puente etilénico rígido, lo que puede suponer un impedimento a la hora de preparar los clústeres trinucleares quirales con la difosfina coordinada como quelato. Puesto que no existen precedentes acerca de esta particularidad, se decidió estudiar la influencia de la rigidez de este puente en el modo de coordinación de la difosfina (quelato/puente). Este estudio se realizó con una difosfina mucho más económica, la 1,2-bis(difenilfosfino)eteno (dppen), por su similitud con la 1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppe) y porque la escisión en presencia de esta última tiene lugar en periodos de tiempo cortos y con altos rendimientos.⁵ La coordinación de la difosfina dppen a la unidad clúster Mo_3S_4 se lleva a cabo en acetonitrilo a reflujo durante 48 horas siguiendo la reacción 3.4.



La purificación del compuesto $[Mo_3S_4Cl_3(dppen)_3]Cl$ se realiza mediante cromatografía en columna de gel de sílice eluyendo el producto con una disolución saturada de PF_6^- en acetona. La eliminación de las sales inorgánicas, también eluidas, se efectúa recristalizando el producto en mezclas diclorometano/pentano, de manera que se obtiene el producto con un rendimiento aproximado del 50%. El rendimiento de la reacción y la pureza del producto se mejora sustancialmente en el caso de coordinar la difosfina al clúster molecular (TBA) $[Mo_3S_7Br_6]$, para obtener el clúster $[Mo_3S_4Br_3(dppen)_3]Br$ (**[1]Br**) con un 90% de rendimiento. En cualquier caso, queda confirmado que la rigidez del puente etilénico entre los dos átomos de fósforo no es un impedimento para la coordinación de la difosfina como quelato, tal y como se puede apreciar en el diagrama ORTEP de la estructura del compuesto (figura 3.6).

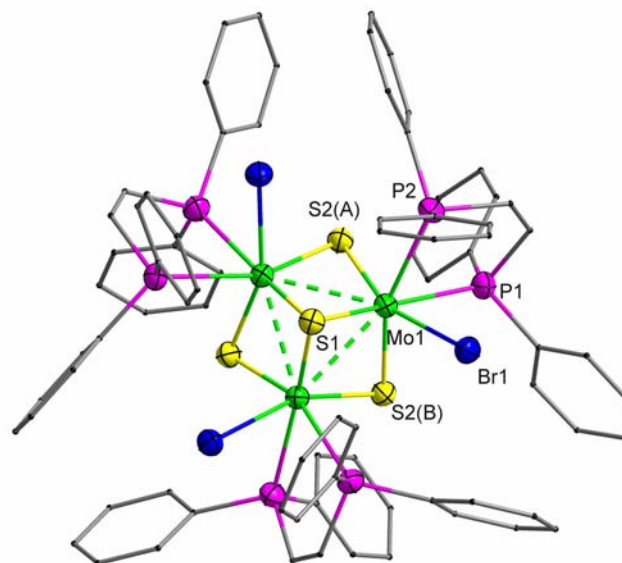


Figura 3.6. Diagrama ORTEP del catión $[1]^+$.

La estructura consiste en un triángulo equilátero definido por los tres átomos de molibdeno con un azufre apuntado μ_3 -S situado por encima del plano definido por los metales y tres átomos de azufre puente μ -S que quedan por debajo de dicho plano. Los dos átomos de fósforo se encuentran, uno en posición *trans* al μ_3 -S, y otro, en posición *trans* a un átomo de azufre puente, lo que demuestra que la difosfina se coordina al metal como quelato. Por otro lado, el resultado de esta forma de coordinación también se evidencia en el espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ con la aparición de dos únicas señales pertenecientes a dos grupos de átomos de fósforo diferentes: los tres situados por encima del plano metálico y los tres situados por debajo, tal y como se puede apreciar en la figura 3.7.

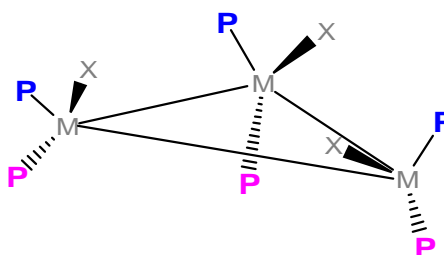


Figura 3.7. Esquema simplificado de las posiciones de los átomos de fósforo de la difosfina coordinada como quelato a la unidad $[M_3Q_4X_3(\text{difosfina})_3]^+$.

Los tres átomos de fósforo de color azul resultan ser equivalentes, ya que presentan el mismo entorno de coordinación e integran en una única señal. Lo mismo ocurre con los tres átomos de fósforo de color rosa, por lo que aparecen como una segunda señal. Esto resulta en el espectro que muestra la figura 3.8. Por lo tanto, la resonancia magnética nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ resulta ser una técnica muy útil a la hora de confirmar que la difosfina se ha coordinado como quelato.

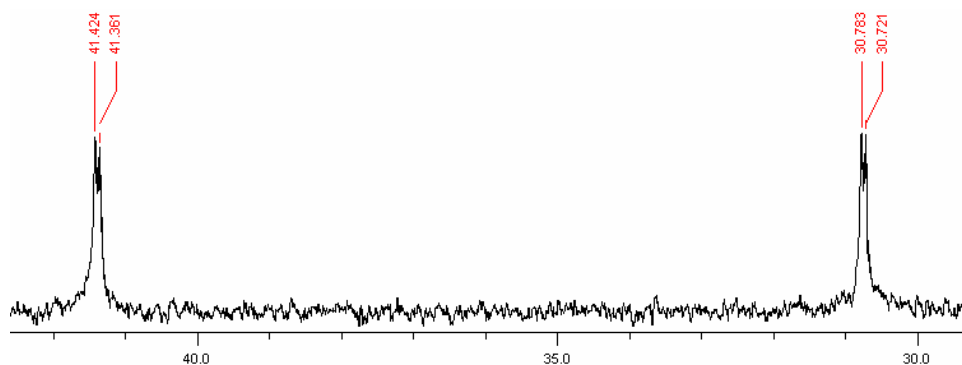


Figura 3.8. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **[1](PF₆)**.

Además, gracias a un estudio previo llevado a cabo por el grupo de investigación de la profesora Llusar que consistía en experimentos de desacoplamiento de protón, a saber, ^1H y ^{19}F -HOESY, se puede predecir y afirmar, por analogía con los clústeres estudiados, que la señal que aparece a campos más bajos se asigna a los átomos de fósforo azules y la que aparece a campos más altos se asigna a los átomos de fósforo de color rosa.¹⁹

Por lo tanto, una vez comprobado de manera sencilla que la rigidez del puente de la difosfina no afecta en el modo de coordinación de la misma, se procedió a coordinar las tres difosfinas quirales anteriormente citadas. La vía de coordinación de las difosfinas, que fue la misma en los tres casos, consistió en la escisión en acetonitrilo de la fase polimérica $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4\}_n$ en presencia de (R,R)-Me-DUPHOS, (S,S)-CHIRAPHOS y (R,R)-Me-BPE, respectivamente, manteniendo la mezcla de reacción a reflujo durante 48 horas. Pasado este tiempo, el producto de reacción se extrae del crudo filtrando la mezcla y recristalizando el filtrado con mezclas tolueno:acetona (90:10), en el caso de las dos primeras difosfinas, y con mezclas diclorometano/éter, en el caso de la última, obteniendo los productos *P*- $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3((\text{R,R})\text{-Me-DUPHOS})_3]\text{Cl}$ (**P-[2]Cl**), *M*- $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3((\text{S,S})\text{-CHIRAPHOS})_3]\text{Cl}$

(**M-[3]Cl**) y P -[Mo₃S₄Cl₃((*R,R*)-Me-BPE)₃]Cl (**P-[4]Cl**) con rendimientos del 80%, 56% y 92%, respectivamente. El espectro de RMN-³¹P{¹H} de los productos **P-[2]⁺**, **M-[3]⁺** y **P-[4]⁺** indica que la escisión ocurre con éxito en todos los casos dado que únicamente aparecen dos señales. La tabla 3.1 lista los desplazamientos químicos de los clústeres P -[Mo₃S₄Cl₃((*R,R*)-Me-DUPHOS)₃]Cl, M -[Mo₃S₄Cl₃((*S,S*)-CHIRAPHOS)₃]Cl y P -[Mo₃S₄Cl₃((*R,R*)-Me-BPE)₃]Cl así como las constantes de acoplamiento.

Tabla 3.1. Desplazamiento químico y constantes de acoplamiento del espectro de RMN-³¹P{¹H} de las especies **P-[2]⁺**, **M-[3]⁺** y **P-[4]⁺**.

Compuesto	δ (ppm)	² J _{P-Pgem} (Hz)
P -[Mo ₃ S ₄ Cl ₃ ((<i>R,R</i>)-Me-DUPHOS) ₃]Cl P-[2]Cl	57.73 (d, 3P), 59.34 (d, 3P)	15.86
M -[Mo ₃ S ₄ Cl ₃ ((<i>S,S</i>)-CHIRAPHOS) ₃]Cl M-[3]Cl	31.41 (dd, 3P), 32.22 (dd, 3P)	--
P -[Mo ₃ S ₄ Cl ₃ ((<i>R,R</i>)-Me-BPE) ₃]Cl P-[4]Cl	53.79 (dd, 3P), 64.77 (dd, 3P)	--

La constante de acoplamiento del clúster **P-[2]⁺**, cuyo espectro es de primer orden, no muestrandiferencias significativas con las de los compuestos análogos que contienen las difosfinas dppe o dmpe.⁵ En el caso de los clústeres **M-[3]⁺** y **P-[4]⁺** la multiplicidad encontrada sólo puede ser explicada aplicando un tratamiento de segundo orden típico de un sistema AA'A''BB'B'', al igual que el correspondiente al clúster [Mo₃S₄Cl₃(dmpe)₃]Cl, por lo tanto, las constantes de acoplamiento únicamente se pueden obtener a partir de simulaciones y no midiendo sobre el espectro.⁵

Los tres productos listados en la tabla 3.1 se caracterizaron mediante espectrometría de masas utilizando la técnica de *electrospray* como fuente de ionización (ESI-EM). Los espectros se registraron en condiciones suaves de ionización de manera que en los tres casos aparece un pico base que se corresponde con el ión molecular monocargado de fórmula general [Mo₃S₄Cl₄(difosfina*)₃]⁺. En cada caso los picos se asignan por comparación entre la distribución isotópica teórica y experimental, obteniendo siempre una excelente concordancia.

De los tres productos anteriores, sólo se han podido obtener cristales en el caso del clúster $P\text{-}[4]\text{Cl}$ cuya estructura fue determinada mediante difracción de rayos X en monocristal. Dicho producto cristaliza en el grupo espacial no centrosimétrico $R3$ con el núcleo Mo_3S_4 situado sobre un eje terciario. En la figura 3.9 se muestra el diagrama ORTEP del clúster catiónico $P\text{-}[4]^+$.

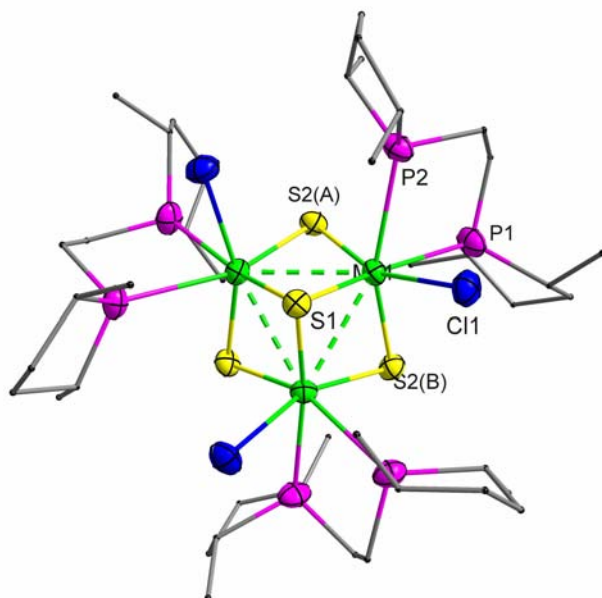


Figura 3.9. Diagrama ORTEP del catión $P\text{-}[4]^+$.

En este tipo de compuestos, tal como se ha señalado con anterioridad, los dos átomos de fósforo de la difosfina y el átomo de cloro se coordinan específicamente alrededor de cada átomo de molibdeno, resultando en una simetría C_3 , es decir, un sistema quiral. La configuración absoluta del catión $[4]^+$ como P se obtiene tras el refinado de la estructura que establece sin ambigüedad la estereoquímica de la difosfina y resulta en un parámetro de Flack próximo a 0. Por lo tanto, el clúster $P\text{-}[4]^+$ combina dos fuentes de quiralidad: la que proviene de los ligandos difosfina, designada como (R,R) , y la propia del esqueleto del clúster, que se denomina con la letra P .

La presencia de un único enantiómero en la mezcla de reacción resultante de la escisión del polímero $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4\}_n$ con la difosfina $(R,R)\text{-Me-BPE}$, a saber, el clúster $P\text{-}[4]^+$, se confirma al comparar los espectros de dicroísmo circular y $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

de dicho clúster y el obtenido de la reacción de escisión con la difosfina enantiómera (*S,S*)-Me-BPE. El espectro de dicroísmo circular de ***P*-[4]⁺** muestra dos señales a $\lambda_{\text{máx}} = 265$ y 416 nm asociadas a +450 y +136 mdeg, respectivamente (ver figura 3.10) mientras que el clúster $M\text{-[Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3((S,S)\text{-Me-BPE})_3]^+$, ***M*-[4]⁺**, muestra el mismo número de señales a las mismas longitudes de onda pero con signos opuestos, lo que confirma la esteoquímica del mismo como ***M*-[4]⁺**. Otra evidencia del carácter enantiomérico de estas dos especies proviene de sus respectivos espectros de RMN-³¹P{¹H}, los cuales son idénticos, con dos dobletes de dobletes centrados a desplazamientos químicos de 53.79 ppm y 64.77 ppm.

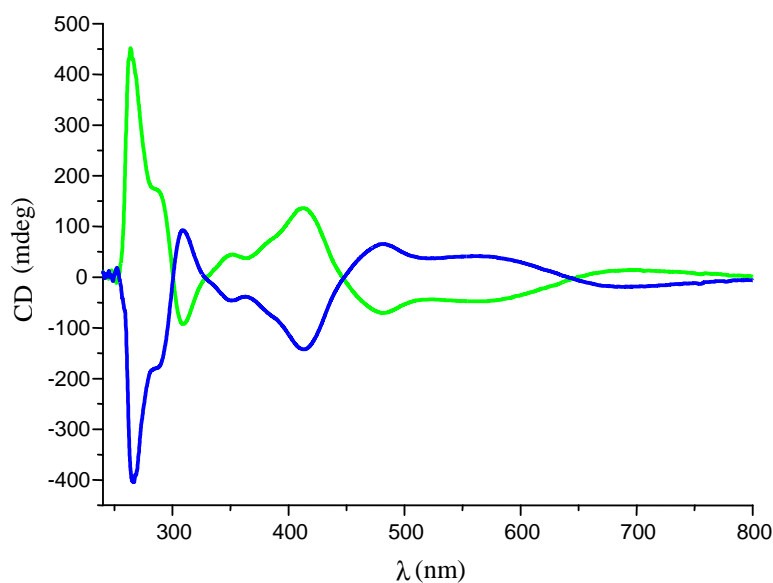


Figura 3.10. Dicroísmo circular de los clústeres enantiómeros ***P*-[4]⁺** (verde) y ***M*-[4]⁺** (azul), ambos a una concentración de $1.53 \cdot 10^{-4}$ M.

La configuración absoluta del producto de la reacción de la fase $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4\}_n$ con la difosfina (*S,S*)-Me-BPE como $M\text{-[Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3((S,S)\text{-Me-BPE})_3\text{Cl}$, ***M*-[4]Cl**, al igual que para su enantiómero, ***P*-[4]⁺**, fue establecida mediante difracción de rayos X en monocristal, cuyo diagrama ORTEP se representa en la figura 3.11. De nuevo, la esteoquímica de la difosfina y la configuración absoluta del clúster ***M*-[4]⁺** se establece inequívocamente obteniendo un parámetro de Flack de cero después de refinar la estructura.

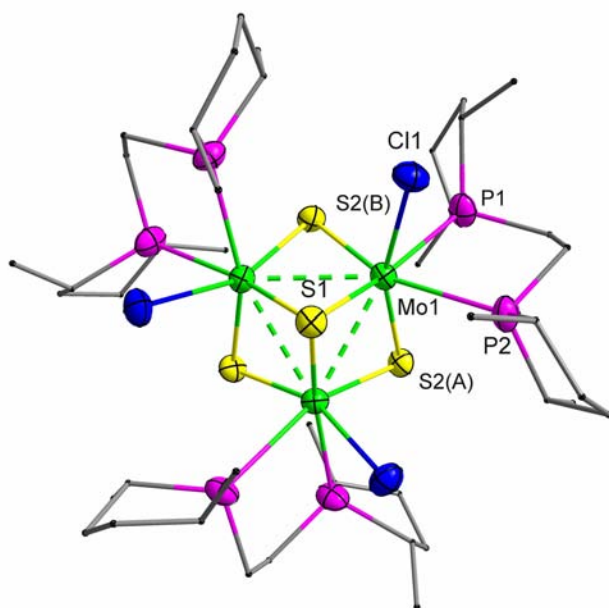


Figura 3.11. Diagrama ORTEP del compuesto trinuclear $M-[4]^+$.

La reacción de escisión de la fase polimérica $\{Mo_3S_7Cl_4\}_n$ con las difosfinas (R,R) -Me-BPE y (S,S) -Me-BPE constituye el primer ejemplo de síntesis diastereoselectiva de compuestos clúster de unidad M_3Q_4 . Con el fin de extender esta afirmación a la reacción análoga con las difosfinas (S,S) -CHIRAPHOS y (R,R) -Me-DUPHOS, se registró el espectro de dicroísmo circular y de RMN de fósforo de los clústeres $P-[2]^+$ y $M-[3]^+$. La presencia de dos únicas señales en el espectro de fósforo en ambos casos son indicativas de que las reacciones transcurren también con un alto grado de diastereoselectividad. Por otro lado, en la figura 3.12 se representa el espectro de dicroísmo circular de las dos especies. La estereoquímica de los productos como P y M se establece por comparación con los signos de las curvas de dicroísmo circular de los clústeres $P-[4]^+$ y $M-[4]^+$, con los que comparten características estructurales y electrónicas. Por lo tanto, se puede afirmar que la escisión del polímero $\{Mo_3S_7Cl_4\}_n$ con las difosfinas (S,S) -CHIRAPHOS y (R,R) -Me-DUPHOS transcurre también de manera diastereoselectiva.

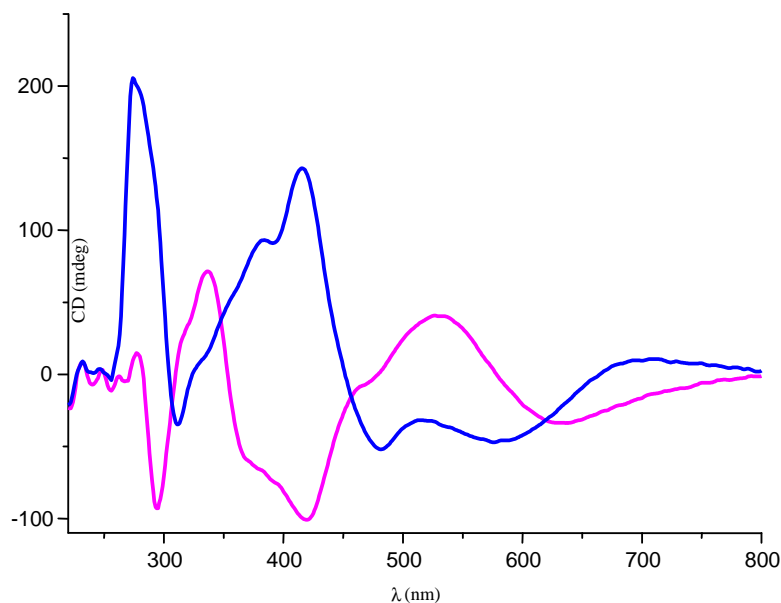
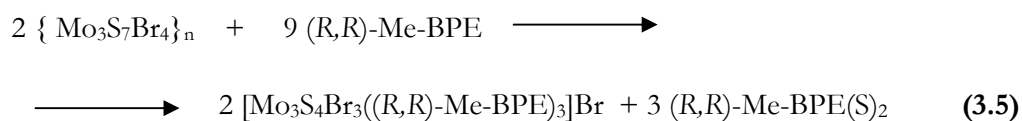


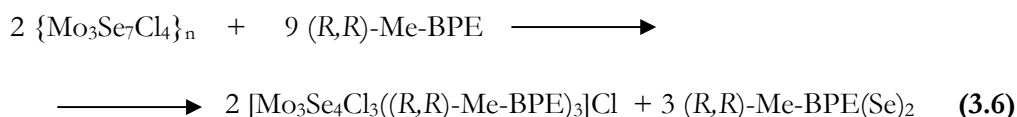
Figura 3.12. Dicroísmo circular de los compuestos **P-[2]⁺** (azul, $1.52 \cdot 10^{-4}$ M) y **M-[3]⁺** (rosa, $1.46 \cdot 10^{-4}$ M).

Una vez establecido el procedimiento de síntesis de clústeres trinucleares $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{difosfina}^*)_3]^+$ ópticamente activos a partir de difosfinas quirales, se decidió extender el método a sus homólogos con bromo terminal, con selenio puente, o a los derivados de wolframio, lo que ha permitido aislar los clústeres *P*- $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Br}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]\text{Br}$ (**P-[5]Br**), *P*- $[\text{Mo}_3\text{Se}_4\text{Cl}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]\text{Cl}$ (**P-[6]Cl**), *P*- $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]\text{Br}$ (**P-[7]Br**) y *P*- $[\text{W}_3\text{Se}_4\text{Br}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3](\text{PF}_6)$ (**P-[8]PF₆**). En todos los casos la difosfina utilizada fue la (R,R)-Me-BPE ya que los resultados anteriores muestran que los clústeres trinucleares que la contienen cristalizan con más facilidad. La escisión del polímero que presenta bromo terminal $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4\}_n$ con dicha difosfina se ha llevado a cabo según la reacción que muestra la ecuación 3.5 utilizando acetonitrilo como disolvente.

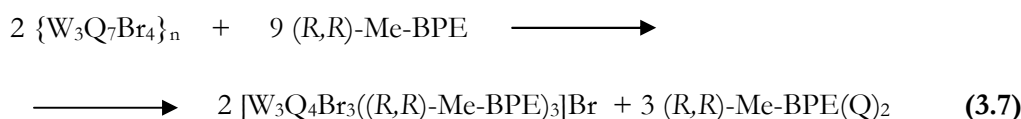


El rendimiento obtenido para el compuesto de molibdeno **P-[5]Br**, con bromo como halógeno terminal, es del 70% mientras que para el compuesto análogo

de cloro es del 98%, lo que indica que el cambio del halógeno disminuye significativamente el rendimiento de la escisión. Tal y como se ha indicado, este procedimiento se ha extendido también a los complejos de selenio, partiendo de la fase polimérica $\{\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Cl}_4\}_n$, siguiendo la reacción que muestra la ecuación 3.6.



En este caso, el cambio del calcógeno afecta más que la sustitución del halógeno al rendimiento ya que el éste es del 46% para **P-[6]Cl**, lo que indica que el aumento de tamaño del calcógeno hace mucho más desfavorable la formación del complejo deseado mediante la reacción de escisión. Por otro lado, también se han sintetizado los derivados de wolframio $P\text{-}[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]\text{Br}$ (**P-[7]Br**) y $P\text{-}[\text{W}_3\text{Se}_4\text{Br}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3](\text{PF}_6)$ (**P-[8]PF₆**) siguiendo la ecuación 3.7.



En los clústeres de wolframio, el cambio del calcógeno no influye en el rendimiento de la reacción, obteniéndose un 95% para el compuesto **P-[7]Br** y un 94% para el **P-[8]PF₆**. Así pues, los clústeres **P-[5]⁺-P-[8]⁺** se obtienen en rendimientos equiparables a sus homólogos racémicos con dmpe o dppe.

Los complejos **P-[5]⁺-P-[8]⁺** han sido caracterizados por espectrometría de masas utilizando *electrospray* como fuente de ionización obteniendo una excelente concordancia entre la distribución isotópica experimental y la simulada en todos los casos. En todos ellos se observa la aparición del pico base que se corresponde con el ion molecular de fórmula general $[\text{M}_3\text{Q}_4\text{X}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ (M = Mo, W; Q = S, Se; X = Cl, Br) El resto de picos se asignan por comparación entre la distribución isotópica teórica y la experimental. En la figura 3.13 se muestra el espectro de masas del clúster **P-[5]⁺**, en el que aparece el pico base correspondiente al ion molecular.

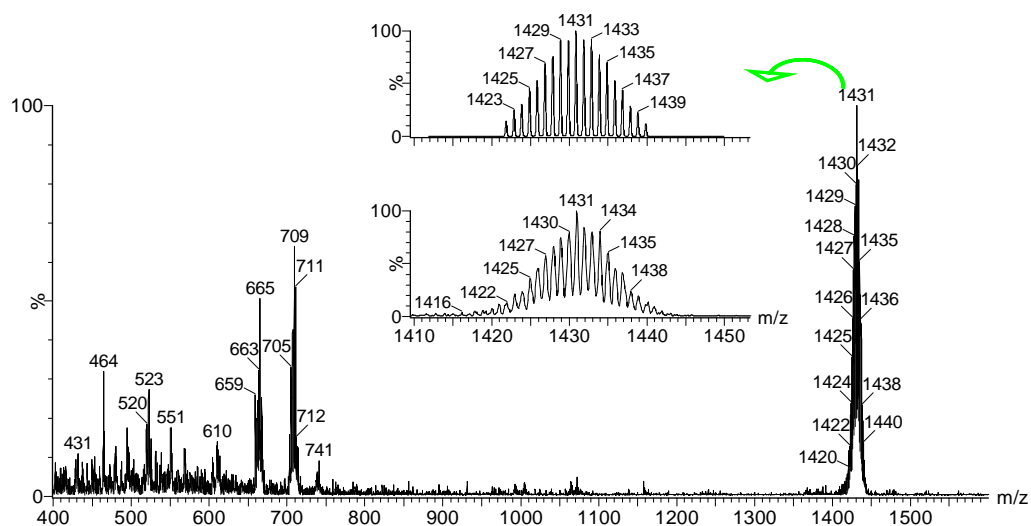


Figura 3.13. Espectro de ESI-EM del clúster $P-[5]^+$ en CH_2Cl_2 . La distribución isotópica del pico molecular en la imagen inferior ampliada se corresponde perfectamente con la simulada (imagen superior ampliada).

La estructura de los clústeres $P-[7]Br$ y $P-[8](PF_6)$ se ha determinado mediante difracción de rayos X en monocristal y constituyen los primeros ejemplos de complejos de unidad central W_3Q_4 ópticamente puros coordinados a difosfinas. En la figura 3.14 se muestra el diagrama ORTEP del catión $P-[W_3S_4Br_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$.

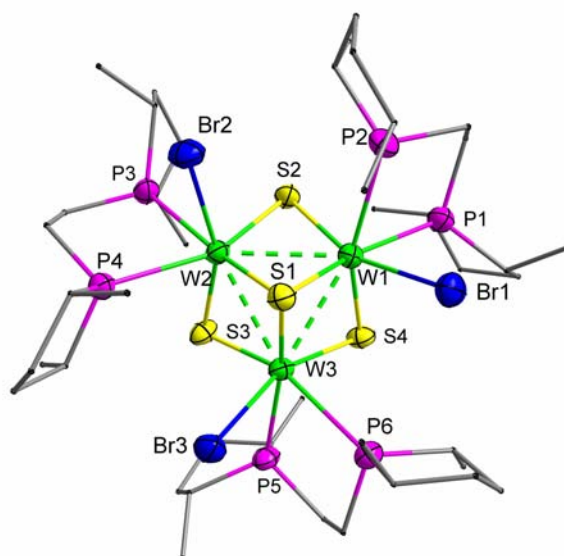


Figura 3.14. Representación ORTEP del catión $P-[7]^+$ con la numeración de los átomos. Se han eliminado las elipsoides de los átomos de carbono por claridad

Las sales **P-[7]Br** y **P-[8](PF₆)** no son isoestructurales, aunque en ambos casos cristalizan en grupos espaciales no centrosimétricos, *P2(1)* y *R3* respectivamente, y sus configuraciones absolutas como *P* quedaron establecidas al obtener parámetros de Flack cercanos a cero después del refinamiento. Las dos estructuras consisten en un triángulo equilátero definido por los tres átomos de wolframio, con un calcógeno puente (μ_3 -Q) que queda por encima del plano definido por los metales y tres calcógenos puente (μ -Q) que aparecen por debajo de dicho plano. En los dos compuestos, la esfera de coordinación alrededor de cada metal, sin considerar enlaces metal-metal, define un octaedro distorsionado. Estas características estructurales básicas son similares a las de los clústeres homólogos de molibdeno **[1]⁺**, **P-[4]⁺** y **M-[4]⁺** y también a las de los que coordinan las difosfinas *dmpe* y *dpepe* descritas en la bibliografía.

La tabla 3.2 lista las longitudes de enlace más relevantes de los clústeres **[1]⁺**, **P-[4]⁺**, **M-[4]⁺**, **P-[7]⁺** y **P-[8]⁺**. En ningún caso se observan grandes desviaciones en las distancias interatómicas a excepción de las debidas al aumento del radio covalente al pasar de azufre a selenio, o del cloro al bromo. Exactamente, la distancia intermetálica M-M permanece casi invariable al reemplazar la difosfina *dppen* en el compuesto **[1]⁺** por la difosfina quiral Me-BPE o al cambiar molibdeno por wolframio aunque sí que experimenta un aumento de *ca.* 0.07 Å al cambiar azufre por selenio en el compuesto **P-[8]⁺**, lo que supone una pequeña expansión del triángulo formado por los tres metales. No obstante, todas las distancias M-M están de acuerdo con la existencia de un enlace sencillo metal-metal y con un estado de oxidación (IV) para cada centro metálico. Este cambio de calcógeno también afecta de manera significativa a las distancias metal-calcógeno apuntado (M- \square_3 -Q) y metal-calcógeno puente (M- μ -Q) aumentando 0.13 Å, aproximadamente, cada una de ellas en el compuesto **P-[8]⁺**.

Los compuestos **P-[5]⁺**, **P-[6]⁺**, **P-[7]⁺** y **P-[8]⁺** también se han caracterizado mediante espectroscopia de RMN-³¹P{¹H}, observándose en todos los casos la aparición de una pareja de señales (ver tabla 3.3) correspondientes a los dos átomos de fósforo de la difosfina. En el caso de los clústeres asociados al PF₆ como contraión aparece una tercera señal (excluida de la tabla) a desplazamientos químicos muy negativos. Concretamente, un septuplete centrado en -143 ppm que integra por un átomo de fósforo.

Tabla 3.2. Distancias de enlace (\AA) más relevantes de los clústeres trinucleares con unidad central M_3Q_4 coordinados a difosfinas.

Distancia (\AA)	[Mo ₃ S ₄ Br ₃ (dppen) ₃] [TRISPHAT] [1][TT]	<i>P</i> -[Mo ₃ S ₄ Cl ₃ ((R,R)- Me-BPE) ₃](PF ₆) <i>P</i>-[4](PF₆)	<i>M</i> -[Mo ₃ S ₄ Cl ₃ ((S,S)- Me-BPE) ₃](PF ₆) <i>M</i>-[4](PF₆)	<i>P</i> -[W ₃ S ₄ Br ₃ ((R,R)- Me-BPE) ₃]Br <i>P</i>-[7]Br	<i>P</i> -[W ₃ Se ₄ Br ₃ ((R,R)- Me-BPE) ₃](PF ₆) <i>P</i>-[8](PF₆)
Grupo espacial	R-3	R3	R3	<i>P</i> 2(1)	R3
M-M	2.779(6)	2.801(8)	2.797 (9)	2.793 [4]	2.867 (6)
M- μ_3 -Q	2.362(14)	2.360(19)	2.362 (2)	2.372 [3]	2.487 (12)
M- μ -Q ^a	2.282(11)	2.284 (2)	2.282 (2)	2.289 [5]	2.411 (10)
M- μ -Q ^b	2.300(11)	2.327 (2)	2.322 (2)	2.311 [6]	2.450 (10)
M-P(1) ^c	2.550(12)	2.568 (2)	2.557 (2)	2.559 [3]	2.565 (3)
M-P(2) ^d	2.622(12)	2.641 (2)	2.633 (2)	2.633 [7]	2.655 (3)

^a Distancia *trans* al enlace M-X

^c Distancia *trans* al enlace M- μ_3 -Q

() Desviación estándar de la medida

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

^d Distancia *trans* al enlace M- μ -Q

[] Desviación estándar del valor promedio

Tabla 3.3. δ químico de los átomos de fósforo de la difosfina de los compuestos **P-[5]⁺**, **P-[6]⁺**, **P-[7]⁺** y **P-[8]⁺**, respectivamente.

Compuesto	δ (ppm)	$^2J_{P-Pgem}$ (Hz)
<i>P</i> -[Mo ₃ S ₄ Br ₃ ((<i>R,R</i>)-Me-BPE) ₃]Br P-[5]Br	62.57 (d), 48.71 (d)	11.46
<i>P</i> -[Mo ₃ Se ₄ Cl ₃ ((<i>R,R</i>)-Me-BPE) ₃]Cl P-[6]Cl	75.03 (dd), 56.55 (dd)	--
<i>P</i> -[W ₃ S ₄ Br ₃ ((<i>R,R</i>)-Me-BPE) ₃]Br P-[7]Br	35.90 (dd), 31.69 (dd)	--
<i>P</i> -[W ₃ Se ₄ Br ₃ ((<i>R,R</i>)-Me-BPE) ₃](PF ₆) P-[8](PF₆)	38.83 (d), 29.37 (d)	6.4

Las señales aparecen como dobletes, característicos de un sistema AX, o como doblete, con la estructura típica de un sistema AA'A''BB'B''. En este tipo de sistemas no es posible obtener los valores de las constantes de acoplamiento a partir del espectro experimental, ya que se trata de espectros de segundo orden. Éstas sólo se pueden obtener por métodos teóricos a partir de la simulación espectral, de aquí que no hayan datos en la tabla para estos casos. Los desplazamientos químicos de las señales del espectro de los derivados de wolframio **P-[7]⁺** y **P-[8]⁺** aparecen a campos más bajos que las de los compuestos análogos de molibdeno. Además, se observa la distribución característica de los picos satélite originada por el acoplamiento escalar de los átomos de fósforo con el núcleo ¹⁸³W. La relación de intensidades 1:12:1 es la esperada teniendo en cuenta la abundancia natural de este isótopo de wolframio (ca. 14%). En la figura 3.15 se puede apreciar este acoplamiento característico en los compuestos de wolframio.

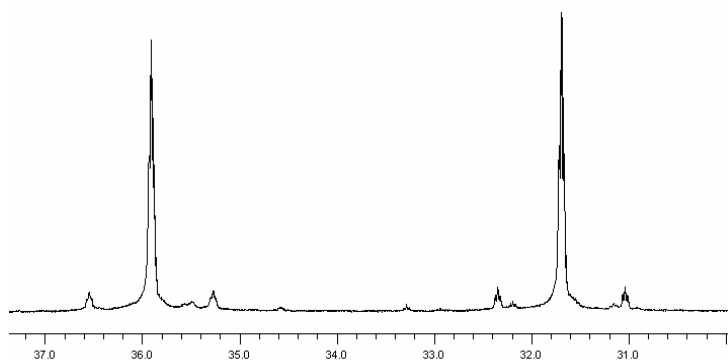


Figura 3.15. Espectro de RMN-³¹P{¹H} del clúster **P-[7]Br** en CH₂Cl₂.

La caracterización de los productos **P-[5]⁺**, **P-[6]⁺**, **P-[7]⁺** y **P-[8]⁺** se ha completado mediante el registro simultáneo del espectro de UV-Visible y el de dicroísmo circular de dichos compuestos, cuyos máximos se listan en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. $\lambda_{m\acute{a}x}$ del espectro de DC para los compuestos **P-[5]⁺**, **P-[6]⁺**, **P-[7]⁺** y **P-[8]⁺**, respectivamente, a concentraciones del orden de 10⁻⁴M.

Compuesto	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	mdeg
<i>P</i> -[Mo ₃ S ₄ Br ₃ ((<i>R,R</i>)-Me-BPE) ₃]Br <i>P</i> -[5] ⁺	268, 308, 413, 482, 692	203, -46, 79, -32, 15
<i>P</i> -[Mo ₃ Se ₄ Cl ₃ ((<i>R,R</i>)-Me-BPE) ₃]Cl <i>P</i> -[6] ⁺	236, 288, 312, 330, 433, 545	-178, 77, 41, -29, 24, -18
<i>P</i> -[W ₃ S ₄ Br ₃ ((<i>R,R</i>)-Me-BPE) ₃]Br <i>P</i> -[7] ⁺	248, 271, 292, 326, 405, 543	175, 143, -28, 89, -62, -33,
<i>P</i> -[W ₃ Se ₄ Br ₃ ((<i>R,R</i>)-Me-BPE) ₃](PF ₆) <i>P</i> -[8] ⁺	253, 281, 296, 306, 332, 380, 448, 667	350, 198, 281, -100, 204, 111, -95, 20

En la tabla anterior se observa un ligero desplazamiento hacia el rojo al cambiar azufre por selenio y bromo por cloro. Sin embargo, cuando el cambio es metálico, es decir, al sustituir molibdeno por wolframio, los máximos se desplazan ligeramente hacia el azul. Estos desplazamientos están asociados con los picos de máxima absorción en el espectro de UV-Vis de cada uno de ellos.

A partir de los resultados descritos en este apartado se puede concluir que la reacción de escisión de fases poliméricas de fórmula {M₃Q₇X₄}_n con difosfinas ópticamente activas constituye un método eficaz para obtener los clústeres sulfuro y seleniuro de molibdeno y wolframio de fórmula [M₃Q₄X₃(difosfina*)₃]⁺ ópticamente puros.

Otra alternativa que se presenta dirigida a la obtención de clústeres catiónicos ópticamente puros es la asociación de los mismos con aniones quirales, tal y como se hacía referencia al principio de esta sección. Así, el anión hexacoordinado de fósforo TRISPHAT en sus formas enantioméricas Δ o Λ , cuando se asocia con mezclas racémicas de cationes configuracionalmente estables, puede actuar como un agente quiral para su resolución enantiomérica.⁸¹⁻⁸⁵

Por otra parte, cuando se asocia con cationes configuracionalmente lábiles, la presencia de interacciones supramoleculares diastereoselectivas pueden favorecer la formación mayoritaria (en disolución) de uno de los pares diastereoisoméricos, lo que se conoce como efecto Pfeiffer.⁸⁶⁻⁸⁹

El primer paso de este trabajo consistió en el intercambio del anión en los clústeres $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{difosfina})_3](\text{PF}_6)$, donde difosfina = dmpe, dppe y dppen. Con el fin de investigar la posibilidad de enantiodiferenciación, la técnica más útil fue la RMN de fósforo, ya que también permite evaluar el posible reconocimiento quiral entre las especies iónicas. Únicamente en el caso del derivado coordinado a la difosfina dppe, las disoluciones de $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3][\Delta\text{-TRISPHAT}]$ en mezclas de $\text{C}_6\text{D}_6:\text{CD}_3\text{CN}$ (97:3) poco polares muestran señales distinguibles para las sales diastereoisoméricas $[P\text{-Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3][\Delta\text{-TRISPHAT}]$ (homoquiral) y $[M\text{-Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3][\Delta\text{-TRISPHAT}]$ (heteroquiral), tal como se ilustra en la figura 3.16.

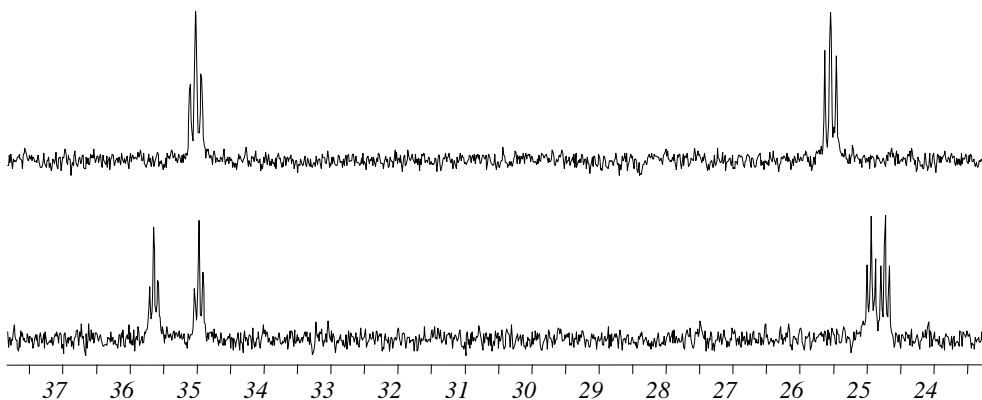


Figura 3.16. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3](\text{PF}_6)$ (arriba) y del par diastereoisomérico $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3][\Delta\text{-TRISPHAT}]$ (abajo).

El espectro de RMN de fósforo de la sal $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3][\Delta\text{-TRISPHAT}]$ muestra el desdoblamiento de las dos señales presentes en el clúster de partida $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3](\text{PF}_6)$, asociadas a los dos grupos de átomos de fósforo, en otras dos, las debidas a cada pareja de diastereoisómeros: el par homoquiral y el heteroquiral, ambas con una relación de intensidades 1:1. Así pues, se pueden plantear dos hipótesis para explicar los resultados experimentales: (i) estabilidad configuracional a temperatura ambiente del catión

$[Mo_3S_4Cl_3(dppe)_3]^+$, (ii) labilidad configuracional del catión y falta de estereocontrol supramolecular del anión.

En este punto de la investigación, se estudió la posibilidad de separar los pares diastereoisoméricos formados mediante técnicas cromatográficas o cristalización fraccionada, ya que estos procedimientos son eficaces en la resolución de complejos catiónicos quirales configuracionalmente estables. Los resultados obtenidos en todos los casos fueron negativos. Puesto que la finalidad de resolver los racematos es obtener los sintones trinucleares ópticamente puros para incorporar un heterometal y así utilizar el cubano obtenido en catálisis, se pensó en intercambiar el anión directamente sobre los clústeres de tipo cubano. Así, se llevaron a cabo experimentos de asociación con los aniones quirales Δ -TRISPHAT, Δ -BINPHAT y Δ -TMT(Ph) sobre los clústeres $[Mo_3CuS_4Cl_4(dmpe)_3](PF_6)$, $[Mo_3NiS_4Cl_4(dmpe)_3](PF_6)$. En la figura 3.17 se muestran, de forma representativa, los espectros de RMN de fósforo de las sales obtenidas como producto de las asociaciones de estos dos cubanos con el anión Δ -TMT(Ph).

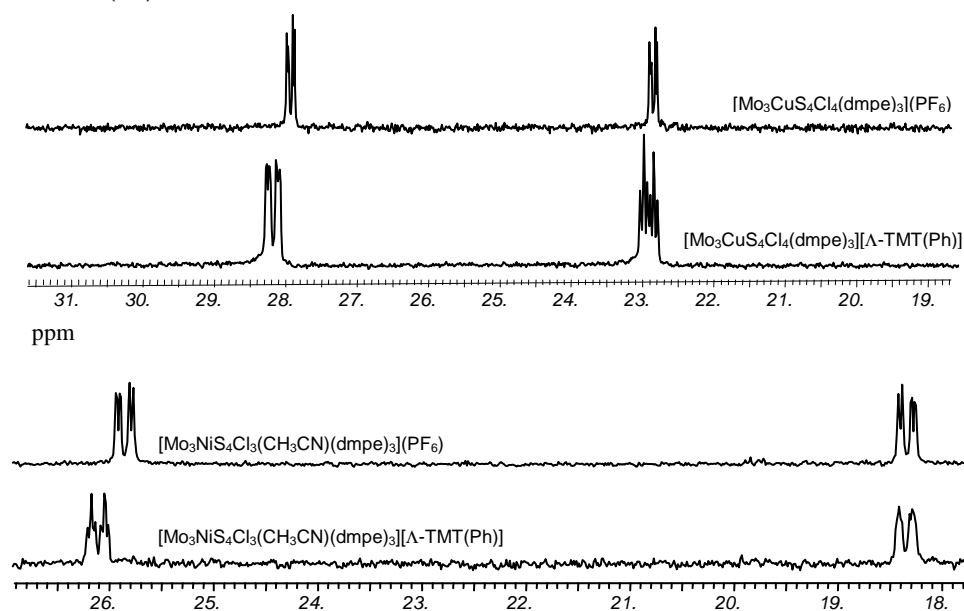


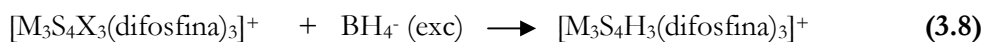
Figura 3.17. Espectro de $RMN^{-31}P\{^1H\}$ de los clústeres $[Mo_3CuS_4Cl_4(dmpe)_3]^+$ (arriba) y $[Mo_3NiS_4Cl_4(dmpe)_3]^+$ (abajo) sin asociar y asociados a Δ -TMT(Ph).

En la figura anterior se puede apreciar que aunque se da un reconocimiento quiral, la poca resolución de los picos así como la diferencia en la multiplicidad observada dificultan seriamente el seguimiento y tratamiento del espectro de RMN de fósforo. Por lo tanto, tampoco es factible la resolución de la mezcla racémica de los compuestos de tipo cubano.

Después de los resultados obtenidos, se determinó continuar con el clúster trinuclear coordinado a la difosfina dppe y estudiar la estabilidad configuracional del catión $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3]^+$ a temperatura elevada observándose un aumento de la relación diastereoisomérica a la vez que se produce la racemización del anión Δ -TRISPHAT. Aunque el enriquecimiento global en uno de los enantiómeros es bajo y por lo tanto carece de relevancia a nivel preparativo, la investigación de esta observación a través de estudios combinados teórico-experimentales ha llevado a postular un mecanismo para la conversión $P \rightarrow M$ del clúster catiónico que justifique los resultados experimentales. A su vez, los resultados de este estudio mecanístico han permitido ahondar en los orígenes de la estereoselectividad de la reacción de escisión de las fases poliméricas con difosfinas quirales. Dichos resultados se presentarán con detalle en el siguiente capítulo.

3.2.2. CLÚSTERES HIDRURO $[\text{M}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{DIFOSFINA}^*)_3]^+$ ÓPTICAMENTE ACTIVOS

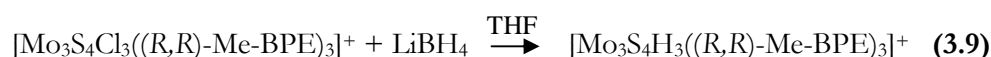
Los clústeres hidruro de fórmula $[\text{M}_3\text{Q}_4\text{H}_3(\text{difosfina})_3]^+$ publicados hasta la fecha se han preparado por sustitución de los halógenos terminales mediante reacción con un exceso de borohidruro siguiendo el procedimiento descrito por Cotton en 1989 y que se presenta en la ecuación 3.8.⁶⁵



Esta estrategia ha permitido preparar y aislar numerosos clústeres de wolframio (IV) de fórmula general $[\text{W}_3\text{Q}_4\text{H}_3(\text{difosfina})_3]^+$ para $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ y con las difosfinas dmpe, dppe y depe.^{5,18,21} La única evidencia de clúster trinuclear hidruro de molibdeno $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ que existe fue publicada por Cotton y Kibala en 1989 apoyándose en el espectro de RMN de fósforo. Éste muestra dos

señales doblete centradas en 41.52 y 23.87 ppm, con $^2J_{P-Pgem} = 12.4$ Hz, que son considerablemente más anchas que las de su precursor clorado. La mayor inestabilidad de los clústeres hidruro de molibdeno (IV) frente a la de los homólogos de wolframio (IV) no es un hecho sorprendente, ya que los complejos mononucleares de molibdeno (IV) también descomponen con mayor facilidad que sus equivalentes con wolframio. Por ejemplo, en el caso de los clústeres [Cp*MH₄(dppe)], el complejo de wolframio es estable en disolución de acetonitrilo a temperatura ambiente mientras que el derivado de molibdeno únicamente puede aislarse mediante precipitación inmediata del seno de reacción, ya que tanto si se disuelve en disolventes coordinantes como en diclorometano descompone con pérdida de H₂.⁹⁰

En general, las energías de disociación homolíticas de los enlaces M-H con un mismo entorno de coordinación aumentan al descender en un grupo en la tabla periódica. Concretamente, para complejos del tipo [M(CO)₂(dppm)₂H]⁺ (M = Cr, Mo, W), la energía de enlace, en KJ/mol, aumenta en el sentido: Cr—H (257.07) < Mo—H (290.09) < W—H (303.05).⁹¹ Las diferencias observadas entre Mo y W se atribuyen, fundamentalmente, a efectos relativistas. La menor estabilidad de los complejos Mo—H frente a los W—H hace que su obtención y posterior aislamiento se conviertan en todo un reto para el químico. Ante las dificultades halladas para caracterizar el clúster de fórmula tentativa [Mo₃S₄H₃(dmpe)₃]⁺ a las que se hacía referencia al principio de este apartado, se decidió abordar la síntesis del clúster hidruro de molibdeno partiendo del derivado clorado **P-[4]Cl**, cuya difosfina es menos básica que la dmpe, siguiendo el esquema de reacción representado en la ecuación 3.9.



La reacción se lleva a cabo en THF seco durante 48 horas observándose un cambio de color de verde a marrón oscuro. El producto *P*-[Mo₃S₄H₃((*R,R*)-Me-BPE)₃]Cl, **P-[9]Cl**, se precipita con éter, se lava con agua y se purifica mediante recristalización con mezclas diclorometano/éter. El producto de reacción se obtiene con un rendimiento del 56% aunque descompone a razón de un 5% en una semana en estado sólido, por lo que es conveniente almacenarlo en atmósfera inerte. El compuesto **P-[9]Cl** puede manipularse en disolución incluso con

exposiciones breves al aire, lo que ha permitido su completa caracterización mediante RMN tanto de fósforo como de protón así como espectrometría de masas y análisis elemental. Los cristales obtenidos para su determinación cristalográfica no eran de calidad adecuada aunque el espectro de masas del clúster de, representado en la figura 3.18, permite identificar de manera inequívoca el compuesto.

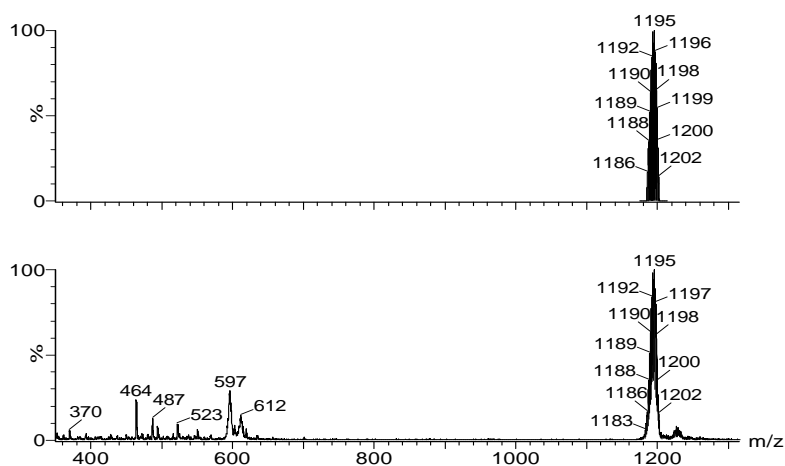
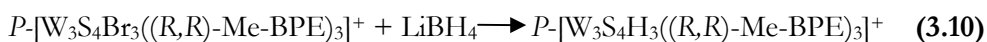


Figura 3.18. Espectro de ESI-EM del clúster ***P*-[9]Cl**. Arriba simulado y abajo experimental.

Tal como cabía esperar, el procedimiento de síntesis representado en la ecuación 3.8 se puede ampliar al caso del wolframio. Así, el clúster *P*-[W₃S₄H₃((*R,R*)-Me-BPE)₃]Br, ***P*-[10]Br**, se sintetiza a partir del precursor trinuclear bromado mediante tratamiento con borohidruro de litio en THF seco como se detalla en la ecuación 3.10.



La reacción transcurre en 6 horas con un cambio de color de azul a fucsia y un rendimiento del 75%. En el caso del wolframio, el clúster obtenido es estable tanto en disolución como en estado sólido. Además, su estructura cristalina se ha determinado por difracción de rayos X en monocristal. La figura 3.19 muestra el diagrama ORTEP del catión ***P*-[10]⁺**.

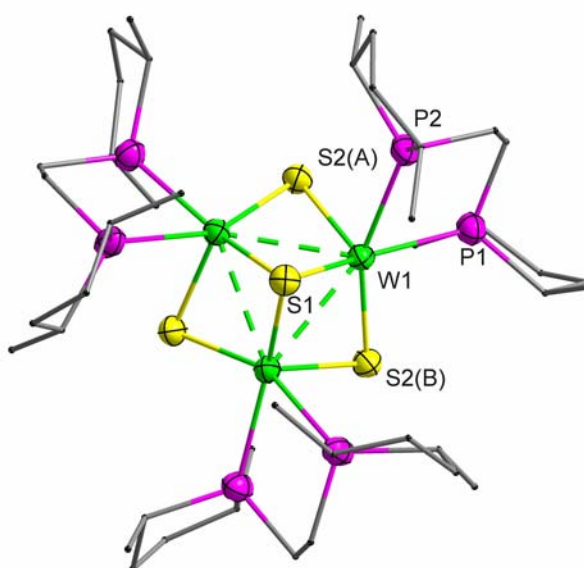


Figura 3.19. Diagrama ORTEP del clúster catiónico $P-[10]^+$.

Este catión $P-[10]^+$ muestra características estructurales similares a la del precursor bromado aunque no son isoestructurales; mientras que el derivado de bromo cristaliza en el grupo espacial $P2(1)$, el clúster hidruro lo hace en el grupo espacial $R3$. En la estructura de dicho hidruro, los átomos de wolframio presentan un entorno pseudooctaédrico sin considerar los enlaces metal-metal y la esfera de coordinación alrededor de cada metal está definida por dos átomos de fósforo, un azufre apuntado, dos azufres puente y una vacante en la posición que estaría ocupada por un bromo en el clúster precursor. Con el fin de igualar el balance de cargas en el clúster, las tres vacantes de coordinación deben estar ocupadas por tres hidrógenos ya que éstos no son detectables mediante esta técnica.

El espectro de RMN de fósforo de los hidruros de molibdeno, $P-[9]Cl$, y wolframio, $P-[10]Br$, muestra dos señales correspondientes a los átomos de fósforo situados por encima y por debajo del plano metálico, al igual que se observaba en sus precursores halogenados. La figura 3.20 muestra el espectro de RMN de fósforo del compuesto de molibdeno, con las dos señales características, que en este caso aparecen como dobletes.

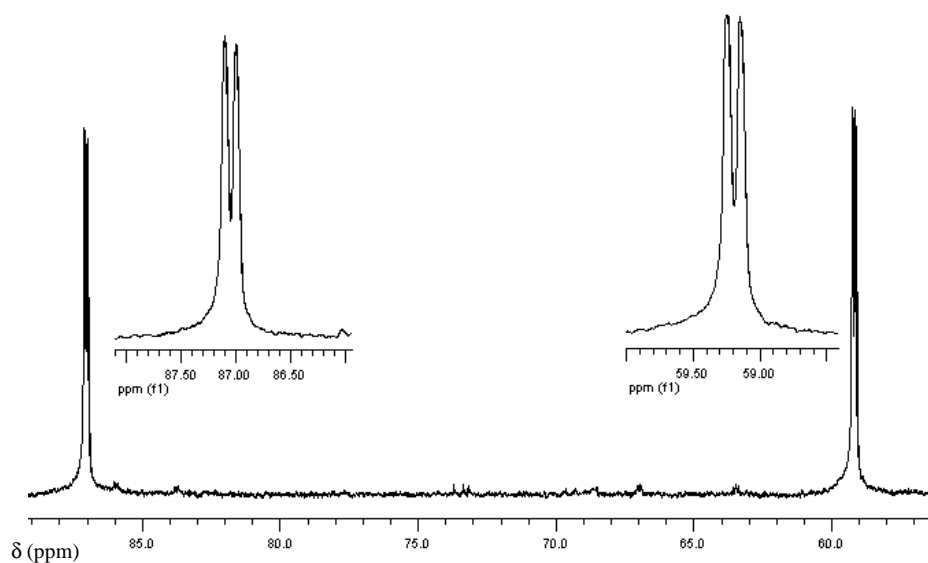


Figura 3.20. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del clúster ***P*-[9]Cl**.

La tabla 3.5 lista los desplazamientos químicos de los compuestos *P*-[Mo₃S₄H₃((*R,R*)-Me-BPE)₃]Cl y *P*-[W₃S₄H₃((*R,R*)-Me-BPE)₃]Br junto a los de sus precursores halogenados, así como las constantes de acoplamiento.

Tabla 3.5. δ (ppm) y constantes de acoplamiento de los clústeres ***P*-[9]Cl**, ***P*-[4]Cl**, ***P*-[10]Br** y ***P*-[7]Br**.

Compuesto	δ (ppm)	$^2\text{J}_{\text{P-P}}$ (Hz)
<i>P</i> -[Mo ₃ S ₄ H ₃ ((<i>R,R</i>)-Me-BPE) ₃]Cl, <i>P</i>-[9]Cl	59.25 (d), 87,05 (d)	12.98
<i>P</i> -[Mo ₃ S ₄ Cl ₃ ((<i>R,R</i>)-Me-BPE) ₃]Cl, <i>P</i>-[4]Cl	53.79 (dd), 64.77 (dd)	—
<i>P</i> -[W ₃ S ₄ H ₃ ((<i>R,R</i>)-Me-BPE) ₃]Br, <i>P</i>-[10]Br	27.16 (s), 56.71 (s)	—
<i>P</i> -[W ₃ S ₄ Br ₃ ((<i>R,R</i>)-Me-BPE) ₃]Br, <i>P</i>-[7]Br	31.69 (t), 35.91 (t)	3.0

De la tabla anterior se confirma que en ambos casos, tanto para el derivado de molibdeno como para el de wolframio, la sustitución del ligando haluro por hidruro produce un desplazamiento de las señales hacia campos más altos, es decir, menos energéticos.

Por otro lado, la presencia del ligando hidruro en los clústeres ***P*-[9]Cl** y ***P*-[10]Br** ha sido confirmada de forma inequívoca mediante espectroscopia de

RMN de 1H . El espectro de protón de estos dos compuestos hidruro se muestra en la figura 3.21, donde se pueden ver las señales correspondientes al hidrógeno hidruro coordinado al metal.

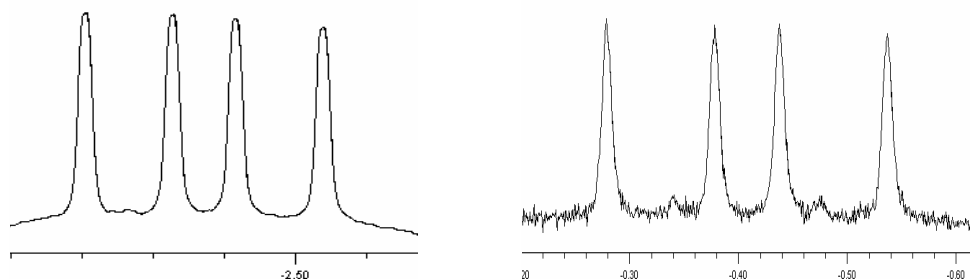


Figura 3.21. Espectro de RMN de 1H del clúster ***P*-[9]Cl** (izquierda) y ***P*-[10]Br** (derecha) en la región hidruro.

Las señales de hidruro aparecen centradas a un desplazamiento químico de -2.37 ppm en el derivado de molibdeno y a -0.408 ppm en el compuesto de wolframio, lo que indica que el hidrógeno no experimenta un fuerte apantallamiento por parte de los metales. Una circunstancia similar se puede encontrar en los clústeres hidruro $[W_3Q_4H_3(\text{difosfina})_3]^+$, con valores de δ que oscilan entre 0.97 y -2.45 ppm en función del calcógeno, S o Se, y de la difosfina, dmpe, dppe o depe.^{5,18,65,92} Este dato es poco habitual en hidruros metálicos ya que éstos se caracterizan, precisamente, por presentar valores de δ muy negativos. Como se aprecia en la figura 3.21, las señales aparecen como doblete en ambos compuestos y están asociados al acoplamiento de los ligandos hidruro con los dos átomos de fósforo no equivalentes que se encuentran unidos al mismo átomo metálico. Además, en el caso del derivado de wolframio ***P*-[10]Br** se puede observar la aparición de dos señales satélite características del acoplamiento 1H - ^{183}W . En la tabla 3.6 se muestran los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento $^2J_{P-H}$ de estos clústeres hidruro junto a las de otros complejos análogos publicados en la bibliografía.

Tabla 3.6. Desplazamientos químicos en la región hidruro y constantes de acoplamiento de los clústeres **P-[9]⁺** y **P-[10]⁺** y clústeres homólogos.

Compuesto	δ (ppm)	$^2J_{P-H}$ (Hz)
$P-[Mo_3S_4H_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$, P-[9]⁺	-2.370	36.44, 63.37
$P-[W_3S_4H_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$, P-[10]⁺	-0.408	29.91, 47.65
$[W_3S_4H_3(dmpe)_3]^{+19}$	-0.914	30.0, 45.3
$[W_3S_4H_3(dppe)_3]^{+5}$	0.970	23, 58
$[W_3S_4H_3(depe)_3]^{+65}$	-0.800	28.0, 30.45
$[W_3Se_4H_3(dmpe)_3]^{+18,19}$	-2.450	30.0, 47.0
$[W_3Se_4H_3(dppe)_3]^{+92}$	-1.230	23.0, 58.0

De la tabla anterior se deduce que los clústeres que contienen azufre manteniendo la misma difosfina presentan desplazamientos más positivos que aquellos que contienen selenio. Cuando está presente el mismo calcógeno, la basicidad de la difosfina es la responsable del desplazamiento más negativo de la señal hidruro. Así, la difosfina quiral en el clúster **P-[10]⁺**, con una basicidad intermedia entre la dmpe y la dppe, produce un desplazamiento intermedio entre los de estas dos últimas. Por otro lado, al sustituir wolframio por molibdeno, la señal hidruro aparece a desplazamientos mucho más negativos.

El compuesto **P-[10]Br**, al igual que su precursor bromado, cristaliza en un grupo espacial no centrosimétrico, aunque no son isoestructurales. La estructura del clúster hidruro se resolvió con éxito en el grupo espacial hexagonal $R\bar{3}$ con un parámetro de Flack cercano a 0, lo que permitió asignar la estereoquímica del compuesto como *P*. Por lo tanto, se puede afirmar que la estereoquímica del producto de partida **P-[7]Br** se mantiene en el transcurso de la reacción. Tal como se verá al final de este apartado, la espectroscopia de dicroísmo circular permitirá extender esta afirmación al clúster hidruro de molibdeno **P-[9]Cl**.

En la tabla 3.7 se muestran las distancias más relevantes del hidruro quiral **P-[10]Br** comparadas con las del precursor bromado **P-[7]Br** así como con las de los hidruros equivalentes con las difosfinas dmpe y dppe descritos en la

Tabla 3.7. Distancias más relevantes en los clústeres hidruro W_3Q_4 .

Distancia (Å)	P -[W ₃ S ₄ H ₃ ((R,R)-Me- BPE) ₃]Cl <i>P</i>-[9]Cl	P -[W ₃ S ₄ Br ₃ ((R,R)-Me- BPE) ₃]Br <i>P</i>-[7]Br	[W ₃ Q ₄ H ₃ (dmpe) ₃](BPh ₄) Q = S, ⁶⁵ Se ¹⁸	[W ₃ Q ₄ H ₃ (dppe) ₃](PF ₆)Q = S, ⁵ Se ⁹²
Grupo espacial	$R\bar{3}$	$P2(1)$	$P2(1)/c$	$P2(1)/n$
W-W	2.775(5)	2.793 [4]	2.751[4] / 2.818[5]	2.772[9] / 2.834[7]
W- μ_3 -Q	2.364(2)	2.372 [3]	2.354[2] / 2.495[3]	2.373[4] / 2.507[7]
W- μ -Q ^a	2.350(2)	2.289 [5]	2.341[4] / 2.467[6]	2.335[1] / 2.454[8]
W- μ -Q ^b	2.334(2)	2.311 [6]	2.329[6] / 2.462[2]	2.322[7] / 2.448[7]
W-P(1) ^c	2.550(2)	2.559 [3]	2.476[9] / 2.484[9]	2.552[12] / 2.500[4]
W-P(2) ^d	2.548 (2)	2.633 [7]	2.516[5] / 2.525[12]	2.572[5] / 2.570[2]

^a Distancia *trans* al enlace M-H

^c Distancia *trans* al enlace M- μ_3 -Q

() Desviación estándar de la medida

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

^d Distancia *trans* al enlace M- μ -Q

[] Desviación estándar del valor promedio

bibliografía. Las distancias intermetálicas de los cationes son consistentes con la presencia de un enlace sencillo W-W y un estado de oxidación de (IV) para el metal.^{5,18,65}

La sustitución de selenio por azufre acorta la distancia W-W en *ca.* 0.07 Å, tal como se ha apuntado en el caso de los precursores halogenados. Si se compara el hidruro quiral **P-[10]Br** con los homólogos de dmpe y dppe se aprecia un ligero alargamiento de la distancia W-W de 0.02 Å con respecto al clúster de dmpe al disminuir la basicidad de las difosfinas. La sustitución de halógeno por hidruro produce un efecto similar, que se pone de manifiesto al comparar la distancia W-W en **P-[10]Br** con **P-[7]Br** observándose un acortamiento de 0.02 Å en el clúster hidruro. Este cambio también se refleja en los dos tipos de distancia W- μ -S(2), apreciándose un alargamiento de la W-S(2) situado en posición *trans* al hidruro de 0.06 Å que hace que se invierta el orden de las distancias W- μ -Q respecto a los valores observados en el precursor bromado **P-[7]Br**. Estas diferencias se atribuyen a una influencia *trans* del ligando hidruro similar a la del fósforo y mayor que la que ejercen los ligandos halógeno.

La pureza óptica de estos compuestos se ha evaluado mediante dicroísmo circular. A partir del espectro de DC de cada una de estas especies se ha podido determinar la estereoquímica de los dos compuestos. En la figura 3.22 se presentan las curvas de los dos hidruros *P*-[Mo₃S₄H₃((R,R)-Me-BPE)₃]Cl y *P*-[W₃S₄H₃((R,R)-Me-BPE)₃]Br superpuestas con las de sus respectivos precursores. Puesto que la secuencia de los signos de las curvas es la misma en cada par hidruro-precursor, se confirma que la estereoquímica del clúster se mantiene.

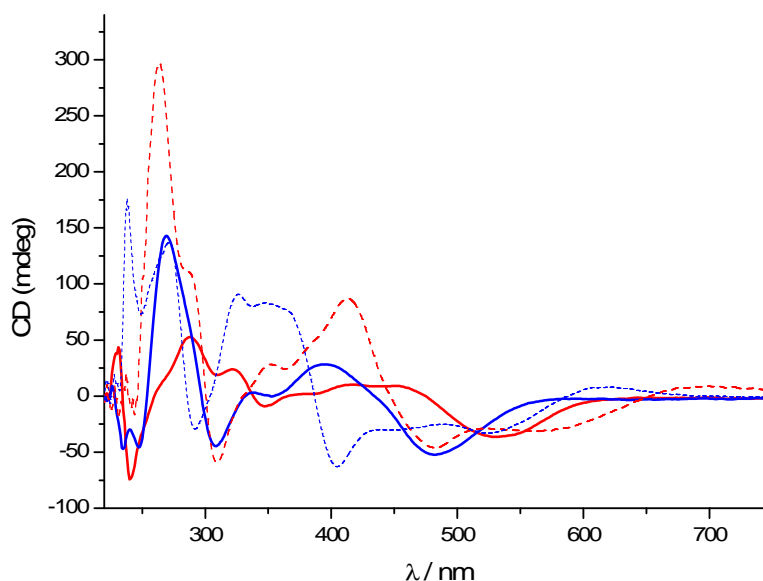
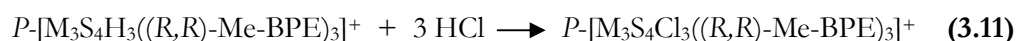


Figura 3.22. Espectro de DC de los clústeres $P\text{-}[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3((\text{R},\text{R})\text{-Me-BPE})_3]\text{Cl}$ (—), $P\text{-}[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3((\text{R},\text{R})\text{-Me-BPE})_3]\text{Cl}$ (---), $P\text{-}[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3((\text{R},\text{R})\text{-Me-BPE})_3]\text{Br}$ (—) y $P\text{-}[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3((\text{R},\text{R})\text{-Me-BPE})_3]\text{Br}$ (---).

Por otro lado, se observa en el gráfico que los máximos de la curva del clúster hidruro de molibdeno se han desplazado hacia el rojo con respecto a los de la de su precursor, además de desviar menos el haz de luz aun para concentraciones del mismo orden. Al igual que en el caso de los compuestos halogenados, al cambiar molibdeno por wolframio todos los máximos se ven desplazados hacia la zona del azul.

El compuesto $P\text{-}[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3((\text{R},\text{R})\text{-Me-BPE})_3]\text{Cl}$ es el primer clúster hidruro cuboidal con unidad Mo_3S_4 aislado hasta la fecha. Su aislamiento, además de abrir las puertas a estudios de reactividad del hidruro con ácidos y evaluar los cambios que derivan de sustituir wolframio por molibdeno, tiene la particularidad de que se puede preparar en su forma ópticamente pura, lo que permite investigar interacciones estereoespecíficas del complejo con ácidos quirales.

Tanto este clúster de molibdeno como el homólogo de wolframio $P\text{-}[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3((\text{R},\text{R})\text{-Me-BPE})_3]\text{Br}$ reaccionan con HCl en diclorometano según el esquema de reacción representado en la ecuación 3.11.



Estos clústeres catiónicos $P-[M_3S_4H_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ no reaccionan con sales de Cl⁻ en ausencia de ácidos, al igual que ocurría con los derivados análogos de wolframio con azufre o selenio, $[W_3Q_4H_3(\text{dmpc})_3]^+$, lo que apunta hacia la formación de complejos de hidrógeno como intermedios o estados de transición del proceso. Estas especies son relevantes a la hora de investigar la activación de la molécula de hidrógeno H₂ cuya importancia en catálisis, tanto industrial como biológica, es indiscutible.

La reacción de protonación representada en la ecuación 3.11 no tiene lugar en acetonitrilo o en mezclas acetonitrilo/agua, lo que sugiere que la sustitución de la difosfina dmpe por la menos básica (R,R)-Me-BPE, disminuye la basicidad de los ligandos hidruro. En colaboración con el grupo del profesor M.G. Basallote se ha llevado a cabo un estudio cinético del proceso de sustitución de los ligandos hidruro por cloruro en medio ácido que se describe con detalle en el siguiente capítulo.

3.2.3. CLÚSTERES M₃S₄ CON DIFOSFINAS SOLUBLES EN AGUA

El interés en obtener clústeres solubles en agua radica en su uso en catálisis bifásica y biomedicina.⁹³⁻⁹⁷ En este último ámbito, resultan interesantes los complejos de metales de transición solubles en agua que contienen cobre, tecnecio o renio dado su gran potencial en áreas más específicas como farmacia o radiofarmacia. Entre la gran variedad de ligandos hidrosolubles disponibles se han elegido difosfinas funcionalizadas por su gran versatilidad en química de coordinación.^{97,98} Como ya se mencionó en el capítulo 1, se pueden encontrar fosfinas hidrofílicas con diferentes grupos funcionales, tales como sulfito, hidroxilo, éter, etc. Particularmente, en la bibliografía se pueden encontrar numerosos ejemplos de compuestos mononucleares coordinados a hidroxialquilfosfinas solubles en agua de Pd,⁹⁹ Pt,⁹⁹ Rh,¹⁰⁰ Re,¹⁰¹ Ru,¹⁰² e Ir¹⁰³. Adicionalmente, también se pueden encontrar ejemplos de complejos mononucleares coordinados a difosfinas hidrosolubles, tales como complejos de Fe,¹⁰⁴ Ni,¹⁰⁵ Ru,¹⁰⁵ Rh,¹⁰⁵ Pt,^{106,107} Pd,¹⁰⁶ Re¹⁰⁶ u Au¹⁰⁸. El número de complejos coordinados tanto a mono- como a difosfinas hidrosolubles se ve muy reducido al aumentar la nuclearidad, encontrando únicamente los dos clústeres dinucleares que se ilustran en la figura 3.23.

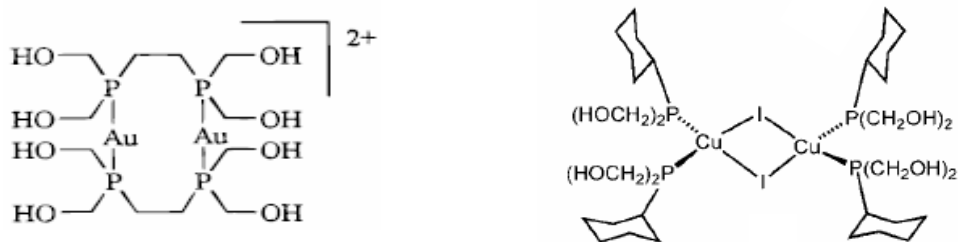


Figura 3.23. Representación de los complejos $[Au_2\{(HOH_2C)_2PCH_2CH_2P(CH_2OH)_2\}_2]Cl_2$ (izquierda) y $[CuI\{CyP(CH_2OH)_2\}_2]_2$ (derecha).

A pesar de ser agentes quelantes muy buenos, no se han encontrado ejemplos de sistemas de mayor nuclearidad en los que estén presentes este tipo de difosfinas, lo que las hace todavía más atractivas a la hora de coordinarlas a los sistemas trinucleares que se estudian en la presente tesis doctoral. El resultado de coordinarlas a este tipo de sistemas es la obtención de sistemas hidrosolubles capaces de competir con las nuevas generaciones de agentes de contraste, como son los clústeres $W_3(\mu_3-S)(\mu-Q)_3$ ($Q = S, O$) coordinados a ligandos poliamino-policarboxilatos, los cuales poseen ventajas con respecto a los utilizados tradicionalmente.^{23,24}

La química de los clústeres calcogenuro tri- y tetranucleares solubles en agua ha estado centrada en los compuestos de fórmula $[M_3Q_4(H_2O)_9]^{4+}$ y $[M_3M'Q_4(H_2O)_9]^{4+}$ ($M = Mo, W$; $Q = S, Se$; $M' =$ metal de transición). Estos compuestos sólo son estables en medios muy ácidos, a $pH < 1$, lo que limita sus campos de aplicación en áreas tales como medicina, catálisis, etc.²⁵ En cambio, la sustitución de los ligandos acuoso por ligandos difosfina los hace estables en un amplio rango de pH si bien, dejan de ser solubles en agua. No en vano, los datos adquiridos sobre estas especies $[M_3S_4X_3(\text{difosfina})_3]^+$ en química orgánica acerca de su reactividad frente a un segundo metal así como las reacciones catalíticas sobre las que actúan los compuestos $M_3M'Q_4$ obtenidos, constituyen un buen punto de partida a la hora de estudiar la equivalencia en química acuosa.

Existen diferentes vías para la preparación de clústeres M_3Q_4 solubles en agua. Dos de estas rutas están basadas en la coordinación de ligandos hidrosolubles capaces de transferir esta solubilidad al propio clúster. La primera de ellas consiste en la reacción de sustitución de ligandos haluro terminales por grupos hidroxilo.^{5,18} Mediante esta metodología se han aislado los clústeres $[W_3Q_4(OH)_3(\text{dmpc})_3]^+$ con Q

= S, Se, si bien, aunque son estables en un rango más amplio de pH, muestran una solubilidad en agua de *ca.* 0.08 mM a pH 7.^{18,21} La segunda ruta consiste en la coordinación de fosfinas solubles en agua a las unidades M_3Q_4 . Concretamente, esta sección se centra en esta segunda ruta.

El trabajo presentado en esta sección se ha centrado en la coordinación de la difosfina 1,2-bis(bis(hidroxi metil)fosfino)etano (dhmpe) representada en la figura 3.24.

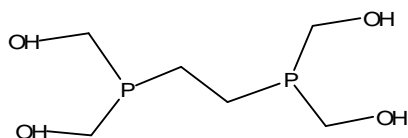
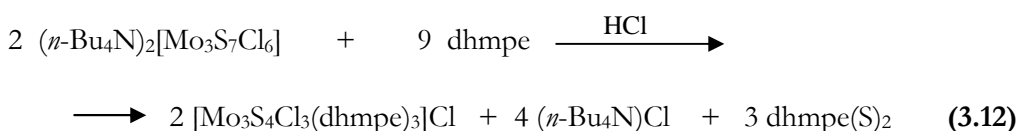


Figura 3.24. Representación de la difosfina 1,2-bis(bis(hidroxi metil)fosfite)etano.

Los primeros intentos en preparar clústeres M_3S_4 coordinados a la difosfina dhmpe se realizaron mediante la escisión de las fases poliméricas $\{Mo_3S_7Cl_4\}_n$ y $\{W_3S_7Br_4\}_n$ en acetonitrilo en presencia de la misma. En todos los casos, los resultados no condujeron a la formación del clúster deseado sino que la reacción no tuvo lugar. Ante las diferencias de solubilidad entre las difosfinas empleadas anteriormente y la dhmpe, así como la diferencia en el estado en que se presenta (todas las presentadas hasta ahora son líquidas y la dhmpe es sólida), se trató de realizar la escisión en medios bifásicos acetonitrilo/metanol con el fin de disolver la difosfina y proporcionar un medio donde el producto final fuera soluble. Aún así, la reacción tampoco tuvo lugar incluso calentando la mezcla de reacción.

Puesto que la dhmpe no es capaz de reducir dimensionalmente la unidad trinuclear, la coordinación de esta difosfina se llevó a cabo a partir del clúster molecular $(n-Bu_4N)_2[Mo_3S_7Cl_6]$ siguiendo el esquema de reacción que muestra la ecuación 3.12 en mezclas $CH_3CN:CH_3OH$ (1:4) en presencia de ácido clorhídrico.



La reacción transcurre con un rendimiento del 81% con el consiguiente cambio de color de naranja a verde. El compuesto $[Mo_3S_4Cl_3(dhmpe)_3]Cl$ (**[11]Cl**) se ha caracterizado mediante espectrometría de masas, cuyo espectro se muestra en la

figura 3.25. Como se puede apreciar, en el espectro aparece el pico base a una relación m/z de 1164.7 que corresponde al ion molecular $[11]^+$, cuya distribución isotópica concuerda perfectamente con la distribución isotópica simulada del catión.

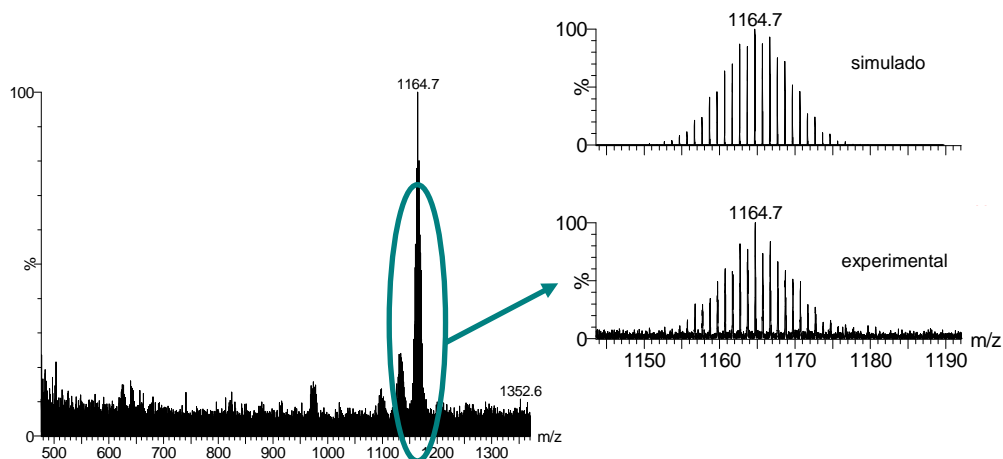


Figura 3.25. Espectros experimental y simulado del clúster $[11]^+$.

La estructura cristalina del clúster $[11]Cl$ se ha determinado por difracción de rayos X en monocristal. Este compuesto, que cristaliza en el grupo espacial centrosimétrico $R-3$, tiene los tres átomos metálicos relacionados por simetría con el azufre apuntado situado sobre un eje terciario. Además, presenta dos grupos hidroxilo terminales, $O(2)/O(22)$ y $O(3)/O(33)$, desordenados en dos posiciones con una ocupación parcial de 70/30 y 75/25, respectivamente. En el diagrama ORTEP representado en la figura 3.26 se puede apreciar este desorden.

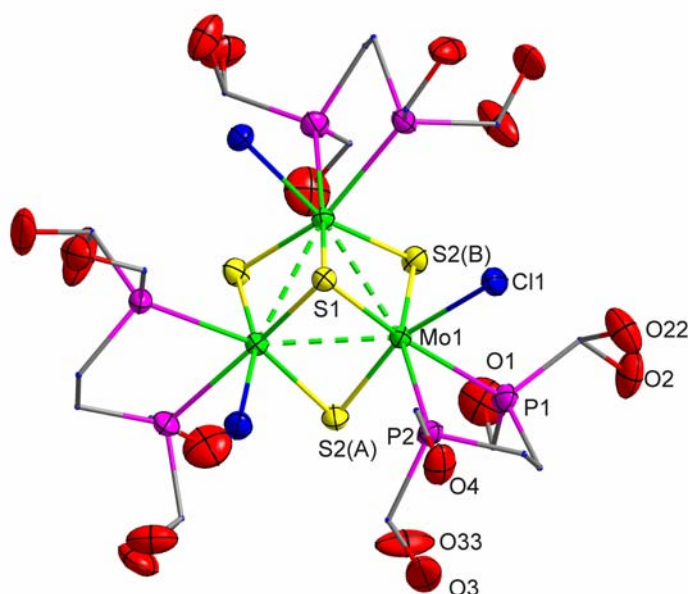


Figura 3.26. Diagrama ORTEP del clúster catiónico $[11]^+$.

La caracterización de este compuesto se ha completado mediante RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. En los dos compuestos se observa la aparición de dos señales relacionadas con la existencia de dos átomos de fósforo no equivalentes. En la figura 3.27 se muestra dicho espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

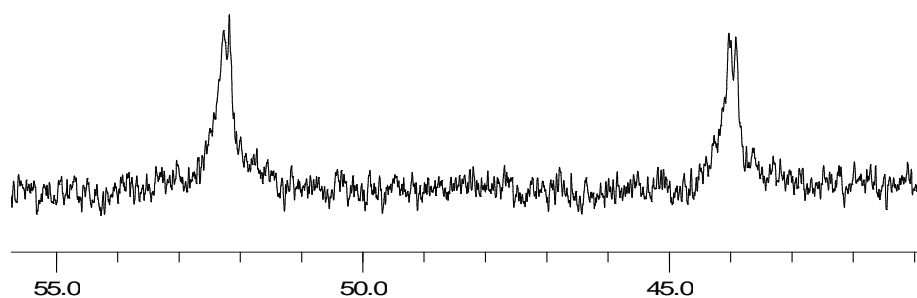
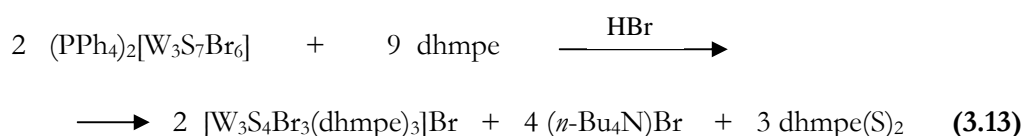


Figura 3.27. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del clúster $[11]^+$.

El clúster de molibdeno $[11]\text{Cl}$ presenta una solubilidad en agua de 1 mM que es 100 veces superior a la de los derivados hidroxilo a los que se hacía referencia al principio de este apartado, aunque todavía dista de las condiciones ideales de

solubilidad. Por otro lado, el compuesto [Mo₃S₄Cl₃(dhmpe)₃]Cl constituye el primer ejemplo de clúster trimetálico, es decir, de elevada nuclearidad y soluble en agua aislado hasta la fecha. Su aislamiento permite abordar estudios de reactividad frente a ácidos y bases, así como frente a otros metales y evaluar así la actividad catalítica de estos últimos complejos heterodimetálicos en procesos catalíticos bifásicos.

Una vez establecido el proceso de síntesis de los compuestos con esta hidroxialquildifosfina, la reacción se extendió al wolframio. Así, se ha logrado preparar el clúster [W₃S₄Br₃(dhmpe)₃]Br ([12]Br) siguiendo la ecuación 3.13.



Esta reacción tiene lugar con cambio de color de naranja a azul-grisáceo y con un rendimiento discreto del 35%. Desafortunadamente, no se han podido obtener cristales de calidad adecuada para su determinación estructural. A pesar de ello, el producto [12]Br se ha caracterizado mediante espectrometría de masas. El espectro de ESI-EM de este compuesto revela un pico molecular, que se corresponde con el ion molecular, a una relación m/z de 1561.8. La simulación de la distribución isotópica de dicho compuesto concuerda exactamente con la experimental, confirmando la presencia de esta especie.

Adicionalmente, se ha registrado el espectro de RMN-³¹P{¹H} de este clúster. Éste consiste en dos picos, cada uno integra por 3 átomos de fósforo no equivalentes, que aparecen como singuletes. En la tabla 3.8 se detallan los desplazamientos químicos de los dos clústeres hidrosolubles, [11]Cl y [12]Br, así como las constantes de acoplamiento de cada uno de ellos.

Tabla 3.8. Desplazamientos químicos de los átomos de fósforo de los clústeres [11]Cl y [12]Br y constantes de acoplamiento.

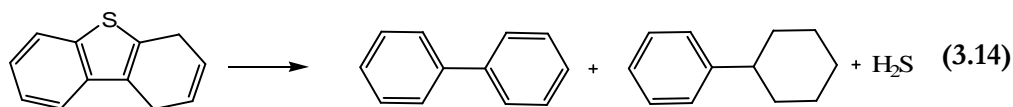
Compuesto	δ (ppm)	² J _{P-H} (Hz)
[Mo ₃ S ₄ Cl ₃ (dhmpe) ₃]Cl, [11]Cl	41.5 (d), 49.7 (d)	9
[W ₃ S ₄ Br ₃ (dhmpe) ₃]Br, [12]Br	23.20 (S), 23.85 (S)	—

El derivado de molibdeno [11]Cl muestra un comportamiento especial frente a ácidos y bases. El clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dhmpe})_3]\text{Cl}$, originalmente verde, cambia de color al disminuir la acidez del medio, tornándose marrón en agua o medios más básicos. Este cambio de coloración lleva asociado un cambio estructural en disolución que se ve reflejado tanto en el espectro de RMN de fósforo como en el espectro de ESI-EM. Además, se ha comprobado que este cambio es reversible, lo que ha llevado a estudiar este equilibrio con más detalle, puesto que la reversibilidad del proceso hace pensar en su uso como interruptor molecular. Los detalles de este estudio se discutirán en el apartado 4.4 del siguiente capítulo.

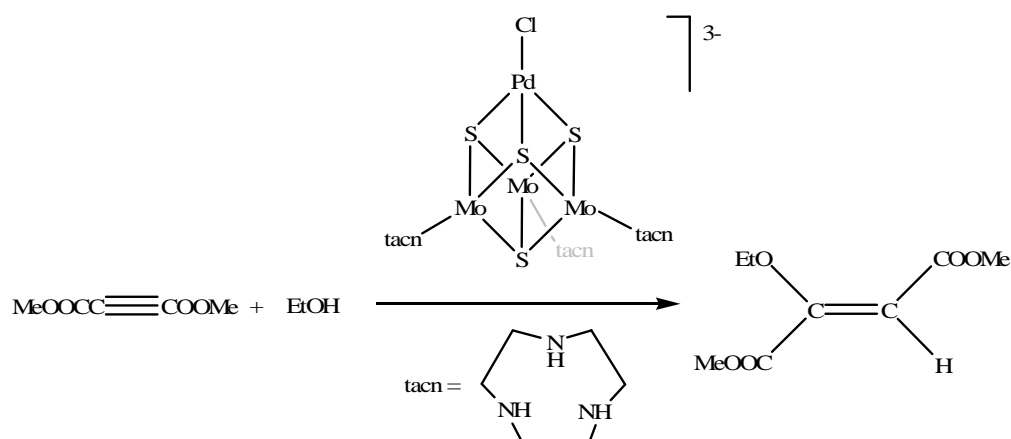
3.3. COMPLEJOS TETRANUCLEARES DE MOLIBDENO Y WOLFRAMIO

$\text{M}_3\text{M}'\text{Q}_4$

Los clústeres calcogenuro heterodimetálicos de metales de transición con estructura cuboidal se utilizaron inicialmente como modelos de los centros activos de metaloenzimas o de catalizadores empleados en procesos de hidrodesulfuración industrial, tal como el que se señala en la ecuación 3.14.¹⁰⁹⁻¹¹¹

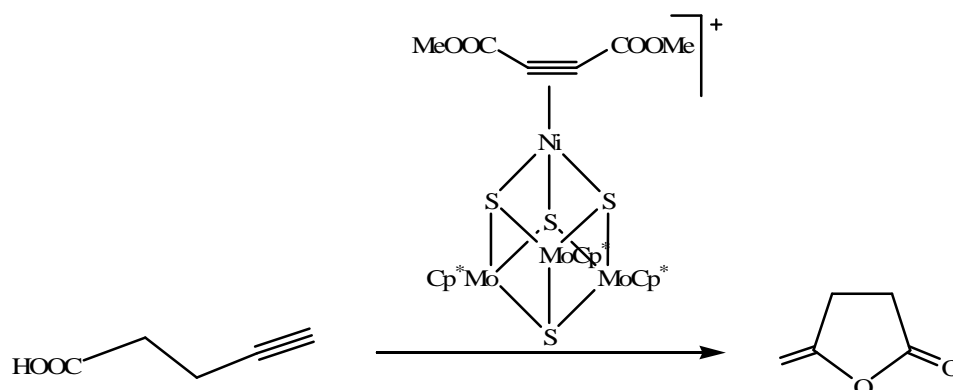


Posteriormente, se ha demostrado la actividad catalítica de algunos clústeres cuboidales $\text{M}_3\text{M}'\text{Q}_4$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{M}' =$ metal de transición; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) en diferentes reacciones orgánicas. Concretamente, los clústeres Mo_3PdS_4 son catalíticamente activos en la adición de alcoholes a ésteres de ácidos alquinoicos electrónicamente deficientes. Un ejemplo de esta reacción catalítica se muestra en el esquema 3.1.^{55,112,113}



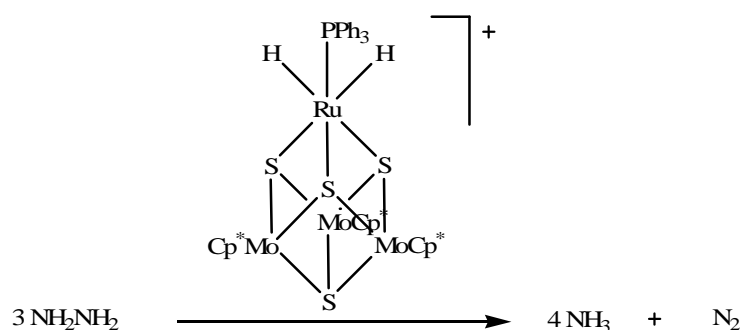
Esquema 3.1. Adición de etanol a dimetil acetilendicarboxilato catalizada por el clúster cuboidal $[Mo_3PdS_4Cl_3(tacn)_3](PF_6)_3$.

En el caso de los clústeres de unidad Mo_3NiS_4 se ha demostrado que catalizan la ciclación intramolecular de ácidos alquinoicos terminales, también electrónicamente deficientes, para dar enol lactonas. En el esquema 3.2 se observa un ejemplo de este tipo de reacción.¹¹⁴



Esquema 3.2. Ciclación intramolecular del ácido 4-pentinoico en presencia del clúster $[(Cp^*Mo)_3(\mu_3-S)_4Ni(\mu_2-dmad)](PF_6)$.

Otra reacción de interés en el ámbito de la bioquímica es la de rotura de enlaces N-N en hidracinas catalizada por los clústeres hidruro cuboidales de rutenio de fórmula $[(Cp^*Mo)_3(\mu_3-S)_4RuH_2(PR_3)](PF_6)$ [$Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$; $R = Ph, Cy$].¹¹⁵ En esta reacción, la hidracina es transformada en nitrógeno molecular y amoníaco, tal y como se observa en el esquema 3.3.



Esquema 3.3. *Reacción de desproporción de la hidracina en amoníaco y nitrógeno molecular catalizada por el clúster cuboidal $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_3(\mu_3\text{-S})_4\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)]$.*

En todas las reacciones anteriores, de gran relevancia a nivel industrial, el centro activo en el proceso catalítico es el heterometal. Por esta razón, cabe esperar que el cambio del heterometal influya directamente en el tipo de reacción a estudiar desde la perspectiva de su activación catalítica. Por ejemplo, se sabe que los complejos de cobre (I) son activos en la ciclopropanación intra- e intermolecular de olefinas, por lo que, en principio, es de esperar que si se incorpora cobre (I) a las unidades trinucleares M_3Q_4 , los clústeres de tipo cubano así obtenidos catalicen dichas reacciones.

Existen diferentes vías para obtener estos compuestos $\text{M}_3\text{M}'\text{Q}_4$: (i) *autoorganización*, que consiste en la mezcla de los reactivos en disolución, de manera que el producto obtenido no conserva la estructura del precursor; (ii) *fragmentación de clústeres de mayor nuclearidad*; (iii) *construcción por bloques*, donde especies de menor nuclearidad se agregan de forma secuencial y racional para obtener una determinada estructura y (iv) *transmetalación*, que da lugar a nuevos clústeres sin cambiar el número de átomos metálicos pertenecientes al compuesto. Las dos últimas vías permiten predecir la estructura del compuesto final a diferencia de lo que ocurre mediante las vías de autoorganización y fragmentación. Por esta razón, la construcción por bloques, mostrada en la figura 3.28, se elige como una vía de síntesis sistemática y racional en el presente trabajo de investigación doctoral.

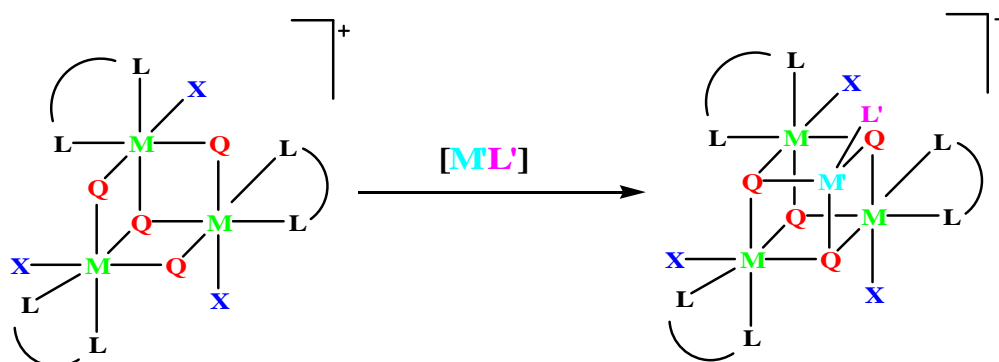
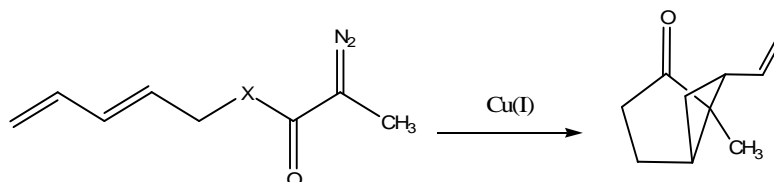


Figura 3.28. Estrategia de construcción por bloques [3 + 1].

3.3.1. CLÚSTERES Mo_3CuQ_4 ÓPTICAMENTE ACTIVOS

Los complejos de cobre (I) son catalizadores eficaces en la ciclopropanación intra- e intermolecular de α -diazoolefinas, tal como lo avala la gran cantidad de bibliografía que se puede encontrar al respecto.¹¹⁶ Estas reacciones resultan de gran interés en la industria farmacéutica, puesto que son etapas intermedias en la preparación de muchos fármacos. Un ejemplo de reacción de ciclopropanación se muestra en el esquema 3.4.

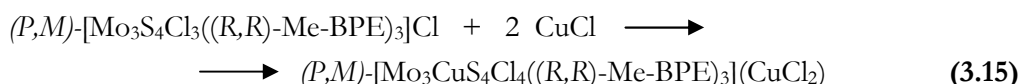


Esquema 3.4. Ciclopropanación intramolecular de una α -diazocetona conectada a un dieno conjugado en presencia de una sal de $Cu(I)$.¹¹⁷

Con esta premisa, resulta lógico pensar que los clústeres heterodimetálicos de cobre (I) con unidades Mo_3CuQ_4 ($Q = S, Se$) pueden ser catalizadores eficaces en este tipo de reacciones. Una de las ventajas que estos cubanos de cobre (I) presentan es su elevada estabilidad frente a la de otros complejos mononucleares de cobre con el mismo estado de oxidación. Además, un interés adicional sobre estas unidades Mo_3CuQ_4 es la posibilidad de prepararlos en su forma ópticamente pura de manera

que permitan mejorar los excesos enantioméricos publicados hasta ahora para las reacciones inter- e intramoleculares de ciclopropanación.

Con este objetivo en mente, se pensó investigar la actividad catalítica de los clústeres ópticamente puros $\text{Mo}_3\text{CuS}_4\text{Cl}_4$ coordinados a difosfinas. Para ello se han preparado los complejos de cobre enantioméricos $P\text{-}[\text{Mo}_3\text{CuS}_4\text{Cl}_4((R,R)\text{-Me-BPE})_3](\text{CuCl}_2)$, ***P*-[13](CuCl₂)**, y $M\text{-}[\text{Mo}_3\text{CuS}_4\text{Cl}_4((S,S)\text{-Me-BPE})_3](\text{CuCl}_2)$, ***M*-[13](CuCl₂)**. La metodología seguida para la obtención de estos clústeres ópticamente activos se muestra en la ecuación 3.15.



Para sintetizar el clúster ***P*-[13](CuCl₂)** se ha utilizado como producto de partida el clúster ***P*-[4]Cl**, $P\text{-}[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3](\text{PF}_6)$, mientras que para la obtención del clúster ***M*-[13](CuCl₂)** se ha utilizado el producto enantiómero ***M*-[4]Cl**, obteniendo un 95 y un 98% de rendimiento, respectivamente. Esta reacción es sencilla e implica únicamente la mezcla de reactivos aunque los productos finales son más inestables al aire que los homólogos de dmpe, descomponiendo un 5% en una semana aproximadamente. Esta moderada inestabilidad obliga a trabajar en atmósfera inerte y con disolventes secos.

Los productos obtenidos se han caracterizado mediante espectrometría de masas utilizando el *electrospray* como fuente de ionización y un voltaje de cono débil. En el espectro de ambos clústeres, ***P*-[13](CuCl₂)** y ***M*-[13](CuCl₂)** se observa la aparición del pico base correspondiente al ion molecular $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4\text{Cl}_4((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ junto al pico asociado al clúster precursor $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$. Este hecho planteó dudas acerca de la pureza de los productos, la cual se determinó mediante UV-Vis y espectroscopia de RMN de fósforo. En el espectro de UV-Vis se observa un pico a una longitud de onda de 508 nm y una banda más ancha a 311 nm que no se corresponden con los picos que aparecen en el espectro UV-Vis del clúster trinuclear precursor (408 y 299 nm). En el espectro de fósforo aparecen dos señales únicas (a diferentes desplazamientos que las de sus precursores) que se observan como dobletes. Esta multiplicidad se atribuye al acoplamiento geminal entre los dos átomos de fósforo cuyas constantes de acoplamiento se listan en la tabla 3.9.

Tabla 3.9. Desplazamientos químicos de los átomos de fósforo de los clústeres P,M -[13](CuCl₂) y P,M -[4]Cl y constantes de acoplamiento.

Compuesto	δ (ppm)	$^2J_{P-P_{gem}}$ (Hz)
P -[Mo ₃ CuS ₄ Cl ₄ ((R,R)-Me-BPE) ₃] ⁺ P-[13](CuCl₂)	61.36 (d), 68.4 (d)	10.03
P -[Mo ₃ S ₄ Cl ₃ ((R,R)-Me-BPE) ₃] ⁺ P-[4]Cl	53.79 (dd), 64.77 (dd)	--
M -[Mo ₃ CuS ₄ Cl ₄ ((S,S)-Me-BPE) ₃] ⁺ M-[13](CuCl₂)	61.32 (d), 68.35 (d)	9.87
P -[Mo ₃ S ₄ Cl ₃ ((R,R)-Me-BPE) ₃] ⁺ M-[4]Cl	53.80 (dd), 64.81 (dd)	--

La estructura de estos compuestos también ha sido determinada por difracción de rayos X en monocristal, aunque dada la dificultad a la hora de cristalizar ambos complejos, únicamente se ha obtenido una estructura de alta calidad para el clúster **M -[13](CuCl₂)**. El diagrama ORTEP de éste se muestra en la figura 3.29.

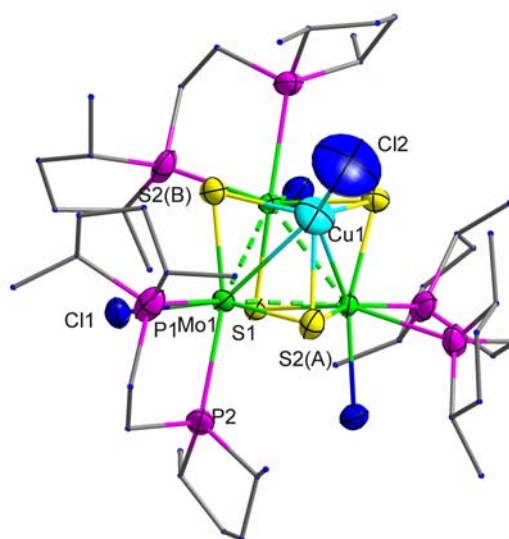


Figura 3.29. Diagrama ORTEP del clúster catiónico **M -[13]⁺**.

Este compuesto **M -[13](CuCl₂)**, que cristaliza en el grupo espacial no centrosimétrico $R\bar{3}$ y pertenece al sistema cristalino hexagonal, es isoestructural con el clúster precursor trinuclear, lo que indica que no hay una reorganización

estructural importante al pasar del clúster trinuclear al tetranuclear. La estereoquímica del cubano queda determinada sin ambigüedad al encontrar un valor del parámetro de Flack igual a cero después del refinamiento de la estructura.

La estructura se puede describir como dos tetraedros distorsionados interpenetrados de diferente tamaño. Uno de los tetraedros está constituido por los átomos metálicos Mo_3Cu y el otro, de mayor tamaño, por los cuatro átomos de azufre. La tabla 3.10 lista las distancias de enlace más relevantes en el compuesto ***M*-[13](CuCl₂)** así como las de su precursor trinuclear. En ella se puede apreciar que la distancia Cu-Cl, 2.18 Å, no difiere de la encontrada en los clústeres homólogos coordinados a la difosfina dmpe aunque sí es más larga que la presentan otros compuestos de cobre (I). También son similares las distancias Mo-Cu (2.843 Å) y Cu- μ_3 -S(2) (2.312 Å) a las de dichos homólogos de dmpe. La estructura registrada para el enantiómero ***P*-[13](CuCl₂)** es isoestructural con ***M*-[13](CuCl₂)**, aunque únicamente presenta un 13% de CuCl incorporado a la unidad cuboidal, lo que hace que las distancias calculadas posean errores elevados y consecuentemente su comparación con otros compuestos similares no es representativa. Cabe resaltar, por infrecuente en este tipo de compuestos, la presencia de $[\text{CuCl}_2]^-$ como anión compensador de carga. El anión presenta una geometría lineal, con distancias similares a las observadas con anterioridad en otros trabajos lo que corrobora la carga asignada en base a la estequiometría observada.¹¹⁸

Con objeto de comprobar la pureza óptica de los clústeres ***P*-[13](CuCl₂)** y ***M*-[13](CuCl₂)** así como su carácter enantiomérico, se ha registrado el espectro de dicroísmo circular de los dos cubanos enantiómeros, en concentraciones del orden de 10^{-4} , para completar la caracterización de los mismos. En la figura 3.30 se muestran las curvas superpuestas de los dos enantiómeros donde se puede apreciar que una es imagen especular de la otra, lo que corrobora que se trata de compuestos enantioméricos.

Tabla 3.10. Distancias de enlace (Å) más representativas de los clústeres cuboidales *P,M-[13](CuCl₂)*, *P,M-[4](PF₆)* y *Mo₃CuS₄Cl₄(dmpe)₃](PF₆)*.

Distancia	<i>M</i> -[Mo ₃ CuS ₄ Cl ₄ ((<i>S,S</i>)-Me-BPE) ₃](CuCl ₂)	<i>P</i> -[Mo ₃ S ₄ Cl ₃ ((<i>R,R</i>)-Me-BPE) ₃](PF ₆)	[Mo ₃ CuS ₄ Cl ₄ (dmpe) ₃](PF ₆) ¹¹⁹
	<i>M</i> -[13](CuCl ₂)	<i>P</i> -[4](PF ₆)	
Grupo espacial	<i>R</i> 3	<i>R</i> 3	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Mo-Mo	2.804(2)	2.801(8)	2.782[1]
Mo-Cu	2.843(3)		2.823[8]
Mo-(μ ₃ -S)	2.352(6)	2.360(19)	2.370[1]
Mo-(μ-S) ^a	2.311(5)	2.284 (2)	2.320[2]
Mo-(μ-S) ^b	2.368(5)	2.327 (2)	2.361[2]
Mo-P(1) ^c	2.590(5)	2.568 (2)	2.536[4]
Mo-P(2) ^d	2.632(5)	2.641 (2)	2.590[5]
Cu-Cl(2)	2.180(10)		2.180[16]

^a Distancia *trans* al enlace M-H

^c Distancia *trans* al enlace M-μ₃-S

() Desviación estándar de la medida

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

^d Distancia *trans* al enlace M-μ-S

[] Desviación estándar del valor promedio

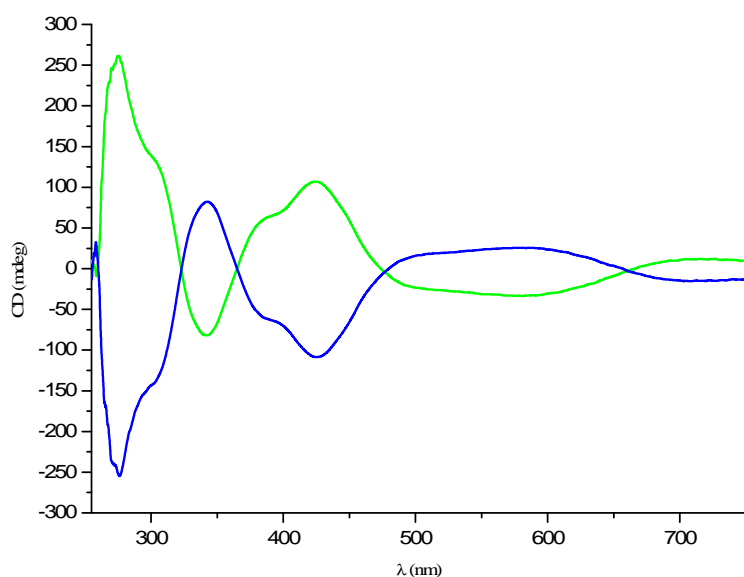
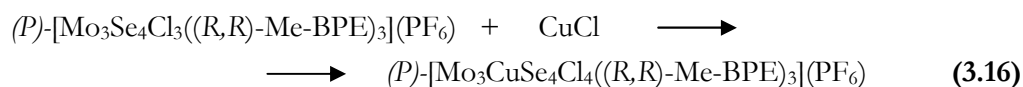
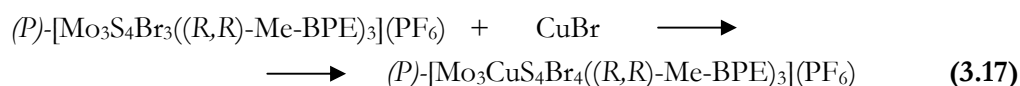


Figura 3.30. Curvas antípodas de los clústeres P -[13](CuCl₂) (verde) y M -[13](CuCl₂) (azul).

La familia de los calcogenuros de cobre con estructura de tipo cubano se ha ampliado a los seleniuros con objeto de analizar la influencia del calcógeno en la actividad catalítica de estos compuestos. La síntesis del clúster P -[Mo₃CuSe₄Cl₄((R,R)-Me-BPE)₃](PF₆) (P -[14](PF₆)) se ha llevado a cabo a partir del precursor trinuclear y cloruro de cobre (I) en CH₂Cl₂, tal como se muestra en la ecuación 3.16.



Paralelamente, se decidió estudiar el efecto que produce el cambio del halógeno en estos compuestos sobre la actividad catalítica en procesos de ciclopropanación sustituyendo el cloro por un halógeno más voluminoso como es el bromo. El derivado de bromo P -[Mo₃CuS₄Br₄((R,R)-Me-BPE)₃](PF₆) (P -[15](PF₆)) se sintetizó a partir del sintón trinuclear bromado y bromuro de cobre (I) siguiendo la reacción que describe la ecuación 3.17.



El complejo de selenio P -[14](PF₆) se obtiene con un 82% de rendimiento, comparable al obtenido al preparar el clúster homólogo de azufre. Este seleniuro resulta ser más estable al aire que los compuestos análogos de azufre, sin observarse apenas descoordinación del fragmento heterodimetálico incorporado. Por otro lado, el compuesto P -[15](PF₆) de bromo se obtiene también con un rendimiento elevado (77%) aunque resulta ser menos estable al aire que el anterior, observándose la descoordinación del heterometal a razón de un 5-10% en una semana. El disolvente utilizado en la preparación de este derivado bromado fue CH₂Br₂ ya que el uso de diclorometano resulta en clústeres que contienen mezclas Cl/Br de halógenos terminales, según evidencia el espectro de masas del producto de reacción.

Los clústeres P -[14](PF₆) y P -[15](PF₆) han sido caracterizado por espectrometría de masas mediante *electrospray*. El espectro de P -[14](PF₆) muestra el pico base a una relación m/z de 1584 que se corresponde con el ion molecular y muestra una excelente concordancia entre la distribución isotópica experimental y la simulada, tal como se aprecia en la figura 3.31. Del mismo modo, el clúster P -[15](PF₆) muestra un comportamiento similar aunque éste muestra el pico base a una relación m/z de 1653.

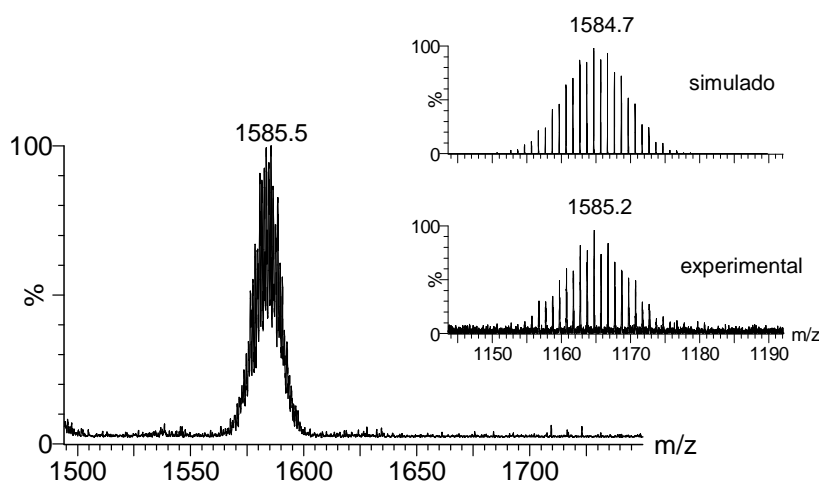


Figura 3.31. Espectros de masas simulado y experimental del clúster catiónico P -[14]⁺.

Adicionalmente, los dos compuestos P -[14](PF₆) y P -[15](PF₆), se han caracterizado mediante espectroscopia de RMN de fósforo. El espectro de los dos

cubanos muestra dos señales, correspondientes a los dos tipos de átomos de fósforo no equivalentes. En la figura 3.32 se muestra el espectro del derivado bromado.

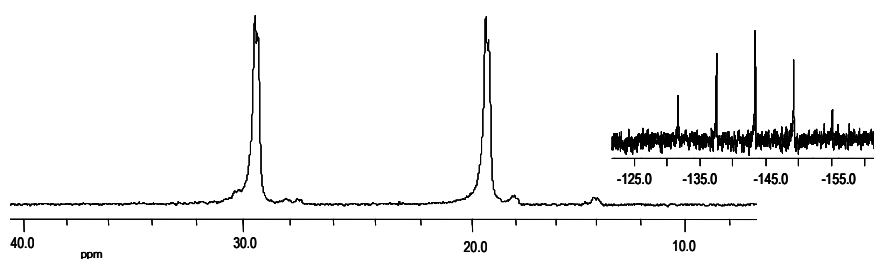


Figura 3.32. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo ***P*-[14](PF₆)**. A la derecha se muestra el multiplete asociado al átomo de fósforo del anión PF₆.

En la figura anterior se puede apreciar que, al igual que en el caso de los dos cubanos de cobre anteriores ***P*-[13]Cl** y ***M*-[13]Cl**, en el ***P*-[14](PF₆)** cada una de las señales aparece como doblete. Este desdoblamiento se atribuye al acoplamiento geminal de los dos átomos de fósforo enlazados al mismo metal y lo mismo se observa para el compuesto ***P*-[15](PF₆)**. En la tabla 3.11 se listan los valores de los desplazamientos químicos y las constantes de acoplamiento de cada uno de los cubanos de cobre.

Tabla 3.11. Desplazamientos químicos de los núcleos de fósforo pertenecientes a la difosfina de los compuestos ***P*-[13]Cl**, ***M*-[13]Cl**, ***P*-[14]Cl** y ***P*-[15]Cl** y valores de las constantes de acoplamiento.

Compuesto	δ (ppm)	$^2J_{\text{P-Pgem}}$ (Hz)
<i>(P)</i> -[Mo ₃ CuS ₄ Cl ₄ ((<i>R,R</i>)-Me-BPE) ₃] ⁺ <i>P</i>-[13]⁺	61.36 (d), 68.4 (d)	10.03
<i>(M)</i> -[Mo ₃ CuS ₄ Cl ₄ ((<i>R,R</i>)-Me-BPE) ₃] ⁺ <i>M</i>-[13]⁺	61.32 (d), 68.35 (d)	9.87
<i>(P)</i> -[Mo ₃ CuSe ₄ Cl ₄ ((<i>R,R</i>)-Me-BPE) ₃] ⁺ <i>P</i>-[14]⁺	56.22 (d), 69.52 (d)	11.2
<i>(P)</i> -[Mo ₃ CuS ₄ Br ₄ ((<i>R,R</i>)-Me-BPE) ₃] ⁺ <i>P</i>-[15]⁺	19.71 (dd), 29.22 (dd)	--

La caracterización de los derivados ***P*-[14](PF₆)** y ***P*-[15](PF₆)** se ha completado mediante el registro simultáneo del espectro de UV-Vis y dicroísmo circular. Puesto que no ha sido posible obtener cristales de calidad óptima para su determinación estructural, la estereoquímica y pureza óptica de estos compuestos se

ha efectuado por analogía con los precursores trinucleares así como con los homólogos de azufre y cloro. La figura 3.33 muestra las curvas del espectro de DC de los cubanos de cobre P -[14](PF₆) y P -[15](PF₆).

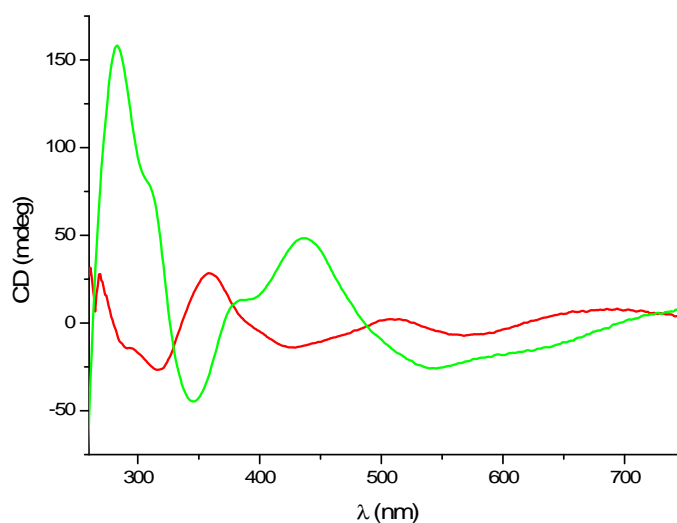


Figura 3.33. Espectro de DC de los compuestos P -[14](PF₆) (verde) y P -[15](PF₆) (rojo).

De nuevo, la secuencia en los signos de cada una de las curvas es equivalente a la que encontramos en el clúster análogo P -[Mo₃CuS₄Cl₄((*R,R*)-Me-BPE)₃](PF₆) lo que permite concluir que la estereoquímica de los productos, *P*, coincide en todos los casos. Por otro lado, si se comparan las curvas de los compuestos P -[14](PF₆) y P -[15](PF₆) con la del derivado P -[13](PF₆) (figura 3.30), se puede apreciar que la sustitución de azufre por selenio desplaza los máximos hacia la zona del rojo mientras que el cambio de halógeno produce un ligero desplazamiento hacia la zona del azul. Además, este último cambio produce una disminución considerable en los miligrados que el clúster P -[15](PF₆) es capaz de desviar el haz de luz.

La actividad catalítica de estos derivados de cobre se ha estudiado en reacciones modelo de ciclopropanación intra- e intermolecular de diazocompuestos. Los detalles de este estudio se explican en el apartado 4.5 del siguiente capítulo.

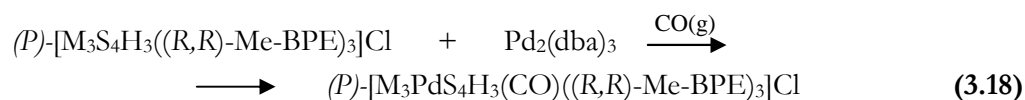
3.3.2. CLÚSTERES M_3PdS_4 Y Mo_3NiQ_4 ÓPTICAMENTE ACTIVOS

La química no acuosa de los clústeres heterodimetálicos de paladio y níquel ha sido desarrollada con posterioridad a la del cobre. En el año 2001 Brorson *et al.* describen la síntesis del clúster $[M_3NiS_4Cp'_3]^+$ ($M = Mo, W$), el cual contiene una vacante de coordinación en el níquel, a partir del precursor trinuclear y $Ni(cod)_2$ siguiendo la metodología de construcción por bloques $[3+1]$.^{120,121} La preparación del clúster análogo de paladio se realiza de forma similar sustituyendo el complejo de níquel por $Pd_2(dba)_3$.⁵³ La vacante puede ser ocupada por posterior adición a la mezcla de reacción de ligandos coordinantes como es la trifenilfosfina dando lugar a los derivados $[M_3M'S_4Cp'_3(PPh_3)]^+$ ($M' = Pd, Ni$) en rendimientos de *ca.* 85%. También pueden ocupar la vacante otros ligandos como sulfuros, alcoholes, derivados de piridina e incluso $AsPh_3$ o CO .^{53,55,111}

El primer clúster cuboidal heterodimetálico de níquel coordinado a difosfinas, $[Mo_3NiS_4Cl_4(dppe)_3]$, fue aislado por Hidai *et al.* en 2001 a partir del clúster acuo $[Mo_3NiS_4(H_2O)_9Cl]Cl_3$ con un rendimiento del 43%. Posteriormente, Llusar y colaboradores han preparado los derivados de níquel coordinados a difosfinas de fórmula $[Mo_3NiS_4Cl_4(dmpe)_3]$, $[Mo_3NiS_4X_3(difosfina)_3(CH_3CN)]^+$ ($X = Cl, Br$; difosfina = $dmpe, dppe$), $[Mo_3NiS_4Cl_3(dmpe)_3(CO)]^+$, $[Mo_3NiS_4Cl_3(dmpe)_3(L)]^+$ ($L = NC_5H_5, SC_4H_8$) así como los homólogos de wolframio.¹²²

De especial relevancia es la coordinación del monóxido de carbono al heterometal puesto que esta reacción se considera como una medida de la actividad que presentan estos compuestos en procesos industriales de hidrodesulfuración (HDS). Por otro lado, estos clústeres heterodimetálicos $M_3M'Q_4$ que incorporan paladio o níquel son catalíticamente activos en la adición estereoselectiva de alcoholes o ácidos carboxílicos a acetilenos unidos a grupos aceptores de densidad electrónica. Este tipo de reacciones tienen gran importancia en una gran variedad de procesos en síntesis orgánica. De ahí el interés en la preparación de clústeres que incorporan paladio o níquel en el núcleo.

La síntesis de los derivados de paladio se ha realizado siguiendo el esquema de reacción que muestra la ecuación 3.18, haciendo reaccionar el precursor trinuclear con un exceso de $Pd_2(dba)_3$ en atmósfera de CO .



Los clústeres $P\text{-}[Mo_3PdS_4H_3(CO)((R,R)\text{-Me-BPE})_3]Cl$ ***P*-[16]Cl** y $P\text{-}[W_3PdS_4H_3(CO)((R,R)\text{-Me-BPE})_3]Br$ ***P*-[17]Br** se han aislado con un 58% y 67% de rendimiento, respectivamente, y se han caracterizado por espectrometría de masas utilizando el *electrospray* como fuente de ionización. Tal como se apuntaba anteriormente, esta técnica permite obtener información adicional acerca de la robustez de la unidad cuboidal heterodimetálica. El espectro de masas del cubano de molibdeno y níquel (ver figura 3.34) muestra una señal a una relación masa/carga de 1330 correspondiente al ion molecular y cuya distribución isotópica experimental concuerda con la calculada para el catión ***P*-[16]⁺**. Además, también se observa otro pico de menor intensidad a una relación masa/carga de 1302 que se atribuye a la pérdida del ligando neutro CO y otro pico a una relación masa/carga de 1195 que se asigna a la pérdida del fragmento Pd-CO incorporado.

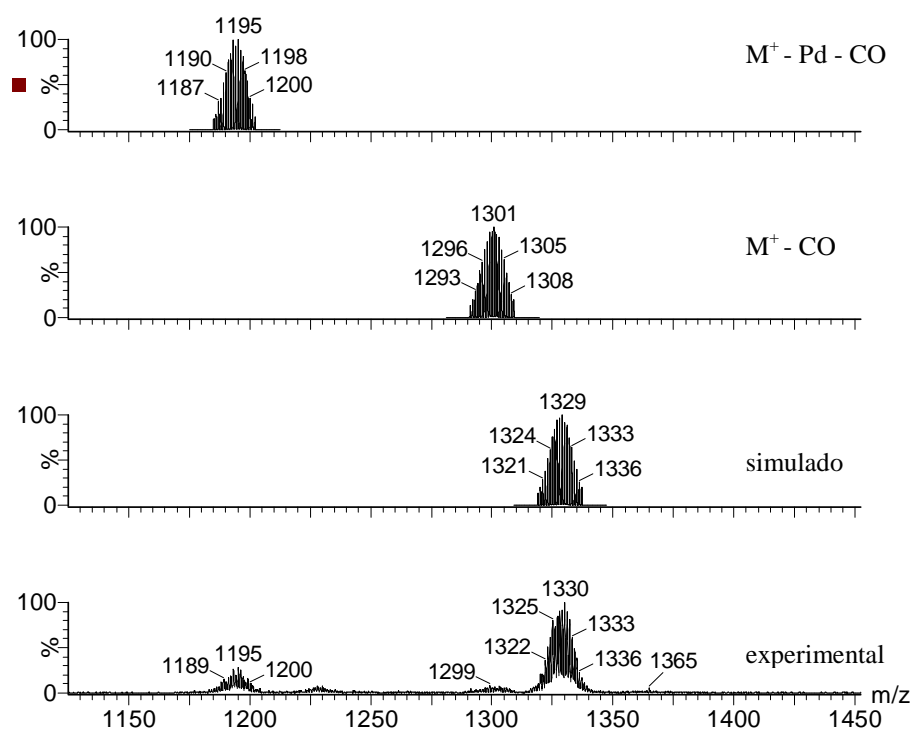


Figura 3.34. Espectro de masas experimental (abajo) y simulado (arriba) de ***P*-[16]⁺**.

El derivado de wolframio $P\text{-}[17]^+$ muestra un comportamiento similar, es decir, se observa el pico molecular (en este caso a una relación masa/carga de 1591) y las pérdidas consecutivas del carbonilo y del fragmento Pd(CO). Puesto que estas pérdidas suceden a voltajes de cono no muy elevados, 30V, se puede deducir que la unidad M_3PdS_4 no es demasiado robusta, al contrario de lo que ocurre con los clústeres homólogos de dmpe.

Los compuestos $P\text{-}[16]Cl$ y $P\text{-}[17]Br$ se han caracterizado también mediante espectroscopia de infrarrojo ya que los clústeres carbonilo de paladio (0) muestran una frecuencia característica de vibración *stretching* C-O para este ligando alrededor de los 2000 cm^{-1} y que además, puede utilizarse como una sonda a la hora de asociar el estado de oxidación a dicho metal. Este clúster $P\text{-}[Mo_3Pd_4H_3(CO)((R,R)\text{-Me-BPE})_3]Cl$ presenta dicha banda a 2012 cm^{-1} , confirmando la coordinación del fragmento Pd-CO ya que la frecuencia de vibración del ligando libre aparece a 2143 cm^{-1} . Esta disminución en la frecuencia de vibración se toma como medida del poder retrodonador del metal. Sin embargo, tal como se aprecia en la figura 3.35 la intensidad de esta banda es considerablemente inferior a la de compuestos análogos pero similar a la del derivado de wolframio $P\text{-}[17]Br$, lo que las distingue de compuestos similares.

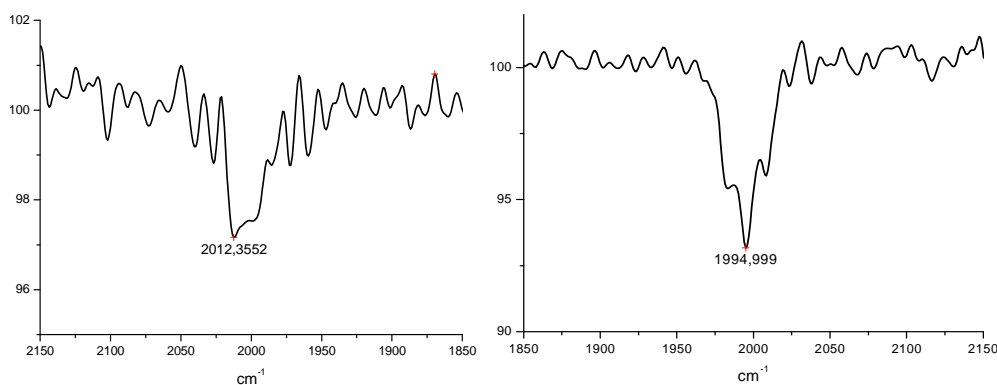


Figura 3.35. Banda característica del ligando Pd-CO en el espectro de IR de los clústeres $P\text{-}[16]Cl$ (izquierda) y $P\text{-}[17]Br$ (derecha).

El espectro de RMN de fósforo de los cubanos $P\text{-}[16]Cl$ y $P\text{-}[17]Br$ muestra, en cada caso, las dos señales características correspondientes a los dos tipos de átomos de fósforo no equivalentes situados por encima y por debajo del plano

que definen los tres átomos de molibdeno (o wolframio). No obstante, la identificación inequívoca de los clústeres hidruro ***P*-[16]Cl** y ***P*-[17]Br** proviene de su espectro de protón en la región hidruro. Dicho espectro muestra las señales características de los ligandos hidruro a desplazamientos negativos. Estas señales presentan una multiplicidad de doble doblete consecuencia del acoplamiento con los dos átomos de fósforo enlazados al mismo átomo metálico. En la tabla 3.12 se comparan los desplazamientos químicos de los cubanos y los precursores trinucleares tanto del espectro de fósforo como de la región hidruro.

Tabla 3.12. Desplazamientos químicos de los espectros de RMN-³¹P{¹H} y ¹H (región hidruro) de los clústeres ***P*-[16]Cl** y ***P*-[17]Br**.

Compuesto	δ RMN- ³¹ P (ppm)		δ RMN- ¹ H (ppm)
<i>P</i> -[Mo ₃ S ₄ H ₃ ((<i>R,R</i>)-Me-BPE) ₃]Cl <i>P</i>-[9]Cl	86.84 (d)	59.56 (d)	-2.37
<i>P</i> -[Mo ₃ PdS ₄ H ₃ (CO)((<i>R,R</i>)-Me-BPE) ₃]Cl <i>P</i>-[16]Cl	68.29 (d)	55.73 (d)	-2.68
<i>P</i> -[W ₃ S ₄ H ₃ ((<i>R,R</i>)-Me-BPE) ₃]Br <i>P</i>-[10]Br	56.71 (t)	27.16 (t)	-0.408
<i>P</i> -[W ₃ PdS ₄ H ₃ (CO)((<i>R,R</i>)-Me-BPE) ₃]Br <i>P</i>-[17]Br	34.69 (s)	19.08 (s)	-0.360

La caracterización de los clústeres ***P*-[16]Cl** y ***P*-[17]Br** se ha completado mediante dicroísmo circular y espectroscopia de ultravioleta-visible. En la figura 3.36 se muestran los espectros de dicroísmo circular de estos dos productos. La estereoquímica de los dos compuestos como *P*, es decir, con los hidruros girando en el sentido de las agujas del reloj cuando el azufre apuntado a los tres átomos de molibdeno se dirige hacia el observador, se asigna por comparación con los signos de la curva de los espectros de los compuestos trinucleares ***P*-[4]⁺** y ***P*-[9]⁺**, y el tetranuclear ***M*-[13]⁺**. Se puede apreciar un ligero desplazamiento hacia el rojo al cambiar el molibdeno por wolframio. Por otro lado, la disminución de efectos Cotton así como la intensidad de los mismos con respecto a los clústeres hidruro precursores, dificulta la comparación entre los mismos.

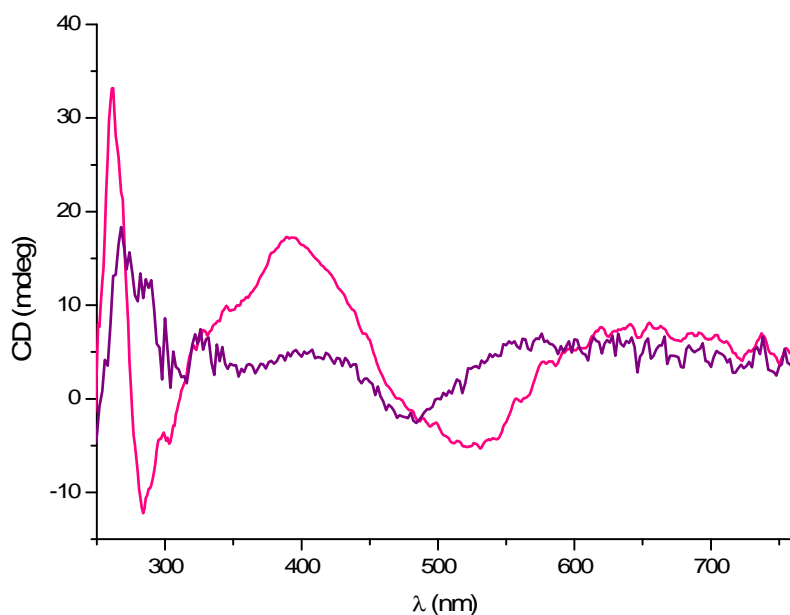
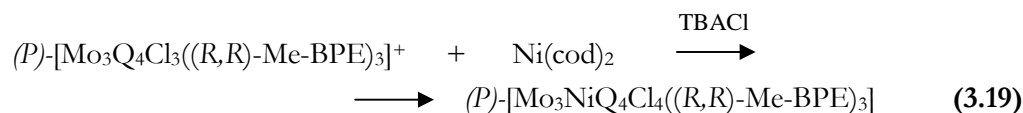


Figura 3.36. Espectro de dicroísmo circular de los clústeres *P*-[16]Cl (rosa) y *P*-[17]Br (púrpura).

En este punto conviene destacar que este hidruro de molibdeno constituye el primer ejemplo de clúster hidruro heterodimetálico coordinado a una difosfina. Con objeto de reemplazar el ligando hidruro por un ligando haluro, se hizo reaccionar el cubano en cuestión en presencia de ácido clorhídrico, en el caso del derivado de molibdeno, y de ácido bromhídrico en el caso del de wolframio. Mientras en el primer caso se apreció la descomposición del clúster, en el segundo se observó un ligero burbujeo al tiempo que la disolución cambió de coloración, pasando de fucsia a azul, que indica el desprendimiento de H_2 y pérdida del fragmento heterodimetálico incorporado dando lugar a la formación del clúster trinuclear halogenado.

La parte final de este capítulo se centra en la preparación de los clústeres cuboidales heterodimetálicos de níquel. Concretamente, se han aislado los cubanos ópticamente activos *P*-[Mo₃NiS₄Cl₄((R,R)-Me-BPE)₃] **P-[18]** y *P*-[Mo₃NiSe₄Cl₄((R,R)-Me-BPE)₃] **P-[19]**. Ambos productos se han sintetizado mediante el método de construcción por bloques [3+1] a partir de los sintones adecuados en presencia de un exceso de una sal de haluro, tal como se representa en la ecuación 3.19.



Los compuestos anteriormente citados presentan la particularidad de que son neutros, lo que justifica su menor solubilidad en diclorometano frente a los clústeres catiónicos de partida. Sin embargo, esta solubilidad parcial facilita su posterior purificación. Los clústeres **P-[18]** y **P-[19]** precipitan del seno de la reacción después de añadir éter a la misma. Tras la purificación del crudo, el clúster **P-[18]** se obtiene con un rendimiento moderado del 34% mientras que el seleniuro **P-[19]** se obtiene con un rendimiento del 49%.

El espectro de masas de estos derivados de níquel **P-[18]** y **P-[19]** muestran el pico molecular a una relación masa/carga de 1391 y 1579, respectivamente, ya que se ionizan en el equipo. Adicionalmente se han realizado experimentos en tándem para cada uno de ellos y ambos cubanos presentan un mecanismo de fragmentación idéntico donde, en primer lugar, se observa la pérdida de una molécula de difosfina, seguida de la pérdida del fragmento heterodimetálico incorporado y un átomo de cloro. En la figura 3.37 se muestra la fragmentación del derivado de azufre a modo representativo.

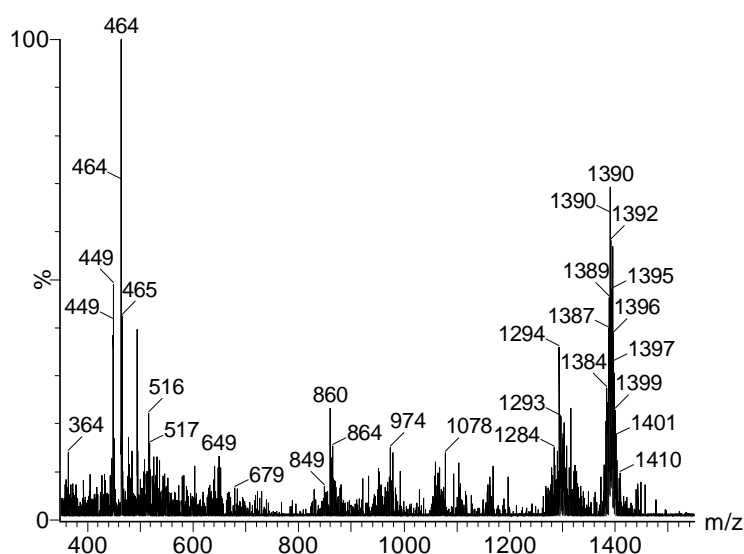


Figura 3.37. Experimento masas-masas a una energía de colisión de 20 eV para el compuesto **P-[18]**.

La fragmentación de estos clústeres de níquel P -[Mo₃NiS₄Cl₄((R,R)-Me-BPE)₃] y P -[Mo₃NiSe₄Cl₄((R,R)-Me-BPE)₃] contrasta con la observada para sus homólogos de dmpe en los que la integridad de la unidad M₃Ni se conserva hasta valores de voltaje de cono de 60 V.¹²³ Por lo tanto, se puede concluir que la sustitución de la difosfina dmpe por la menos básica, (R,R)-Me-BPE, disminuye la estabilidad de la unidad clúster heterodimetálica.

Los dos cubanos heterodimetálicos de níquel se han caracterizado mediante RMN de fósforo. A partir de los espectros se obtiene información cualitativa acerca de la estructura molecular que presentan, ya que en ambos compuestos aparecen los dos picos característicos de estos sistemas tri- y tetrametálicos presentados en esta tesis doctoral. En la tabla 3.13 se listan los desplazamientos químicos así como las constantes de acoplamiento para los derivados de azufre y de selenio.

Tabla 3.13. Desplazamientos químicos de los átomos de fósforo de los clústeres P -[18] y P -[19] y constantes de acoplamiento.

Compuesto	δ RMN- ³¹ P (ppm)		² J _{P-Pgem}
P -[Mo ₃ NiS ₄ Cl ₄ ((R,R)-Me-BPE) ₃] P -[18]	50.83 (s)	59.24 (s)	--
P -[Mo ₃ NiSe ₄ Cl ₄ ((R,R)-Me-BPE) ₃] P -[19]	52.36 (d)	67.29 (d)	13.2

La caracterización de estos compuestos se ha completado mediante dicroísmo circular cuyo espectro se muestra en la figura 3.38. Del espectro de cada una de las especies se obtiene información acerca de la pureza óptica así como de la estereoquímica de los productos. De nuevo, por comparación con los espectros de DC de los precursores trinucleares, se puede afirmar que los dos clústeres P -[Mo₃NiS₄Cl₄((R,R)-Me-BPE)₃] y P -[Mo₃NiSe₄Cl₄((R,R)-Me-BPE)₃] presentan la misma estereoquímica que los precursores, es decir, P , y que la pureza óptica de ambos es elevada.

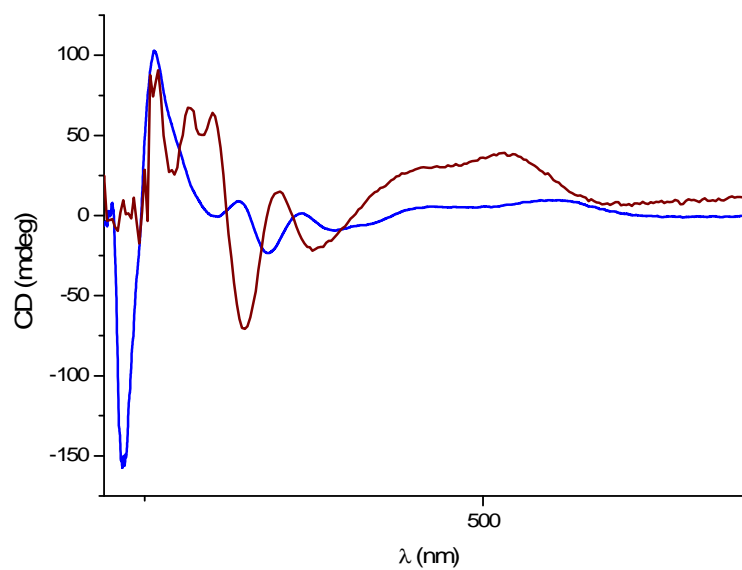


Figura 3.38. Espectros de DC de los clústeres **P-[18]** (marrón) y **P-[19]** (azul).

La actividad catalítica de estos clústeres de níquel se ha evaluado en reacciones de ciclopropanación de α -diazocompuestos. Estos derivados de níquel resultaron ser inactivos en este tipo de transformación orgánica, lo que era de esperar ya que en la bibliografía no existen evidencias de que el níquel sea capaz de catalizar estos procesos.

3.4. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Opalovsk.Aa; Fedorov, V. E.; Khaldoya.Ka *Doklady Akademii Nauk Sssr* 1968, 182, 1095-&.
- (2) Fedin, V. P.; Sokolov, M. N.; Gerasko, O. A.; Virovets, A. V.; Podberezskaya, N. V.; Fedorov, V. Y. *Inorganica Chimica Acta* 1991, 187, 81-90.
- (3) Fedorov, V. E.; Mishchenko, A. V.; Fedin, V. P. *Uspekhi Khimii* 1985, 54, 694-719.
- (4) Lee, S. C.; Holm, R. H. *Angewandte Chemie-International Edition in English* 1990, 29, 840-856.
- (5) Estevan, F.; Feliz, M.; Llusar, R.; Mata, J. A.; Uriel, S. *Polyhedron* 2001, 20, 527-535.
- (6) Vahrenkamp, H. *Journal of Organometallic Chemistry* 1989, 370, 65-73.
- (7) Mani, D.; Vahrenkamp, H. *Chemische Berichte-Recueil* 1986, 119, 3639-3648.
- (8) Lacour, J.; Vial, L.; Herse, C. *Organic Letters* 2002, 4, 1351-1354.
- (9) Lacour, J.; Jodry, J. J.; Ginglinger, C.; Londez, A. In *XIVth International Conference on Phosphorus Chemistry (XIVth-ICPC)*; Gordon Breach Sci Publ Ltd: Cincinnati, Ohio, 1998, p 549-552.
- (10) Lacour, J.; Goujon-Ginglinger, C.; Torche-Haldimann, S.; Jodry, J. J. *Angewandte Chemie-International Edition* 2000, 39, 3695-3697.
- (11) Planas, J. G.; Prim, D.; Rose, E.; Rose-Munch, F.; Monchaud, D.; Lacour, J. *Organometallics* 2001, 20, 4107-4110.
- (12) Desvergnés-Breuil, V.; Hebbe, V.; Dietrich-Buchecker, C.; Sauvage, J. P.; Lacour, J. *Inorganic Chemistry* 2003, 42, 255-257.
- (13) Mimassi, L.; Guyard-Duhayon, C.; Rager, M. N.; Amouri, H. *Inorganic Chemistry* 2004, 43, 6644-6649.
- (14) Lacour, J.; Londez, A.; Goujon-Ginglinger, C.; Buss, V.; Bernardinelli, G. *Organic Letters* 2000, 2, 4185-4188.
- (15) Pasquini, C.; Desvergnés-Breuil, V.; Jodry, J. J.; Dalla Cort, A.; Lacour, J. *Tetrahedron Letters* 2002, 43, 423-426.
- (16) Pasquato, L.; Herse, C.; Lacour, J. *Tetrahedron Letters* 2002, 43, 5517-5520.
- (17) Lacour, J.; Torche-Haldimann, S.; Jodry, J. J.; Ginglinger, C.; Favarger, F. *Chemical Communications* 1998, 1733-1734.

- (18) Basallote, M. G.; Estevan, F.; Feliz, M.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Hoyos, D. A.; Llusar, R.; Uriel, S.; Vicent, C. *Dalton Transactions* 2004, 530-536.
- (19) Algarra, A. S. G.; Basallote, M. G.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Llusar, R.; Safont, V. S.; Vicent, C. *Inorganic Chemistry* 2006, 45, 5774-5784.
- (20) Cotton, F. A.; Kibala, P. A.; Matusz, M.; McCaleb, C. S.; Sandor, R. B. W. *Inorganic Chemistry* 1989, 28, 2623-2630.
- (21) Basallote, M. G.; Feliz, M.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Llusar, R.; Safont, V. S.; Uriel, S. *Chemistry-a European Journal* 2004, 10, 1463-1471.
- (22) Yu, S. B.; Watson, A. D. *Chemical Reviews* 1999, 99, 2353-2377.
- (23) Yu, S. B.; Droege, M.; Segal, B.; Kim, S. H.; Sanderson, T.; Watson, A. D. *Inorganic Chemistry* 2000, 39, 1325-+.
- (24) Yu, S. B.; Droege, M.; Downey, S.; Segal, B.; Newcomb, W.; Sanderson, T.; Crofts, S.; Suravajjala, S.; Bacon, E.; Earley, W.; Delecki, D.; Watson, A. D. *Inorganic Chemistry* 2001, 40, 1576-1581.
- (25) Hernandez-Molina, R.; Sokolov, M. N.; Sykes, A. G. *Accounts of Chemical Research* 2001, 34, 223-230.
- (26) Routledge, C. A.; Humanes, M.; Li, Y. J.; Sykes, A. G. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* 1994, 1275-1282.
- (27) Ooi, B. L.; Sykes, A. G. *Inorganic Chemistry* 1989, 28, 3799-3804.
- (28) Deeg, A.; Keck, H.; Kruse, A.; Kuchen, W.; Wunderlich, H. *Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences* 1988, 43, 1541-1546.
- (29) Shibahara, T.; Akashi, H.; Kuroya, H. *Journal of the American Chemical Society* 1986, 108, 1342-1343.
- (30) Shibahara, T.; Akashi, H.; Yamasaki, M.; Hashimoto, K. *Chemistry Letters* 1991, 689-692.
- (31) Shibahara, T.; Yamasaki, M.; Akashi, H.; Katayama, T. *Inorganic Chemistry* 1991, 30, 2693-2699.
- (32) Shibahara, T.; Akashi, H.; Kuroya, H. *Journal of the American Chemical Society* 1988, 110, 3313-3314.
- (33) Murata, T.; Gao, H.; Mizobe, Y.; Nakano, F.; Motomura, S.; Tanase, T.; Yano, S.; Hidai, M. *Journal of the American Chemical Society* 1992, 114, 8287-8288.

- (34) Sokolov, M. N.; Villagra, D.; El-Hendawy, A. M.; Kwak, C. H.; Elsegood, M. R. J.; Clegg, W.; Sykes, A. G. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* 2001, 2611-2615.
- (35) McLean, I. J.; Hernandez-Molina, R.; Sokolov, M. N.; Seo, M. S.; Virovets, A. V.; Elsegood, M. R. J.; Clegg, W.; Sykes, A. G. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* 1998, 2557-2562.
- (36) Shibahara, T.; Yamamoto, T.; Sakane, G. *Chemistry Letters* 1994, 1231-1234.
- (37) Zheng, Y.; Zhan, H.; Wu, W. *Acta Cryst. C45* 1989, 1990-1992.
- (38) Sakane, G.; Kawasaki, H.; Yamasaki, M.; Adachi, H.; Shibahara, T. *Chemistry Letters* 1999, 631-632.
- (39) Shibahara, T.; Kobayashi, S.; Tsuji, N.; Sakane, G.; Fukuhara, M. *Inorganic Chemistry* 1997, 36, 1702-1706.
- (40) Sakane, G.; Shibahara, T. *Inorganic Chemistry* 1993, 32, 777-778.
- (41) Fedin, V. P.; Sokolov, M. N.; Sykes, A. G. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* 1996, 4089-4092.
- (42) Varey, J. E.; Sykes, A. G. *Polyhedron* 1996, 15, 1887-1892.
- (43) Akashi, H.; Shibahara, T. *Inorganic Chemistry* 1989, 28, 2906-2907.
- (44) Muller, A.; Fedin, V. P.; Diemann, E.; Bogge, H.; Krickemeyer, E.; Solter, D.; Giuliani, A. M.; Barbieri, R.; Adler, P. *Inorganic Chemistry* 1994, 33, 2243-2247.
- (45) Brorson, M.; Jacobsen, C. J. H.; Helgesen, H. K. M.; Schmidt, I. *Inorganic Chemistry* 1996, 35, 4808-&.
- (46) Sellsell, D. M.; Huang, Z. X.; Sykes, A. G. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* 1996, 2623-2627.
- (47) Brorson, M.; Jacobsen, C. J. H.; Helgesen, H. K. M.; Schmidt, I. *Inorganic Chemistry* 1997, 36, 264-264.
- (48) Hernandez-Molina, R.; Edwards, A. J.; Clegg, W.; Sykes, A. G. *Inorganic Chemistry* 1998, 37, 2989-2994.
- (49) Lu, S. F.; Huang, J. Q.; Lin, Y. H.; Huang, J. L. *Acta Chimica Sinica* 1987, 45, 666-675.
- (50) Sellsell, D. M.; Sykes, A. G. *Inorganic Chemistry* 1996, 35, 5536-5539.
- (51) Llusar, R.; Uriel, S. *European Journal of Inorganic Chemistry* 2003, 1271-1290.
- (52) Hidai, M.; Kuwata, S.; Mizobe, Y. *Accounts of Chemical Research* 2000, 33, 46-52.

- (53)Herbst, K.; Zanello, P.; Corsini, M.; D'Amelio, N.; Dahlenburg, L.; Brorson, M. *Inorganic Chemistry* 2003, 42, 974-981.
- (54)Herbst, K.; Monari, M.; Brorson, M. *Inorganic Chemistry* 2001, 40, 2979-2985.
- (55)Takei, I.; Suzuki, K.; Enta, Y.; Dohki, K.; Suzuki, T.; Mizobe, Y.; Hidai, M. *Organometallics* 2003, 22, 1790-1792.
- (56)Sokolov, M.; Esparza, P.; Hernandez-Molina, R.; Platas, J. G.; Mederos, A.; Gavin, J. A.; Llusar, R.; Vicent, C. *Inorganic Chemistry* 2005, 44, 1132-1141.
- (57)Llusar, R.; Uriel, S.; Vicent, C. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* 2001, 2813-2818.
- (58)Fedin, V. P.; Seo, M. S.; Saysell, D. M.; Dybtsev, D. N.; Elsegood, M. R. J.; Clegg, W.; Sykes, A. G. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* 2002, 138-143.
- (59)Seo, M. S.; Fedin, V. P.; Sokolov, M. N.; Hernandez-Molina, R.; Sokolowski, A.; Elsegood, M. R. J.; Clegg, W.; Sykes, A. G. *Inorganic Chemistry* 2001, 40, 6115-6122.
- (60)Hernandez-Molina, R.; Dybtsev, D. N.; Fedin, V. P.; Elsegood, M. R. J.; Clegg, W.; Sykes, A. G. *Inorganic Chemistry* 1998, 37, 2995-3001.
- (61)Henkel, G.; Kampmann, G.; Krebs, B.; Lamprecht, G. J.; Nasreldin, M.; Sykes, A. G. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* 1990, 1014-1016.
- (62)Sokolov, M. N.; Virovets, A. V.; Dybtsev, D. N.; Gerasko, O. A.; Fedin, V. P.; Hernandez-Molina, R.; Clegg, W.; Sykes, A. G. *Angewandte Chemie-International Edition* 2000, 39, 1659-+.
- (63)Sokolov, M. N.; Hernandez-Molina, R.; Clegg, W.; Fedin, V. P.; Mederos, A. *Chemical Communications* 2003, 140-141.
- (64)Fedin, V. P.; Sokolov, M. N.; Virovets, A. V.; Podberezskaya, N. V.; Fedorov, V. E. *Inorganica Chimica Acta* 1998, 269, 292-296.
- (65)Cotton, F. A.; Llusar, R.; Eagle, C. T. *Journal of the American Chemical Society* 1989, 111, 4332-4338.
- (66)Fedorov, V. E.; Mironov, Y. V.; Kuzmina, O. A.; Fedin, V. P. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* 1986, 31, 2476-2479.
- (67)Fedin, V. P.; Sokolov, M. N.; Gerasko, O. A.; Kolesov, B. A.; Fedorov, V. Y.; Mironov, A. V.; Yufit, D. S.; Slovohtov, Y. L.; Struchkov, Y. T. *Inorganica Chimica Acta* 1990, 175, 217-229.

- (68) Osborne, J. D.; Randell-Sly, H. E.; Currie, G. S.; Cowley, A. R.; Willis, M. C. *Journal of the American Chemical Society* 2008, *130*, 17232-+.
- (69) Le Notre, J.; Allen, J. C.; Frost, C. G. *Chemical Communications* 2008, 3795-3797.
- (70) Preetz, A.; Drexler, H. J.; Fischer, C.; Dai, Z.; Borner, A.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Thede, R.; Heller, D. *Chemistry-a European Journal* 2008, *14*, 1445-1451.
- (71) Blank, N. F.; Moncarz, J. R.; Brunker, T. J.; Scriban, C.; Anderson, B. J.; Amir, O.; Glueck, D. S.; Zakharov, L. N.; Golen, J. A.; Incarvito, C. D.; Rheingold, A. L. *Journal of the American Chemical Society* 2007, *129*, 6847-6858.
- (72) Burk, M. J.; Bienewald, F.; Harris, M.; Zanotti-Gerosa, A. *Angewandte Chemie-International Edition* 1998, *37*, 1931-1933.
- (73) Burk, M. J.; Wang, Y. M.; Lee, J. R. *Journal of the American Chemical Society* 1996, *118*, 5142-5143.
- (74) Burk, M. J.; Gross, M. F.; Martinez, J. P. *Journal of the American Chemical Society* 1995, *117*, 9375-9376.
- (75) Taylor, C.; Jaekel, C. *Advanced Synthesis & Catalysis* 2008, *350*, 2708-2714.
- (76) Nishikata, T.; Kiyomura, S.; Yamamoto, Y.; Miyaura, N. *Synlett* 2008, 2487-2490.
- (77) Mauleon, P.; Alonso, I.; Rivero, M. R.; Carretero, J. C. *Journal of Organic Chemistry* 2007, *72*, 9924-9935.
- (78) Gomez-Bengoa, E.; Heron, N. M.; Didiuk, M. T.; Luchaco, C. A.; Hoveyda, A. H. *Journal of the American Chemical Society* 1998, *120*, 7649-7650.
- (79) Koshevoy, I. O.; Tunik, S. P.; Poe, A. J.; Lough, A.; Pursiainen, J.; Pirila, P. *Organometallics* 2004, *23*, 2641-2650.
- (80) Tunik, S. P.; Pilyugina, T. S.; Koshevoy, I. O.; Selivanov, S. I.; Haukka, M.; Pakkanen, T. A. *Organometallics* 2004, *23*, 568-579.
- (81) Ginglinger, C.; Jeannerat, D.; Lacour, J.; Juge, S.; Uziel, J. *Tetrahedron Letters* 1998, *39*, 7495-7498.
- (82) Monchaud, D.; Lacour, J.; Coudret, C.; Fraysse, S. *Journal of Organometallic Chemistry* 2001, *624*, 388-391.
- (83) Amouri, H.; Thouvenot, R.; Gruselle, M. *Comptes Rendus Chimie* 2002, *5*, 257-262.

- (84) Frantz, R.; Pinto, A.; Constant, S.; Bernardinelli, G.; Lacour, J. *Angewandte Chemie-International Edition* 2005, *44*, 5060-5064.
- (85) Mimassi, L.; Cordier, C.; Guyard-Duhayon, C.; Mann, B. E.; Amouri, H. *Organometallics* 2007, *26*, 860-864.
- (86) Pfeiffer, P.; Quehl, K. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 1931, *64*, 2667-2671.
- (87) Owen, D. J.; VanDerveer, D.; Schuster, G. B. *Journal of the American Chemical Society* 1998, *120*, 1705-1717.
- (88) Bonnot, C.; Chambron, J. C.; Espinosa, E. *Journal of the American Chemical Society* 2004, *126*, 11412-11413.
- (89) Yeh, R. M.; Raymond, K. N. *Inorganic Chemistry* 2006, *45*, 1130-1139.
- (90) Pleune, B.; Poli, R.; Fettingner, J. C. *Organometallics* 1997, *16*, 1581-1594.
- (91) Wang, D. M.; Angelici, R. J. *Journal of the American Chemical Society* 1996, *118*, 935-942.
- (92) Vicent, C. *Tesis Doctoral, Universitat Jaume I* 2004.
- (93) Herrmann, W. A.; Kohlpaintner, C. W. *Angewandte Chemie-International Edition in English* 1993, *32*, 1524-1544.
- (94) Blower, P. J. *Transition Metal Chemistry* 1998, *23*, 109-112.
- (95) Dilworth, J. R.; Parrott, S. J. *Chemical Society Reviews* 1998, *27*, 43-55.
- (96) Kothari, K. K.; Raghuraman, K.; Pillarsetty, N. K.; Hoffman, T. J.; Owen, N. K.; Katti, K. V.; Volkert, W. A. *Applied Radiation and Isotopes* 2003, *58*, 543-549.
- (97) Pinault, N.; Bruce, D. W. *Coordination Chemistry Reviews* 2003, *241*, 1-25.
- (98) Katti, K. V.; Gali, H.; Smith, C. J.; Berning, D. E. *Accounts of Chemical Research* 1999, *32*, 9-17.
- (99) Ellis, J. W.; Harrison, K. N.; Hoye, P. A. T.; Orpen, A. G.; Pringle, P. G.; Smith, M. B. *Inorganic Chemistry* 1992, *31*, 3026-3033.
- (100) Chatt, J.; Leigh, G. J.; Slade, R. M. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* 1973, 2021-2028.
- (101) Berning, D. E.; Katti, K. V.; Barbour, L. J.; Volkert, W. A. *Inorganic Chemistry* 1998, *37*, 334-339.
- (102) Driessen-Holscher, B.; Heinen, J. *Journal of Organometallic Chemistry* 1998, *570*, 141-146.

- (103)Fukuoka, A.; Kosugi, W.; Morishita, F.; Hirano, M.; McCaffrey, L.; Henderson, W.; Komiya, S. *Chemical Communications* 1999, 489-490.
- (104)Miller, W. K.; Gilbertson, J. D.; Leiva-Paredes, C.; Bernatis, P. R.; Weakley, T. J. R.; Lyon, D. K.; Tyler, D. R. *Inorganic Chemistry* 2002, 41, 5453-5465.
- (105)Baxley, G. T.; Miller, W. K.; Lyon, D. K.; Miller, B. E.; Nieckarz, G. F.; Weakley, T. J. R.; Tyler, D. R. *Inorganic Chemistry* 1996, 35, 6688-6693.
- (106)Reddy, V. S.; Katti, K. V.; Barnes, C. L. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* 1996, 1301-1304.
- (107)Reddy, V. S.; Katti, K. V.; Barnes, C. L. *Inorganica Chimica Acta* 1995, 240, 367-370.
- (108)Berning, D. E.; Katti, K. V.; Barnes, C. L.; Volkert, W. A.; Ketring, A. R. *Inorganic Chemistry* 1997, 36, 2765-2769.
- (109)Riaz, U.; Curnow, O. J.; Curtis, M. D. *Journal of the American Chemical Society* 1994, 116, 4357-4363.
- (110)Burgess, B. K.; Lowe, D. J. *Chemical Reviews* 1996, 96, 2983-3011.
- (111)Herbst, K.; Monari, M.; Brorson, M. *Inorganic Chemistry* 2002, 41, 1336-1338.
- (112)Murata, T.; Mizobe, Y.; Gao, H.; Ishii, Y.; Wakabayashi, T.; Nakano, F.; Tanase, T.; Yano, S.; Hidai, M.; Echizen, I.; Nanikawa, H.; Motomura, S. *Journal of the American Chemical Society* 1994, 116, 3389-3398.
- (113)Wakabayashi, T.; Ishii, Y.; Murata, T.; Mizobe, Y.; Hidai, M. *Tetrahedron Letters* 1995, 36, 5585-5588.
- (114)Takei, I.; Wakebe, Y.; Suzuki, K.; Enta, Y.; Suzuki, T.; Mizobe, Y.; Hidai, M. *Organometallics* 2003, 22, 4639-4641.
- (115)Takei, L.; Dohki, K.; Kobayashi, K.; Suzuki, T.; Hidai, M. *Inorganic Chemistry* 2005, 44, 3768-3770.
- (116)Pfaltz, A.; Jacobsen, E. N.; Yamamoto, H. *Comprehensive Asymmetric Catalysis* Berlin, 1999; Vol. 2.
- (117)Hudlicky, T.; Sheth, J. P.; Gee, V.; Barnvos, D. *Tetrahedron Letters* 1979, 4889-4892.
- (118)Wang, X. B.; Wang, L. S.; Brown, R.; Schwerdtfeger, P.; Schroder, D.; Schwarz, H. *Journal of Chemical Physics* 2001, 114, 7388-7395.
- (119)Feliz, M.; Garriga, J. M.; Llusar, R.; Uriel, S.; Humphrey, M. G.; Lucas, N. T.; Samoc, M.; Luther-Davies, B. *Inorganic Chemistry* 2001, 40, 6132-6138.

- (120)Herbst, K.; Rink, B.; Dahlenburg, L.; Brorson, M. *Organometallics* 2001, 20, 3655-3660.
- (121)Herbst, K.; Dahlenburg, L.; Brorson, M. *Inorganic Chemistry* 2001, 40, 1989-1992.
- (122)Feliz, M.; Llusar, R.; Uriel, S.; Vicent, C.; Brorson, M.; Herbst, K. *Polyhedron* 2005, 24, 1212-1220.
- (123)Guillamon, E.; Llusar, R.; Pozo, O.; Vicent, C. *International Journal of Mass Spectrometry* 2006, 254, 28-36.

4. Equilibrios y Mecanismos de Reacción de Clústeres M_3Q_4 y $M_3M'Q_4$

4. EQUILIBRIOS Y MECANISMOS DE REACCIÓN DE CLÚSTERES

M_3Q_4 Y $M_3M'Q_4$	91
4.1. Introducción.....	93
4.2. Epimerización.....	96
4.3. Protonación de clústeres hidruro $[M_3S_4H_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$	107
4.4. Equilibrio ácido-base en clústeres solubles en agua	113
4.5. Ciclopropanación de α -olefinas catalizada por clústeres Mo_3CuQ_4	122
4.6. Bibliografía	131

“Uno es dueño de sus pensamientos y esclavo de sus palabras”.

4.1. INTRODUCCIÓN

Las investigaciones llevadas a cabo en los últimos 20 años sobre la química de los clústeres calcogenuro de metales de transición han dado lugar al establecimiento de fundamentos teóricos acerca de la estructura electrónica y molecular de estos sistemas.¹⁻⁴ El interés por los clústeres calcogenuro de metales de transición situados a la izquierda del bloque *d*, tales como el molibdeno y el wolframio, se justifica por la presencia de estos metales en organismos vivos y en procesos biológicamente importantes.⁵ Frecuentemente, la esfera de coordinación alrededor de estos metales incluye átomos de azufre o selenio puente, por lo que el complejo formado constituye una unidad muy robusta.

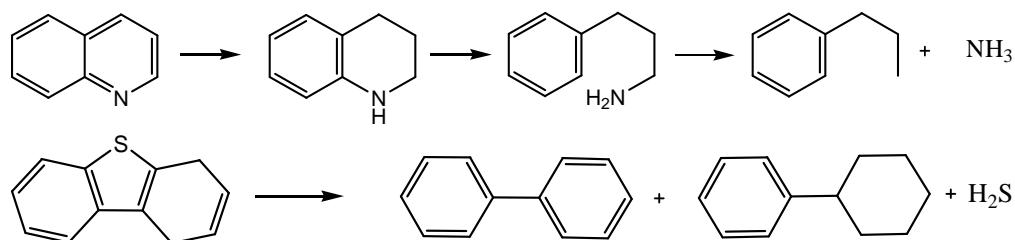
En la presente tesis doctoral se ha presentado una nueva familia de estos compuestos clúster calcogenuro. La familia está constituida por unidades tanto trinucleares homometálicas como tetranucleares heterodimetálicas. Cada uno de estos dos grupos presenta propiedades para aplicaciones concretas. Como se ha mencionado a lo largo de este trabajo de investigación, estas aplicaciones pueden ser a nivel industrial o a nivel biológico, fundamentalmente. En particular, el estudio que en esta memoria se presenta se ha dirigido, principalmente, a la aplicación de estas unidades tri- y tetrametálicas en el campo de la catálisis homogénea, ya sea bifásica o asimétrica.

Estos clústeres poseen otras propiedades que los hacen sumamente atractivos. Por ejemplo, los clústeres de wolframio con ligandos azufre puente han demostrado ser un excelente punto de partida para el desarrollo de nuevos agentes de contraste de rayos X con átomos pesados. Concretamente, Watson y colaboradores han confirmado la elevada eficacia de contraste que poseen los clústeres cuboidales trinucleares W_3S_4 y W_3SO_3 coordinados a ligandos poliaminocarboxilato mediante experimentos *in vivo* e *in vitro*.⁶ Esta particularidad añade interés al desarrollo de los clústeres solubles en agua presentados en el capítulo anterior, especialmente en lo que se refiere a su estabilidad en medio acuoso en función del pH, tema que se aborda en el apartado 4.4 de este capítulo.

Desde el punto de vista biológico, el uso de estos clústeres calcogenuro en medicina requiere que sean estables, solubles en agua y que estén dotados de la mínima carga eléctrica residual. Esto puede conseguirse mediante el uso de ligandos adecuados coordinados al centro metálico. Recientemente, se ha investigado el

desarrollo de nuevos agentes de contraste de rayos X que han puesto de manifiesto la competitividad de estos clústeres metálicos frente a los tradicionales compuestos de yodo. Estos clústeres metálicos, con uno o más enlaces metal-metal, atenúan significativamente los rayos X con un volumen molar relativamente bajo y, en consecuencia, tienen dos ventajas: por un lado, presentan un mayor grado de atenuación por molécula, lo que permite preparar disoluciones menos concentradas con una mayor radiodensidad y, por otro lado, la necesidad de energías más elevadas para el uso óptimo de estos agentes resulta en una reducción de la dosis de radiación que recibe el paciente.⁷ Además, estos sistemas electrónicamente densos se pueden utilizar como colorantes específicos de tejidos moleculares en estudios de microscopía electrónica.

En lo que a nivel industrial se refiere, los sulfuros metálicos están presentes en múltiples aplicaciones, bien sea como lubricantes, agentes contra la corrosión, elementos de baterías, materiales fotovoltaicos, etc., aunque el uso más relevante de estos compuestos es, sin duda, como catalizadores en procesos de hidrotratamiento en la industria del petróleo: eliminación de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales de moléculas orgánicas presentes en el crudo. En el siguiente esquema se representan dos de estos procesos:



Esquema 4.1. Ejemplos representativos de reacciones de hidrodensnitrógenación e hidrodensulfuración.

Tradicionalmente, los catalizadores más empleados han sido sistemas formados por Mo/Co/S y Mo/Ni/S, por lo que la química de los clústeres de metales de transición ha contribuido considerablemente al estudio y desarrollo de los catalizadores heterogéneos. No en vano, son numerosas las aplicaciones de los catalizadores basados en clústeres calcogenuro en procesos homogéneos.⁸ Así, los

clústeres heterodimetálicos con núcleo Mo_3NiS_4 han mostrado ser catalizadores eficaces en la ciclación de ácidos alquinoicos para dar enol lactonas.⁹

A finales de los años noventa, P. Braunstein realizó un estudio exhaustivo sobre las propiedades catalíticas de una gran cantidad de clústeres calcogenuro heterometálicos con estructura tipo cubano, como es el caso del complejo $[\text{Mo}_2\text{Co}_2\text{S}_3(\text{CO})_4\text{Cp}_2]$, que presenta una actividad catalítica comparable a la de los catalizadores comerciales en los procesos de hidrodesulfuración.¹⁰ Del mismo modo, se ha descrito la eficacia de clústeres calcogenuro dimetálicos con estructura tipo cubano de unidad Mo_3PdS_4 en catálisis regio- y estereoselectiva de reacciones de adición de alcoholes y ácidos carboxílicos a alquinos, así como los de unidad Mo_3RuS_4 , para la ruptura de enlaces N-N de la hidracina.^{11,12} En este sentido, hay que resaltar que la transformación catalítica de sustratos orgánicos utilizando metales de transición es una estrategia general de síntesis y resulta de gran interés para diferentes tipos de industria química. En particular, existen grandes expectativas en las industrias farmacéuticas y de química fina en relación con la síntesis catalítica asimétrica. Esta metodología permite la obtención, de forma selectiva, de compuestos enantioméricamente puros a bajo coste y con mínimo impacto ambiental reemplazando así a los procesos laboriosos y a los costosos equipamientos utilizados en la resolución de mezclas racémicas, o constituyendo una ruta alternativa a los mismos.

Adicionalmente, los clústeres metálicos combinan los aspectos más positivos como catalizadores de los átomos metálicos y los materiales sólidos, ya que poseen la eficacia, facilidad de modificación y selectividad de los catalizadores homogéneos organometálicos o de coordinación. Además, presentan la estabilidad y efecto cooperativo de los diferentes constituyentes de los catalizadores metálicos heterogéneos. Así, los clústeres heterometálicos, considerados también como microaleaciones moleculares, han demostrado ser catalizadores tan eficaces o incluso más que sus derivados análogos homometálicos.

Con el fin de obtener clústeres con unidades M_3Q_4 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) catalíticamente activos y, más específicamente, ópticamente puros para su aplicación en catálisis asimétrica, se han preparado los clústeres quirales que se han presentado en el capítulo anterior. Hay que señalar que se han empleado dos vías diferentes para sintetizar clústeres ópticamente puros: coordinación a un ligando quiral y resolución de la mezcla racémica vía formación de diastereoisómeros.

Para mejorar la comprensión de estos sistemas basados en unidades cuboidales, es decir, relacionar la estructura y las propiedades que estos clústeres presentan en los procesos que intervienen o para los que son químicamente activos, se han diseñado modelos teóricos que ayuden a establecer esas relaciones. Atendiendo al esquema que en este capítulo se presenta, en el siguiente apartado se detalla el estudio combinado teórico-experimental que se ha llevado a cabo sobre la epimerización del catión $[Mo_3S_4Cl_3(dppe)_3]^+$ mediante asociación con el anión Δ -[TRISPHAT]⁻. A continuación, se da toda la información obtenida acerca del estudio mecanístico realizado acerca de la protonación de los clústeres hidruro $[M_3S_4H_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$. Siguiendo con el esquema, en el apartado 4.4 se presentan los resultados obtenidos del estudio efectuado sobre equilibrios ácido-base en el clúster $[Mo_3S_4Cl_3(dhmpc)_3]^+$ soluble en agua. Finalmente, se describen los ensayos catalíticos realizados con los clústeres heterodimetálicos $[Mo_3CuQ_4X_3(\text{difosfina}^+)_3]^+$ acerca de su actividad catalítica en procesos de transformación asimétrica.

4.2. EPIMERIZACIÓN

En el capítulo anterior se hacía referencia a la utilización de aniones quirales para inducir la formación mayoritaria, en disolución, de uno de los enantiómeros de complejos catiónicos configuracionalmente lábiles.¹³⁻¹⁶ Uno de los aniones más empleados es el anión Δ -TRISPHAT ópticamente puro que se utiliza para resolver mezclas racémicas o inducir quiralidad.¹⁷

Un ejemplo de esta inducción estereoselectiva se presenta en el caso del complejo racémico de *elatina* (alcaloide marino) de hierro (II) tris(diimina).¹⁸ Al asociar la mezcla racémica del complejo de tris(diimina) hierro (II) con el anión Δ -TRISPHAT, en disolución se encuentran presentes dos diastereoisómeros correspondientes a los pares iónicos $\Delta_{\text{catión}}-\Delta_{\text{anión}}$ y $\Lambda_{\text{catión}}-\Lambda_{\text{anión}}$. La separación de las sales diastereoisoméricas no es posible pero, sin embargo, el espectro de RMN-¹H revela que sí se produce reconocimiento quiral por parte del anión enantiopuro. Este reconocimiento está asociado, principalmente, a las interacciones catión-anión que pueden ser de naturaleza homoquiral y, menos frecuentes, de naturaleza heteroquiral. En este caso concreto, el análisis del espectro de dicroísmo circular confirmó que el par iónico mayoritario era consecuencia de las interacciones

homoquirales. Este dato pone de manifiesto que el anión induce un orden configuracional a temperatura ambiente desplazando el equilibrio hacia la forma Δ del complejo, como se observa en la figura 4.1 .

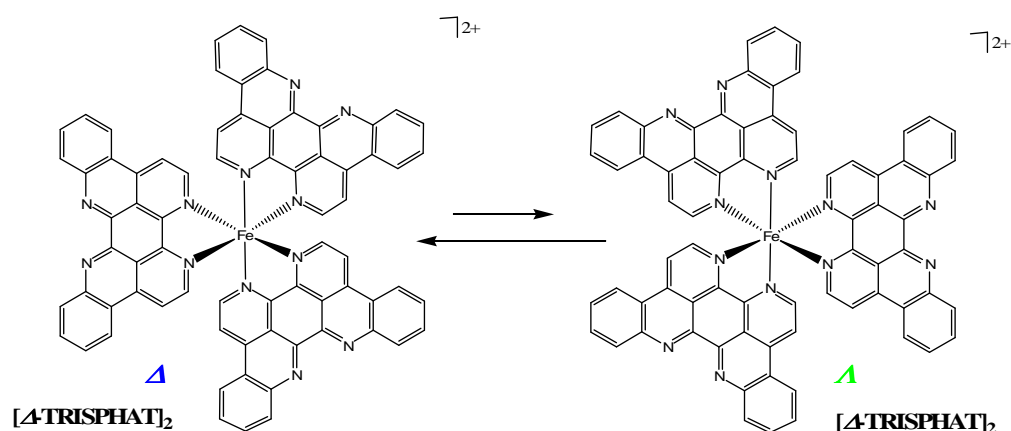


Figura 4.1. Equilibrio desplazado de las sales diastereoisoméricas del complejo $[tris(eilatina)hierro(II)]^{2+}$ asociado con Δ -TRISPHAT.

Del ejemplo anterior se deduce que un experimento tan simple como el cambio de contraanión (por uno ópticamente puro) proporciona información relevante sobre la estabilidad cinética y termodinámica de los cationes asociados. Así pues, después de comprobar tras múltiples intentos que no era posible resolver la mezcla racémica $[Mo_3S_4Cl_3(dppe)_3](PF_6)$ en presencia del anión enantiopuro Δ -TRISPHAT, se decidió realizar un estudio acerca de la estabilidad cinética y termodinámica de los clústeres $[Mo_3S_4Cl_3(difosfina)_3]^+$. Además, este estudio podría aportar información importante acerca del mecanismo por el cual la reacción de escisión de las fases poliméricas en presencia de difosfinas ópticamente activas ocurre con un alto grado de diastereoselectividad.

La reacción de metátesis del anión en el clúster racémico $[Mo_3S_4Cl_3(dppe)_3](PF_6)$ por el Δ -TRISPHAT enantioméricamente puro tiene lugar de manera sencilla y conlleva la formación de dos sales diastereoisoméricas: $P_{cación}\text{-}\Delta_{anión}$ y $M_{cación}\text{-}\Delta_{anión}$. Inicialmente, esto se observa en presencia de disolventes poco polares ya que se produce el desoblamiento de las señales del espectro de RMN de fósforo del clúster racémico (ver figura 4.2.a y 4.2.b). La relación diastereoisomérica

(rd) observada a temperatura ambiente (1:1), se modifica al calentar la disolución que contiene los pares iónicos diastereoisoméricos a 72°C durante 4 horas alcanzando un valor máximo de 1.2:1, como se aprecia en la figura 4.2.c.

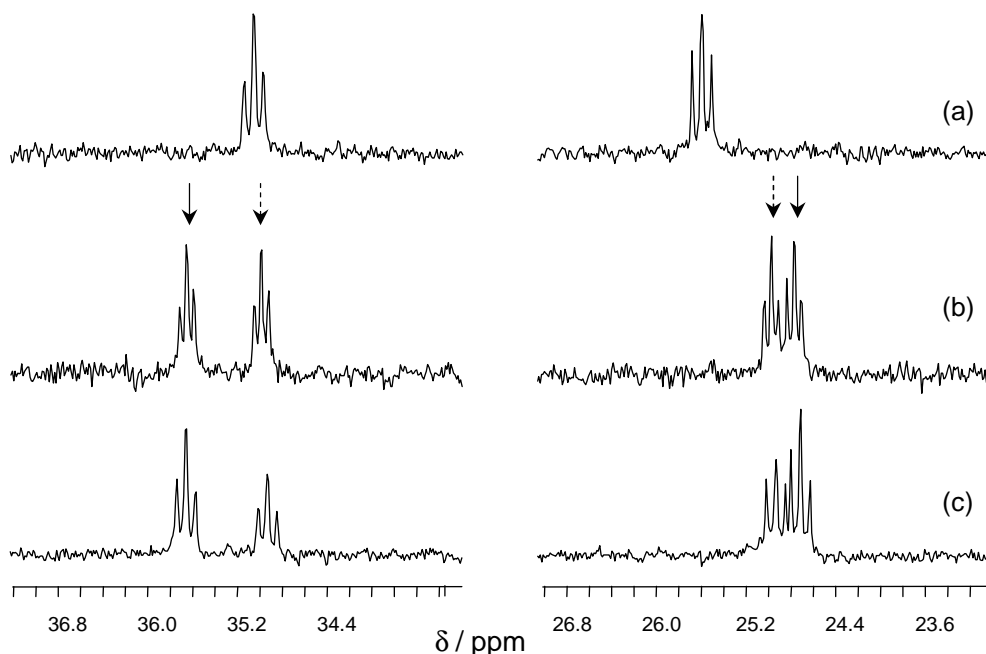


Figura 4.2. Espectro de RMN- $^{31}P\{^1H\}$ de: (a) $rac-[Mo_3S_4Cl_3(dppe)_3](PF_6)$, (b) después de la formación del par iónico $[Mo_3S_4Cl_3(dppe)_3][\Delta-TRISPHAT]$ a temperatura ambiente y (c) tras calentar a 72°C durante 4 horas.

Esta relación diastereoisomérica de 1.2:1 se mantiene constante al calentar durante periodos de tiempo más largos y también al dejar enfriar la mezcla. Sin embargo, sí que cambia con la aparición de los primeros cristales una vez alcanzada la temperatura ambiente. Tras filtrar los cristales aparecidos transcurridas 72 horas, se registró el espectro de RMN de fósforo del filtrado, el cual mostró un enriquecimiento de la relación diastereoisomérica, obteniendo un valor de 4:1. Este filtrado se volvió a calentar a 72°C durante 4 horas con el fin de seguir mejorando esa relación y el resultado fue su disminución hasta 1.2:1.

En este punto conviene recordar las dos hipótesis planteadas en el capítulo anterior para explicar los resultados: (i) estabilidad configuracional del clúster a temperatura ambiente y (ii) labilidad configuracional del catión y falta de

estereocontrol supramolecular del anión. La última observación, aumento y posterior disminución de la *rd*, sólo se puede explicar a través de la primera hipótesis.

Por otro lado, la estructura de los cristales formados se determinó por difracción de rayos X en monocristal. El cristal pertenecía al grupo espacial *P-1* y, como cabía esperar, las distancias de enlace observadas en el catión no cambiaban con respecto a las del clúster racémico de partida que además eran similares a las de los compuestos análogos.^{19,20} En la estructura cristalina se encuentran presentes interacciones entre los pares iónicos homquirales *P-Δ* y *M-Λ* en los que cada anión está rodeado por tres cationes, tal como se observa en la figura 4.3.

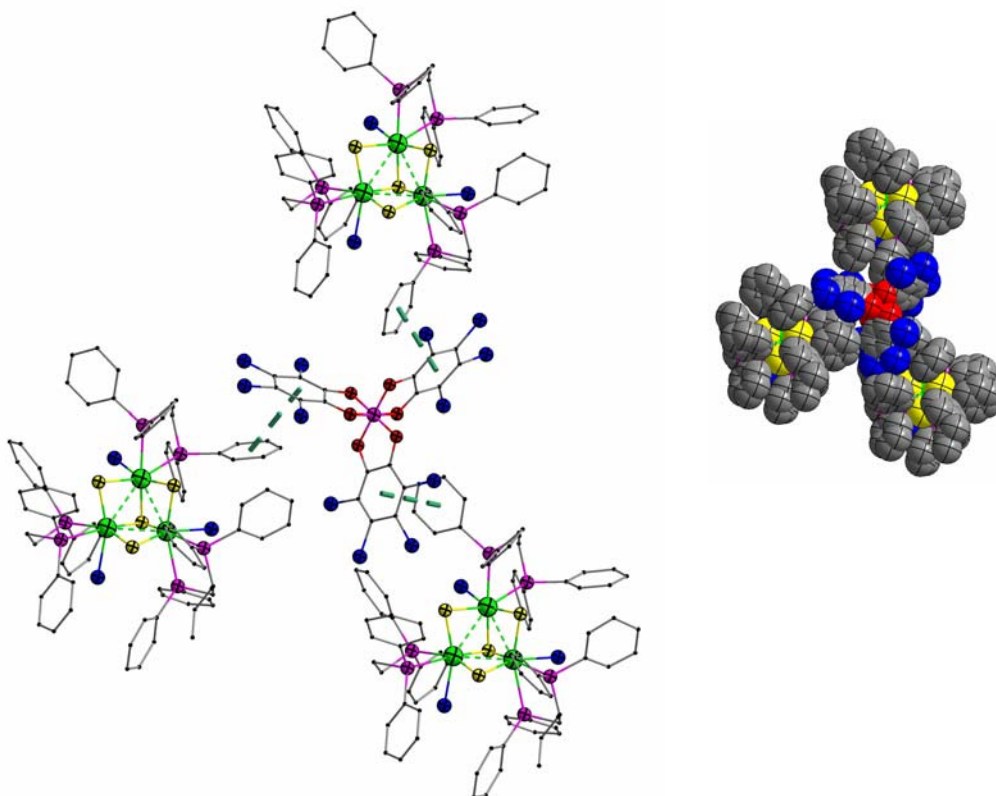


Figura 4.3. Interacciones homquirales *P-Δ* en la sal $[Mo_3S_4Cl_3(dppe)_3][TRISPHAT]$.

En esta estructura, además de las interacciones electrostáticas existen otras, no menos importantes, que se generan a través de contactos entre los grupos fenilo

del catión y del anión. De acuerdo con la nomenclatura introducida por Dance, se pueden encontrar tres tipos de contactos fenilo-fenilo: desplazado cara a cara (offset face-to-face, off) representada en la figura anterior, lado-cara (edge-to-face, ef) y vértice-cara (vertex-to-face, vf).^{21,22} De acuerdo con la estructura cristalina, el espectro de DC de los cristales no mostró ningún efecto Cotton en la región espectral en la que el catión absorbe, por lo que la estructura cristalina obtenida a partir de un cristal es representativa de toda la muestra.

Con los resultados obtenidos hasta aquí, se puede establecer que: (i) el catión $[Mo_3S_4Cl_3(dppe)_3]^+$ presenta estabilidad configuracional a temperatura ambiente, (ii) es configuracionalmente lábil a temperaturas más elevadas (*ca.* 72°C), (iii) el anión Δ -TRISPHAT estereocontrola el equilibrio diastereomérico a elevadas temperaturas (rd 1.2:1) y (iv) la racemización del anión da lugar a la precipitación de la sal racémica $[Mo_3S_4Cl_3(dppe)_3][TRISPHAT]$ incrementando la rd hasta 4:1 en disolución como consecuencia de la mayor reducción del estereoisómero que se encuentra en menor proporción con respecto al otro.

Adicionalmente, se registró el espectro de RMN-³¹P{¹H} de los cristales. La aparición del desdoblamiento de las señales, con un $\Delta\delta = 0.68$ ppm y una dr = 1:1, parecía contradecir todo lo expuesto en el párrafo anterior, es decir, todavía se daba enantiodiferenciación. El comportamiento contradictorio en el espectro de RMN se explica a partir de los resultados obtenidos tras un experimento de microvaloración seguido por esta técnica. La valoración consiste en añadir cantidades crecientes de $[^nBu_4N][\Delta\text{-TRISPHAT}]$ a una disolución de *rac*- $[Mo_3S_4Cl_3(dppe)_3](PF_6)$ en $C_6D_6:CD_3CN$ (95:5) y registrar el espectro de RMN de fósforo tras cada adición, cuyo resultado se muestra en la figura 4.4.

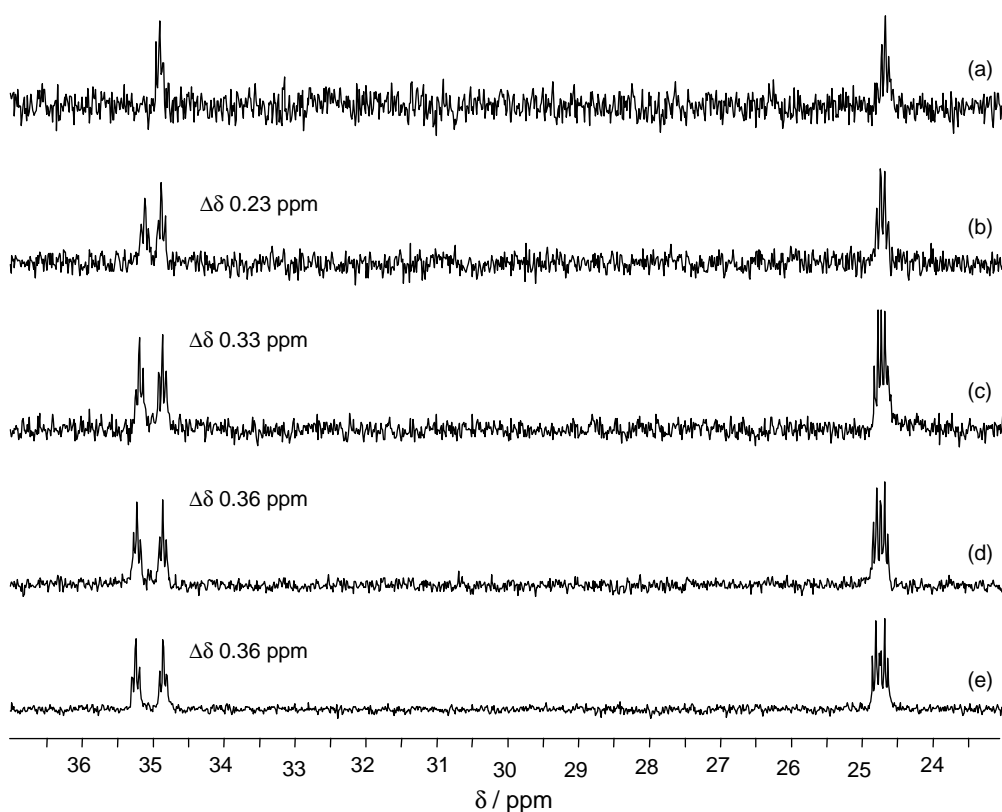


Figura 4.4. Espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $\text{rac-}[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3](\text{PF}_6)$ después de la adición de: (a) 0.0, (b) 0.1, (c) 0.2, (d) 0.3 y (e) 0.4 equivalentes de $[\text{nBu}_4\text{N}][\Delta\text{-TRISPHAT}]$.

En la secuencia de espectros de la figura anterior se observa que una cantidad muy pequeña del anión quiral, 0.1 equivalente, es suficiente para inducir la enantiodiferenciación, es decir, produce el desdoblamiento de la señal inicial con un $\Delta\delta$ de 0.23 ppm. Además, este desdoblamiento llega a su máximo, $\Delta\delta_{\text{máx}} = 0.36$ ppm, con tan sólo 0.3 equivalentes del anión enantiopuro. Posteriores adiciones al clúster racémico no producen cambios significativos en la inducción. Por lo tanto, este experimento demuestra que una cantidad muy pequeña de la sal $\text{rac-}[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3][\Delta\text{-TRISPHAT}]$ puede dar lugar a la aparición del desdoblamiento de las dos señales en el espectro de RMN de fósforo, lo que hace pensar que los cristales filtrados contienen pequeñas cantidades del anión enantiopuro como “impureza”, consecuencia directa de la propia filtración.

Una vez comprendido que el clúster catiónico es lábil a elevadas temperaturas y que el anión racemiza como consecuencia de las mismas, todavía falta explicar el hecho de que, tras filtrar los cristales, el filtrado se encuentre enantioenriquecido en uno de los dos enantiómeros del clúster. Esto sólo se puede explicar si se supone que a elevadas temperaturas, debido a la labilidad del clúster, se produce el equilibrio de interconversión $P \leftrightarrow M$ en presencia del anión Δ -TRISPHAT. Por lo tanto, para determinar la stereoquímica del clúster mayoritario en el filtrado se han realizado, en paralelo, las asociaciones del clúster con las dos formas enantiómeras del anión, es decir, con Δ - y Λ -TRISPHAT. En cada caso, después de seguir el procedimiento habitual, calentar a 72°C y dejar alcanzar temperatura ambiente para que se formen los cristales, éstos se separan por filtración y se registra el espectro de dicroísmo circular del filtrado cuyas curvas se muestran en la figura 4.5.

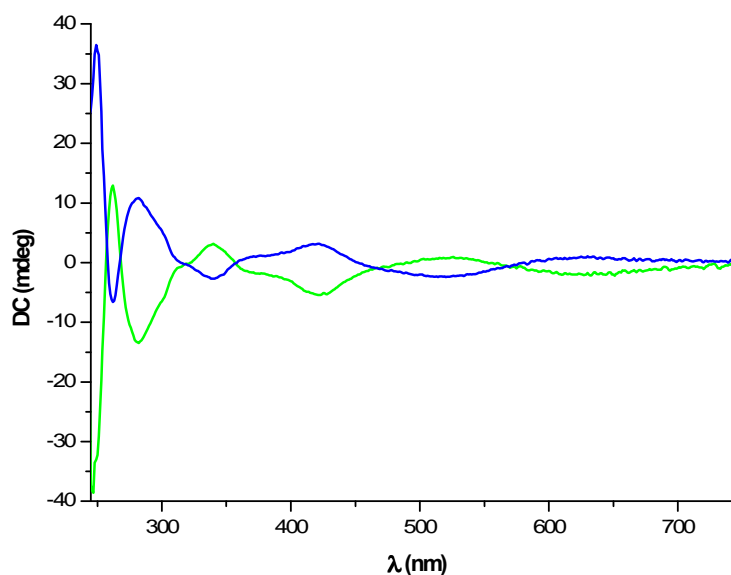
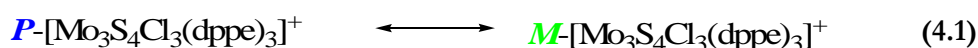


Figura 4.5. Espectro de DC del filtrado resultante de la asociación de $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3]^+$ con Δ -TRISPHAT (verde) y Λ -TRISPHAT (azul).

En la figura 4.5 se observa que las sales muestran efectos Cotton de igual intensidad aunque de signo opuesto en la región donde se producen las bandas de absorción características de las transiciones $d-d$ del catión. La configuración absoluta del clúster se determinó por comparación con los espectros de DC de las

especies enantiómeras $P\text{-[Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ y $M\text{-[Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3((S,S)\text{-Me-BPE})_3]^+$. El resultado de esta comparación permitió concluir que la inducción estereoselectiva de los aniones TRISPHAT enantiopuros, en condiciones poco polares, conlleva la formación de los pares iónicos heteroquirales $M^+\Delta^-$ y $P^+\Lambda^-$ en lugar de las asociaciones homoquirales mayoritariamente encontradas, si bien, esta preferencia heteroquiral ya ha sido observada con anterioridad.

Por último, quedaría explicar cuál es el origen de la racemización del anión, la cual se sabe que ocurre en presencia de ácidos de Lewis. En este sentido se postuló que la difosfina se pudiera descoordinar parcialmente a elevadas temperaturas creando un centro metálico electrónicamente pobre que podría interactuar con los átomos de oxígeno del anión induciendo así el proceso de racemización catalizado por ácidos.²³ Para comprobar que, efectivamente, la racemización del anión transcurre de esta manera se han llevado a cabo cálculos teóricos que combinan mecánica cuántica y mecánica molecular, QM/MM , sobre el mecanismo de interconversión del clúster representado en la ecuación 4.1.



Debido a la complejidad del sistema objeto de estudio se han realizado dos aproximaciones para la parte puramente cuántica: por un lado, el contraión no se ha introducido en el modelo y, por otro, los grupos fenilo se han reemplazado por átomos de hidrógeno. Paralelamente, las repulsiones entre los grupos fenilo se han estudiado mediante métodos híbridos QM/MM . A través de este estudio se ha encontrado un mecanismo factible para interconvertir los enantiómeros P y M del clúster cuyo perfil energético, que incluye valores de energía relativas en Kcal/mol, se muestra en la figura 4.6. Asimismo, se presentan las geometrías optimizadas mediante los cálculos QM para los distintos intermedios.

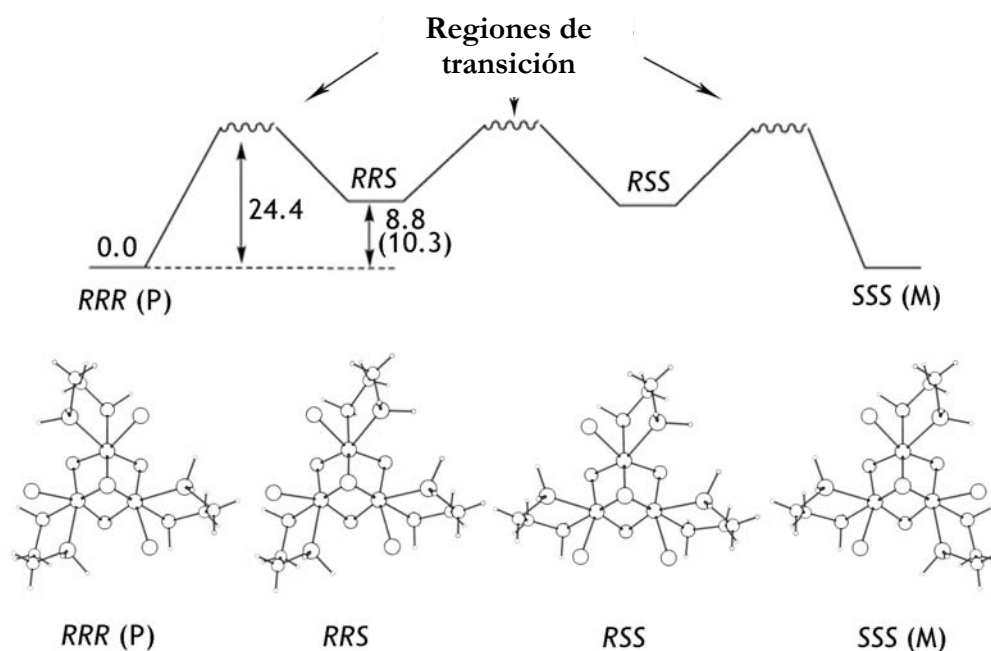


Figura 4.6. Perfil energético del mecanismo de interconversión $P \leftrightarrow M$ del clúster catiónico $[Mo_3S_4Cl_3(dppe)_3]^+$ con sus energías relativas (en Kcal/mol) calculadas mediante métodos *QM* y *QM/MM* (entre paréntesis).

La interconversión del enantiómero (*P*)- $[Mo_3S_4Cl_3(dppe)_3]^+$ en el (*M*)- $[Mo_3S_4Cl_3(dppe)_3]^+$ transcurre de modo secuencial a través de la reorganización del entorno de coordinación de cada átomo de molibdeno, tal como se observa en la figura anterior. La nomenclatura *R* y *S* se refiere a la configuración alrededor del entorno octaédrico de cada metal. Los dos intermedios *RRS* y *RSS* están conectados mediante regiones de estados de transición que, por definición, involucran más de un estado de transición.

El primer intermedio de este mecanismo de reacción se corresponde a la estructura *RRS*, donde dos átomos de hidrógeno están situados en posición ecuatorial uno frente a otro, separados por una distancia de 2.245 Å. La sustitución de los átomos de hidrógeno en los fósforos por grupos fenilo incrementa la diferencia entre el clúster *RRR* de partida (*P*) y el intermedio *RRS* hasta 10.3 Kcal/mol. Esto se explica debido a la flexibilidad de la difosfina para acomodar los grupos fenilo, por lo que el impedimento estérico de estos grupos fenilo, más

voluminosos que los átomos de hidrógeno, no invalida el camino de reacción propuesto. El análisis topológico detallado de esta región de transición que conecta el clúster RRR (enantiómero *P*) con el intermedio (RRJ) revela múltiples estados de transición. En la figura 4.7 se muestra el perfil energético ampliado de dicha región de transición.

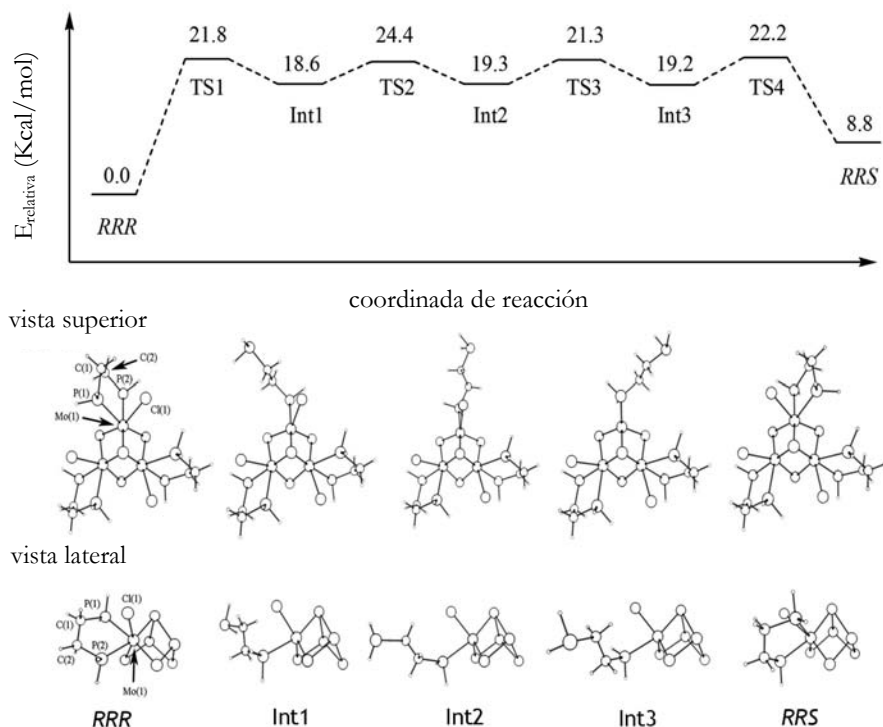


Figura 4.7. Energías relativas (Kcal/mol) de la primera región de estados de transición obtenidas mediante métodos DFT para el mecanismo propuesto. Las geometrías optimizadas están dibujadas debajo (vista superior para todos los átomos y vista lateral para los átomos seleccionados).

La descoordinación del átomo de fósforo P(1) del átomo metálico Mo(1) permite la rotación del enlace simple entre C(1)-C(2), C(1)-P(1) y Mo(1)-P(1) con bajas energías de activación. Esto da lugar a un número elevado de conformaciones estables muy próximas en energía que constituyen la región de estados de transición ampliada en la figura 4.7. Una buena coordinada de reacción para el primer paso de este mecanismo de interconversión es la rotación del grupo PH₂ alrededor del enlace C(1)-C(2) que varía desde un ángulo de 50.0° en el producto RRR a 116.4° en el

estado de transición (TS1) y 196° en el primer intermedio de reacción (Int 1), cuyos orbitales HOMO y LUMO+3 se visualizan en la figura 4.8.

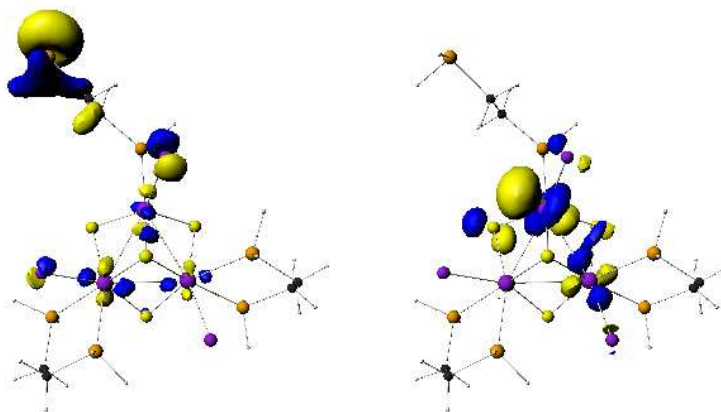


Figura 4.8. Orbitales HOMO (izquierda) y LUMO+3 (derecha) para Int 1 representados a un nivel de contorno de 0.05 y calculados mediante BP86/VTZP.

El orbital HOMO corresponde a la estructura en la que un átomo de fósforo posee un par solitario mientras que la contribución más importante al orbital LUMO+3 proviene del orbital vacío d_{z^2} del átomo de Mo(1). Éste constituye el sitio que puede actuar como ácido de Lewis que cataliza la racemización del anión TRISPHAT observada experimentalmente.

Una vez la difosfina se encuentra coordinada al átomo de Mo(1) sólo a través del átomo de fósforo P(2), el átomo de Cl(1) puede pasar a una posición intermedia entre la configuración RRR y la RRS. En este momento, el entorno de coordinación alrededor del metal presenta una geometría de bipirámide trigonal. La rotación alrededor de los enlaces simples C-C y C-P tiene lugar con energías de activación muy bajas, lo que conduce a la formación del Int 3 (imagen especular de Int 1). Finalmente, la primera región de estados de transición del mecanismo de interconversión concluye con la formación del enlace dativo entre el par solitario situado en el átomo P(1) y un orbital d_{z^2} vacío del Mo(1), originando el isómero de configuración RRS.

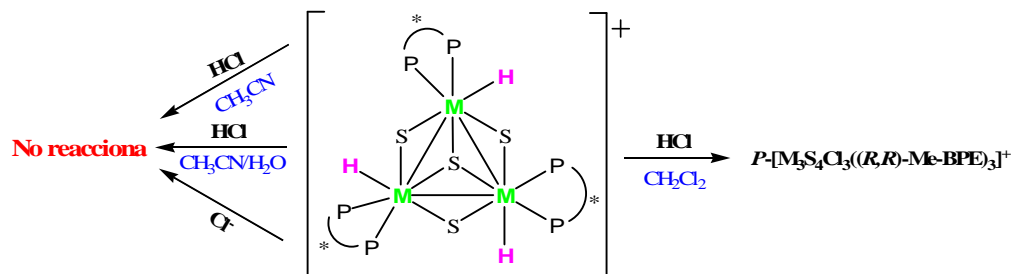
El proceso mecanístico implicado en la primera región de transición se repite en las otras dos regiones, cada una de ellas asociada a los los átomos de molibdeno restantes. Por tanto, la barrera energética más alta para la conversión de la configuración RRR (*P*) a la SSS (enantiómero *M*) es de 24.4 Kcal/mol lo que

explica que la inducción asimétrica de los clústeres $[P\text{-Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{difofina})_3]^+$ por el anión enantiopuro $\Delta\text{-TRISPHAT}$ sólo se observe a elevadas temperaturas.

Del estudio combinado teórico-experimental detallado en este apartado se concluye que, sorprendentemente, los clústeres catiónicos con simetría C_3 análogos a $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3]^+$ son configuracionalmente estables a 20°C y lábiles a temperaturas elevadas. Concretamente, a 72°C en presencia del anión $\Delta\text{-TRISPHAT}$, el equilibrio entre los enantiómeros P y M se desplaza hacia uno de ellos, originando una relación diastereoisomérica en disolución de 4:1 debido a la presencia mayoritaria de la sal de naturaleza heteroquiral.

4.3. PROTONACIÓN DE CLÚSTERES HIDRURO $[\text{M}_3\text{S}_4\text{H}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$

El estudio de los procesos de intercambio de ligandos hidruro por otros ligandos proporciona información valiosa acerca de la naturaleza del enlace $\text{M}-\text{H}$ así como sobre el mecanismo involucrado de estas reacciones. En el esquema 4.2 se resume la reactividad frente a ácidos y sales en disolventes coordinantes y no coordinantes de los clústeres catiónicos $P\text{-}[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ (**$P\text{-}[\mathbf{9}]^+$**) y $P\text{-}[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ (**$P\text{-}[\mathbf{10}]^+$**).



Esquema 4.2. Esquema de reactividad de los clústeres hidruro $P\text{-}[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ y $P\text{-}[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$.

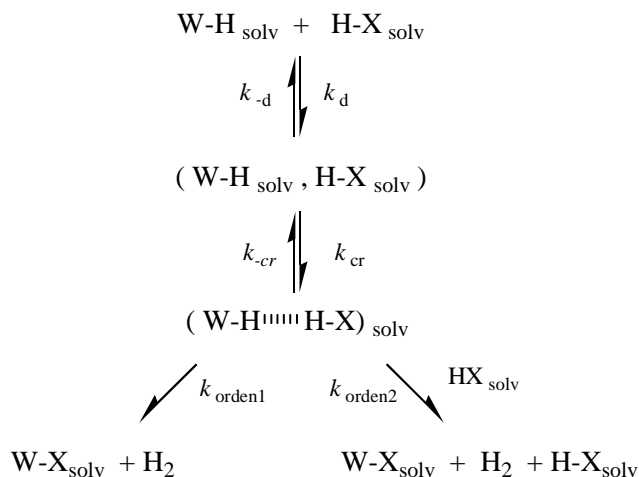
La basicidad del hidruro en los clústeres M_3Q_4 disminuye al sustituir la difosfina dmpe por la $(R,R)\text{-Me-BPE}$ y, en consecuencia, la sustitución del hidruro por cloruro en presencia de HCl (que en el complejo $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ se observaba tanto en acetonitrilo, en mezclas acetonitrilo/agua o en diclorometano) en

el caso de los compuestos $P-[M_3S_4H_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ únicamente tiene lugar en CH_2Cl_2 . Los estudios cinético-mecanísticos realizados sobre la sustitución de hidruros terminales promovida por ácidos en compuestos $[W_3Q_4H_3(dmpe)_3]^+$ ($Q = S, Se$) indican que ésta transcurre a través de la formación de aductos de dihidrógeno y, tanto la cinética como el mecanismo de la misma, dependen en gran medida de la capacidad de coordinación del disolvente.^{24,25} También se ha demostrado que la incorporación de un heterometal, como el paladio, en el complejo trinuclear para dar compuestos de fórmula $[W_3PdS_4H_3(CO)(dmpe)_3]^+$, disminuye la basicidad de los ligandos hidruro de forma que el proceso de transferencia protónica sólo transcurre con HCl en CH_2Cl_2 o en mezclas de CH_3CN/H_2O .

Los resultados obtenidos hasta la fecha para la reacción de protonación del clúster $[W_3S_4H_3(dmpe)_3]^+$ con ácidos hidrácidos en disolventes no coordinantes permiten concluir que las reacciones de transferencia protónica desde un ácido a los hidruros coordinados sobre el W pueden ocurrir a través de dos caminos de reacción alternativos, cuya eficacia depende de la naturaleza de los reactivos y de las condiciones de reacción. En todos los casos, la reacción comienza con el ataque del ácido H-X al hidruro coordinado para formar un aducto que contiene un enlace de dihidrógeno W-H \cdots H-X, un tipo particular de enlace de hidrógeno descrito durante los últimos años en los estudios estructurales de numerosos complejos hidruro.²⁶ Una vez formada la especie W—H \cdots H—X, el camino de reacción más sencillo consiste en su evolución directa hasta los productos de reacción (W-X y H₂) a través de un estado de transición que tiene una estructura típica de complejo de dihidrógeno. Sin embargo, la especie W-H \cdots H-X puede interaccionar con una segunda molécula de HX para formar W-H \cdots H-X \cdots H-X, que evoluciona hasta los productos a través de otro estado de transición con estructura de complejo de dihidrógeno, en un proceso que ahora tiene una dependencia de segundo orden respecto al ácido, lo que constituye un comportamiento cinético novedoso en estos procesos de transferencia protónica.

En el esquema 4.3 se muestra el mecanismo simplificado de la reacción de transferencia protónica para el hidruro $[W_3S_4H_3(dmpe)_3]^+$ incluyendo las etapas iniciales de difusión (k_d y k_{-d}) y formación del complejo reactivo (k_{cr} y k_{-cr}) junto a los dos caminos de reacción alternativos (k_{orden1} y k_{orden2}). La eficacia de uno respecto a otro depende de las condiciones de reacción que a su vez determinan la naturaleza

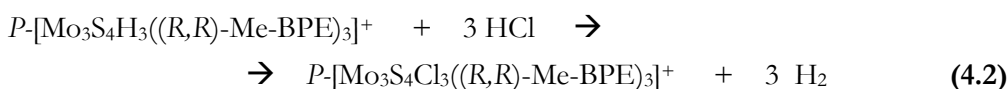
de la especie atacante. De hecho, estas dos vías parecen operar en el caso de disolventes con escaso poder coordinante, como el CH_2Cl_2 .



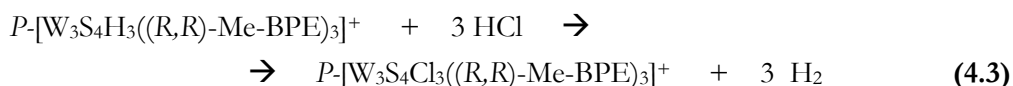
Esquema 4.3. *Mecanismo simplificado de protonación de los hidruros coordinados en $[\text{W}_3\text{Q}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ en CH_2Cl_2 . Por simplicidad el mecanismo está referido a un solo metal.*

Cuando el disolvente tiene mayor poder coordinante, como es el caso del acetonitrilo, la especie $\text{W-H}\cdots\text{H-X}$ puede sufrir el ataque directo de una molécula de disolvente a través de un estado de transición que conduce a la formación de intermedios W-NCMe , donde el metal se ha unido a una molécula de disolvente. En este caso, la reacción se completa con una etapa posterior de sustitución del acetonitrilo coordinado por el ión haluro, X^- .

La síntesis de los compuestos $P\text{-}[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ y $P\text{-}[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ permite introducir nuevas variables a este tipo de productos en los estudios cinéticos de transferencia protónica tales como el cambio de wolframio por molibdeno así como el estudio de la influencia de la basicidad de la difosfina. La reacción del clúster $P\text{-}[\mathbf{9}]^+$ con HCl en diclorometano, representada en la ecuación 4.2, se siguió mediante espectroscopia de $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.



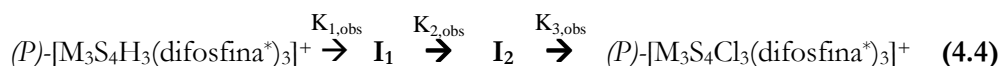
El catión hidruro $P\text{-}[9]^+$ muestra dos señales en el espectro de RMN de fósforo a 86.70 y 54.0 ppm al igual que el producto final, aunque en este último las señales aparecen a campos más bajos, concretamente a 64.77 y 53.79 ppm. Por lo tanto, la reacción de sustitución mantiene la simetría C_3 del clúster original. Esta misma observación se repite para la reacción del derivado de wolframio con HCl representada en la ecuación 4.3.



En este caso, las señales de RMN de fósforo del clúster hidruro de partida $P\text{-}[10]^+$ registradas a 55.2 y 25.4 ppm, aparecen a 37.8 y 35.6 ppm en el producto final.

Los estudios cinéticos sobre las reacciones entre los clústeres hidruro $P\text{-}[M_3S_4H_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) y el ácido HCl se han realizado a 25°C en diclorometano mediante la técnica *stopped-flow*, la cual permite elaborar determinaciones de constantes cinéticas para tiempos cortos de reacción a partir de los cambios observados en los espectros de UV-Vis. Estos estudios, tal como se apuntaba en la sección 3.2.2 del capítulo anterior, se han llevado a cabo en colaboración con el grupo de investigación de la Universidad de Cádiz dirigido por el profesor M.G. Basallote.

Los cambios espectrales observados en función del tiempo para las dos reacciones, sugieren la existencia de tres etapas cinéticas consecutivas con constantes de velocidad $K_{1,\text{obs}}$, $K_{2,\text{obs}}$ y $K_{3,\text{obs}}$, tal como se muestra en la ecuación 4.4.



Estos cambios espectrales se corresponden con el cambio de color de marrón oscuro a verde, característico de la conversión de la especie hidruro Mo_3H_3 a la especie haluro Mo_3Cl_3 , o del cambio de fucsia a azul propios de la transformación del clúster W_3H_3 a W_3Cl_3 . En la figura 4.9 se presentan las bandas de UV-Vis típicas del hidruro precursor $P\text{-}[Mo_3S_4H_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$, $P\text{-}[9]^+$, y las del producto $P\text{-}[Mo_3S_4Cl_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$, así como el espectro de los intermedios I_1 e I_2 , identificados para esta reacción.

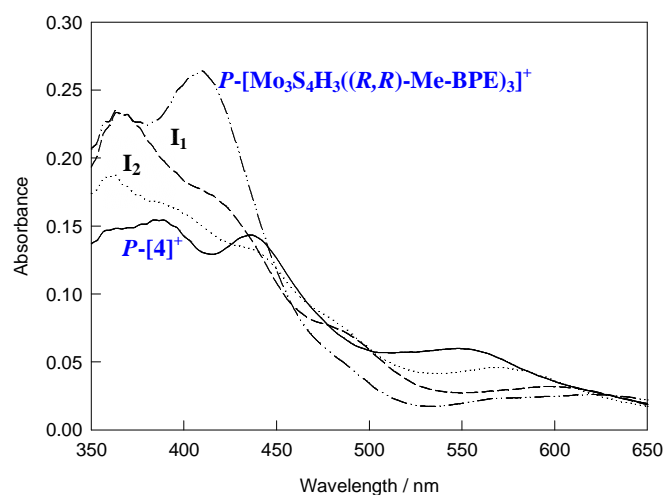


Figura 4.9. Espectro de UV-Vis de los clústeres $P-[9]^+$ y $P-[4]^+$ así como de las especies intermedias I_1 e I_2 .

Las tres etapas muestran una dependencia de primer orden respecto a la concentración de clúster. La variación de la constante de velocidad $k_{i,obs}$ ($i = 1, 2, 3$), para cada una de las tres etapas, respecto a la concentración de ácido se ajustan a una cinética de segundo orden, tal como se representa en la ecuación 4.4.

$$k_{i,obs} = k_i [\text{HCl}]^2 \quad (4.4)$$

La tabla 4.1 resume los valores obtenidos para las tres constantes de velocidad $k_{1,obs}$, $k_{2,obs}$ y $k_{3,obs}$ al ajustar los resultados experimentales para la reacción entre los clústeres $P-[Mo_3S_4H_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ y $P-[W_3S_4H_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ con HCl. Con objeto de establecer comparaciones, se han incluido los valores de las constantes de velocidad del complejo análogo $[W_3S_4H_3(\text{dmp})_3]^+$, obtenidas en condiciones experimentales similares. Para este último compuesto, el valor de $k_{3,obs}$ se obtuvo ajustando los datos experimentales a una cinética de orden cero con un error relativo elevado.

Tabla 4.1 Constantes de velocidad para la reacción entre diferentes clústeres hidruro M_3S_4 con HCl en CH_2Cl_2 a 25°C.

Compuesto	k_1 ($M^{-2} s^{-1}$)	k_2 ($M^{-2} s^{-1}$)	k_3
P -[Mo ₃ S ₄ H ₃ ((R,R)-Me-BPE) ₃] ⁺ <i>P</i>-[9]⁺	$(1.9 \pm 0.10)10^4$	$(1.0 \pm 0.3)10^3$	$(23 \pm 2) M^{-2} s^{-1}$
P -[W ₃ S ₄ H ₃ ((R,R)-Me-BPE) ₃] ⁺ <i>P</i>-[10]⁺	$(1.28 \pm 0.07)10^4$	$(4.3 \pm 0.2)10^2$	$(11.2 \pm 0.5) M^{-2} s^{-1}$
[W ₃ S ₄ H ₃ (dmpe) ₃] ^{+,25}	$(2.41 \pm 0.06)10^5$	$(1.03 \pm 0.03)10^4$	$(4 \pm 1) s^{-1}$

Los valores obtenidos para las constantes $k_{i,obs}$ para la reacción de clústeres metálicos de molibdeno y wolframio P -[M₃S₄H₃((R,R)-Me-BPE)₃]⁺ con HCl en diclorometano no muestran una gran dependencia de la naturaleza del metal. Esto se deduce al observar que la velocidad de reacción al sustituir el molibdeno por wolframio experimenta un ligero cambio, tal como se aprecia en los valores de la tabla 4.1. En cambio, al sustituir la difosfina Me-BPE por la menos básica dmpe, sí que se produce una variación más acusada en la cinética del proceso, observándose un aumento de la velocidad al aumentar la basicidad de este ligando. Concretamente, la primera y la segunda constantes de velocidad aumentan en un factor de veinte, aproximadamente.

La relación k_1/k_2 esperada para estos sistemas, suponiendo un comportamiento independiente de los centros metálicos, o lo que es lo mismo, suponiendo una cinética bajo control estadístico, es de 1.5, tal como se observó para la reacción de transferencia protónica del compuesto [W₃S₄H₃(dmpe)₃]⁺ en CH₃CN y en mezclas CH₃CN/H₂O. Sin embargo, los valores obtenidos han sido $k_1/k_2 = 19.0$ para el clúster ***P*-[9]⁺** y $k_1/k_2 = 29.8$ para el derivado ***P*-[10]⁺**. Estos resultados implican desviaciones significativas de la estadística del proceso de transferencia protónica, consecuencia de la comunicación electrónica entre los centros metálicos.

En definitiva, el clúster hidruro cuboidal de molibdeno P -[M₃S₄H₃((R,R)-Me-BPE)₃]⁺, sintetizado y aislado por primera vez en este trabajo, sigue un mecanismo de transferencia protónica al reaccionar con ácidos HX en diclorometano similar al publicado para los clústeres análogos de wolframio. El mecanismo consta de tres etapas que corresponden a la sustitución sucesiva del ligando hidruro por haluro con una dependencia de segundo orden respecto a la concentración de ácido. La sustitución de la difosfina tiene un efecto más

importante en la cinética del proceso que el cambio de metal, molibdeno por wolframio.

4.4. EQUILIBRIO ÁCIDO-BASE EN CLÚSTERES SOLUBLES EN AGUA

La química de los compuestos organometálicos de metales de transición solubles en agua ha sido objeto de estudio en las últimas dos décadas debido a sus aplicaciones potenciales en catálisis bifásica o medicina.²⁷⁻³¹ De entre todas las difosfinas solubles en agua, aquéllas que se preparan mediante la sulfonación de fosfinas arilo para dar fosfinas sulfonadas supusieron el camino más práctico para conseguir fosfinas terciarias hidrosolubles en la década pasada. En este sentido, fueron pioneros los trabajos de Darensbourg *et al.* y Hanson y colaboradores, quienes demostraron que la coordinación de fosfinas sulfonadas a un metal de transición producía un complejo de metal de transición soluble en agua.³²⁻³⁴

Sin embargo, a pesar de que estos complejos hidrosolubles coordinados a fosfinas terciarias sulfonadas eran capaces de catalizar procesos de hidroformilación así como reacciones de hidrogenación asimétrica a escala industrial, el uso de fosfinas solubles en agua estaba muy limitado a monofosfinas no quelantes. Además, como se ha comentado en la sección 3.2.3 del capítulo anterior, estas fosfinas sulfonadas son inestables en determinadas condiciones limitando, por tanto, sus aplicaciones. En 1995 toma especial relevancia el trabajo de Reddy y colaboradores en el que se diseña una vía de síntesis racional de difosfinas quelantes solubles en agua, mediante la que estas difosfinas son fácilmente accesibles a través de la inserción de formaldehído en el enlace P—H de fosfinas primarias y secundarias. Las hidroxialquilfosfinas así preparadas combinan las propiedades químicas de ligandos dadores organofosfinados con las de alcoholes hidrofílicos.³⁵ Por ello, estas hidroxialquilfosfinas son excelentes precursores para la síntesis de una amplia variedad de compuestos tanto orgánicos como organometálicos capaces de disolverse en agua.

Por otro lado, para que las reacciones orgánicas catalizadas por metales de transición tengan un coste admisible y su realización sea eficiente, los catalizadores deben poder separarse de los productos de reacción de manera sencilla. En este sentido, las hidroxialquilfosfinas solubles en agua son importantes puesto que

muchos de los complejos de metales de transición preparados a partir de éstas catalizan reacciones específicas bajo condiciones bifásicas que contribuyen a la conservación del medioambiente, aspecto que las hace más interesantes.^{36,37}

Los ligandos hidroximetilfosfina se han utilizado para preparar compuestos estables hidrosolubles con metales catalíticamente activos para su uso en catálisis bifásica, o con metales de transición citotóxicos tales como platino u oro para su aplicación en medicina.³⁸⁻⁴⁰ Es importante resaltar que el grupo P—CH₂OH se puede reconvertir en el enlace P—H liberando moléculas de formaldehído. Este hecho hace que las hidroximetilfosfinas sean consideradas como organofosfinas primarias o secundarias protegidas, RPH₂, R₂PH (R=alquilo, arilo), menos sensibles al aire y más solubles en agua, lo que las hace mucho más manipulables.

Con todo lo expuesto, resultó evidente la idoneidad de estas hidroxifosfinas como ligandos quelantes para coordinar a los sistemas M_3Q_4 con el fin de preparar clústeres trinucleares solubles en agua. Sin embargo, la solubilidad de los sistemas obtenidos al coordinarlas no superó el $1 \cdot 10^{-3}$ M, valor que se aleja de las condiciones óptimas para llevar a cabo reacciones en medios bifásicos o para su utilización como agentes de contraste en medicina. Con el fin de conocer la naturaleza de las distintas especies presentes en disolución del clúster $[Mo_3S_4Cl_3(dhmpe)_3]Cl$ **[11]Cl**, se llevó a cabo un estudio sobre la especiación de éste en función del pH combinando técnicas de RMN-³¹P{¹H} y espectrometría de masas. Paralelamente, se realizaron investigaciones cinético-mecanísticas mediante *stopped-flow* acerca de la reactividad de las especies predominantes en medio neutro con diferentes aniones, en colaboración con el grupo del profesor M.G. Basallote. Estos estudios han demostrado que la identidad de las especies presentes en disoluciones acuosas de **[11]Cl** es fuertemente dependiente de las condiciones de la misma.

La primera evidencia experimental sobre la existencia de procesos químicos en función del pH en disoluciones acuosas del clúster **[11]Cl** fue el cambio de color observado. Así, a pH ácido el color de la disolución es verde mientras que al aumentar el pH, el color de la disolución se torna marrón. Este hecho se atribuye a la desprotonación de los grupos hidroxilo de las difosfinas, de forma que las especies predominantes en solución, a pH neutro, se pueden formular como $[Mo_3S_4L(L-H)_2(H_2O)]^{2+}$, donde L es el ligando difosfina neutro (dhmpe) y L-H es el ligando difosfina con uno de los grupos -OH desprotonado. A través del grupo alcoxo

generado, la difosfina puede actuar como un ligando tridentado, situación que se ilustra en la figura 4.10.

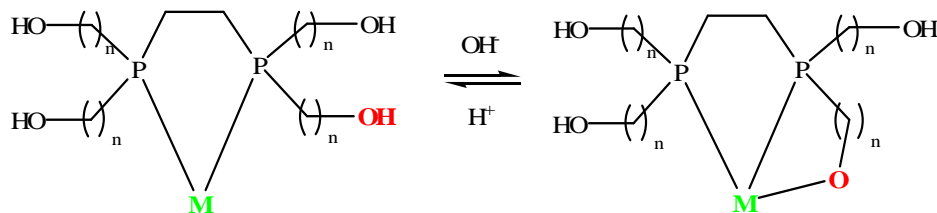
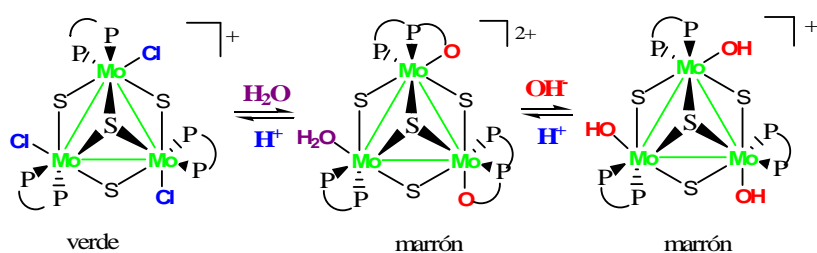


Figura 4.10. Influencia del pH del medio en la coordinación de la difosfina.

El espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del producto [11]Cl en disoluciones acuosas de HCl o metanol muestra sólo dos señales, a 41.5 y 49.7 ppm, correspondientes a los dos tipos de átomos de fósforo no equivalentes, de acuerdo con la estructura cristalina del compuesto. En cambio, las disoluciones de dicho compuesto en agua, es decir, a pH neutro, muestran seis señales a 58.3, 57.0, 50.5, 50.0, 40.4 y 36.8 ppm en el espectro de RMN de fósforo. La aparición de estas seis señales es indicativa de la no equivalencia en los tres centros metálicos, hecho que ya está constatado en la bibliografía y que se atribuye a la pérdida de simetría, consecuencia directa de las diferencias en la esfera de coordinación de cada uno de los tres metales (segunda especie de la esquema 4.4).^{24,25,41,42} Además, si se sigue aumentando el pH de la disolución, en el espectro de RMN de fósforo aparecen, de nuevo, dos únicas señales. Es importante comentar que este cambio de color es reversible, tal como se resume en el esquema 4.4, en donde la identidad de la segunda especie se determinó por espectrometría de masas, tal como se detalla posteriormente. Estos datos revelan que el disolvente o la difosfina influyen directamente sobre la estructura que este derivado trinuclear presenta en disolución.



Esquema 4.4. Especies presentes en los equilibrios en disolución acuosa del clúster [11]Cl en función del pH.

Esta situación, en la que la difosfina se comporta como un ligando tridentado, ya había sido observada con anterioridad por Tyler y colaboradores, quienes estudiaron la química de coordinación a hierro (II) de diferentes hidroxialquildifosfinas, comprobando que la naturaleza y la estereoquímica del producto final depende del disolvente, del contraión y de la longitud de la cadena de la difosfina.⁴³ Concretamente, el complejo octaédrico monometálico *cis*- $[Fe(dhp_{rpe})_2]^{2+}$, tiene cuatro posiciones ocupadas por los átomos de fósforo de la difosfina y las dos posiciones restantes están ocupadas por dos átomos de oxígeno del grupo hidroxilo de la difosfina. Sin embargo, otras hidroxialquildifosfinas de cadena más corta, como la dhmp, no coordinan el oxígeno a hierro (II), hecho que atribuyen a la baja estabilidad del anillo resultante.

Teniendo en cuenta este comportamiento peculiar de los grupos hidroxilo relacionado con la forma en que estas difosfinas se coordinan al metal, se llevaron a cabo varios experimentos dirigidos a la caracterización de los intermedios que participan en la formación del anillo $P-(C)_n-O-Mo$. Puesto que en los sistemas M_3Q_4 están presentes tres ligandos difosfina y tres centros metálicos, pueden coexistir en disolución una gran variedad de especies cuya identificación por RMN de fósforo podía resultar muy complicada, por lo que esta técnica quedó descartada. En cambio, sí resultó útil para esta identificación de especies la espectrometría de masas, ya que esta técnica ha sido utilizada con anterioridad en este tipo de sistemas exitosamente.

Así, a pH neutro, el espectro de ESI-EM del clúster **[11]Cl** muestra un pico base a una relación masa/carga de 527.9 uma que corresponde a la especie dicargada de fórmula $[Mo_3S_4L(L-H)_2]^{2+}$. Junto al pico base aparece otro pico centrado en 536.9 uma que se asigna a la especie $[Mo_3S_4L(L-H)_2(H_2O)]^{2+}$ ($L = dhmp$). La interpretación más razonable para explicar la aparición de estos dos picos a pH neutro es suponer que, en disolución acuosa del compuesto **[11]Cl**, la especie mayoritaria es el dicatión $[Mo_3S_4L(L-H)_2(H_2O)]^{2+}$. Esta especie se obtiene tras la sustitución de los tres átomos de cloro del clúster **[11]Cl** por una molécula de agua y dos grupos alcoxo, resultantes de la desprotonación de un grupo hidroxilo en dos difosfinas. La pérdida de la molécula de agua en las condiciones del espectrómetro genera la especie $[Mo_3S_4L(L-H)_2]^{2+}$, responsable de la aparición del pico base a 527.9 uma aunque esta especie no existe en disolución. Además, la especie dicargada hidratada justifica la aparición de las seis señales en el espectro de RMN-³¹P{¹H}.

Por otro lado, a diferencia de lo que ocurre en el complejo de hierro (II) *cis*-[Fe(dhp_{pe})₂]²⁺, donde cada difosfina actúa como un ligando polidentado neutro, en esta especie dicargada [Mo₃S₄L(L-H)₂(H₂O)]²⁺ los dos ligandos difosfina se encuentran monocargados negativamente y, en consecuencia, actúan como ligandos tridentados.

El estudio de especiación, que combina ESI-EM y RMN-³¹P{¹H}, reveló que la especie [Mo₃S₄L(L-H)₂(H₂O)]²⁺ reacciona con un exceso de HCl para regenerar el clúster [Mo₃S₄Cl₃(dhmp_e)₃]Cl. Esta afirmación está avalada por la presencia de dos únicos picos en el espectro de RMN de fósforo (desapareciendo cuatro de los seis correspondientes al dicatión) y, además se constata por la aparición del pico base a una relación masa/carga de 1164.7 uma. En la figura 4.11 se presenta el espectro de masas de una disolución acuosa del clúster [11]⁺ en presencia de un exceso de HCl.

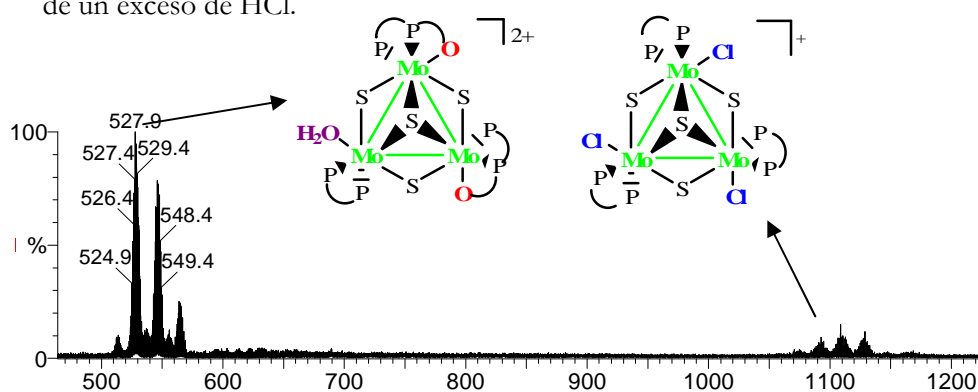
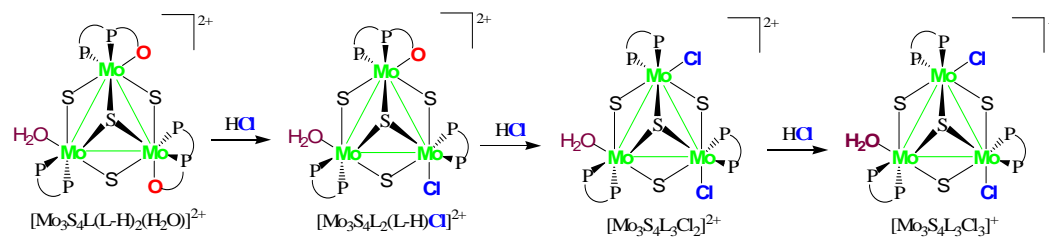


Figura 4.11. Espectro ESI-EM del clúster [11]Cl en presencia de HCl en exceso.

En la figura 4.11 se observa la aparición de otros picos en la zona de especies dicargadas que aparecen con intensidades elevadas. Estos picos se asignan a las especies con uno y dos cloros, respectivamente, resultantes de la protonación de los grupos alcoxo al añadir el ácido en cantidades crecientes. Esta protonación conlleva la apertura del anillo y la consiguiente coordinación del cloruro. Resulta interesante comentar que el ligando acuo es el último en ser sustituido, tal como se representa en el esquema 4.5.



Esquema 4.5. Adición de HCl en cantidades crecientes a $[Mo_3S_4L(L-H)_2(H_2O)]^{2+}$.

Mediante experimentos *stopped-flow*, efectuados sobre el producto **[11]Cl** en presencia de $NaCl$, se confirmó que la sustitución secuencial representada en el esquema 4.5 tiene lugar en las tres etapas dibujadas. El análisis cinético indica que cada etapa lleva asociada una constante cinética que, en los tres casos, es de primer orden con respecto a la concentración de anión y obedece a la expresión de la ecuación 4.5.

$$k_{i,obs} = k_{fi}[X^-] + k_{ri} \quad (4.5)$$

El término independiente en la ecuación 4.5 aparece como consecuencia de la reversibilidad de los equilibrios. Además, en el caso de la adición de sales, donde es necesaria la presencia de ácido para que transcurra la reacción, la constante cinética tampoco es dependiente de la concentración del mismo. La tabla 4.2 lista las constantes de velocidad para la reacción entre **[11]Cl** y el ion cloruro en CH_2Cl_2 .

Tabla 4.2. Constantes para la reacción de $[Mo_3S_4L(L-H)_2(H_2O)]^{2+}$ con diferentes aniones.

	$X^- = Cl^-$	$X^- = OH^-$
$k_{f1}/M^{-1} s^{-1}$	4.0 (2)	0.47 (2)
$k_{f2}/M^{-1} s^{-1}$	0.36 (5)	0.056 (4)
$k_{f3}/M^{-1} s^{-1}$	0.018 (2)	
k_{r1}/s^{-1}	0.73 (5)	0.057 (6)
k_{r2}/s^{-1}	0.055 (3)	0.005 (1)
k_{r3}/s^{-1}	0.0065 (5)	
K_1/M^{-1}	5.5 (3)	8.2 (3)
K_2/M^{-1}	6.5 (9)	11.2 (8)
K_3/M^{-1}	2.8 (3)	

Los valores de las constantes de velocidad para cada etapa guardan una relación 220:20:1. Además, la relación $k_1:k_2$ se desvía de la predicción estadística 2:1, con una disminución considerable de la velocidad de coordinación para las sucesivas sustituciones por X⁻, a pesar de que los dos primeros pasos corresponden a un mismo tipo de reacción. Estas observaciones experimentales indican que la comunicación entre los tres centros metálicos es lo suficientemente fuerte para hacer que las tres constantes de velocidad se aparten del control estadístico.

Alternativamente, cuando la especie dicargada $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{L}(\text{L-H})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ se hace reaccionar con NaOH también se recupera la simetría C_3 del sistema. Esto se traduce en la aparición de dos únicas señales en el espectro de RMN de fósforo dada la equivalencia entre los tres centros metálicos y se asignan al compuesto hidroxido $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OH})_3(\text{dhmpe})_3]^+$. En el espectro de masas aparecen diferentes picos asociados a una mezcla de hidroxocompuestos que acompañan al pico asociado al clúster trisustituido. Todos estos picos aparecen en la zona de especies dicargadas, lo que se explica porque los picos aparecen como aductos de sodio que se generan en el propio equipo. La tabla 4.3 lista las relaciones masa/carga para las especies mono-, di- y trisustituidas.

Tabla 4.3. Relaciones masa/carga de las especies generadas en disolución del clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dhmpe})_3]^+$ en NaOH (aductos de Na^+).

m/z	Especie $\cdot\text{Na}^+$
547.9	$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{L}(\text{L-H})_2(\text{OH})]^+$
556.9	$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{L}_2(\text{L-H})(\text{OH})_2]^+$
565.9	$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{L}_3(\text{OH})_3]^+$

Siguiendo la misma metodología *stopped-flow*, se realizó también el estudio cinético del clúster **[11]Cl** en presencia de NaOH. En este caso, se observa una primera etapa donde se recupera la equivalencia de los tres metales a través del cierre del tercer anillo quelato de la difosfina y, en una segunda se da la sustitución de los tres grupos alcoxo por tres grupos hidroxilo. Como se ha explicado anteriormente, esta segunda etapa muestra la formación de una mezcla de hidroxocomplejos identificados por ESI-EM que forman los aductos de sodio listados en la tabla 4.3. A diferencia de la adición de sales, la adición de una base tiene lugar en dos etapas (y

no tres); en la segunda de ellas la sustitución de ligandos en los tres centros metálicos ocurre simultáneamente, lo que indica que existe un comportamiento regido por la cinética estadística. En la tabla 4.2 se detallan los resultados cinéticos para la reacción entre el compuesto **[11]Cl** y NaOH en diclorometano.

Para terminar con este apartado, en la figura 4.12 se resumen todos los resultados. Como se ha comentado, la especie predominante en disoluciones acuosas del clúster **[11]Cl**, es la especie dicargada $[Mo_3S_4L(L-H)_2(H_2O)]^{2+}$ la cual, en presencia de ácido o sales regenera el compuesto de partida. La reacción con Cl^- en diclorometano tiene lugar en tres etapas cinéticas que ocurren sin control estadístico debido a la comunicación entre los tres centros metálicos.

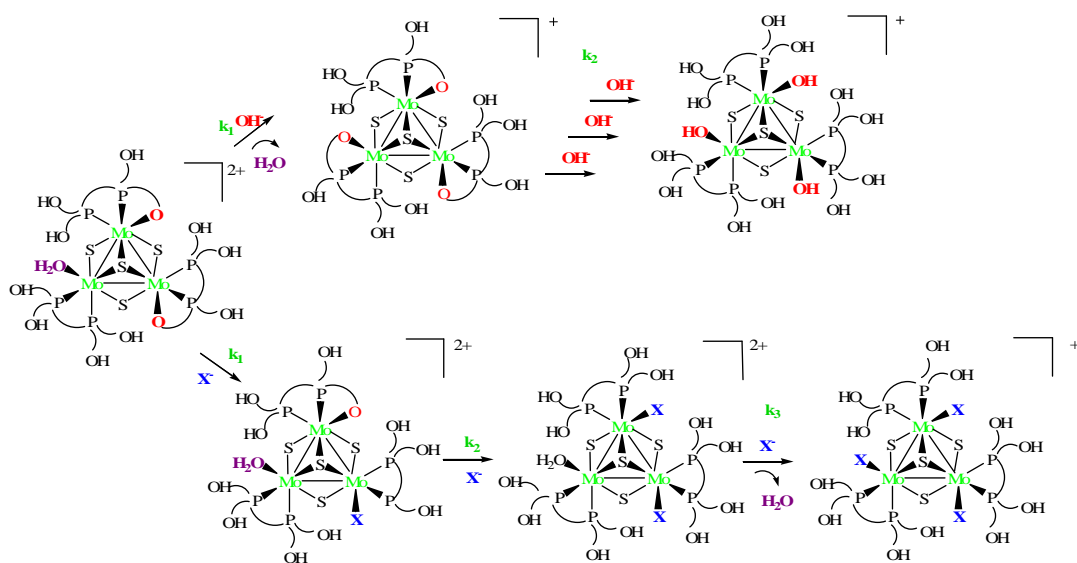


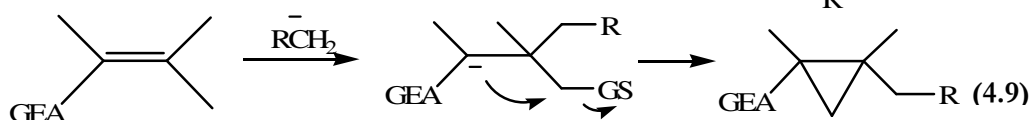
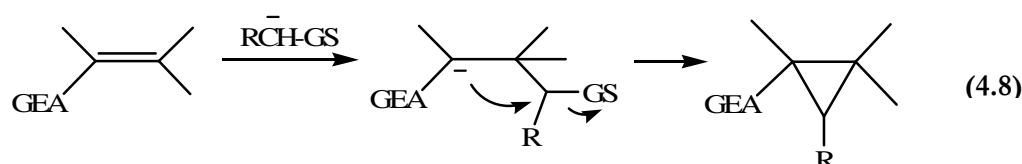
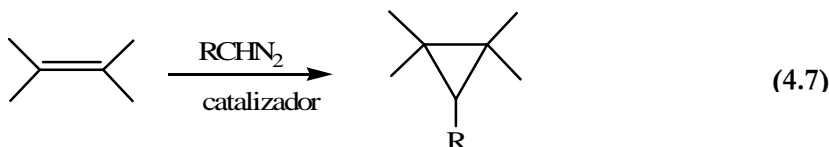
Figura 4.12. Resumen simplificado de la reactividad de una disolución acuosa de **[11]Cl**. Asimismo, se dibujan las etapas cinéticas que participan en cada caso.

En cambio, si la especie acuosa dicargada se hace reaccionar con una base, el producto trisustituido se obtiene en dos etapas, en la segunda de las cuales tiene lugar la coordinación de los tres ligandos hidroxilo a los tres metales de forma concertada, es decir, bajo control estadístico. El estudio cinético se completó analizando los resultados obtenidos en el caso de adicionar KSCN o NH_3 . En el primer caso, el comportamiento es similar al de la adición de ácido o sales de haluro, es decir, se observan tres etapas cinéticas de sustitución. En cambio, en presencia de amoníaco se obtiene información adicional, ya que no se generan aductos dicargados

y, por lo tanto, corrobora lo extraído del experimento con NaOH. La formación de la especie tri-quelato $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{L-H})_3]^+$ se confirma después de registrar el espectro de RMN de fósforo tras añadir una cantidad pequeña de base, puesto que aparecen dos señales a desplazamientos químicos de 54.9 y 51.8 ppm. La adición de más base genera el resto de especies listadas en la tabla 4.3. Así pues, el comportamiento de los tres centros metálicos, bien como independientes (cinética estadística) o bien como comunicados, depende de cambios muy sutiles tales como la naturaleza de los ligandos externos o el disolvente, con la particularidad de la reversibilidad de los cambios.

4.5. CICLOPROPANACIÓN DE α -OLEFINAS CATALIZADA POR CLÚSTERES M_3CuQ_4

El cicloalcano más pequeño, es decir, el ciclopropano, se encuentra en un amplio rango de compuestos naturales como elemento estructural básico, de ahí el interés por prepararlo sintéticamente. Además, forma parte de muchos intermedios de reacción en la síntesis de distintos fármacos. En este ámbito es de suma importancia la estereoselectividad de las reacciones puesto que mientras un enantiómero puede ser un fármaco potente el otro enantiómero puede resultar ser una sustancia tóxica. Existen diversas reacciones de ciclopropanación estereoselectivas a partir de compuestos olefínicos. Entre estas reacciones se encuentran las reacciones de ciclopropanación mediadas por halometilmetales (ecuación 4.6), la descomposición de diazocompuestos catalizada por metales de transición (ecuación 4.7) o el cierre del anillo por medio de adición nucleofílica (ecuaciones 4.8 y 4.9). En este apartado se describen los resultados obtenidos relacionados con el segundo tipo de reacciones.



GEO = grupo electrón-atrayente; GS = grupo saliente

La estructura electrónica del complejo metal-carbeno se puede describir formalmente mediante dos estructuras resonantes:



Existe cierta controversia sobre cómo se produce la reacción entre esta especie y la olefina. Por una parte, se puede considerar como un ataque electrofílico del carbono del carbeno sobre la olefina rica en electrones y, por la otra, la estructura resonante no polar del carbeno también permite sugerir la formación de metalaciclobutanos. Con el fin de conocer de qué manera tiene lugar la reacción con el carbeno así como obtener información sobre el propio mecanismo de la reacción se han realizado numerosos estudios teóricos acerca del tema.⁴⁴⁻⁵³

A mediados de la década de los ochenta renació el interés por los compuestos orgánicos funcionalizados con grupos diazo capaces de actuar en transformaciones que transcurren vía intermedios carbenoides y, desde entonces, componen el tipo de reacciones más estudiada por los químicos orgánicos.⁵⁴⁻⁵⁶ Este interés surgió como fruto del desarrollo de nuevos catalizadores basados en metales de transición activos en dicha transformación, la cual tiene dos versiones: la intra- y la intermolecular. Tanto la naturaleza del reactivo diazo de partida como el tipo de reacción, intra- o intermolecular, juegan un papel muy importante en el momento de seleccionar el catalizador más eficiente para una reacción dada.

Existe una amplia variedad de catalizadores metálicos derivados de cobre, rodio, rutenio, cobalto, hierro, osmio, paladio, platino y cromo que catalizan activamente la descomposición de grupos diazo. Normalmente, los carbenos metálicos de rodio, rutenio, cobalto y cobre reaccionan de forma más rápida con alquenos electrónicamente ricos mientras que los de paladio lo hacen con alquenos electrónicamente deficientes. Muchos de estos carbenos basados en rutenio y osmio han sido caracterizados en disolución y sólo unos pocos se han podido aislar para caracterizarlos mediante difracción de rayos X.⁵⁷

Por otro lado, aunque los carbenos de cobre no se han podido caracterizar por cristalografía de rayos X, un estudio llevado a cabo sobre el carbeno que se muestra en la figura 4.12 corroboró el mecanismo propuesto por Pfaltz y colaboradores (*vide infra*).^{58,59} Sin embargo, cálculos posteriores y estudios de

Hammett realizados sobre la ciclopropanación catalizada por cobre (I) apoyan la hipótesis de la adición de un intermedio metalo-carbeno muy reactivo al alqueno.^{44,45}

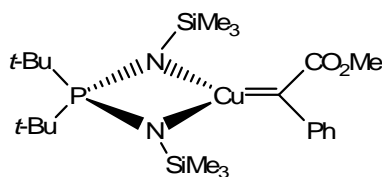
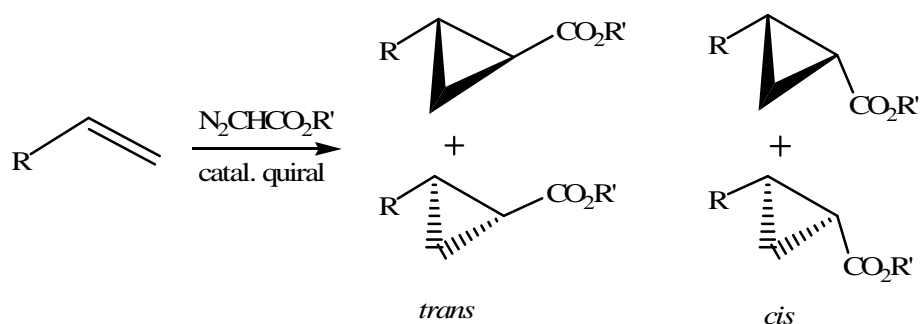


Figura 4.12. Estructura del carbeno de cobre (I) preparado por el grupo de Straub et al.

La eficacia de complejos de cobre (I) en transformaciones de diazocompuestos ha sido demostrada en numerosas ocasiones.⁶⁰ Por otro lado, la descomposición de α -diazooésteres catalizada por complejos metálicos de metales de transición quirales en su vertiente intermolecular constituye uno de los procesos asimétricos más ampliamente estudiado y para el que se han preparado un número increíble de complejos quirales. En el esquema 4.6 se presentan los cuatro productos de reacción posibles.



Esquema 4.6. Productos *enantio*- y *diastereoselectivos* de la ciclopropanación intermolecular.

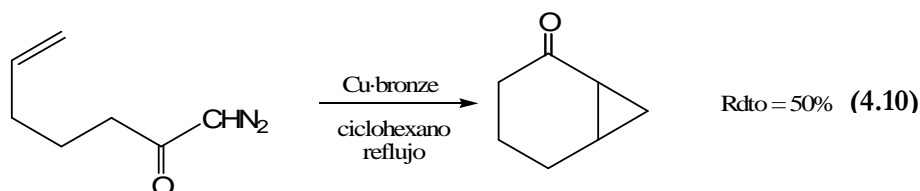
De los datos experimentales disponibles en la bibliografía se pueden extraer algunas conclusiones. Primero, los catalizadores más efectivos para obtener el producto *trans* están basados en cobre (I) y, aunque los catalizadores basados en rodio son muy eficaces, generalmente, se obtienen *enantio*- y *diastereoselectividades* inferiores. Segundo, los de rutenio también son muy eficaces aunque el rango de reacciones que catalizan es más pequeño que los de cobre. Finalmente, los que están basados en cobalto catalizan *diastereoselectivamente* hacia el producto *cis*, si bien, se trata de compuestos estructuralmente muy complicados.

El primer ejemplo de una reacción de ciclopropanación intermolecular enantioselectiva catalizada por un complejo de cobre fue descrito por Nozaki en 1966.⁶¹ Esta reacción consistió en la descomposición de diazoacetato de etilo catalizada por un complejo quiral de cobre (I) basado en una *N*-benciletilamina, aunque el exceso enantiomérico obtenido fue sólo del 6%.

En las últimas cuatro décadas se han preparado numerosos ligandos quirales para coordinar a cobre y mejorar los excesos tanto enantioméricos como diastereoisoméricos. Algunas de las variaciones estructurales de estos ligandos incluyen salicildiminas sustituidas, semicorrinas, bis(oxazolinas) y bipyridinas entre otros. Atendiendo al tipo de ligando coordinado al cobre, el complejo obtenido resulta ser más eficaz para la ciclopropanación selectiva de ciertos sustratos, es decir, es selectivo.

En cuanto a la otra vertiente, la ciclopropanación intramolecular, cabe resaltar que las dos funcionalidades involucradas en la reacción (unidad diazo y el alqueno) se encuentran presentes en la misma molécula. Además, otra particularidad es que, en presencia del catalizador adecuado, es posible generar productos bicíclicos. En contraposición a la reacción intermolecular, cuando el anillo obtenido es un ciclo de cinco o seis miembros sólo se obtiene un diastereoisómero.⁶²

El primer ejemplo de ciclación intramolecular de un compuesto diazocarbónico insaturado que formó una unidad ciclopropano fue publicado en 1961 por Store y Ficini. La reacción, ilustrada en la ecuación 4.10, se dio al ciclar un sustrato diazoacetona en presencia de una cantidad catalítica de cobre (I).

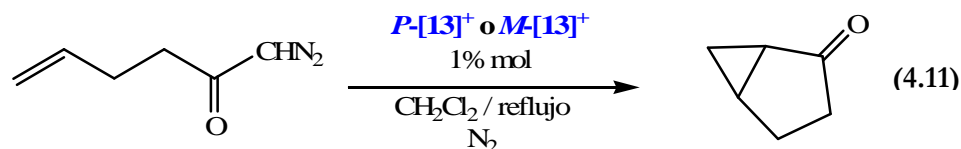


Actualmente, los catalizadores más utilizados de cobre y rodio son homogéneos aunque los heterogéneos se siguen utilizando. Generalmente, la reacción procede con un completo estereocontrol generando un producto bicíclico. Para evaluar y mejorar la enantioselectividad con la que transcurre la reacción se han estudiado muchos ejemplos de catalizadores quirales.

Una vez comprobada la eficacia de los compuestos de cobre (I) para las transformaciones de diazocompuestos, se propuso estudiar la actividad de los

clústeres de cobre (I) P -[Mo₃CuS₄Cl₄((*R,R*)-Me-BPE)₃](PF₆) (***P*-[13](PF₆)**), M -[Mo₃CuS₄Cl₄((*S,S*)-Me-BPE)₃](PF₆) (***M*-[13](PF₆)**), P -[Mo₃CuSe₄Cl₄((*R,R*)-Me-BPE)₃](PF₆) (***P*-[14](PF₆)**), P -[Mo₃CuS₄Br₄((*R,R*)-Me-BPE)₃](PF₆) (***P*-[15](PF₆)**) presentados en el capítulo anterior.

La primera reacción estudiada consistió en la ciclación intramolecular de la 1-diazo-5-hexen-2-ona en presencia de los clústeres ***P*-[13](PF₆)** y ***M*-[13](PF₆)** para obtener el producto bicíclico [3.1.0]pentan-2-ona. La reacción tuvo lugar añadiendo la α -diazocetona a una disolución de diclorometano que contenía el clúster y calentando a reflujo en atmósfera inerte, tal como se representa en la ecuación 4.11.



En ambos casos, es decir, tanto para el derivado de cobre ***P*-[13](PF₆)** como para el ***M*-[13](PF₆)** el rendimiento de la ciclopentanona fue del 84%. Con el fin de asegurar que la integridad del clúster se mantiene en el transcurso de la reacción se registró el espectro de RMN-³¹P{¹H} antes y después de llevar a cabo la reacción de las dos especies. La similitud en los desplazamientos y las intensidades de los espectros registrados antes y después del proceso, así como la ausencia de nuevas señales evidenciaron que la estructura de los clústeres de tipo cubano permanece intacta al finalizar la reacción. Paralelamente, se registró el espectro de UV-Vis de los dos derivados antes de iniciar la transformación y al finalizar la misma. El análisis de los máximos de absorción a $\lambda_{\text{máx}} = 474$ y 529 nm mostró que en ningún caso se produjo la degradación del cubano.

Por otro lado, a pesar de que la reacción ocurre con elevados rendimientos, el exceso enantiomérico obtenido tanto para el clúster ***P*-[13](PF₆)** como para el ***M*-[13](PF₆)** fue del 25%, en cada caso dirigido hacia los productos enantioméricos. Este modesto exceso enantiomérico se puede justificar atendiendo a la lejanía entre el centro activo, es decir, el cobre (I), y el entorno quiral del clúster.⁵⁹

En cuanto a la variante intermolecular de la reacción de ciclopropanación se eligió otra reacción modelo esquematizada en la ecuación 4.12 y se estudiaron dos sustratos, el estireno y el 2-fenilpropeno. La tabla 4.4 lista los rendimientos,

relaciones diastereoisoméricas y excesos enantioméricos para estas reacciones de ciclopropanación intermolecular citadas.

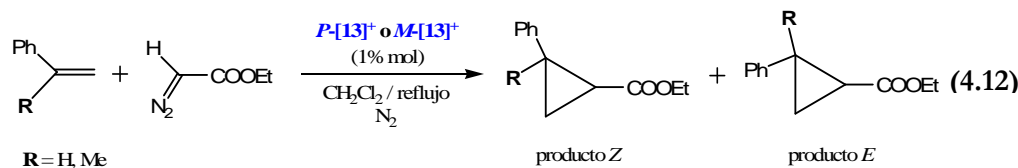


Tabla 4.4. Relación diastereoisomérica y excesos enantioméricos obtenidos de la ciclopropanación intermolecular de estirenos catalizada por *P*-[13](PF₆) y *M*-[13](PF₆).

alqueno	catalizador	Rdto. (%)	<i>E/Z</i> ^a	<i>ee</i> ^b isóm Z	<i>ee</i> ^b isóm E
estireno	<i>P</i> -[Mo ₃ CuS ₄ Cl ₄ ((<i>R,R</i>)-Me-BPE) ₃] ⁺ <i>P</i> -[13] ⁺	88	2.6	21	20
	<i>M</i> -[Mo ₃ CuS ₄ Cl ₄ ((<i>S,S</i>)-Me-BPE) ₃] ⁺ <i>M</i> -[13] ⁺				
2-fenilpropeno	<i>P</i> -[Mo ₃ CuS ₄ Cl ₄ ((<i>R,R</i>)-Me-BPE) ₃] ⁺ <i>P</i> -[13] ⁺	84	2.6	12	16
	<i>M</i> -[Mo ₃ CuS ₄ Cl ₄ ((<i>S,S</i>)-Me-BPE) ₃] ⁺ <i>M</i> -[13] ⁺				

^a determinado por RMN-¹H

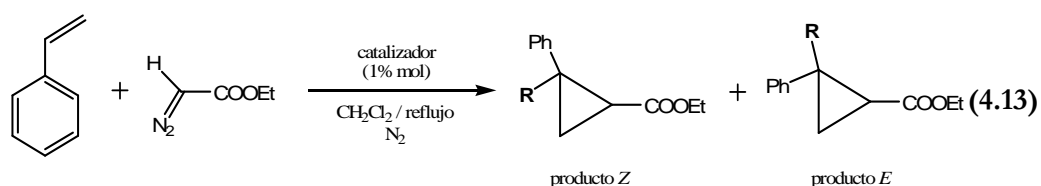
^b determinado por CG utilizando una columna de 2,3-di-*O*-acetil-6-*O*-(*tert*-butildimetilsilil) β-CDX.

La reacción 4.12 transcurre con rendimientos que oscilan en torno al 85% y con una relación diastereoisomérica, a favor del producto Z, de 2.6 para los dos sustratos. Es importante destacar que son raros los ejemplos en los que se supera esta diastereoselectividad.^{63,64} Sin embargo, como se observa en la tabla 4.4, los excesos enantioméricos obtenidos para cada sustrato son bastante discretos, lo que los deja fuera a la hora de competir con los existentes.

El mecanismo de la reacción de ciclopropanación transcurre con la formación del carbeno de cobre y el posterior ataque del alqueno al carbeno. Existen diversas posibilidades para la formación de este carbeno: (i) la ruptura heterolítica del enlace Cu-S tras el ataque del compuesto diazo al cobre o (ii) la descoordinación del halógeno combinado con el ataque del diazocompuesto. En

cuanto al bajo grado de inducción alcanzado por estos clústeres de cobre ópticamente puros se puede intuir una mejora al aumentar el impedimento estérico en el entorno quiral que rodea a la esfera de coordinación del centro de cobre catalíticamente activo.

Con objeto de obtener información mecanística sobre estas reacciones de ciclopropanación catalizadas por clústeres Mo_3CuQ_4 se procedió a evaluar la actividad catalítica de estos sistemas sustituyendo selectivamente el azufre por selenio y, paralelamente, el cloro por bromo. Concretamente, se utilizaron como catalizadores los compuestos $P-[Mo_3CuSe_4Cl_4((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ **P-[14]**⁺ y $P-[Mo_3CuS_4Br_4((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ **P-[15]**⁺. La actividad catalítica de estos dos derivados se evaluó en el proceso de ciclopropanación intermolecular del estireno con diazoacetato de etilo representado en la ecuación 4.13.



La tabla 4.5 resume los resultados del estudio catalítico obtenido con **P-[14](PF₆)** y **P-[15](PF₆)** en disoluciones de diclorometano a temperatura ambiente. Los resultados muestran que la sustitución de azufre por selenio disminuye la reactividad del catalizador manteniendo una distribución similar de productos. Con el complejo quiral cuobidal de selenio **P-[14](PF₆)** se obtienen rendimientos de ciclopropanación del 70% tras 12 horas de reacción mientras que con el clúster análogo de azufre los rendimientos son ligeramente superiores tras 5 horas de reacción.

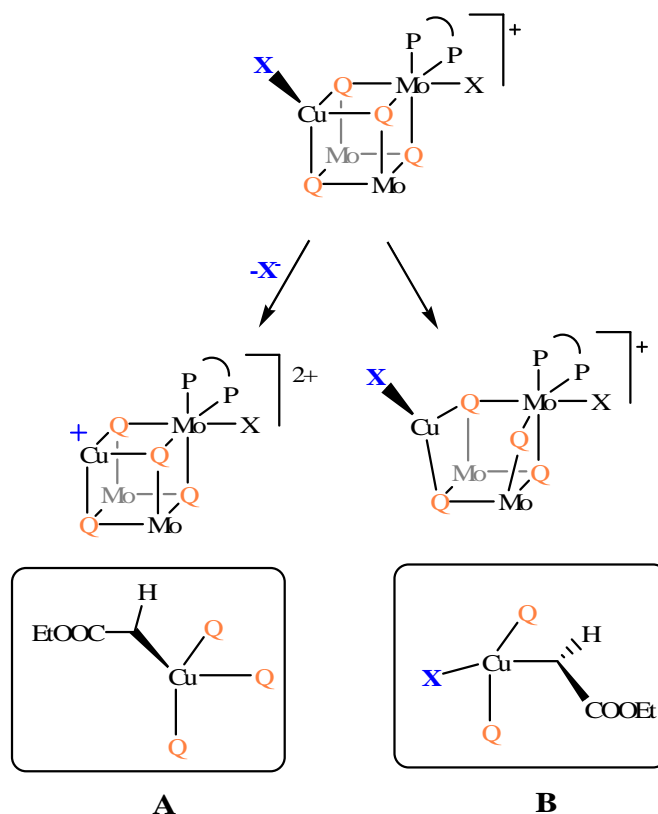
Tabla 4.5. Relación diastereoisomérica y excesos enantioméricos obtenidos de la ciclopropanación intermolecular de estirenos catalizada por **P-[14](PF₆)** y **P-[15](PF₆)**.

Alqueno	catalizador	Tiempo (horas)	Rdto. (%)	E/Z ^a
estireno	$P\text{-[Mo}_3\text{CuS}_4\text{Cl}_4\text{(((R,R)\text{-Me-BPE})}_3\text{)]}^+$ P-[13]⁺	5	77	2.3
	$P\text{-[Mo}_3\text{CuSe}_4\text{Cl}_4\text{((R,R)\text{-Me-BPE})}_3\text{)]}^+$ P-[14]⁺	12	70	2.6
	$P\text{-[Mo}_3\text{CuS}_4\text{Br}_4\text{((R,R)\text{-Me-BPE})}_3\text{)]}^+$ P-[15]⁺	5	41	2.6

^a Determinado por RMN-¹H

Por otra parte, la sustitución de cloro por bromo hace que la dimerización del carbeno sea más competitiva, lo que resulta en una disminución considerable del rendimiento. De hecho, los rendimientos obtenidos con el catalizador quiral **P-[15](PF₆)** son sólo del 41% y no mejoran al aumentar el tiempo de reacción. En todos los casos la relación Z/E es cercana a 2.5 y la enantioselectividad continúa siendo baja. Esta última observación se explica, como ya se ha mencionado anteriormente, en base a la distancia existente entre el centro activo y las difosfinas quirales, que además, son poco voluminosas.

A partir de los resultados obtenidos se ha postulado un mecanismo para la reacción de ciclopropanación catalizada por clústeres Mo₃CuQ₄. Como se ha señalado, para la generación de la especie catalíticamente activa se plantean dos hipótesis, representadas en el esquema 4.7: (i) la descoordinación del halógeno enlazado al cobre y (ii) la ruptura temporal de un enlace cobre-calcógeno. En el caso de la descoordinación del halógeno, la especie resultante reaccionaría con el diazoacetato de etilo con pérdida de nitrógeno y se generaría el carbeno de cobre etiquetado con la letra A en el esquema 4.7. Por otro lado, la ruptura del enlace cobre-calcógeno conduciría a la formación del carbeno etiquetado con la letra B en el esquema 4.7.



Esquema 4.7. Centros activos *A* y *B* postulados para la reacción de ciclopropanación del estireno con diazoacetato de etilo catalizada por clústeres Mo_3CuQ_4 .

En el caso de que la especie reactiva fuera la resultante de la descoordinación del halógeno, o sea, el carbeno *A*, no cabría esperar diferencias significativas en la distribución de productos entre el complejo P -[13]⁺ con enlace Cu-Cl y el clúster P -[15]⁺ con enlace Cu-Br. Por el contrario, si la reacción transcurre vía ruptura de un enlace cobre-calcógeno, el intermedio carbeno metálico generado por el derivado P -[15]⁺ debería ser menos estable que los generados por los compuestos P -[13]⁺ y P -[14]⁺ dado el mayor impedimento estérico por parte del átomo de bromo enlazado al cobre. De hecho, la reacción colateral de dimerización del carbeno libre (que compete con la propia ciclopropanación) resulta ser mucho más competitiva en el caso del derivado bromado P -[15]⁺.

Estos resultados apoyan la segunda hipótesis, que plantea el centro activo como el carbeno *B* dibujado en el esquema 4.7. Por lo tanto, el mecanismo que

proponemos postula la existencia de una ruptura temporal de los enlaces Cu-calcógeno para generar el carbeno intermedio.

4.6. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Holm, R. H. *Advances in Inorganic Chemistry* **1992**, *38*, 1-71.
- (2) Roof, L. C.; Kolis, J. W. *Chemical Reviews* **1993**, *93*, 1037-1080.
- (3) Coucouvanis, D. *Accounts of Chemical Research* **1991**, *24*, 1-8.
- (4) Muller, A.; Jostes, R.; Cotton, F. A. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1980**, *19*, 875-882.
- (5) Fedin, V. P. *Russian Journal of Coordination Chemistry* **2004**, *30*, 151-158.
- (6) Yu, S. B.; Droege, M.; Segal, B.; Kim, S. H.; Sanderson, T.; Watson, A. D. *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 1325-+.
- (7) Yu, S. B.; Watson, A. D. *Chemical Reviews* **1999**, *99*, 2353-2377.
- (8) Adams, R. D.; Cotton, F. A. *Catalysis by Di and Polynuclear Metal Clusters Complexes*; Wiley-VCH New York, 1999.
- (9) Takei, I.; Wakebe, Y.; Suzuki, K.; Enta, Y.; Suzuki, T.; Mizobe, Y.; Hidai, M. *Organometallics* **2003**, *22*, 4639-4641.
- (10) Braunstein, P. *Metal Cluster in Chemistry*; Wiley-VCH Weheim, 1999; Vol. II.
- (11) Wakabayashi, T.; Ishii, Y.; Murata, T.; Mizobe, Y.; Hidai, M. *Tetrahedron Letters* **1995**, *36*, 5585-5588.
- (12) Takei, L.; Dohki, K.; Kobayashi, K.; Suzuki, T.; Hidai, M. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 3768-3770.
- (13) Monchaud, D.; Lacour, J.; Coudret, C.; Fraysse, S. *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, *624*, 388-391.
- (14) Amouri, H.; Thouvenot, R.; Gruselle, M. *Comptes Rendus Chimie* **2002**, *5*, 257-262.
- (15) Frantz, R.; Pinto, A.; Constant, S.; Bernardinelli, G.; Lacour, J. *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, *44*, 5060-5064.
- (16) Mimassi, L.; Cordier, C.; Guyard-Duhayon, C.; Mann, B. E.; Amouri, H. *Organometallics* **2007**, *26*, 860-864.
- (17) Lacour, J.; Hebbe-Viton, V. *Chemical Society Reviews* **2003**, *32*, 373-382.
- (18) Mimassi, L.; Guyard-Duhayon, C.; Rager, M. N.; Amouri, H. *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 6644-6649.

- (19) Estevan, F.; Feliz, M.; Llusar, R.; Mata, J. A.; Uriel, S. *Polyhedron* **2001**, *20*, 527-535.
- (20) Feliz, M.; Llusar, R.; Uriel, S.; Vicent, C.; Humphrey, M. G.; Lucas, N. T.; Samoc, M.; Luther-Davies, B. *Inorganica Chimica Acta* **2003**, *349*, 69-77.
- (21) Dance, I.; Scudder, M. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1995**, 1039-1040.
- (22) Scudder, M.; Dance, I. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1998**, 329-344.
- (23) Lacour, J.; Ginglinger, C.; Grivet, C.; Bernardinelli, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 608-610.
- (24) Basallote, M. G.; Estevan, F.; Feliz, M.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Hoyos, D. A.; Llusar, R.; Uriel, S.; Vicent, C. *Dalton Transactions* **2004**, 530-536.
- (25) Basallote, M. G.; Feliz, M.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Llusar, R.; Safont, V. S.; Uriel, S. *Chemistry-a European Journal* **2004**, *10*, 1463-1471.
- (26) Patel, B. P.; Yao, W. B.; Yap, G. P. A.; Rheingold, A. L.; Crabtree, R. H. *Chemical Communications* **1996**, 991-992.
- (27) Joo, F.; Toth, Z. *Journal of Molecular Catalysis* **1980**, *8*, 369-383.
- (28) Sinou, D. *Bulletin De La Societe Chimique De France* **1987**, 480-486.
- (29) Herrmann, W. A.; Kulpe, J. A.; Kellner, J.; Riepl, H.; Bahrmann, H.; Konkol, W. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1990**, *29*, 391-393.
- (30) Ellis, J. W.; Harrison, K. N.; Hoye, P. A. T.; Orpen, A. G.; Pringle, P. G.; Smith, M. B. *Inorganic Chemistry* **1992**, *31*, 3026-3033.
- (31) Darensbourg, D. J.; Joo, F.; Kannisto, M.; Katho, A.; Reibenspies, J. H.; Daigle, D. J. *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 200-208.
- (32) Bartik, T.; Bunn, B. B.; Bartik, B.; Hanson, B. E. *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 164-169.
- (33) Darensbourg, D. J.; Bischoff, C. J. *Inorganic Chemistry* **1993**, *32*, 47-53.
- (34) Toth, I.; Hanson, B. E. *Tetrahedron-Asymmetry* **1990**, *1*, 895-912.
- (35) Reddy, V. S.; Katti, K. V.; Barnes, C. L. *Inorganica Chimica Acta* **1995**, *240*, 367-370.
- (36) Lubineau, A.; Auge, J.; Queneau, Y. *Synthesis-Stuttgart* **1994**, 741-760.
- (37) Herrmann, W. A.; Kohlpaintner, C. W.; Bahrmann, H.; Konkol, W. *Journal of Molecular Catalysis* **1992**, *73*, 191-201.

- (38) Herrmann, W. A.; Kohlpaintner, C. W. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1993**, *32*, 1524-1544.
- (39) Fukuoka, A.; Kosugi, W.; Morishita, F.; Hirano, M.; McCaffrey, L.; Henderson, W.; Komiya, S. *Chemical Communications* **1999**, 489-490.
- (40) Goodwin, N. J.; Henderson, W. *Polyhedron* **1998**, *17*, 4071-4077.
- (41) Algarra, A. G.; Basallote, M. G.; Castillo, C. E.; Corao, C.; Llusar, R.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Vicent, C. *Dalton Transactions* **2006**, 5725-5733.
- (42) Algarra, A. S. G.; Basallote, M. G.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Llusar, R.; Safont, V. S.; Vicent, C. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 5774-5784.
- (43) Miller, W. K.; Gilbertson, J. D.; Leiva-Paredes, C.; Bernatis, P. R.; Weakley, T. J. R.; Lyon, D. K.; Tyler, D. R. *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 5453-5465.
- (44) Fraile, J. M.; Garcia, J. I.; Martinez-Merino, V.; Mayoral, J. A.; Salvatella, L. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 7616-7625.
- (45) Rasmussen, T.; Jensen, J. F.; Ostergaard, N.; Tanner, D.; Ziegler, T.; Norrby, P. O. *Chemistry-a European Journal* **2002**, *8*, 177-184.
- (46) Straub, B. F. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 14195-14201.
- (47) Nowlan, D. T.; Gregg, T. M.; Davies, H. M. L.; Singleton, D. A. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 15902-15911.
- (48) Straub, B. F.; Gruber, I.; Rominger, F.; Hofmann, P. *Journal of Organometallic Chemistry* **2003**, *684*, 124-143.
- (49) Fraile, J. M.; Garcia, J. I.; Gil, M. J.; Martinez-Merino, V.; Mayoral, J. A.; Salvatella, L. *Chemistry-a European Journal* **2004**, *10*, 758-765.
- (50) Cornejo, A.; Fraile, J. M.; Garcia, J. I.; Gil, M. J.; Martinez-Merino, V.; Mayoral, J. A.; Salvatella, L. *Organometallics* **2005**, *24*, 3448-3457.
- (51) Cornejo, A.; Fraile, J. M.; Garcia, J. I.; Gil, M. J.; Martinez-Merino, V.; Mayoral, J. A.; Salvatella, L. *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, *44*, 458-461.
- (52) Fraile, J. M.; Garcia, J. I.; Gissibl, A.; Mayoral, J. A.; Pires, E.; Reiser, O.; Roldan, M.; Villalba, I. *Chemistry-a European Journal* **2007**, *13*, 8830-8839.
- (53) Drudis-Sole, G.; Maseras, F.; Lledos, A.; Vallribera, A.; Moreno-Manas, M. *European Journal of Organic Chemistry* **2008**, 5614-5621.
- (54) Doyle, M. P.; Forbes, D. C. *Chemical Reviews* **1998**, *98*, 911-935.
- (55) Nishiyama, H. *Enantiomer* **1999**, *4*, 569-+.

- (56) Rovis, T.; Evans, D. A. In *Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 50*; John Wiley & Sons Inc: New York, 2001; Vol. 50, p 1-150.
- (57) Nishiyama, H.; Aoki, K.; Itoh, H.; Iwamura, T.; Sakata, N.; Kurihara, O.; Motoyama, Y. *Chemistry Letters* **1996**, 1071-1072.
- (58) Straub, B. F.; Hofmann, P. *Angewandte Chemie-International Edition* **2001**, *40*, 1288-+.
- (59) Fritsch, H.; Leutenegger, U.; Pfaltz, A. *Helvetica Chimica Acta* **1988**, *71*, 1553-1565.
- (60) Pfaltz, A.; Jacobsen, E. N.; Yamamoto, H. *Comprehensive Asymmetric Catalysis* Berlin, 1999; Vol. 2.
- (61) Nozaki, H.; Moriuti, S.; Takaya, H.; Noyori, R. *Tetrahedron Letters* **1966**, 5239-&.
- (62) Padwa, A.; Krumpe, K. E. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5385-5453.
- (63) Portada, T.; Roje, M.; Raza, Z.; Caplar, V.; Zinic, M.; Sunjic, V. *European Journal of Organic Chemistry* **2007**, 838-856.
- (64) Estevan, F.; Lahuerta, P.; Lloret, J.; Sanau, M.; Ubeda, M. A.; Vila, J. *Chemical Communications* **2004**, 2408-2409.

5. Sección experimental

5. SECCIÓN EXPERIMENTAL	135
5.1. Síntesis	137
5.1.1. Técnicas Generales.....	137
5.1.2. Síntesis de precursores.....	138
5.1.3. Síntesis y caracterización de clústeres trinucleares $[M_3Q_4(\text{difosfina})_3X_3]^+$ (M = Mo, W; Q = S, Se; difosfina = Me-BPE, dppen, dhmpc; X = Cl, Br, H).....	146
5.1.4. Síntesis y caracterización de clústeres cuboidales $[M_3M'Q_4X_4(\text{Me-BPE})_3]^+$ (M = Mo, W; M' = Cu, Pd, Ni; Q = S, Se; X = Cl, Br, H)	159
5.2. Determinación estructural.....	165
5.2.1. Generalidades de la toma de datos y resolución.....	165
5.2.2. Estructura de $[Mo_3S_4Br_3(\text{dppen})_3][\text{TRISPHAT}]$ [1][TRISPHAT]	166
5.2.3. Estructura de $P\text{-}[Mo_3S_4Cl_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3](PF_6)$ P-[4](PF₆)	170
5.2.4. Estructura de $M\text{-}[Mo_3S_4Cl_3((S,S)\text{-Me-BPE})_3](PF_6)$ M-[4](PF₆)	174
5.2.5. Estructura de $P\text{-}[W_3S_4Br_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]Br$ P-[5]Br	178
5.2.6. Estructura de $P\text{-}[W_3Se_4Br_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3](PF_6) \cdot CH_2Cl_2$ P-[7](PF₆)	184
5.2.7. Estructura de $P\text{-}[W_3S_4H_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]Br$ P-[10]Br	188
5.2.8. Estructura de $[Mo_3S_4Cl_3(\text{dhmpc})_3]Cl$ [12]Cl	192
5.2.9. Estructura de $[Mo_3S_4Cl_3(\text{dppe})_3][\text{TRISPHAT}] \cdot 2 C_6H_6$	196
5.2.10. Estructura de $P\text{-}[Mo_3(CuCl)_{0.13}S_4Cl_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3](CuCl_2)$ P-[13](CuCl₂)	201
5.2.11. Estructura de $M\text{-}[Mo_3(CuCl)S_4Cl_3((S,S)\text{-Me-BPE})_3](CuCl_2)$ M-[13](CuCl₂)	206
5.3. Estudio teórico.....	210
5.4. Bibliografía	212

“Si cárcel y prisión son sinónimos, ¿por qué no lo son carcelero y prisionero?”.

5.1. SÍNTESIS

5.1.1. TÉCNICAS GENERALES

En este trabajo encontramos dos tipos de reacciones claramente diferenciadas: reacciones en estado sólido y reacciones en disolución. Las primeras se han llevado a cabo en tubos de pírex de 18 mm de diámetro externo y 14 mm de diámetro interno donde tras introducir los reactivos, se realizan 4 ó 5 ciclos de vacío (10^{-2} Torr, aprox.) y llenado de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido. Seguidamente, con ayuda de un soplete, se sella el tubo a vacío y se introduce en un horno tubular donde tiene lugar la reacción a la temperatura deseada.

Los disolventes utilizados para las reacciones en disolución se han secado y, posteriormente, destilado en atmósfera inerte puesto que algunos reactivos o productos resultan ser sensibles al aire. En el proceso de secado de dichos disolventes se han usado como agentes desecantes: pentóxido de fósforo para el diclorometano, hidruro de calcio para el acetonitrilo y sodio metal para el tetrahidrofurano, éter y tolueno. Del mismo modo, las reacciones se han desarrollado en atmósfera inerte mediante técnicas estándar de Schlenk e incluso en caja seca en el caso de alta sensibilidad al aire. La purificación 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 y ^{13}C se han registrado en los equipos Varian Mercury-300 y Varian Unity Inova-500 utilizando el disolvente deuterado apropiado. El desplazamiento químico de las señales se indica en δ (ppm) y se ha tomado como referencia el TMS para los espectros de ^1H y ^{13}C y el H_3PO_4 al 85% para los de ^{31}P .

Los análisis elementales se han realizado en un analizador C.E., modelo EA 1108. Los espectros de infrarrojo (IR) se han registrado en un equipo Perkin-Elmer System 2000 FT-IR, en pastillas de KBr 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 60 V para estudiar las sucesivas fragmentaciones. La composición de los picos de mayor relación masa carga (m/z) se asigna por comparación entre la distribución isotópica experimental y la teórica, la cual se obtiene usando el paquete de programas MassLynx NT.¹

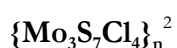
Los experimentos de voltametría cíclica se han realizado con un equipo Echochemie Pgstat 20. Todas las medidas se han llevado a cabo a temperatura ambiente con una configuración convencional de tres electrodos constituida por un electrodo de trabajo de platino, uno auxiliar y otro de referencia de Ag/AgCl que contiene una disolución 3 M de KCl. En todos los experimentos se ha empleado CH₂Cl₂ desoxigenado y como electrolito soporte se ha utilizado hexafluorofosfato de tetrabutilamonio en concentración 0,1 M.

Los espectros de dicroísmo circular se han registrado a temperatura ambiente en un espectropolarímetro JASCO J-180 utilizando una cubeta de cuarzo de 1 cm de recorrido.

5.1.2. SÍNTESIS DE PRECURSORES

Para la síntesis de los nuevos compuestos es necesario preparar una serie de precursores a partir de los cuales se obtendrán los productos deseados. Estos precursores se preparan siguiendo los procedimientos publicados en la literatura y abarcan: la serie de fases sólidas poliméricas de fórmula general $\{M_3Q_7X_4\}_n$ (M = Mo, W; Q = S, Se; X = Cl, Br), clústeres moleculares tri- y tetranucleares $[M_3Q_4X_3(\text{difos})_3]^+$ y $[M_3M'Q_4X_3(\text{difos})_3]^+$ (M = Mo, W; Q = S, Se; X = Cl, Br; M' = Cu, Pd, Ni) así como otros complejos mononucleares y compuestos orgánicos. A continuación, presentaremos una descripción detallada de los métodos de síntesis seguidos para la preparación de cada uno de estos compuestos.

Fases sólidas poliméricas



En un tubo de pírex se introducen molibdeno en polvo (1,000 g, 10,40 mmol), azufre (0,34 g, 10,40 mmol) y S₂Cl₂ (0,56 mL, 6,90 mmol). Después de desoxigenar los reactivos, se sella el tubo a vacío a la temperatura del nitrógeno líquido. La reacción se lleva a cabo en un horno tubular a 425°C durante 48 horas. Transcurrido este tiempo, se deja que el fundido alcance temperatura ambiente, se lava con diclorometano y se seca aplicando vacío, obteniendo 1,900 g (rdto. 84 %) de un sólido naranja microcristalino caracterizado como $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4\}_n$.

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

$\{\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4\}_n^3$

La síntesis de este polímero se lleva a cabo siguiendo el mismo procedimiento que para el polímero anterior pero se utilizan como precursores molibdeno en polvo (1,670 g, 17,00 mmol), azufre (0,677 g, 21,00 mmol) y Br_2 (0,32 mL, 6,23 mmol). Después del sellado (a la temperatura del nitrógeno líquido), se calienta el tubo a 300°C durante 120 horas. Pasado este tiempo, se recupera el sólido y se lava con diclorometano. Finalmente, el producto se seca a vacío y se obtienen 3,351 g (rdto. 70 %) de un sólido microcristalino de color marrón-rojizo caracterizado como $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4\}_n$.

IR (polietileno) cm^{-1} : 557 (f, $\text{S}_{\text{ax}}\text{-S}_{\text{ec}}$), 542 (f, $\text{S}_{\text{ax}}\text{-S}_{\text{ec}}$), 461 (m, $\text{Mo-}\mu_3\text{-S}$), 392 (d, $\text{Mo-}\mu_2\text{-S}_{\text{ax}}$), 362 (d, $\text{Mo-}\mu_2\text{-S}_{\text{ec}}$), 337 (m, $\text{Mo-}\mu_2\text{-S}_{\text{ec}}$), 331 (d, $\text{Mo-}\mu_2\text{-S}_{\text{ax}}$)

$\{\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_4\}_n^4$

Para preparar esta fase polimérica se sigue el mismo protocolo y se introducen en un tubo de pírax molibdeno en polvo (0,490 g, 5,10 mmol), selenio (0,950 g, 12,03 mmol) y bromo (0,15 mL, 3,320 mmol). Después de sellar el tubo a la temperatura del nitrógeno líquido, se calienta a 320°C durante 72 horas. Tras este tiempo, se deja que el fundido alcance temperatura ambiente y se recupera el sólido. A continuación, se lava con diclorometano y acetonitrilo caliente y se seca a vacío, obteniendo 1,960 g (rdto. 97 %) del producto marrón deseado.

IR (polietileno) cm^{-1} : 445 (d), 280 (d), 268 (d), 247 (d), 237 (d), 226 (d)

$\{\text{W}_3\text{S}_7\text{Br}_4\}_n^3$

Se introducen en un tubo de pírax wolframio en polvo (1,250 g, 6,80 mmol), azufre (0,508 g, 0,16 mmol) y Br_2 (0,24 mL, 4,67 mmol). Estos reactivos se desgasifican y se sella el tubo al vacío a la temperatura del nitrógeno líquido. Después, se sube la temperatura del horno progresivamente hasta 300°C y se deja reaccionar durante 120 horas. Seguidamente, se deja enfriar el tubo y se extrae el producto, se lava con CH_2Cl_2 y

se seca a vacío, obteniéndose 2,400 g (rdto. 97 %) de un sólido marrón caracterizado como $\{W_3S_7Br_4\}_n$.

IR (polietileno) cm^{-1} : 554 (m, $S_{ax}-S_{ec}$), 543 (f, $S_{ax}-S_{ec}$), 445 (d, $W-\mu_3-S$), 378 (d, $W-\mu_2-S_{ec}$), 337 (d, $W-\mu_2-S_{ec}$), 329 (d, $W-\mu_2-S_{ax}$), 318 (d, $W-\mu_2-S_{ax}$)

$\{W_3Se_7Br_4\}_n$ ⁵

En este caso, se introducen en un tubo de pírex wolframio en polvo (1,540 g, 8,370 mmol), selenio (1,550 g, 19,63 mmol) y bromo (0,28 mL, 5,65 mmol). Con el tubo sumergido en nitrógeno líquido, se desoxigenan los reactivos y se calienta el tubo en el horno durante 96 h a 320°C. Pasado este tiempo y tras alcanzar temperatura ambiente, se extrae el sólido formado y se lava con diclorometano y acetonitrilo caliente. A continuación, se seca a vacío obteniéndose 3,860 g (rdto. 96 %) de un sólido marrón oscuro.

IR (polietileno) cm^{-1} : 446 (d), 308 (d), 280 (d), 252 (d), 245 (d), 223 (d).

Clústeres moleculares

$(NH_4)_2[Mo_3S_{13}] \cdot 2H_2O$ ⁶

Se mezclan en un autoclave 2,5 g (2,15 mmol) de $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ en 40 mL de NH_4OH y 2 g de azufre elemental en 10 mL de una disolución acuosa de $(NH_4)_2S$ al 22%. La mezcla se hace reaccionar a 200°C y 20 atm durante 3 horas. Después, se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se observa la aparición de un sólido microcristalino de color granate que se separa de las aguas madres por filtración y se lava sucesivamente con agua, etanol, CS_2 y dietiléter, obteniendo 5,5 g (rdto. 85%) de producto.

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

$(TBA)_2[Mo_3S_7Cl_6]$ ⁷

Este compuesto se prepara a partir de una suspensión del compuesto anterior $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_{13}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,161 g, 0,58 mmol) en 30 mL de HCl concentrado. La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 4 horas bajo agitación constante y a continuación se filtra. El compuesto se precipita añadiendo al filtrado un exceso de TBACl (0,200 g, 0,72 mmol). Después, se filtra y el sólido naranja resultante se lava sucesivamente con abundante agua, metanol y, finalmente, se seca con éter para dar 0,249 g (rdto.80%) del producto deseado.

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

$(\text{TBA})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]$ ⁷

Se parte de una suspensión de $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_{13}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,200 g, 0,58 mmol) en 30 mL de HBr concentrado la cual se calienta a reflujo durante 4 horas y a continuación se filtra. El compuesto, contenido en el filtrado, se precipita añadiendo un exceso de TBABr (0,200 g, 0,58 mmol). Después se filtra y el sólido naranja se lava sucesivamente con abundante agua, metanol y, finalmente, se seca con éter obteniéndose 0,318 g (rdto. 83 %) del sólido naranja deseado.

ESI(+)-EM (CH_3CN , 20 V) *m/z*: 494 $[\text{M}]^{2-}$

$(\text{PPh}_4)_2[\text{W}_3\text{S}_7\text{Br}_6]$ ³

Se introducen en un tubo de pírax $\text{W}_3\text{S}_7\text{Br}_4$ (5,00 g, 4,925 mmol) y un exceso de PPh_4Br (10,00 g, 23,849 mmol). Se sella el tubo a la temperatura del N_2 líquido bajo vacío dinámico y se calienta en el horno tubular a una temperatura entre 295 – 300°C durante una hora. Después de este tiempo, se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se lava el fundido con etanol para eliminar el exceso de PPh_4Br . El sólido se extrae con acetonitrilo caliente y, a continuación, el producto deseado se precipita con éter para obtener 6,51 g (rdto. 75%) del producto rojizo deseado.

$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ ⁸

A una suspensión de $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4\}_n$ (0,100 g, 0,15 mmol) en 20 mL de acetonitrilo seco se le añade un exceso de dmpe (150 μL , 0,900 mmol) bajo atmósfera de nitrógeno y la mezcla resultante se agita a reflujo durante 48 h. Transcurrido este tiempo, se deja que la suspensión alcance temperatura ambiente, se filtra y el filtrado se lleva a sequedad a vacío. El sólido resultante se disuelve en el mínimo volumen de diclorometano y se carga en una columna cromatográfica de sílica gel. Se lava con diclorometano, después con acetona y finalmente se eluye con una disolución saturada de KPF_6 en acetona (10

mg/L), obteniendo una disolución verde que llevamos a sequedad y redisolvemos en diclorometano. Seguidamente, filtramos el exceso de KPF_6 y KCl formado y el producto se precipita con éter, se filtra, y el sólido resultante se recristaliza a partir de mezclas $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éter}$ para obtener 0,160 g (rdto. 94%) del compuesto deseado.

$\text{RMN } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CH_3CN , 121 MHz) $\delta(\text{ppm})$: -143.87 (sept, 1P, $^1\text{J}_{\text{P-F}} = 704$ Hz), 21.77 (dd, 3P), 31.54 (dd, 3P).

$\text{ESI}(+)-\text{EM}$ (CH_3CN , 65 V) m/z : 973 $[\text{M}]^+$, 823 $[\text{M} - \text{dmpe}]^+$.

$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3](\text{PF}_6)^8$

Para la obtención de este clúster se sigue un procedimiento análogo al descrito para el compuesto anterior pero partiendo de $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4\}_n$ (0,150 g, 0,230 mmol) y la difosfina dppe (0,600 g, 1,510 mmol) en 25 mL de acetonitrilo. Después de la recristalización, el producto se obtiene como un sólido verde (0,385 g, rdto. 90%).

$\text{RMN } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CH_3CN , 121 MHz) $\delta(\text{ppm})$: -143.87 (sept, 1P, $^1\text{J}_{\text{P-F}} = 704$ Hz), 26.92 (t, 3P, $^3\text{J}_{\text{P-Ptrans}} = 10$ Hz), 36.32 (t, 3P, $^3\text{J}_{\text{P-Ptrans}} = 10$ Hz).

$\text{ESI}(+)-\text{EM}$ (CH_3CN , 80 V) m/z : 1718 $[\text{M}]^+$, 1319 $[\text{M} - \text{dppe}]^+$.

$[\text{Mo}_3\text{CuS}_4\text{Cl}_4(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)^9$

Se parte de una disolución de $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3](\text{PF}_6)$ (0,100 g, 0,09 mmol) y TBACl (0,050 g, 0,18 mmol) en 40 mL de THF seco y se añade, bajo atmósfera inerte, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{PF}_6)$ (0,130 g, 0,35 mmol). La mezcla de reacción se agita 24 horas con la aparición de un precipitado que se separa por centrifugación y posterior decantación. El sólido se disuelve en la mínima cantidad de CH_2Cl_2 y se adsorbe en una columna cromatográfica. Tras lavar con acetona, el producto se eluye con una disolución saturada de KPF_6 en acetona y se lleva a sequedad. Después, se concentra la disolución resultante en diclorometano, se filtran las sales inorgánicas insolubles y se lleva a cabo una extracción líquido-líquido con agua. La fase orgánica se seca con MgSO_4 , se filtra y se deja cristalizar por evaporación lenta el producto marrón-rojizo deseado, obteniendo 0,080 g (rdto. 73%).

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

ESI(+)-EM (CH₂Cl₂, 85 V) *m/z*: 1072 [M]⁺, 822 [M⁺ – CuCl – dmpe].

[Mo₃NiS₄Cl₃(CH₃CN)(dmpe)₃](PF₆)¹⁰

A una disolución de [Mo₃S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆) (0,400 g, 0,36 mmol) en 40 mL de CH₂Cl₂ seco se añade un exceso de Ni(cod)₂ (0,153 g, 0,56 mmol) bajo atmósfera inerte y se deja reaccionar durante 48 horas bajo agitación constante a temperatura ambiente. Después, la mezcla de reacción se lleva a sequedad a vacío y el sólido resultante se disuelve en la mínima cantidad de diclorometano y se adsorbe en una columna cromatográfica de gel de sílice. A continuación, se lava con CH₂Cl₂ y el producto se eluye con una mezcla acetona:CH₂Cl₂ (1:3). Finalmente, la disolución que contiene el producto se lleva a sequedad a vacío obteniéndose 0,346 g (rdto. 79 %) del sólido verde microcristalino.

RMN ³¹P{¹H} (CD₂Cl₂, 121 MHz) δ (ppm): -143.44(sept, 1P, ¹J_{P-F} = 704 Hz), -17.74 (dd, 3P), 25.26 (dd, 3P) (espectro de segundo orden AA'A"BB'B")

ESI(+)-EM (CH₂Cl₂, 25 V) *m/z*: 1073 [M]⁺, 1032 [M⁺ – CH₃CN].

Complejos monometálicos y compuestos orgánicos

[Cu(CH₃CN)₄](PF₆)¹¹

Se prepara una suspensión de Cu₂O (0,750 g, 5,24 mmol) en 40 mL de acetonitrilo y se adiciona, gota a gota, una disolución acuosa al 15 % de HPF₆ (2,550 g, 17,00 mmol). Después de dos horas, aproximadamente, la suspensión se torna incolora. Se filtra, y al filtrado se le añaden 20 mL de Et₂O y se enfría a -10°C. Después de unas horas, aparece de manera cuantitativa el producto cristalino blanco deseado, el cual se filtra y se seca a vacío.

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⁺)

1,2-bis[(dihidroximetil)fosfino]etano: dhmpe¹²

Se disuelven en un tubo de Schlenk, bajo atmósfera de nitrógeno, 1,2-bis(difosfino)etano (1,00 g, 10,06 mmol) y paraformaldehído (1,30 g, 43,3 mmol) en 5 mL de tolueno seco. La mezcla se calienta a 85°C en un baño de aceite bajo agitación constante durante 6 horas. Después, se deja enfriar hasta temperatura ambiente y

cristaliza un sólido blanco que se filtra y se lava con tolueno. Finalmente, el producto se seca a vacío proporcionando 2,100 g de difosfina (rdto. 92%).

$RMN\ ^1H$ (D_2O) δ (ppm): 1.746(sep, 4H, $-CH_2CH_2-$), 4.068 (m, 8H, CH_2OH), 4,8000 (s, -OH).

$RMN\ ^{31}P\{^1H\}$ (D_2O) δ (ppm): -22.122 (s)

[cinconidina][Δ -TRISPHAT]^{13,14}

En un matraz de fondo redondo de dos bocas se introducen 10.33 g (49.6 mmol) de PCl_5 y 140 mL de tolueno. La suspensión se calienta a 50°C (bajo atmósfera de N_2) para dar una disolución amarillenta. A continuación, se introduce muy lentamente mediante embudo de adición bajo atmósfera de N_2 , tetracloropirocatecol (38.9 g, 148.8 mmol). Durante la adición aparece un precipitado y la suspensión se hace verde. La mezcla se agita durante 22 horas a 50°C y, pasado este tiempo, se deja enfriar hasta temperatura ambiente, se evapora el tolueno y el sólido marrón claro resultante se seca a alto vacío a 100°C durante 4 horas. Después, a temperatura ambiente, se añaden diclorometano seco (250 mL) y *n*-hexano (260 mL) y la suspensión formada se agita durante 15 minutos. A continuación, se añade una disolución recién destilada de Bu_3N (11.84 mL, 49.6 mmol) en CH_2Cl_2 (100 mL) y, rápidamente, aparece otro precipitado beige. Esta suspensión se agita durante 24 horas y, tras este tiempo, se filtra el crudo de reacción y el sólido se lava con 20 mL de ciclohexano y se seca a vacío durante 4 horas para obtener la sal racémica de [tri-*n*-butilamonio][*rac*-tris(tetracloropirocatecolato)fosfato(v)], [*n*- Bu_3N][*rac*-TRISPHAT] (28.88 g, rdto. 61%).

El siguiente paso es la resolución del racemato, que tiene lugar disolviendo 10 g (10.46 mmol) de [*n*- Bu_3N][*rac*-TRISPHAT] en 980 mL de diclorometano. A esta disolución se añaden 1.544 g (5.24 mmol) de cinconidina. La mezcla de reacción se agita vigorosamente (tras 2-3 min. se observa la aparición de un precipitado blanco) durante 24 horas para asegurar la precipitación completa y después, se filtra la suspensión. El sólido blanco obtenido, **A**, que contiene esencialmente [cinconidina][TRISPHAT], se lava con diclorometano (4.39 g). Las aguas madres, que están enantioenriquecidas de [Bu_3NH][Δ -TRISPHAT], se concentran a vacío dando lugar a 7.25 g de un polvo marrón claro, **B**.

Para finalizar la resolución, el sólido **A** se disuelve en la mínima cantidad de acetona y se le añaden 12 mL de EtOAc. La evaporación muy lenta de la acetona da lugar a

[cinconidina][Δ -TRISPHAT]·EtOAc puro (2.39 g, 2.24 mmol). Por otro lado, el sólido **B** se purifica por cromatografía para eliminar los residuos de cinconidina como se detalla: se carga el sólido sobre la columna de SiO₂ y se eluye con diclorometano. Todas las fracciones ligeramente coloreadas se recogen y se concentran a vacío dando lugar a un sólido beige. Éste se disuelve a temperatura ambiente en la mínima cantidad de diclorometano y la disolución resultante se filtra y se deja evaporar lentamente, con la aparición de cristales blancos que se separan por filtración y se lavan con CH₂Cl₂, dando lugar a la sal racémica. Las aguas madres se concentran y se secan a vacío a temperatura ambiente para dar 3.11 g (rdto. 28%) de [Bu₃NH][Δ -TRISPHAT].

RMN ³¹P{¹H} (CD₃CN, 162 MHz) δ (ppm): -79.8

sal Δ : [α _D]²⁰_D = -375 (*c* 0,111; EtOH)

sal Λ : [α _D]²⁰_D = +371 (*c* 0,105; EtOH)

[Me₂NH₂][Λ -BINPHAT]¹⁵

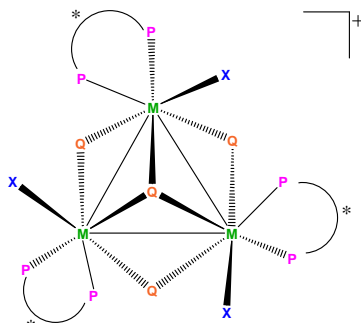
Se disuelven 0,422 g (1,70 mmol) de tetraclorocatecol y una cantidad catalítica de NH₄Cl (~2 mmol %) en 5 mL de tolueno seco y, bajo atmósfera inerte, se añaden 350 μ L (1,80 mmol) de tris(dimetilamino)fosfina. La mezcla se calienta a reflujo durante 15 minutos y transcurrido este tiempo se elimina a vacío el disolvente y el exceso de fosfina. A continuación, se añaden 286 mg (1,00 mmol) de (R)-BINOL y 420 mg (1,70 mmol) de *o*-cloranilo al residuo obtenido y la mezcla se disuelve en 10 mL de CH₂Cl₂ dando lugar a una disolución roja que pierde el color progresivamente al mismo tiempo que se forma un precipitado. Cuando el color es estable, se filtra el precipitado y se lava sucesivamente con CH₂Cl₂, tolueno y otra vez CH₂Cl₂. Finalmente, se seca para dar 0,824 g (rdto. 95%) de la sal blanca como un único diastereómero.

RMN ³¹P{¹H} (MeOH-d₄, 162 MHz) δ (ppm): -83.00

[α _D]²⁰_D = +39 (*c* 0,34; MeOH)

5.1.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CLÚSTERES TRINUCLEARES

$[M_3Q_4(DIFOSFINA)_3X_3]^+$ ($M = Mo, W$; $Q = S, Se$; DIFOSFINA = Me-BPE, dppen, dhmpe; $X = Cl, Br, H$)



La coordinación de las difosfinas a la unidad M_3Q_4 se realiza vía escisión de las fases poliméricas. Este procedimiento es aplicable para preparar los clústeres trinucleares numerados del **[1]**⁺ al **[12]**⁺ aunque con ligeras modificaciones entre ellos. Seguidamente, se detalla la síntesis y caracterización de cada uno de los compuestos.

$[Mo_3S_4Br_3(dppen)_3](PF_6)$, ([1]**(PF_6)).**

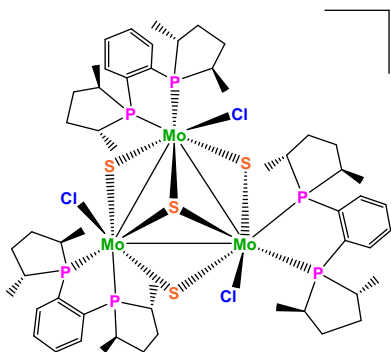
Se hace reaccionar $(TBA)_2[Mo_3S_7Br_6]$ (0,120 g, 0,081 mmol) con un exceso de difosfina (0,174 g, 0,439 mmol) en 20 mL de CH_3CN . Tras el cambio de color casi instantáneo de naranja a verde, se mantiene la mezcla a reflujo durante 48 horas. Pasado este tiempo, se deja enfriar hasta temperatura ambiente, se lleva a sequedad y se disuelve en la mínima cantidad de diclorometano para su purificación por columna de sílice. Después de fijar el producto con diclorometano, se lava sucesivamente con 50 mL de acetona y con 70 mL de una mezcla acetona:diclorometano (1:3), el producto se eluye con una disolución saturada de KPF_6^- en acetona. Finalmente, la banda verde eluida se lleva a sequedad, se disuelve en diclorometano, se filtra para eliminar el exceso de sales y el filtrado se precipita con éter. El sólido resultante se recrystaliza a partir de mezclas diclorometano/pentano, obteniendo así 140 mg (rtdo. 95%) del producto verde deseado.

Anal. Calc. para $Mo_3S_4P_7C_{78}H_{66}Br_3F_6$: C, 47,10; H, 3,35. Exp.: C, 47,55; H, 3,43

$RMN\ ^{31}P\{^1H\}$ (CD_2Cl_2 , 121 MHz) δ : 30.9 (d, 3P), 41.4 (d, 3P) (Espectro de segundo orden AA'A''BB'B'')

$UV-Vis$ (CH_2Cl_2): λ (ϵ): 502 (1654), 311 (8426), 236 nm (27891 mol⁻¹ · m³ · cm⁻¹)

$ESI-MS$ (CH_3CN , 20 V) m/z: 1711.6 (M^+)

***P*-[Mo₃S₄Cl₃((*R,R*)-Me-DUPHOS)₃](Cl), (*P*-[2]Cl)**

+ Se hace reaccionar el polímero {Mo₃S₇Cl₄}_n (0,100 g, 0,153 mmol) con la difosfina (*R,R*)-Me-DUPHOS (0,253 g, 0,826 mmol) en 15 mL de acetonitrilo y se calienta la mezcla a reflujo durante 48 horas. Pasado este tiempo y después de enfriar a temperatura ambiente, se filtra el crudo de reacción, se lleva a sequedad el filtrado y el sólido obtenido se disuelve en la mínima cantidad de diclorometano. A

continuación, el producto se precipita con éter, se filtra, y el precipitado resultante se lava con 30 mL de una mezcla tolueno:acetona (90:10). Finalmente, se seca con éter y se obtienen 0,180 g (rdto. 80%) del producto verde deseado.

Anal. Calc. para Mo₃Cl₄S₄P₆C₅₄H₈₄: C, 43,41; H, 5,74. Exp.: C, 43,94; H, 5,88

RMN ³¹P{¹H} (CD₂Cl₂, 121 MHz) δ (ppm): 60,48 (d, 3P), 62,18 (d, 3P)

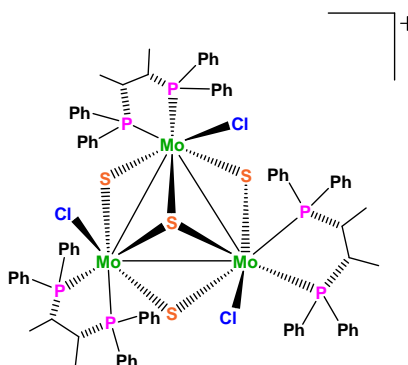
DC (1.52 · 10⁻⁴ M, CH₂Cl₂) λ (mdegree): 708 (10.6), 515 (-31.7), 481 (-52), 416 (143), 384 (93.2), 312 (-34.8), 274 nm (205.5)

UV-Vis (1.52 · 10⁻⁴M, CH₂Cl₂) λ (ε): 481 (1116), 415 (6682), 299 (13653), 266 nm (23755 m³ · mol⁻¹ · cm⁻¹)

ESI-MS (CH₂Cl₂, 10 V): m/z (%) = 1441.6 [M⁺] (100)

***M*-[Mo₃S₄Cl₃((*S,S*)-CHIRAPHOS)₃](Cl), (*M*-[3]Cl)**

Se parte de {Mo₃S₇Cl₄}_n (0,150 g, 0,229 mmol) y (*S,S*)-CHIRAPHOS (0,528 g, 1,238 mmol) en 20 mL de acetonitrilo seco. Se calienta a reflujo y dejamos en continua agitación durante 48 horas. Transcurrido este tiempo, dejamos que la suspensión alcance temperatura ambiente, filtramos y el filtrado se lleva a sequedad. El sólido resultante se disuelve en la mínima cantidad de diclorometano y se procede a su



purificación siguiendo el mismo protocolo que para el compuesto anterior **M-[3]Cl**, obteniendo 236 mg (rdto. 56%) del producto deseado.

Anal. Calc. para $\text{Mo}_3\text{Cl}_4\text{S}_4\text{P}_6\text{C}_{54}\text{H}_{84}$: C, 54,91; H, 4,62. Exp.: C, 55,12; H, 4,70

$\text{RMN } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , 121 MHz) δ (ppm): 34,34 (dd, 3P), 35,05 (dd, 3P)

DC ($1.46 \cdot 10^{-4}$ M, CH_2Cl_2) λ (mdegree): 638 (-33.7), 526 (40.7), 419 (-101), 337 (71.5), 294 (-93), 278 nm (14.4)

UV-Vis ($1.46 \cdot 10^{-4}$ M, CH_2Cl_2) λ (ϵ): 409 (8121), 285 (25747), 278 (22913), 243 nm (17566 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

ESI-MS (CH_2Cl_2 , 10 V): m/z (%) = 1801.9 [M^+] (100)

P- [$\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3$](Cl), (P-[4]Cl)

Se hace reaccionar bajo atmósfera de nitrógeno el polímero $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4\}_n$ (0,300 g, 0,459 mmol) con la difosfina (R,R)-Me-BPE (0,533 g, 2,063 mmol) en 20 mL de CH_3CN seco durante 24 horas a reflujo (resulta aconsejable manipular la difosfina en caja seca). Transcurrido el tiempo de reacción, se deja que la mezcla alcance temperatura ambiente, se filtra y el filtrado se lleva hasta sequedad en rotavapor. El residuo resultante se disuelve en el mínimo volumen de CH_2Cl_2 y, después de filtrar la disolución para eliminar el exceso de sales, el producto se precipita con éter y se recristaliza a partir de mezclas $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{éter}$, obteniéndose así 0.600 g de un sólido verde caracterizado como **P-[4]⁺**. Rdto. 98%

Anal. Calc. para $\text{Mo}_3\text{Cl}_4\text{S}_4\text{P}_6\text{C}_{48}\text{H}_{84}$: S, 9.62; C, 37.85; H, 6.36. Exp.: S, 9.20; C, 37.81; H, 6.38

$\text{RMN } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , 121,44 MHz): 53.79 (dd, 3P), 64.77 (dd, 3P) (Espectro de segundo orden AA'A''BB'B'')

IR (KBr) cm^{-1} : 2927 (m), 1452 (d), 1161 (d), 1070 (d), 841 (i), 556 (m, P-F), 465 (d, Mo- $\mu_3\text{S}$), 353 (d, Mo- $\mu_3\text{S}$)

DC ($1.53 \cdot 10^{-4}$ M, CH_2Cl_2) λ (mdegree): 416 (136), 265 nm (450)

UV-Vis ($1.53 \cdot 10^{-4}$ M, CH_2Cl_2): λ (ϵ) = 408 (5993), 299 nm (12401 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

ESI-MS (CH_2Cl_2 , 30 V): m/z (%) = 1299 (100) [M^+]

***M*- [Mo₃S₄Cl₃((*S,S*)-Me-BPE)₃](Cl), (*M*-[4]Cl)**

Para la síntesis de este clúster se procede del mismo modo que para la obtención del clúster *P*-[4]Cl. En este caso, se parte de la misma fase polimérica {Mo₃S₇Cl₄}_n (0,300 g, 0,459 mmol) y de la difosfina (*S,S*)-Me-BPE (0,533 g, 2,063 mmol), que es la enantiómera de la utilizada en el compuesto anterior, en 20 mL de CH₃CN seco. Después de la recristalización se obtienen 0,580 g (rdto. 95 %) de un sólido verde caracterizado como *M*-[4]Cl.

Anal. Calc. para Mo₃Cl₄S₄P₆C₄₈H₈₄: S, 9.62; C, 37.85; H, 6.36. Exp.: S, 9.20; C, 37.81; H, 6.38

RMN ³¹P{¹H} (CD₂Cl₂, 121,44 MHz) δ: 53.80 (dd, 3P), 64.81 (dd, 3P) (Espectro de segundo orden AA'A''BB'B''')

IR (KBr) cm⁻¹: 2925 (i), 1454 (i), 1414 (m), 1165 (m), 1069 (m), 863 (m), 693 (m), 674 (m), 631 (m), 460 (m, Mo-μ₃S), 404 (d, Mo-μ₃S), 356 (d, Mo-μ₃S)

DC (1.53 · 10⁻⁴ M, CH₂Cl₂) λ (mdeg): 416 (-140), 265 nm (-420)

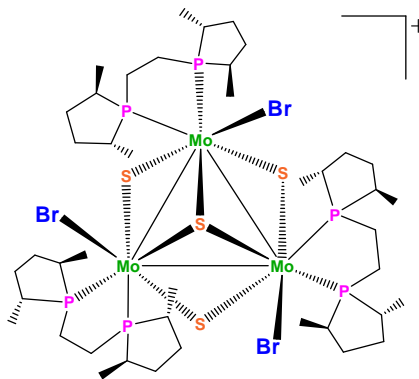
UV-Vis (CH₂Cl₂): λ (ε) = 408 (6827.60), 299 nm (14165.52 mol⁻¹ · m³ · cm⁻¹)

ESI-MS (CH₂Cl₂, 20 V): m/z (%) = 1299 (100) [M⁺]

***P*- [Mo₃S₄Br₃((*R,R*)-Me-BPE)₃](Br), (*P*-[5]Br)**

Este compuesto, a diferencia de los dos anteriores, se prepara utilizando [TBA]₂[Mo₃S₇Br₆] (0,150 g, 0,102 mmol) como clúster precursor y la difosfina (*R,R*)-Me-BPE (0,118 g, 0,457 mmol). Después de agitar la mezcla de reacción a reflujo en 20 mL de CH₃CN seco durante 24 horas, se procede a su purificación. Para esto, se filtra la suspensión, se concentra el filtrado y se precipita con éter. El

sólido se lava sucesivamente con 10 mL de benceno y 30 mL de una mezcla tolueno:acetona (95:5) y se seca con éter. Finalmente, se redissuelve en diclorometano y



se deja cristalizar por evaporación lenta, obteniéndose 0,107 g (rdto. 70%) de producto verde deseado.

Anal. Calc. para $\text{Mo}_3\text{Br}_4\text{S}_4\text{C}_4\text{H}_8\text{P}_6$: C, 33.39; H, 5.62. Exp.: C, 33.15; H, 5.41

$\text{RMN } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , 121.44 MHz) δ : 48.71 (d, 3P), 62.57 (d, 3P)

DC ($1.03 \cdot 10^{-4}$ M, CH_2Br_2) λ (mdegree): 692 (15), 482 (-32), 413 (79), 308 (-46), 268 nm (203)

UV-Vis ($1.03 \cdot 10^{-4}$ M, CH_2Br_2) λ (ϵ): 406 (5557), 299 (12472), 246 nm (50988 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

ESI-MS (CH_2Br_2 , 20 V): m/z (%) = 1431 (100) [M^+]

***P*- $[\text{Mo}_3\text{Se}_4\text{Cl}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]\text{Cl}$, (*P*-[6Cl])**

En este caso, la fase polimérica $\{\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Cl}_4\}_n$ (0,300 g, 0,306 mmol) se hace reaccionar con la difosfina (*R,R*)-Me-BPE (0,355 g, 1,374 mmol) en 25 mL de CH_3CN seco. La mezcla de reacción se agita a reflujo durante 48 horas y, pasado este tiempo, se deja que alcance temperatura ambiente y se filtra para eliminar el polímero que queda sin reaccionar. A continuación, el filtrado se precipita con éter y el sólido obtenido se recrystaliza a partir de mezclas diclorometano/éter a 10°C para obtener 213 mg del sólido marrón deseado (rdto. 46%).

Anal. Calc. para $\text{Cl}_4\text{Mo}_3\text{Se}_4\text{P}_6\text{C}_{18}\text{H}_{48}$: C, 30.94; H, 5.20. Exp.: C, 30.30; H, 4.90

$\text{RMN } ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CH_2Cl_2 , 121 MHz) δ : 56.55 (dd, 3P), 75.03 (dd, 3P) (Espectro de segundo orden, AA'A''BB'B'')

DC ($1.03 \cdot 10^{-4}$ M, CH_2Cl_2) λ (mdegree): 545 (-18), 433 (24), 330 (-29), 312 (41), 288 (77), 236 nm (-178)

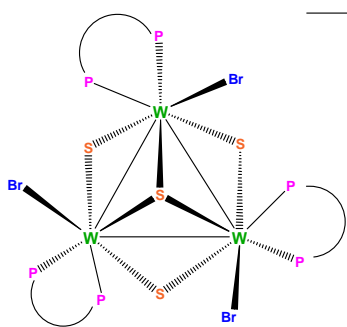
IR (KBr) cm^{-1} : 2926 (i), 2864 (i), 953 (i), 1452 (i), 1407 (m), 1067 (m), 921 (d), 694 (m), 626 (m), 459 (d)

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ (ϵ): 442 (6761.90), 245 nm (55809.52 $\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$)

ESI-MS (CH_2Cl_2 , 20 V) m/z : 1485 [M^+]

***P*- [Mo₃Se₄Cl₃((*R,R*)-Me-BPE)₃](PF₆), (*P*-[6](PF₆))**

El cambio de contraión, Cl⁻ por PF₆⁻, en el clúster catiónico *P*-[6]Cl se realiza mediante cromatografía en columna. Para ello se fija el complejo en una columna de sílice disuelto en la mínima cantidad de diclorometano. Luego se lava con, aproximadamente, 200 mL de acetona y, finalmente, se eluye con una disolución saturada de hexafluorofosfato de potasio en acetona. La banda marrón que contiene el producto se recoge y se lleva a sequedad. A continuación, se disuelve en la mínima cantidad de diclorometano y se filtra para eliminar el exceso de sales. Finalmente, el filtrado se precipita con éter obteniéndose un sólido marrón caracterizado como *P*-[6](PF₆).

***P*- [W₃S₄Br₃((*R,R*)-Me-BPE)₃](Br), (*P*-[7]Br)**

A una suspensión de {W₃S₇Br₄}_n (0,200 g, 0,183 mmol) en 20 mL de CH₃CN seco se añade la difosfina (*R,R*)-Me-BPE (0,212 g, 0,821 mmol). La mezcla de reacción se agita a reflujo en atmósfera inerte durante 24 horas y, transcurrido este tiempo, se deja que la solución alcance temperatura ambiente, se filtra y el filtrado se lleva a sequedad. El sólido obtenido se recristaliza 2 ó 3 veces a partir de mezclas diclorometano/éter y, posteriormente, se lava con una mezcla tolueno:acetona (95:5). Finalmente, se seca con éter para obtener así 0,307 g (rdto. 95 %) de un sólido azul caracterizado como *P*-[7]Br.

Anal. Calc. para W₃Br₄S₄P₆C₁₈H₄₈: S, 7.22; C, 28.43; H, 4.78. Exp.: S, 6.93; C, 28.37; H, 4.72

RMN ³¹P{¹H} (CD₂Cl₂, 121 MHz) δ: 31.69 (dd, 3P), 35.90 (dd, 3P) (Espectro de segundo orden AA'A''BB'B''')

IR (KBr) cm⁻¹: 2923 (i), 2858 (i), 2130 (d), 1453 (i), 1410 (m), 1066 (m), 924 (i), 730 (d), 630 (m), 453 (m)

DC (1.13 · 10⁻⁴ M, CH₂Cl₂) λ (mdegree): 543 (-33), 405 (-62), 326 (89), 292 (-28), 271 (143), 248 nm (175)

UV-Vis ($1.13 \cdot 10^{-4}$ M, CH_2Cl_2): λ (ϵ) = 325 (13356.44), 278 (20188.12), 238 nm ($31584.16 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$)

ESI-MS (CH_2Cl_2 , 15 V): $m/z(\%)$ = 1694 (M^+)

***P*- $[\text{W}_3\text{Se}_4\text{Br}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3](\text{PF}_6)$, (*P*-[8](PF_6))**

En este caso, se utiliza la fase polimérica de selenio, $\{\text{W}_3\text{Se}_7\text{Br}_4\}_n$ (0,125 g, 0,088 mmol) y se hace reaccionar con la difosfina, (*R,R*)-Me-BPE (0,102 g, 0,395 mmol) en 15 mL de CH_3CN seco a reflujo durante 24 horas. Después, al igual que en los casos anteriores, tras enfriar hasta temperatura ambiente, se filtra, el filtrado se lleva a sequedad y se disuelve en la mínima cantidad de diclorometano. En este punto, se realiza un cambio de contraanión (Br por PF_6^-) mediante cromatografía en columna de sílice del mismo modo en que se lleva a cabo para el compuesto *P*-[6](PF_6). En esta ocasión, la banda que contiene el producto verde turquesa se lleva a sequedad y se recristaliza en diclorometano/éter dando lugar a 0,160 g (rdto. 94 %) del sólido verde turquesa deseado.

Anal. Calc. para $\text{W}_3\text{Br}_3\text{Se}_4\text{P}_7\text{F}_6\text{C}_{18}\text{H}_{48}$: C, 24.88; H, 4.18. Exp.: C, 24.64; H, 4.31

RMN $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , 121 MHz) δ : -143.87 (sept, 1P, $^1\text{J}_{\text{P-F}} = 704.0$ Hz), 29.37 (d, 3P, $^2\text{J}_{\text{P-Pgem}} = 6.75$ Hz), 38.83 (d, 3P, $^2\text{J}_{\text{P-Pgem}} = 6.12$ Hz)

IR (KBr) cm^{-1} : 2928 (i), 2864 (i), 1452 (i), 1263 (d), 1067 (m), 1010 (m), 840 (i, P-F), 696 (d), 557 (m), 463 (m)

DC ($1.05 \cdot 10^{-4}$ M, CH_2Cl_2) λ (mdegree): 667 (20), 448 (-95), 380 (111), 332 (204), 306 (-100), 296 (281), 281 (198), 253 nm (350)

UV-Vis ($1.05 \cdot 10^{-4}$ M, CH_2Cl_2) λ (ϵ): 635 (1050.55), 383 (8771.06), 340 (13012.88), 291 (18959.37), 237 nm ($32953.42 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$)

ESI-MS (CH_2Cl_2 , 20 V): $m/z(\%)$ = 1882.2 (M^+)

***P*- $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]\text{Cl}$, (*P*-[9]Cl)**

Para la síntesis de este compuesto, se hace reaccionar a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno el compuesto *P*-[4]Cl $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]\text{Cl}$ (0,150 g, 0,112 mmol) con el agente reductor LiBH_4 (0,074 g, 3,398 mmol) en 15 mL de THF seco. Tras 48 horas de reacción, se filtra la suspensión resultante para eliminar el exceso de reductor y las sales inorgánicas que se forman. A continuación, el filtrado se lleva a

sequedad y se recristaliza a partir de mezclas CH₂Cl₂/éter. El sólido resultante se lava sucesivamente con agua e isopropanol. Finalmente, se seca con éter obteniéndose 0,078 g (rdto. 56.4 %) de un sólido marrón caracterizado como **P-[9]Cl**.

Anal. Calc. para Mo₃ClS₄P₆C₄₂H₈₇: C, 41,03; H, 7,15. Exp.: C, 40,70; H, 6,91

RMN ³¹P{¹H} (CDCl₃, 121 MHz) δ: 59,56(d, 3P), 86,84 (d, 3P)

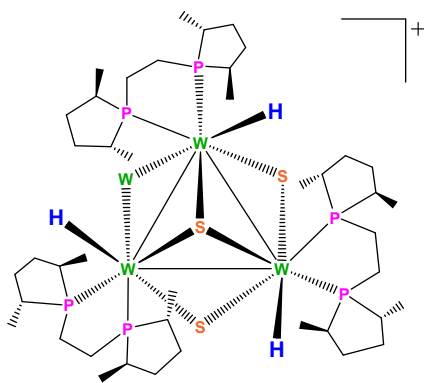
IR (KBr) cm⁻¹: 2923 (i), 2862 (i), 1450 (i), 1407 (m), 1369 (m), 1068 (m), 696 (m), 635 (m), 458 (d)

DC (1.15 · 10⁻⁴ M, CH₂Cl₂) λ (mdeg): 531 (-36), 347 (-9), 288 (53), 240 (-74), 231 nm (43)

UV-Vis (1.15 · 10⁻⁴ M, CH₂Cl₂): λ (ε) = 548 (1413.93), 436 (3545.08), 387 (3975.41), 244 nm (40543.03 mol⁻¹ · m³ · cm⁻¹)

ESI-MS (CH₂Cl₂, 15 V): m/z (%) = 1193 [M⁺] (100)

P-[W₃S₄H₃((R,R)-Me-BPE)₃]Br, (P-[10]Br)



Al igual que en el clúster anterior, se trata de una reacción de sustitución de ligandos haluro por hidruro aunque en este caso el producto de partida utilizado es el clúster *P*-[W₃S₄Br₃((R,R)-Me-BPE)₃]Br **P-[7]Br** (0,060 g, 0,034 mmol). Éste se hace reaccionar en atmósfera inerte con LiBH₄ (0,022 g, 1,010 mmol) en 10 mL de THF seco en agitación constante a temperatura ambiente durante 6 horas, observándose un cambio de color progresivo de azul a fucsia, indicativo del avance de

la reacción tiene lugar. Transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se filtra y el filtrado se lleva a sequedad y se disuelve en la mínima cantidad de diclorometano. Finalmente, se precipita con éter y el sólido fucsia resultante se lava con agua, isopropanol y éter, respectivamente, obteniendo 0,039 g (rdto. 75 %) del producto deseado caracterizado como **P-[10]Br**.

Anal. Calc. para $W_3S_4P_6C_{48}H_{87}Br$: S, 8,32; C, 32,80; H, 5,71. Exp.: S, 7,82; C, 32,45; H, 5,63

$RMN\ ^{31}P\{^1H\}$ (CD_2Cl_2 , 121 MHz) δ : 27.04 (s, 3P), 56.58 (s, 3P)

IR (KBr) cm^{-1} : 1709 (m, W-H), 953 (i), 940 (i), 848 (i, P-F), 557 (d, P-F), 439 (d, W- μ_3S), 423 (d, W- μ_3S), 355 (d)

DC ($1.18 \cdot 10^{-4}$ M, CH_2Cl_2) λ (mdeg): 482 (-52), 394 (28), 308 (-45), 269 (143), 235 nm (-47)

$UV-Vis$ ($1.18 \cdot 10^{-4}$ M, CH_2Cl_2): λ (ϵ): 502 (1654), 311 (8426), 236 nm (27891 $mol^{-1} \cdot m^3 \cdot cm^{-1}$)

$ESI-MS$ (CH_2Cl_2 , 15 V) m/z : 1457 (M^+)

$[Mo_3S_4Cl_3(dhmpe)_3]Cl$, ([11]Cl).

En un tubo de Schlenk, bajo atmósfera inerte, se disuelven 0,100 g (0,083 mmol) de $[TBA]_2[Mo_3S_7Cl_6]$ en 5 mL de CH_3CN y se añade un exceso de difosfina (0,096 g, 0,448 mmol) disuelta en 15 mL de CH_3OH . La mezcla de reacción se acidifica con 0,5 mL de una disolución acuosa de HCl 0,1 M y se agita. Rápidamente se forma una suspensión verde que se calienta suavemente (40°C) bajo agitación constante durante 24 horas. Pasado este tiempo, se filtra dicha suspensión y el sólido resultante se redisuelve en una disolución acuosa de HCl 0,1 M. Finalmente, el producto deseado se precipita por adición de isopropanol y se lava con éter, obteniendo 0,080 g (rdto. 81 %), de un sólido verde caracterizado como **[11]Cl**.

Anal. Calc. para $Mo_3Cl_4S_4P_6C_{18}H_{48}O_{12}$: C, 17,99; H, 4,04; S, 10,66. Exp.: C, 17,90; H, 3,87; S, 10,33

$RMN\ ^{31}P\{^1H\}$ (ca. HCl 0,05 M en 1:1 $H_2O:D_2O$, 121 MHz) δ (ppm): 41.5 (d, $^2J_{P-P} = 9$ Hz, 3P), 49.689 (d, $^2J_{P-P} = 9$ Hz, 3P)

$UV-Vis$ (HCl 10^{-2} M) λ (nm): 613 (d), 409 (i)

$ESI-MS$ (HCl 10^{-2} M, 10 V): m/z (%) = 1164,7 [M^+] (100)

$[W_3S_4Br_3(dhmpe)_3]Br$, ([12]Br)

A una suspensión del clúster molecular $[PPh_4]_2[W_3S_7Br_6]$ (0,120 g, 0,062mmol) en 5 mL de CH_3CN se añade un exceso de difosfina (0,072 g, 0,336 mmol) disuelta en 15 mL de

CH₃OH. Al igual que en el producto anterior, la mezcla de reacción se acidifica, en este caso con 0,5 mL de una disolución acuosa de HBr 0,1M y se mantiene bajo agitación a 40-45°C durante 72 horas. Transcurrido este tiempo, se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra la suspensión formada obteniendo 0,035 g (rdto. 35%) del sólido azul-grisáceo deseado.

Anal. Calc. para W₃Cl₄S₄P₆C₁₈H₄₈O₁₂: C, 13.17; H, 2.95. Exp.: C, 13,45; H, 2,95

RMN ³¹P{¹H} (MeOH:CH₂Br₂ 1:1, 121 MHz) δ: 23.20 (s, 3P), 23.85 (s, 3P)

EM (MeOH, 20 V) m/z: 1561.8 (M⁺)

- *Asociación con aniones quirales y reconocimiento quiral*

Mediante esta metodología, como ya se ha explicado en la introducción, se pretende resolver la mezcla racémica a través de la formación de pares iónicos diastereoisoméricos. El resultado de esta asociación es la formación de dos diastereoisómeros que en una etapa posterior trataremos de separar o diferenciar mediante procedimientos químicos o técnicas espectroscópicas.

A continuación, presentamos la metodología general de trabajo que seguimos para la asociación de las mezclas racémicas de los clústeres con los aniones quirales ópticamente puros. Concretamente, estos aniones son Δ-TRISPHAT, A-BINPHAT y A-TMT(Ph).

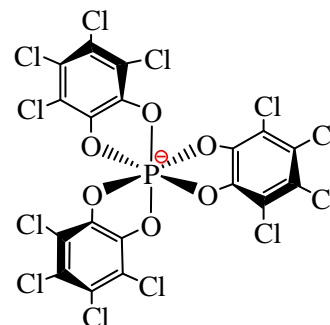
Procedimiento General

Los aniones arriba mencionados pueden epimerizar fácilmente por acción del calor, en presencia de ácidos o, simplemente, al exponerlos a la luz, por lo que es necesario tomar algunas precauciones. En primer lugar, con objeto de eliminar las trazas de ácido, se añade una punta de espátula de K₂CO₃ anhidro a un pequeño volumen de CH₂Cl₂ (ca. 3 mL). Seguidamente, se filtra y se disuelve la mezcla racémica del clúster, *P* y *M*, en la mínima cantidad de dicho disolvente. Paralelamente, se disuelve el anión en la mínima cantidad de acetona y se añade a la disolución que contiene el racemato. Después de agitar a T^a ambiente entre 5 y 10 minutos hasta la formación de los pares iónicos (formación que se constata por cromatografía de capa fina), la mezcla se lleva a sequedad, se disuelve en la mínima cantidad de diclorometano y se fija en una columna

de sílica gel, en el caso del TRISPHAT, o de alúmina neutra o básica, en el caso del BINPHAT y TMT(Ph). Los dos pares iónicos formados eluyen con CH_2Cl_2 en una única banda. Se elimina el disolvente y el residuo sólido se seca a vacío. Finalmente, el reconocimiento se estudia mediante espectroscopia de RMN, en concreto, RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3][\Delta\text{-TRISPHAT}]$

A una disolución concentrada de acetona que contiene un equivalente del anión ópticamente activo (cinconidina)[Δ -TRISPHAT] (0,0019 g, 1.789 mmol) se le añade otra disolución concentrada de diclorometano que contiene la mezcla racémica del clúster



[$\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (0,002 g, 1.789 mmol).

Después de la columna cromatográfica, se prepara un tubo de RMN y se comprueba, mediante el análisis del espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN, que no se produce el reconocimiento quiral aunque sí se forma el par iónico.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 121 MHz) δ (ppm): -79,9 (s, 1P), 19,77 (m, 3P), 30,05 (dd, 3P)

$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3][\Delta\text{-BINPHAT}]$

La asociación con este anión, Δ -BINPHAT, se realiza de forma análoga a la descrita para el anión anterior pero sustituyendo la sal de Δ -TRISPHAT por 0,0015 g, 1.789 mmol de $[\text{Bu}_3\text{NH}][\Delta\text{-BINPHAT}]$. Al igual que en el caso anterior, no existe reconocimiento aunque se identifica de la formación de los pares iónicos.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 121 MHz) δ (ppm): -82,8 (s, 1P), 19,65 (cd, 3P), 30,22 (m, 3P)

$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3][\Delta\text{-TRISPHAT}]$

Se parte de 0,120 g (0,064 mmol) de clúster trinuclear [$\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3](\text{PF}_6)$ disuelto en diclorometano y se le añade (cinconidina)[Δ -TRISPHAT] (0,068 g, 0,064 mmol) disuelto en acetona. Después, se recuperan los pares diastereoisoméricos de la columna, 0,110 g (rdto. 69%), y se lleva a cabo el seguimiento por RMN. En este caso, se aprecia en el espectro de fósforo el reconocimiento quiral ya que aparece el

desdoblamiento de los dos tripletes del racemato que indica la presencia de los dos diastereoisómeros.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ($\text{C}_6\text{D}_6:\text{CD}_3\text{CN}$ (97:3), 121 MHz) δ (ppm): -79,9 (s, 1P), 25,0 (t, 3P), 25,2 (t, 3P), 35,3 (t, 3P), 35,9 (t, 3P)

UV-Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{máx}}$ (ϵ): 408 (6827,60), 299 nm (14165,5 mol $^{-1}$ dm 3 cm $^{-1}$)

ESI-MS (CHCl_3 , 30 V): m/z (%) = 1723 [M^+] (100)

[Mo $_3$ S $_4$ Cl $_3$ (dppe) $_3$][Δ -TRISPHAT]

Se procede igual que en el caso anterior pero utilizando 0,080 g (0,043 mmol) de [Mo $_3$ S $_4$ Cl $_3$ (dppe) $_3$][PF $_6$] y 0,041 g (0,043 mmol) del anión enantiómero [Bu $_3$ NH][Δ -BINPHAT] obteniendo 0,075 g, 0,110 g (rdto. 69%). Análogamente, mediante seguimiento por RMN se constata el reconocimiento quiral.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ($\text{C}_6\text{D}_6:\text{CD}_3\text{CN}$ (97:3), 121 MHz) δ (ppm): -82,9 (s, 1P), 24,78 (t, 3P), 24,92 (t, 3P), 34,28 (t, 3P), 34,47 (t, 3P)

UV-Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{máx}}$ (ϵ): 409 (6811,46), 298 nm (14160,5 mol $^{-1}$ dm 3 cm $^{-1}$)

ESI-MS (CHCl_3 , 30 V): m/z (%) = 1723 [M^+] (100)

[Mo $_3$ S $_4$ Br $_3$ (dppen) $_3$][Δ -TRISPHAT]

Se disuelven 0.010 g de [Mo $_3$ S $_4$ Br $_3$ (dppen) $_3$]Br (5.19 · 10 $^{-3}$ mmol) en el mínimo volumen de CH $_2$ Cl $_2$ y se le añade un equivalente de [cinchonidine][Δ -TRISPHAT] (0.0055 g, 5.19 · 10 $^{-3}$ mmol) disuelto en acetona. Después de llevar a sequedad y concentrar en diclorometano, se realiza la columna y se elimina el disolvente al rotavapor. Después del seguimiento por espectroscopia de RMN se confirma la formación del par iónico aunque no hay signos de reconocimiento quiral.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ($\text{CDCl}_3:\text{dmsO}$ (95:5), 121 MHz) δ : -79,9 (s, 1P), 37,28 (d, 3P), 44,91 (d, 3P)

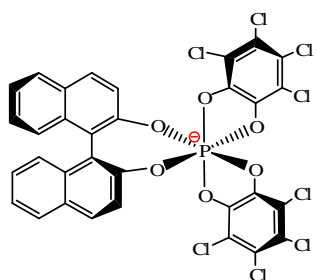
[Mo $_3$ Ni(CH $_3$ CN)S $_4$ Cl $_3$ (dmpe) $_3$][Δ -TRISPHAT]

Para la formación de esta sal se sigue el procedimiento general utilizando como precursores la mezcla racémica del clúster heterodimetálico [Mo $_3$ Ni(CH $_3$ CN)S $_4$ Cl $_3$ (dmpe) $_3$](PF $_6$) (0,003 g, 0,0025 mmol) y la sal del anión

[cinchonidine][Δ -TRISPHAT] (0,0026 g, 0,0025 mmol). El espectro de RMN de la sal formada no muestra que exista enantiodiferenciación.

$RMN\ ^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 121 MHz) δ : -79,9 (s, 1P), 18,3 (m, 3P), 25,88 (d, XP), 26,05 (d, 3P), 26,18 (d, 3P)

[$Mo_3Ni(CH_3CN)S_4Cl_3(dmpe)_3$][Δ -BINPHAT]



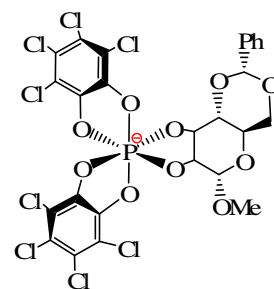
La asociación de la sal [Me_2NH_2][Δ -BINPHAT] (0,0021 g, 0,0025 mmol) con [$Mo_3Ni(CH_3CN)S_4Cl_3(dmpe)_3$][PF_6] conduce a la formación del par iónico aunque no se da reconocimiento quiral.

$RMN\ ^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 121 MHz) δ : -82,8 (s, 1P), 18,29 (s, 3P), 18,42 (s, 3P), 26,0 (t, 3P), 26,12 (t, 3P)

[$Mo_3Ni(CH_3CN)S_4Cl_3(dmpe)_3$][Δ -TMT(Ph)]

La asociación en este caso es con 0,0021 g (0,0025 mmol) de Δ -TMT(Ph) y tras el estudio de RMN se confirma que no hay enantiodiferenciación.

$RMN\ ^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 121 MHz) δ : -80,5 (s, 1P), 18,29 (s, 3P), 18,42 (s, 3P), 26,05 (t, 3P), 26,18 (t, 3P)



[$Mo_3CuS_4Cl_4(dmpe)_3$][Δ -TRISPHAT]

Para el caso del clúster tetranuclear de cobre [$Mo_3CuS_4Cl_4(dmpe)_3$](PF_6) se disuelven 0,005 g (0,004 mmol) de clúster en la mínima cantidad de diclorometano y se añade una disolución de 0,0043 g de (cinchonidina)[Δ -TRISPHAT] en acetona. Después de realizar la columna cromatográfica se obtienen los diastereoisómeros, pero sin evidencias de reconocimiento.

$RMN\ ^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 121 MHz) δ : -79,9 (s, 1P), 22,85 (s, 3P), 27,91 (dd, 3P),

[$Mo_3CuS_4Cl_4(dmpe)_3$][Δ -BINPHAT]

En este caso, la asociación se realiza con 0,0035 g de [Me_2NH_2][Δ -BINPHAT] y el clúster [$Mo_3CuS_4Cl_4(dmpe)_3$](PF_6) (0,005 g, 0,004 mmol). Después de realizar la

columna cromatográfica se obtienen los diastereoisómeros, pero sin evidencias de reconocimiento.

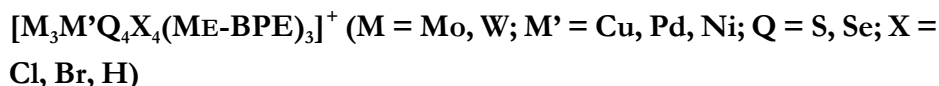
$RMN\ ^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 121 MHz) δ : -82,8 (s, 1P), 19,43 (m, 3P), 23,98 (cd, XP), 27,72 (dt, 3P), 29,65 (m, 3P)

$[Mo_3CuS_4Cl_4(dmpe)_3][A-TMT(Ph)]$

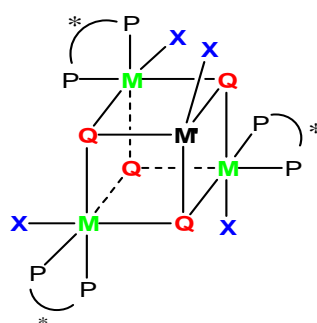
Esta asociación se lleva a cabo utilizando el clúster $[Mo_3CuS_4Cl_4(dmpe)_3][PF_6]$ (0,005 g, 0,004 mmol) y 0,0035 g (0,0025 mmol) de $[Me_2NH_2][A-TMT(Ph)]$ dando como resultado la formación del par iónico aunque tampoco hay enantiodiferenciación.

$RMN\ ^{31}P\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 121 MHz) δ : -80.9 (s, 1P), 23,95 (dt, 3P), 27,93 (dd, 3P),

5.1.4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CLÚSTERES CUBOIDALES



Existe un procedimiento general para la obtención de los clústeres tetranucleares heterodimetálicos aplicable a los cationes de fórmula $P-[Mo_3CuS_4Cl_4((R,R)-Me-BPE)_3]^+$ **P-[13]**⁺, $M-[Mo_3CuS_4Cl_4((S,S)-Me-BPE)_3]^+$ **M-[13]**⁺, $P-[Mo_3CuSe_4Cl_4((R,R)-Me-BPE)_3]^+$ **P-[14]**⁺ y $P-[Mo_3CuS_4Br_4((R,R)-Me-BPE)_3]^+$ **P-[15]**⁺.



Clústeres $[Mo_3CuQ_4X_4(Me-BPE)_3]^+$

Para la síntesis de estos compuestos, se hace reaccionar el clúster precursor trinuclear $[Mo_3S_4X_3(Me-BPE)_3]X$ con CuX en CH_2X_2 seco bajo atmósfera de nitrógeno en un tubo de Schlenk. La mezcla de reacción se agita durante 4 h, observándose un cambio de color inmediato. El producto deseado se separa por filtración bajo atmósfera inerte del exceso de CuX que se encuentra en suspensión. El filtrado resultante, se deja cristalizar dentro de la caja seca por difusión lenta con éter para obtener así el producto rojo final.

En el caso de los clústeres **P-[13](CuCl₂)** y **M-[13](CuCl₂)** es necesario realizar un cambio de contraión de $CuCl_2^-$ por PF_6^- . Para ello, se adiciona un exceso de (TBA)(PF₆) a una disolución concentrada del complejo en diclorometano seco. Esta mezcla se agita

a temperatura ambiente durante una hora y, seguidamente, el producto se precipita con éter, se filtra el sólido y se recristaliza a partir de mezclas éter:THF (9:1). Finalmente, se lava con éter obteniendo el sólido rojo caracterizado como ***P*-[13](PF₆)** y ***M*-[13](PF₆)** en cada caso.

P*-[Mo₃Cu₂S₄Cl₄((*R,R*)-Me-BPE)₃](CuCl₂), (P*-[13](CuCl₂)**)**

Se parte de una disolución de *P*-[Mo₃S₄((*R,R*)-Me-BPE)₃Cl₃]Cl ***P*-[4]Cl** (0,080 g, 0,060 mmol) a la que se añade CuCl (0,030 g, 0,303 mmol) en 10 mL de CH₂Cl₂, obteniéndose 0,086 g (rdto. 95 %) de un producto rojo microcristalino caracterizado como ***P*-[13](CuCl₂)**.

Anal. Calc. para Mo₃Cu₂S₄Cl₆C₄₂H₈₄P₆: C, 32.93; H, 5.54; S, 8.37. Exp.: C, 32.96; H, 5.56; S, 8.19

RMN ³¹P{¹H} (CD₂Cl₂, 121 MHz) δ: -143.00 (sept, 1P, ¹J_{P-F} = 704.0 Hz), 61,36 (d, 3P), 68,40 (d, 3P)

DC (1.33 · 10⁻⁴ M, CH₂Cl₂) λ (mdegree): 424 (107), 343 (-82), 275 nm (262)

UV-Vis (1.33 · 10⁻⁴ M, CH₂Cl₂): λ_{máx} (ε): 508 (2044), 311 nm (11207 mol⁻¹m³cm⁻¹)

EM (CH₂Cl₂, 30 V) m/z: 1396 [M⁺] (100)

M*-[Mo₃Cu₂S₄Cl₄((*S,S*)-Me-BPE)₃](CuCl₂), (M*-[13](CuCl₂)**)**

Se hace reaccionar *M*-[Mo₃S₄Cl₃((*S,S*)-Me-BPE)₃]Cl ***M*-[4]Cl** (0,080 g, 0,060 mmol) con CuCl (0,030 g, 0,303 mmol) en 10 mL de CH₂Cl₂ seco, obteniéndose 0,090 g (rdto. 98 %) de un producto rojo microcristalino caracterizado como ***M*-[13](CuCl₂)**.

Anal. Calc. para Mo₃Cu₂S₄Cl₆C₄₂H₈₄P₆: C, 32.93; H, 5.54; S, 8.37. Exp.: C, 32.94; H, 5.52; S, 8.15

RMN ³¹P{¹H} (CD₂Cl₂, 121 MHz) δ: -143.00 (sept, 1P, ¹J_{P-F} = 704.0 Hz), 61,32 (d, 3P), 68,35 (d, 3P)

DC (1.35 · 10⁻⁴ M, CH₂Cl₂) λ (mdegree): 425 (-108), 342 (82), 276 nm (-255)

UV-Vis (1.35 · 10⁻⁴ M, CH₂Cl₂): λ_{máx} (ε): 508 (2192), 311 nm (11821 mol⁻¹m³cm⁻¹)

EM (CH₂Cl₂, 30 V) m/z: 1396 [M⁺] (100)

***P*-[Mo₃CuSe₄Cl₄((*R,R*)-Me-BPE)₃](PF₆), (*P*-[14](PF₆))**

A una disolución de *P*-[Mo₃Se₄Cl₃((*R,R*)-Me-BPE)₃]⁺ *P*-[5]⁺ (0,150 g, 0,099 mmol) en 15 mL de CH₂Cl₂ seco se añade un exceso de CuCl (0,050 g, 0,505 mmol) y se agita a temperatura ambiente durante 24 horas. La suspensión roja formada pasado este tiempo se filtra para eliminar el CuCl que queda sin reaccionar. El filtrado se concentra y se añade un exceso de (TBA)(PF₆) bajo constante agitación. Pasadas 4 horas, se precipita con éter la suspensión y el sólido se separa de la disolución mediante filtración. Finalmente, dicho sólido se lava con tolueno y se seca con éter para obtener 0,131 g (rdto. 82 %) de un producto rojo microcristalino caracterizado como *P*-[14](PF₆).

Anal. Calc. para Mo₃Cl₄CuSe₄P₇C₄₂H₈₄F₆: C, 29,12; H, 4,90. Exp.: C, 29,27; H, 5,01

RMN ³¹P{¹H} (CD₂Cl₂, 121 MHz) δ: -143.05 (sept, 1P, ¹J_{P-F} = 703.0 Hz), 56.22 (d, 3P, ²J_{P-Pgem} = 11.2 Hz), 69.52(d, 3P, ²J_{P-Pgem} = 11.03 Hz)

IR (KBr) cm⁻¹: 2927 (i), 2853 (i), 1458 (i), 1260 (m), 1070 (i), 904 (i), 796 (m), 692 (i), 466 (d), 421(d), 360 (d)

DC (1.48 · 10⁻⁴ M, CH₂Cl₂) λ (mdegree): 437 (48), 345 (-45), 283 (158), 251 nm (-176)

UV-Vis (1.48 · 10⁻⁴ M, CH₂Cl₂) nm: λ (ε): 525 (2135.80), 467 (2216.05), 336 (8574.08)

EM (CH₂Cl₂, 15 V) m/z: 1584 [M⁺]

***P*-[Mo₃CuS₄Br₄((*R,R*)-Me-BPE)₃](PF₆), (*P*-[15](PF₆))**

Se parte de una suspensión de [Mo₃S₄Br₃((*R,R*)-Me-BPE)₃]Br *P*-[6](PF₆) (0,080 g, 0,053 mmol) y CuBr (0,059 g, 0,264 mmol) en 10 mL de CH₂Br₂ seco y se agita a temperatura ambiente durante 48 horas. Pasado este tiempo, se filtra la suspensión y el filtrado se concentra. A esta disolución se le añade un exceso de TBAPF₆ (0,017 g, 0,044 mmol) y se agita de nuevo durante 3 horas. Transcurrido este periodo, se precipita el producto con éter y se separa de la disolución por filtración. El sólido se recristaliza a partir de THF seco y éter obteniendo 0,073 g (rdto. 77 %) de un producto rojo microcristalino caracterizado como *P*-[15](PF₆).

Anal. Calc. para Mo₃Br₄CuS₄P₇F₆C₄₂H₈₄: C, 29,09; H, 4,89. Exp.: C, 29,18; H, 4,87

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) (Sistema 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)

DC (1.68 · 10⁻⁴ M, CH₂Br₂) λ (mdegree): 568 (-7), 429 (-14), 358 (28), 316 (-27), 241 nm (66)

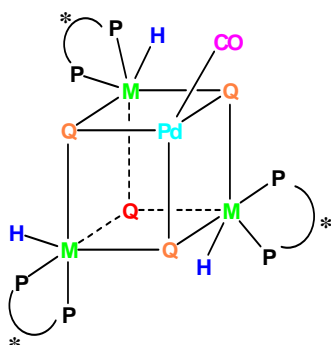
UV-Vis ($1.68 \cdot 10^{-4}$ M, CH_2Br_2) nm: 670 (h), 504 (b), 379 (b), 271 (b)

EM (CH_2Br_2 , 85 V) m/z: 1573.8 [M^+] (100)

Clústeres [$\text{M}_3\text{PdS}_4\text{H}_3((\text{R,R})\text{-Me-BPE})_3$] $^+$ y [$\text{Mo}_3\text{NiQ}_4\text{Cl}_4((\text{R,R})\text{-Me-BPE})_3$]

La incorporación de Pd y Ni a la unidad M_3Q_4 se lleva a cabo como detalla a continuación.

***P*-[$\text{Mo}_3\text{PdS}_4\text{H}_3((\text{R,R})\text{-Me-BPE})_3(\text{CO})$] Cl , (*P*-[16] Cl)**



Se disuelven en un tubo de Schlenk 0,100 g de [$\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3((\text{R,R})\text{-Me-BPE})_3$] $^+$ *P*-[8] $^+$ (0.081 mmol) y un exceso de $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0,045 g, 0,049 mmol) en 15 mL de CH_2Cl_2 y se deja reaccionar durante 5 min. bajo agitación a temperatura ambiente. Seguidamente, se burbujea CO (g) durante 30 min a la mezcla de reacción sin apreciar apenas cambio de color. Pasado ese tiempo, se deja la mezcla de reacción durante toda la noche en atmósfera de CO y, a continuación, se precipita con éter y se filtra

la suspensión formada. El filtrado se lleva a sequedad para obtener 0,064 g (rdto. 58 %) de un producto marrón-rojizo caracterizado como *P*-[16] Cl .

Anal. Calc. para $\text{Mo}_3\text{PdS}_4\text{P}_6\text{ClO}_6\text{C}_{43}\text{H}_{87}$: C, 37,87; H, 6,44. Exp.: C, 37,58; H, 6,38

RMN $^31\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CH_2Cl_2 , 121 MHz) δ : 55.73 (d, 3P, $^2\text{J}_{\text{P-Pgem}} = 11.85$), 68.29 (d, 3P, $^2\text{J}_{\text{P-Pgem}} = 12.20$)

RMN ^1H (CH_2Cl_2 , 121 MHz) δ : -2.68(s, 3H hidruro, $^2\text{J}_{\text{H-P}} = 28.89$, $^2\text{J}_{\text{H-P}} = 4$)

IR (KBr) cm^{-1} : 2012 (d, CO)

DC ($1.34 \cdot 10^{-4}$ M, CH_2Cl_2) λ (mdegree): 531 (-36), 347 (-9), 288 (53), 240 (-74), 231 nm (44)

UV-Vis ($1.34 \cdot 10^{-4}$ M, CH_2Cl_2) λ (ϵ): 291 (18160), 237 (38604)

EM (CH_2Cl_2 , 20 V) m/z: 1330 [M^+] (100), 1302 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 1195 ($\text{M}^+ - \text{Pd}(\text{CO})$)

***P*-[W₃PdS₄H₃((*R,R*)-Me-BPE)₃(CO)]Br, (*P*-[17]Br)**

La síntesis de este complejo se realiza siguiendo el procedimiento descrito para el compuesto anterior aunque los productos de partida utilizados son el clúster de wolframio ***P*-[9]⁺** (0,110 g, 0,071 mmol) y un exceso de Pd₂(dba)₃ (0,040 g, 0,044 mmol) para obtener 0,080 g (rdto. 67 %) de un producto rojo caracterizado como ***P*-[17]Br**.

Anal. Calc. para W₃PdS₄P₆BrOC₄₃H₈₇: C, 30,17; H, 5,25; S, 7,66. Exp.: C, 30,89; H, 5,17; S, 7,60

RMN ³¹P{¹H} (CH₃CN, 121 MHz) δ: 30.63 (s, 3P), 46.23 (s, 3P)

RMN ¹H (CH₂Cl₂, 121 MHz) δ: -0.360 (s, 3H hidruro, ²J_{H-P} = 28.89, ²J_{H-P} = 47.86)

IR (KBr) cm⁻¹: 2000 (d, CO)

DC (1.27 · 10⁻⁴ M, CH₂Cl₂) λ (mdegree): 738 (8), 484 (-12), 388 (10), 302 (-34), 278 (-20), 266 nm (57)

UV-Vis (1.27 · 10⁻⁴ M, CH₂Cl₂) λ (ε): 298 (15620)

EM (CH₂Cl₂, 20 V) m/z: 1591 (M⁺), 1563 (M⁺ - CO), 1457 (M⁺ - Pd-CO)

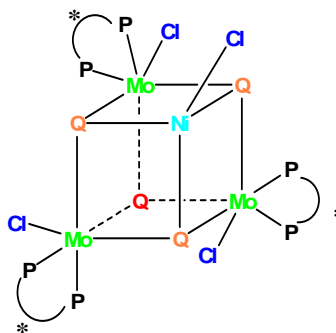
***P*-[Mo₃NiS₄Cl₄((*R,R*)-Me-BPE)₃], (*P*-[18])**

Disolvemos en un tubo de Schlenk, bajo atmósfera de nitrógeno el clúster ***P*-[1]Cl** (0,070 g, 0,053 mmol) y un exceso de Ni(cod)₂ (0,523 g, 0,18 mmol) en 10 mL de CH₂Cl₂ seco y, tras agitar durante 5 minutos, se añade a la mezcla de reacción un exceso de TBACl (0,073 g, 0,263 mmol) y se deja agitando durante 48 hrs. a temperatura ambiente. A medida que avanza la reacción, se aprecia la formación de una suspensión que, pasadas las 48 hrs., se filtra y se lleva a sequedad. El sólido resultante se lava sucesivamente con CH₂Cl₂ hasta eliminar completamente el clúster de partida, y se seca, obteniendo 0,025 g (rdto. 34 %) del producto marrón caracterizado como ***P*-[18]**.

Anal. Calc. para Cl₄Mo₃NiS₄P₆C₄₂H₈₄: C, 36,26; H, 6,1. Exp.: C, 36,29; H, 5,96

RMN ³¹P{¹H} (CD₂Cl₂, 121 MHz) δ: 50.83 (s, 3P), 59.24 (s, 3P)

DC (1.62 · 10⁻⁴ M, CH₂Cl₂) λ (mdegree): 518 (37), 450 (28), 376 (-21), 348 (14), 324 (-71), 300 (64), 292 (50), 284 (67), 272 (26), 260 nm (90)



UV-Vis ($1.62 \cdot 10^{-4}$ M, CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{m\acute{a}x}}$ (ϵ): 518 (679), 450 (803), 360 (4568), 322 (7840), 284 (12840), 252 nm ($36296 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$)

EM (CH_2Cl_2 , 20 V) *m/z*: 1392 [M^+], 1297 ($\text{M}^+ - \text{NiCl}$)

***P*-[Mo₃NiSe₄Cl₄((*R,R*)-Me-BPE)₃], (*P*-[19])**

Para la síntesis de este compuesto se sigue el protocolo descrito para el compuesto ***P*-[18]** utilizando como producto de partida el clúster ***P*-[4](PF₆)** (0,080 g, 0.060 mmol) de manera que al final se obtienen 0.036 g (rdto. 49 %) del producto marrón deseado.

Anal. Calc. para $\text{Cl}_4\text{Mo}_3\text{NiSe}_4\text{P}_6\text{C}_{48}\text{H}_{84}$: C, 36,50; H, 5,37. Exp.: C, 36,57; H, 5,34

RMN ³¹P{¹H} (CD_2Cl_2 , 121 MHz) δ : 52,36 (d, 3P), 67,29 (d, 3P)

DC ($1.58 \cdot 10^{-4}$ M, CH_2Cl_2) λ (mdegree): 341 (-24), 257 nm (103)

UV-Vis ($1.58 \cdot 10^{-4}$ M, CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{m\acute{a}x}}$ (ϵ): 272 (25000), 245 nm ($28253 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$)

EM (CH_2Cl_2 , 85 V) *m/z*: 1579 [M^+], 1484 ($\text{M}^+ - \text{NiCl}$)

5.2. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL

5.2.1. GENERALIDADES DE LA TOMA DE DATOS Y RESOLUCIÓN

Todas las estructuras cristalinas presentes en este trabajo se han resuelto mediante el mismo procedimiento experimental. En general, cristales de dimensiones y calidad adecuadas se montaron sobre una fibra de vidrio con orientación aleatoria. El registro 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 $2\theta = 28^\circ$. Los programas utilizados tanto para la integración de los datos como para la corrección por efectos de polarización y de absorción empírica han sido el SAINT y el SADABS, respectivamente.^{16,17}

La resolución de las estructuras se realiza mediante métodos directos y el proceso de refinamiento mediante el método de mínimos cuadrados basados en F^2 utilizando el paquete de programas SHELXTL NT 5.10.¹⁸ Generalmente, los átomos pertenecientes al clúster metálico se refinan anisotrópicamente. 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.

A continuación, se describe la determinación estructural de distintos clústeres sintetizados en este trabajo y, para cada estructura, se detalla el procedimiento de cristalización, las condiciones de resolución y los parámetros cristalográficos junto con las condiciones de registro y de refinamiento. Tras esta breve descripción, se listan las distancias y ángulos interatómicos asociados a la primera esfera de coordinación de cada uno de los metales.

5.2.2. ESTRUCTURA DE $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{dppen})_3][\text{TRISPHAT}]$ $[\text{1}][\text{TRISPHAT}]$

La cristalización de esta sal se ha llevado a cabo mediante evaporación lenta del compuesto $[\text{1}][\text{TRISPHAT}]$ disuelto en una mezcla $\text{C}_6\text{D}_6:\text{CD}_3\text{CN}$ (95:5) de forma que se obtienen cristales adecuados cuya morfología es de prismas de color verde. El refinamiento de la estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial $R\bar{3}$ centrosimétrico y perteneciente al sistema cristalino hexagonal. Todos los átomos tanto del catión clúster como del anión TRISPHAT se refinaron anisotrópicamente. En la figura 5.1 se muestra el diagrama ORTEP de la estructura.

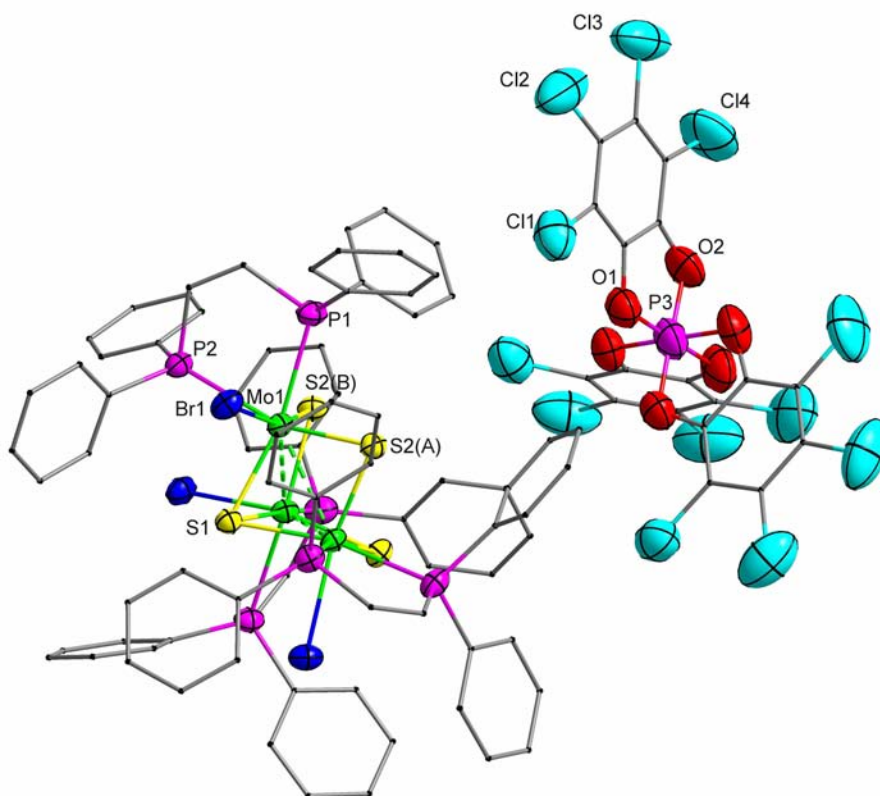


Figura 5.1. Estructura de la sal $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{dppen})_3][\text{TRISPHAT}]$ $[\text{1}][\text{TRISPHAT}]$.

Tabla 5.1. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	[Mo ₃ S ₄ Br ₃ (dppen) ₃][TRISPHAT]		
Fórmula	C ₁₁₄ H ₈₄ Cl ₁₂ Mo ₃ S ₄ P ₇ Br ₃ O ₆	Sistema cristalino	Hexagonal
Grupo espacial	R-3	Peso fórmula	2847.79
a (Å)	22.3920(10)	α (°)	90°
b (Å)	22.3920(10)	β (°)	90°
c (Å)	41.263(4)	γ (°)	120°
Z	6	Vol (Å³)	17918(2)
Color	verde	Tamaño del cristal (mm)	0.410 x 0.380 x 0.250
d_{calc} (mg/m³)	1.584	λ (Å)	0.71073
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	1.798	F (000)	8520
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.0522
Tiempo por marco (s)	25	R (σ)	0.0408
Límites θ (°)	1.44 y 25.0	Límites h, k, l (min/máx)	-19 ≤ h ≤ 26 -26 ≤ k ≤ 26 -49 ≤ l ≤ 48
N° de reflexiones registradas	33404	N° de reflexiones independientes	6967
<i>Resolución y refinamiento</i>			
N° de variables	430	G. O. F. en F²	1.137
N° de restricciones	0		
R1 final ([I>2σ(I)])	0.0380	R1 (todos los datos)	0.0641
wR2 final ([I>2σ(I)])	0.1043	wR2 (todos los datos)	0.1251
Δρ e⁻ residual (e·Å⁻³)	1.191 y -0.507	Máx. desplazam./σ	0.001
$R1 = \sum F_o - F_c / \sum F_o$		$wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right]^{1/2}$	

Tabla 5.2. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia
Mo(1)-S(2)	2.2820(11)
Mo(1)-S(2)#1	2.2999(11)
Mo(1)-S(1)	2.3617(14)
Mo(1)-P(1)	2.5500(12)
Mo(1)-Br(1)	2.6089(6)
Mo(1)-P(2)	2.6215(12)
Mo(1)-Mo(1)#1	2.7791(6)

Tabla 5.3. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(2)-Mo(1)-S(2)#1	98.94(6)	Mo(1)#1-Mo(1)-Mo(1)#2	60.0
S(2)-Mo(1)-S(1)	105.29(4)	Mo(1)#2-S(1)-Mo(1)#1	72.08(5)
S(2)#1-Mo(1)-S(1)	104.72(4)	Mo(1)#2-S(1)-Mo(1)	72.08(5)
S(2)-Mo(1)-P(1)	85.15(4)	Mo(1)#1-S(1)-Mo(1)	72.08(5)
S(2)#1-Mo(1)-P(1)	82.94(4)	Mo(1)-S(2)-Mo(1)#2	74.68(4)
S(1)-Mo(1)-P(1)	165.60(4)	O(2)#1-P(3)-O(2)#2	88.0(3)
S(2)-Mo(1)-Br(1)	159.53(3)	O(2)#1-P(3)-O(2)	88.0(3)
S(2)#1-Mo(1)-Br(1)	92.62(3)	O(2)#2-P(3)-O(2)	88.0(3)
S(1)-Mo(1)-Br(1)	87.83(3)	O(2)#1-P(3)-O(1)#2	90.8(2)
P(1)-Mo(1)-Br(1)	79.55(3)	O(2)#2-P(3)-O(1)#2	92.1(2)
S(2)-Mo(1)-P(2)	88.70(4)	O(2)-P(3)-O(1)#2	178.8(3)
S(2)#1-Mo(1)-P(2)	158.70(4)	O(2)#1-P(3)-O(1)#1	92.1(2)
S(1)-Mo(1)-P(2)	92.22(4)	O(2)#2-P(3)-O(1)#1	178.8(3)
P(1)-Mo(1)-P(2)	77.89(4)	O(2)-P(3)-O(1)#1	90.8(2)
Br(1)-Mo(1)-P(2)	74.91(3)	O(1)#2-P(3)-O(1)#1	89.1(2)
S(2)-Mo(1)-Mo(1)#1	99.05(3)	O(2)#1-P(3)-O(1)	178.8(3)
S(2)#1-Mo(1)-Mo(1)#1	52.37(3)	O(2)#2-P(3)-O(1)	90.8(2)
S(1)-Mo(1)-Mo(1)#1	53.96(2)	O(2)-P(3)-O(1)	92.1(2)
P(1)-Mo(1)-Mo(1)#1	135.29(3)	O(1)#2-P(3)-O(1)	89.1(2)
Br(1)-Mo(1)-Mo(1)#1	101.385(18)	O(1)#1-P(3)-O(1)	89.1(2)
P(2)-Mo(1)-Mo(1)#1	146.18(3)	C(27)-O(1)-P(3)	110.3(4)
S(2)-Mo(1)-Mo(1)#2	52.95(3)	C(28)#1-O(2)-P(3)	111.9(5)
S(2)#1-Mo(1)-Mo(1)#2	98.61(3)	O(1)-C(27)-C(28)	113.5(7)
S(1)-Mo(1)-Mo(1)#2	53.96(2)	O(1)-C(27)-C(32)	124.9(6)
P(1)-Mo(1)-Mo(1)#2	137.95(3)	C(28)-C(27)-C(32)	121.6(7)
Br(1)-Mo(1)-Mo(1)#2	141.741(14)	O(2)#2-C(28)-C(27)	113.2(7)
P(2)-Mo(1)-Mo(1)#2	101.83(3)	O(2)#2-C(28)-C(29)	125.1(8)

Se han utilizado las siguientes transformaciones de simetría para generar las posiciones de los átomos equivalentes:

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

5.2.3. ESTRUCTURA DE $P\text{-}[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3](\text{PF}_6)$ $P\text{-}[\mathbf{4}](\text{PF}_6)$

El intercambio de contraanión Cl^- en el compuesto $P\text{-}[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]\text{Cl}$ por PF_6^- se ha realizado mediante columna cromatográfica, eluyendo el producto con una disolución saturada de KPF_6 en acetona. La obtención de cristales adecuados para su determinación cristalográfica se ha llevado a cabo mediante difusión lenta de una disolución de $P\text{-}[\mathbf{4}](\text{PF}_6)$ en CH_2Cl_2 y tolueno (1:1), para dar lugar a cristales cúbicos, estables y de color verde.

El refinado de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial $R\bar{3}$ no centrosimétrico y perteneciente al sistema cristalino trigonal. Todos los átomos de la unidad clúster y el átomo de fósforo del anión PF_6^- se han refinado anisotrópicamente mientras que los átomos de flúor en el anión PF_6^- se refinaron isotrópicamente. Esta estructura se encuentra depositada en la base de datos CCDC con referencia 270138.

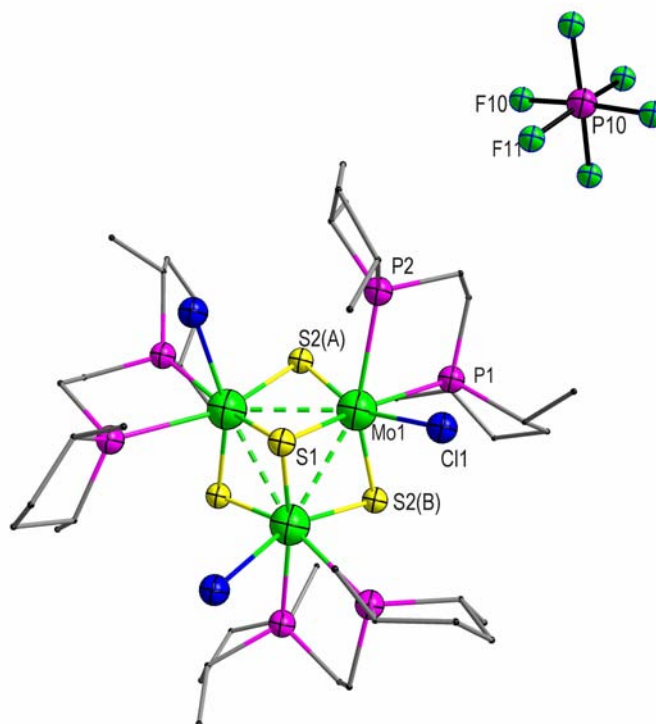


Figura 5.2. Estructura del compuesto $P\text{-}[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3](\text{PF}_6)$ $P\text{-}[\mathbf{4}](\text{PF}_6)$.

Tabla 5.4. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	$P\text{-}[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3](\text{PF}_6)$		
Fórmula	$\text{C}_{42}\text{H}_{84}\text{Mo}_3\text{S}_4\text{P}_7\text{Cl}_3\text{F}_6$	Sistema cristalinico	Hexagonal
Grupo espacial	$R\bar{3}$	Peso fórmula	1442.29
a (Å)	15.404(2)	α (°)	90°
b (Å)	15.404(2)	β (°)	90°
c (Å)	23.058(7)	γ (°)	120°
Z	3	Vol (Å³)	4738.4(18)
Color	verde	Tamaño del cristal (mm)	0.600 x 0.600 x 0.500
d_{calc} (mg/m³)	1.516	λ (Å)	0.71073
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	1.068	F (000)	2208
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.0313
Tiempo por marco (s)	30	R (σ)	0.0399
Límites θ (°)	1.76 y 24.99	Límites h, k, l (min/máx)	-18 ≤ h ≤ 15 -18 ≤ k ≤ 18 -26 ≤ l ≤ 27
N° de reflexiones registradas	8780	N° de reflexiones independientes	3603
<i>Resolución y refinamiento</i>			
N° de variables	186	G. O. F. en F²	1.063
N° de restricciones	1	Parámetro Flack	0.04(6)
R1 final ([I>2sigma(I)])	0.0413	R1 (todos los datos)	0.0445
wR2 final ([I>2sigma(I)])	0.1177	wR2 (todos los datos)	0.1206
$\Delta\rho$ e residual (e·Å⁻³)	1.080 y -0.558	Máx. desplazam./σ	< 0.001
$R1 = \sum \ F_0\ - F_c / \sum F_0$		$wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$	

Tabla 5.5. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia
Mo(1)-S(2)#1	2.2837(17)
Mo(1)-S(2)	2.3273(16)
Mo(1)-S(1)	2.3601(19)
Mo(1)-Cl(1)	2.4869(17)
Mo(1)-P(1)	2.5679(17)
Mo(1)-P(2)	2.6408(17)
Mo(1)-Mo(1)#1	2.8011(8)
S(1)-Mo(1)#1	2.3601(19)

Tabla 5.6. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(2)#1-Mo(1)-S(2)	98.77(9)	S(2)-Mo(1)-Mo(1)#1	98.19(4)
S(2)#1-Mo(1)-S(1)	105.36(5)	S(1)-Mo(1)-Mo(1)#1	53.60(4)
S(2)-Mo(1)-S(1)	103.99(5)	Cl(1)-Mo(1)-Mo(1)#1	137.48(4)
S(2)#1-Mo(1)-Cl(1)	158.93(6)	P(1)-Mo(1)-Mo(1)#1	141.03(5)
S(2)-Mo(1)-Cl(1)	96.94(6)	P(2)-Mo(1)-Mo(1)#1	100.78(4)
S(1)-Mo(1)-Cl(1)	84.22(6)	S(2)#1-Mo(1)-Mo(1)#2	99.26(4)
S(2)#1-Mo(1)-P(1)	88.29(6)	S(2)-Mo(1)-Mo(1)#2	51.89(4)
S(2)-Mo(1)-P(1)	79.62(6)	S(1)-Mo(1)-Mo(1)#2	53.60(4)
S(1)-Mo(1)-P(1)	164.94(6)	Cl(1)-Mo(1)-Mo(1)#2	101.48(4)
Cl(1)-Mo(1)-P(1)	80.82(6)	P(1)-Mo(1)-Mo(1)#2	131.49(4)
S(2)#1-Mo(1)-P(2)	83.93(7)	P(2)-Mo(1)-Mo(1)#2	149.53(4)
S(2)-Mo(1)-P(2)	158.02(6)	Mo(1)#1-Mo(1)-Mo(1)#2	60.0
S(1)-Mo(1)-P(2)	96.19(5)	Mo(1)-S(1)-Mo(1)#1	72.80(7)
Cl(1)-Mo(1)-P(2)	76.30(6)	Mo(1)-S(1)-Mo(1)#2	72.80(7)
P(1)-Mo(1)-P(2)	78.66(6)	Mo(1)#1-S(1)-Mo(1)#2	72.80(7)
S(2)#1-Mo(1)-Mo(1)#1	53.30(4)	Mo(1)#2-S(2)-Mo(1)	74.81(5)

Se han utilizado las siguientes transformaciones de simetría para generar las posiciones de los átomos equivalentes:

#1 -y,x-y,z #2 -x+y,-x,z #3 -x+y,-x+1,z #4 -y+1,x-y+1,z

5.2.4. ESTRUCTURA DE $M-[Mo_3S_4Cl_3((S,S)\text{-Me-BPE})_3](PF_6)$ $M\text{-[4]}(PF_6)$

Previamente a la cristalización de este compuesto, se ha reemplazado el contraanión Cl por PF_6^- , al igual que en el caso anterior, mediante columna cromatográfica de sílica gel, eluyendo el complejo con una disolución saturada de KPF_6^- en acetona. Mediante difusión lenta del complejo en CH_2Cl_2 y tolueno (1:1) se han obtenido cristales verdes en forma de cubo, de morfología homogénea y análoga a la del compuesto anterior.

El refinado de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial no centrosimétrico $R\bar{3}$ trigonal. Todos los átomos de la unidad clúster y el átomo de fósforo del anión PF_6^- se han refinado anisotrópicamente mientras que los átomos de flúor en el anión PF_6^- se refinaron isotrópicamente. La estructura se encuentra depositada en la base de datos CCDC con referencia 270139.

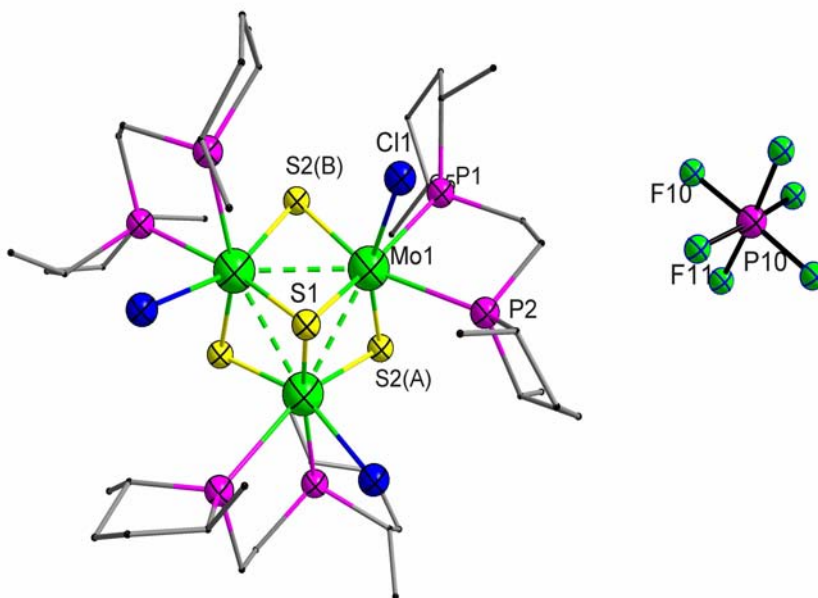


Figura 5.3. Estructura del compuesto $M-[Mo_3S_4Cl_3((S,S)\text{-Me-BPE})_3](PF_6)$ $M\text{-[4]}(PF_6)$.

Tabla 5.7. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	<i>M</i> -[Mo ₃ S ₄ Cl ₃ ((<i>S,S</i>)-Me-BPE) ₃](PF ₆)		
Fórmula	C ₄₂ H ₈₄ Cl ₃ Mo ₃ S ₄ P ₇ F ₆	Sistema cristalinico	Hexagonal
Grupo espacial	R $\bar{3}$	Peso fórmula	1442.29
a (Å)	15.3572(4)	α (°)	90°
b (Å)	15.3572(4)	β (°)	90°
c (Å)	23.0235(13)	γ (°)	120°
Z	3	Vol (Å³)	4702.5(3)
Color	verde	Tamaño del cristal (mm)	0.600 x 0.600 x 0.500
d_{calc} (mg/m³)	1.528	λ (Å)	0.71073
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	1.077	F (000)	2208
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.0451
Tiempo por marco (s)	25	R (σ)	0.0548
Límites θ (°)	1.77 y 28.28	Límites h, k, l (min/máx)	-17 ≤ h ≤ 18 -18 ≤ k ≤ 18 -27 ≤ l ≤ 17
N° de reflexiones registradas	8751	N° de reflexiones independientes	2948
<i>Resolución y refinamiento</i>			
N° de variables	186	G. O. F. en F²	1.069
N° de restricciones	1	Parámetro Flack	0.00(8)
R1 final ([I>2sigma(I)])	0.0454	R1 (todos los datos)	0.0518
wR2 final ([I>2sigma(I)])	0.1192	wR2 (todos los datos)	0.1233
$\Delta\rho$ e residual (e·Å⁻³)	1.057 y -0.804	Máx. desplazam./σ	< 0.001

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum F_0} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)]}{\sum [w(F_0^2)]} \right]^{1/2}$$

Tabla 5.8. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia
Mo(1)-S(2)	2.2820(18)
Mo(1)-S(2)#1	2.3216(17)
Mo(1)-Cl(1)	2.4840(18)
Mo(1)-S(1)	2.362(2)
Mo(1)-P(2)	2.5564(19)
Mo(1)-P(1)	2.6329(19)
Mo(1)-Mo(1)#1	2.7978(8)
Mo(1)-Mo(1)#2	2.7978(8)
S(2)-Mo(1)#2	2.3216(17)
S(1)-Mo(1)#1	2.362(2)
S(1)-Mo(1)#2	2.362(2)

Tabla 5.9. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(2)#1-Mo(1)-S(2)	98.74(11)	S(2)-Mo(1)-Mo(1)#2	51.94(5)
S(2)#1-Mo(1)-S(1)	105.38(6)	S(1)-Mo(1)-Mo(1)#2	53.69(5)
S(2)-Mo(1)-S(1)	104.11(6)	Cl(1)-Mo(1)-Mo(1)#2	101.48(5)
S(2)#1-Mo(1)-Cl(1)	158.98(7)	P(1)-Mo(1)-Mo(1)#2	131.38(5)
S(2)-Mo(1)-Cl(1)	96.92(8)	P(2)-Mo(1)-Mo(1)#2	149.48(5)
S(1)-Mo(1)-Cl(1)	84.15(7)	S(2)#1-Mo(1)-Mo(1)#1	53.24(5)
S(2)#1-Mo(1)-P(1)	88.38(8)	S(2)-Mo(1)-Mo(1)#1	98.21(5)
S(2)-Mo(1)-P(1)	79.47(7)	S(1)-Mo(1)-Mo(1)#1	53.69(5)
S(1)-Mo(1)-P(1)	164.85(8)	Cl(1)-Mo(1)-Mo(1)#1	137.52(5)
Cl(1)-Mo(1)-P(1)	80.78(8)	P(1)-Mo(1)-Mo(1)#1	141.05(6)
S(2)#1-Mo(1)-P(2)	83.90(8)	P(2)-Mo(1)-Mo(1)#1	100.69(6)
S(2)-Mo(1)-P(2)	158.05(7)	Mo(1)#2-Mo(1)-Mo(1)#1	60.0
S(1)-Mo(1)-P(2)	96.06(7)	Mo(1)#1-S(1)-Mo(1)#2	72.61(9)
Cl(1)-Mo(1)-P(2)	76.39(7)	Mo(1)#1-S(1)-Mo(1)	72.61(9)
P(1)-Mo(1)-P(2)	78.83(7)	Mo(1)#2-S(1)-Mo(1)	72.61(9)
S(2)#1-Mo(1)-Mo(1)#2	99.20(5)	Mo(1)#2-S(2)-Mo(1)	74.82(7)

Se han utilizado las siguientes transformaciones de simetría para generar las posiciones de los átomos equivalentes: #1 $-y+1, x-y, z$ #2 $-x+y+1, -x+1, z$ #3 $-y+2, x-y+1, z$ #4 $-x+y+1, -x+2, z$

5.2.5. ESTRUCTURA DE $P\text{-}[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]\text{Br } P\text{-}[5]\text{Br}$

La obtención de cristales de calidad adecuada para su determinación cristalográfica se ha realizado mediante difusión lenta de éter en una disolución de CH_3CN que contenía este compuesto. Los cristales obtenidos de esta manera se presentan en forma de prisma de color azul estables al aire.

El refinado de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial $P2(1)$ no centrosimétrico y perteneciente al sistema cristalino monoclinico. Todos los átomos de la unidad clúster y el anión bromo se han refinado anisotrópicamente. Tras cumplir los criterios de convergencia, el pico de densidad residual positiva fue de $4 \text{ e}/\text{\AA}^3$, el cual está situado a 0.9 \AA de un átomo de W y por tanto carece de significado químico. Las distancias y ángulos interatómicos más importantes del catión $P\text{-}[5]^+$ se muestran en las tablas 5.14 y 5.15.

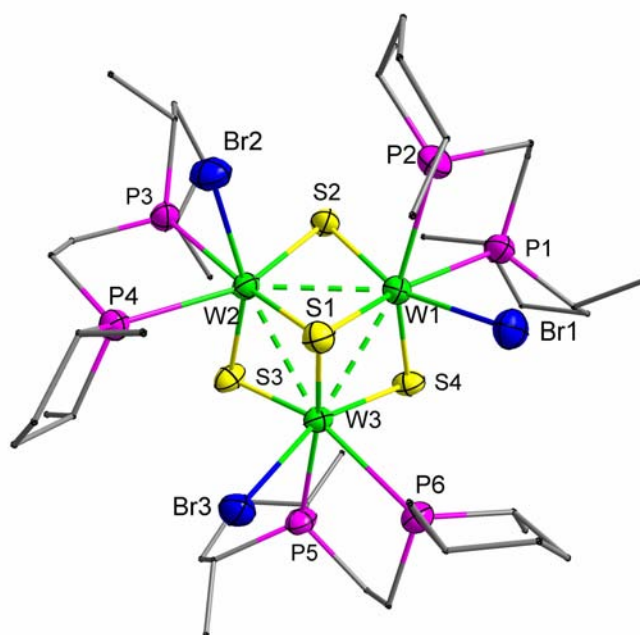


Figura 5.4. Estructura del compuesto $P\text{-}[5]^+$.

Tabla 5.10. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	<i>P</i> -[W ₃ S ₄ Br ₃ ((<i>R,R</i>)-Me-BPE) ₃]Br		
Fórmula	C ₄₂ H ₈₄ W ₃ S ₄ Br ₄ P ₆	Sistema cristalinico	monoclinico
Grupo espacial	<i>P2(1)</i>	Peso fórmula	1774.34
a (Å)	12.0152(9)	α (°)	90
b (Å)	19.7379(15)	β (°)	98.948(2)
c (Å)	15.0015(12)	γ (°)	90
Z	2	Vol (Å³)	3520.7(5)
Color	azul	Tamaño del cristal (mm)	0.320 x 0.230 x 0.180
d_{calc} (mg/m³)	1.674	λ (Å)	0.71073
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	7.437	F (000)	1704
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.0544
Tiempo por marco (s)	20	R (σ)	0.1036
Límites θ (°)	1.37 y 25°	Límites h, k, l (min/máx)	-10 ≤ h ≤ 14 -23 ≤ k ≤ 21 -17 ≤ l ≤ 12
N° de reflexiones registradas	19168	N° de reflexiones independientes	11606
<i>Resolución y refinamiento</i>			
N° de variables	532	G. O. F. en F²	0.937
N° de restricciones	3	Parámetro de Flack	0.020(16)
R1 final ([I>2σ(I)])	0.0582	R1 (todos los datos)	0.0830
wR2 final ([I>2σ(I)])	0.1549	wR2 (todos los datos)	0.1744
Δρ e⁻ residual (e · Å⁻³)	4.032 y -1.558	Máx. desplazam./σ	<0.001

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum F_0}$$

$$wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 5.11. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
W(1)-S(2)	2.292(5)	W(2)-P(3)	2.560(5)
W(1)-S(4)	2.315(5)	W(2)-P(4)	2.622(5)
W(1)-S(1)	2.367(5)	W(2)-Br(2)	2.635(2)
W(1)-P(1)	2.561(5)	W(2)-W(3)	2.7978(10)
W(1)-Br(1)	2.627(2)	W(3)-S(4)	2.294(5)
W(1)-P(2)	2.639(5)	W(3)-S(3)	2.303(5)
W(1)-W(2)	2.7896(10)	W(3)-S(1)	2.376(5)
W(1)-W(3)	2.7912(10)	W(3)-P(5)	2.557(5)
W(2)-S(3)	2.282(4)	W(3)-Br(3)	2.629(2)
W(2)-S(2)	2.315(5)	W(3)-P(6)	2.637(5)
W(2)-S(1)	2.372(5)		

Tabla 5.12. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(2)-W(1)-S(4)	98.51(18)	S(2)-W(2)-Br(2)	95.87(13)
S(2)-W(1)-S(1)	105.36(18)	S(1)-W(2)-Br(2)	84.78(13)
S(4)-W(1)-S(1)	105.11(18)	P(3)-W(2)-Br(2)	81.41(13)
S(2)-W(1)-P(1)	88.81(18)	P(4)-W(2)-Br(2)	75.76(13)
S(4)-W(1)-P(1)	79.12(18)	S(3)-W(2)-W(1)	99.07(13)
S(1)-W(1)-P(1)	164.17(19)	S(2)-W(2)-W(1)	52.36(12)
S(2)-W(1)-Br(1)	159.97(13)	S(1)-W(2)-W(1)	53.86(12)
S(4)-W(1)-Br(1)	96.35(14)	P(3)-W(2)-W(1)	131.44(12)
S(1)-W(1)-Br(1)	83.49(14)	P(4)-W(2)-W(1)	149.37(13)
P(1)-W(1)-Br(1)	80.86(15)	Br(2)-W(2)-W(1)	101.93(6)
S(2)-W(1)-P(2)	85.65(18)	S(3)-W(2)-W(3)	52.74(12)
S(4)-W(1)-P(2)	157.10(19)	S(2)-W(2)-W(3)	98.89(12)
S(1)-W(1)-P(2)	95.33(19)	S(1)-W(2)-W(3)	53.95(12)
P(1)-W(1)-P(2)	78.46(19)	P(3)-W(2)-W(3)	139.52(12)
Br(1)-W(1)-P(2)	75.53(14)	P(4)-W(2)-W(3)	101.17(12)
S(2)-W(1)-W(2)	53.11(12)	Br(2)-W(2)-W(3)	138.44(6)
S(4)-W(1)-W(2)	98.10(13)	W(1)-W(2)-W(3)	59.94(3)
S(1)-W(1)-W(2)	54.03(13)	S(4)-W(3)-S(3)	98.2(2)
P(1)-W(1)-W(2)	141.30(14)	S(4)-W(3)-S(1)	105.50(18)
Br(1)-W(1)-W(2)	137.36(7)	S(3)-W(3)-S(1)	104.24(17)
P(2)-W(1)-W(2)	102.28(13)	S(4)-W(3)-P(5)	89.24(18)
S(2)-W(1)-W(3)	99.64(12)	S(3)-W(3)-P(5)	79.61(17)
S(4)-W(1)-W(3)	52.39(12)	S(1)-W(3)-P(5)	163.84(18)
S(1)-W(1)-W(3)	54.09(12)	S(4)-W(3)-Br(3)	158.83(14)
P(1)-W(1)-W(3)	131.44(13)	S(3)-W(3)-Br(3)	98.07(15)
Br(1)-W(1)-W(3)	100.06(6)	S(1)-W(3)-Br(3)	83.36(13)
P(2)-W(1)-W(3)	149.35(14)	P(5)-W(3)-Br(3)	80.54(13)
W(2)-W(1)-W(3)	60.18(3)	S(4)-W(3)-P(6)	82.81(18)
S(3)-W(2)-S(2)	99.78(19)	S(3)-W(3)-P(6)	156.99(16)
S(3)-W(2)-S(1)	105.00(17)	S(1)-W(3)-P(6)	97.52(17)
S(2)-W(2)-S(1)	104.48(18)	P(5)-W(3)-P(6)	77.42(17)
S(3)-W(2)-P(3)	87.43(17)	Br(3)-W(3)-P(6)	76.91(13)
S(2)-W(2)-P(3)	79.08(17)	S(4)-W(3)-W(1)	53.08(12)
S(1)-W(2)-P(3)	166.04(17)	S(3)-W(3)-W(1)	98.51(13)
S(3)-W(2)-P(4)	84.35(19)	S(1)-W(3)-W(1)	53.81(12)
S(2)-W(2)-P(4)	157.40(17)	P(5)-W(3)-W(1)	141.89(13)
S(1)-W(2)-P(4)	95.73(18)	Br(3)-W(3)-W(1)	136.68(6)
P(3)-W(2)-P(4)	78.92(17)	P(6)-W(3)-W(1)	100.33(11)
S(3)-W(2)-Br(2)	158.69(15)	S(4)-W(3)-W(2)	98.38(13)

Tabla 5.12 (continuación)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(2)-W(1)-S(4)	98.51(18)	S(2)-W(2)-Br(2)	95.87(13)
S(2)-W(1)-S(1)	105.36(18)	S(1)-W(2)-Br(2)	84.78(13)
S(4)-W(1)-S(1)	105.11(18)	P(3)-W(2)-Br(2)	81.41(13)
S(2)-W(1)-P(1)	88.81(18)	P(4)-W(2)-Br(2)	75.76(13)
S(4)-W(1)-P(1)	79.12(18)	S(3)-W(2)-W(1)	99.07(13)
S(1)-W(1)-P(1)	164.17(19)	S(2)-W(2)-W(1)	52.36(12)
S(2)-W(1)-Br(1)	159.97(13)	S(1)-W(2)-W(1)	53.86(12)
S(4)-W(1)-Br(1)	96.35(14)	P(3)-W(2)-W(1)	131.44(12)
S(1)-W(1)-Br(1)	83.49(14)	P(4)-W(2)-W(1)	149.37(13)
P(1)-W(1)-Br(1)	80.86(15)	Br(2)-W(2)-W(1)	101.93(6)
S(2)-W(1)-P(2)	85.65(18)	S(3)-W(2)-W(3)	52.74(12)
S(4)-W(1)-P(2)	157.10(19)	S(2)-W(2)-W(3)	98.89(12)
S(1)-W(1)-P(2)	95.33(19)	S(1)-W(2)-W(3)	53.95(12)
P(1)-W(1)-P(2)	78.46(19)	P(3)-W(2)-W(3)	139.52(12)
Br(1)-W(1)-P(2)	75.53(14)	P(4)-W(2)-W(3)	101.17(12)
S(2)-W(1)-W(2)	53.11(12)	Br(2)-W(2)-W(3)	138.44(6)
S(4)-W(1)-W(2)	98.10(13)	W(1)-W(2)-W(3)	59.94(3)
S(1)-W(1)-W(2)	54.03(13)	S(4)-W(3)-S(3)	98.2(2)
P(1)-W(1)-W(2)	141.30(14)	S(4)-W(3)-S(1)	105.50(18)
Br(1)-W(1)-W(2)	137.36(7)	S(3)-W(3)-S(1)	104.24(17)
P(2)-W(1)-W(2)	102.28(13)	S(4)-W(3)-P(5)	89.24(18)
S(2)-W(1)-W(3)	99.64(12)	S(3)-W(3)-P(5)	79.61(17)
S(4)-W(1)-W(3)	52.39(12)	S(1)-W(3)-P(5)	163.84(18)
S(1)-W(1)-W(3)	54.09(12)	S(4)-W(3)-Br(3)	158.83(14)
P(1)-W(1)-W(3)	131.44(13)	S(3)-W(3)-Br(3)	98.07(15)
Br(1)-W(1)-W(3)	100.06(6)	S(1)-W(3)-Br(3)	83.36(13)
P(2)-W(1)-W(3)	149.35(14)	P(5)-W(3)-Br(3)	80.54(13)
W(2)-W(1)-W(3)	60.18(3)	S(4)-W(3)-P(6)	82.81(18)
S(3)-W(2)-S(2)	99.78(19)	S(3)-W(3)-P(6)	156.99(16)
S(3)-W(2)-S(1)	105.00(17)	S(1)-W(3)-P(6)	97.52(17)
S(2)-W(2)-S(1)	104.48(18)	P(5)-W(3)-P(6)	77.42(17)
S(3)-W(2)-P(3)	87.43(17)	Br(3)-W(3)-P(6)	76.91(13)
S(2)-W(2)-P(3)	79.08(17)	S(4)-W(3)-W(1)	53.08(12)
S(1)-W(2)-P(3)	166.04(17)	S(3)-W(3)-W(1)	98.51(13)
S(3)-W(2)-P(4)	84.35(19)	S(1)-W(3)-W(1)	53.81(12)
S(2)-W(2)-P(4)	157.40(17)	P(5)-W(3)-W(1)	141.89(13)
S(1)-W(2)-P(4)	95.73(18)	Br(3)-W(3)-W(1)	136.68(6)
P(3)-W(2)-P(4)	78.92(17)	P(6)-W(3)-W(1)	100.33(11)
S(3)-W(2)-Br(2)	158.69(15)	S(4)-W(3)-W(2)	98.38(13)

Tabla 5.12 (continuación)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(3)-W(3)-W(2)	52.06(11)	W(1)-S(1)-W(2)	72.11(15)
S(1)-W(3)-W(2)	53.84(13)	W(1)-S(1)-W(3)	72.10(14)
P(5)-W(3)-W(2)	131.64(13)	W(2)-S(1)-W(3)	72.21(14)
Br(3)-W(3)-W(2)	102.27(6)	W(1)-S(2)-W(2)	74.53(14)
P(6)-W(3)-W(2)	150.79(12)	W(2)-S(3)-W(3)	75.20(14)
W(1)-W(3)-W(2)	59.88(3)	W(3)-S(4)-W(1)	74.53(14)

5.2.6. ESTRUCTURA DE P -[W₃Se₄Br₃((*R,R*)-Me-BPE)₃](PF₆) · CH₂Cl₂ P -[7](PF₆)

La cristalización de este compuesto para su determinación estructural se ha llevado a cabo mediante difusión lenta de éter en una disolución del clúster en diclorometano, dando lugar a cristales de calidad adecuada, estables y con morfología prismática de color verde.

El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial $R\bar{3}$ no centrosimétrico y perteneciente al sistema cristalino hexagonal. Todos los átomos de la unidad clúster y el anión PF₆⁻ se han refinado anisotrópicamente. En el último mapa de Fourier se ha localizado una molécula de diclorometano que se refinó isotrópicamente, como un grupo rígido. Los hidrógenos en esta molécula no se incluyeron en el refinamiento.

Las distancias y ángulos interatómicos más importantes del catión P -[7]⁺ se muestran en las tablas 5.17 y 5.18.

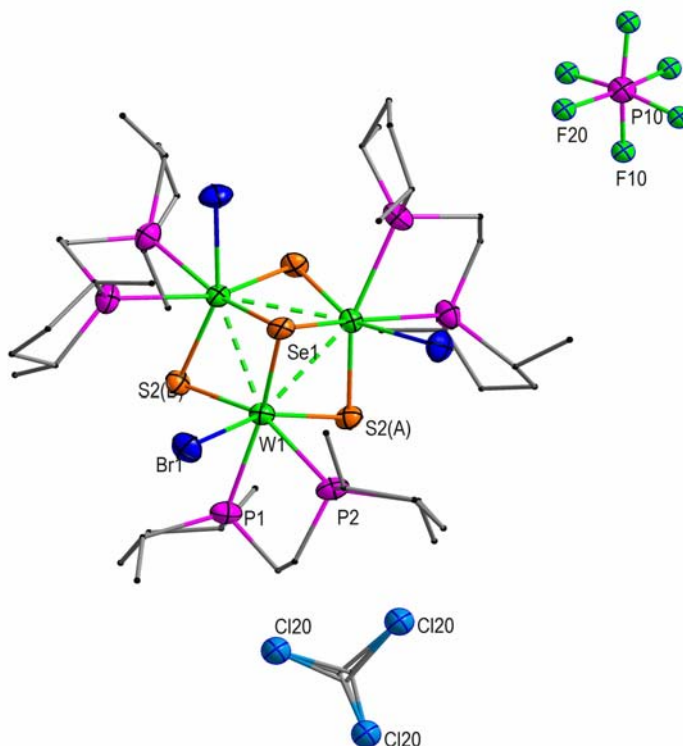


Figura 5.5. Estructura del compuesto P -[7](PF₆).

Tabla 5.13. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	<i>P</i> -[W ₃ Se ₄ Br ₃ ((<i>R,R</i>)-Me-BPE) ₃](PF ₆) · CH ₂ Cl ₂		
Fórmula	C ₄₃ H ₈₆ W ₃ Cl ₂ Se ₄ Br ₃ P ₇ F ₆	Sistema cristalinico	Hexagonal
Grupo espacial	R $\bar{3}$	Peso fórmula	2111.93
a (Å)	15.6097(11)	α (°)	90
b (Å)	15.6097(11)	β (°)	90
c (Å)	23.225(3)	γ (°)	120
Z	3	Vol (Å³)	4900.9(9)
Color	verde	Tamaño del cristal (mm)	0.260 x 0.160 x 0.140
d_{calc} (mg/m³)	2.147	λ (Å)	0.71073
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	9.630	F (000)	3000
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.0384
Tiempo por marco (s)	20	R (σ)	0.0479
Límites θ (°)	2.31 y 24.99°	Límites h, k, l (min/máx)	-18 ≤ h ≤ 18 -18 ≤ k ≤ 18 -16 ≤ l ≤ 27
N° de reflexiones registradas	9032	N° de reflexiones independientes	3092
<i>Resolución y refinamiento</i>			
N° de variables	198	G. O. F. en F²	1.005
N° de restricciones	1	Parámetro de Flack	0.013(14)
R1 final ([I>2sigma(I)])	0.0294	R1 (todos los datos)	0.0337
wR2 final ([I>2sigma(I)])	0.0714	wR2 (todos los datos)	0.0739
$\Delta\rho$ e residual (e · Å⁻³)	0.981 y -1.267	Máx. desplazam./σ	<0.001

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum F_0} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)]}{\sum [w(F_0^2)]} \right]^{1/2}$$

Tabla 5.14. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia
W(1)-Se(2)	2.4113(10)
W(1)-Se(2)#1	2.4496(10)
W(1)-Se(1)	2.4865(12)
W(1)-P(1)	2.564(3)
W(1)-Br(1)	2.6319(10)
W(1)-P(2)	2.654(3)
W(1)-W(1)#1	2.8670(6)

Tabla 5.15. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
Se(2)-W(1)-Se(2)#1	98.98(5)	Se(2)#1-W(1)-W(1)#1	53.24(2)
Se(2)-W(1)-Se(1)	107.38(3)	Se(1)-W(1)-W(1)#1	54.79(2)
Se(2)#1-W(1)-Se(1)	106.18(3)	P(1)-W(1)-W(1)#1	131.50(6)
Se(2)-W(1)-P(1)	87.18(7)	Br(1)-W(1)-W(1)#1	101.06(3)
Se(2)#1-W(1)-P(1)	78.27(7)	P(2)-W(1)-W(1)#1	149.64(6)
Se(1)-W(1)-P(1)	163.53(7)	Se(2)-W(1)-W(1)#2	54.48(2)
Se(2)-W(1)-Br(1)	158.42(4)	Se(2)#1-W(1)-W(1)#2	99.35(3)
Se(2)#1-W(1)-Br(1)	96.32(4)	Se(1)-W(1)-W(1)#2	54.79(2)
Se(1)-W(1)-Br(1)	82.63(3)	P(1)-W(1)-W(1)#2	141.07(7)
P(1)-W(1)-Br(1)	81.11(7)	Br(1)-W(1)-W(1)#2	137.21(3)
Se(2)-W(1)-P(2)	83.59(7)	P(2)-W(1)-W(1)#2	101.04(6)
Se(2)#1-W(1)-P(2)	156.48(7)	W(1)#1-W(1)-W(1)#2	60.0
Se(1)-W(1)-P(2)	95.15(6)	W(1)#2-Se(1)-W(1)#1	70.41(4)
P(1)-W(1)-P(2)	78.51(9)	W(1)#2-Se(1)-W(1)	70.41(4)
Br(1)-W(1)-P(2)	76.38(7)	W(1)#1-Se(1)-W(1)	70.41(4)
Se(2)-W(1)-W(1)#1	100.28(3)	W(1)-Se(2)-W(1)#2	72.28(3)

Se han utilizado las siguientes transformaciones de simetría para generar las posiciones de los átomos equivalentes:

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

#4 $-x+y, -x, z$ #5 $-y+1, x-y, z$ #6 $-x+y+1, -x+1, z$

5.2.7. ESTRUCTURA DE $P\text{-[W}_3\text{S}_4\text{H}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3\text{]Br } P\text{-[10]Br}$

Para la determinación estructural de este clúster, se ha llevado a cabo la cristalización mediante difusión lenta de éter en una disolución del compuesto en diclorometano, de manera que la morfología de los cristales, que son estables y cuya calidad es adecuada, es de cubos de color rosa.

El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial $R\bar{3}$ no centrosimétrico y perteneciente al sistema cristalino hexagonal. Todos los átomos de la unidad clúster y el anión bromo se han refinado anisotrópicamente. Las distancias y ángulos interatómicos más importantes del catión $P\text{-[10]}^+$ se muestran en las tablas 5.20 y 5.21.

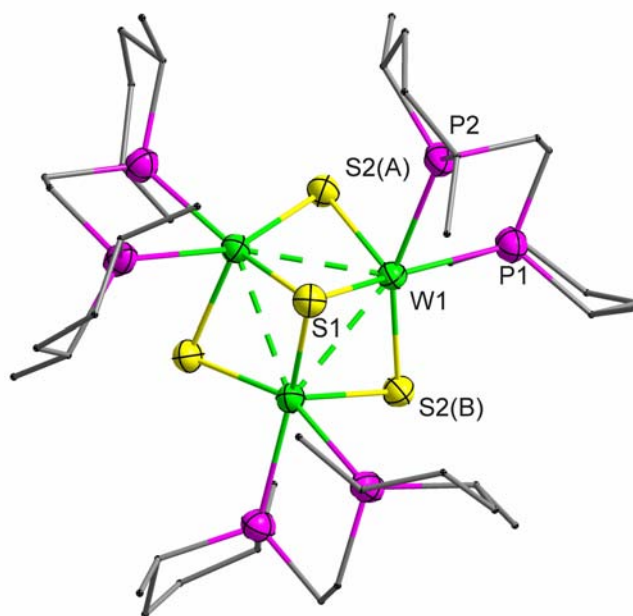


Figura 5.6. Estructura del clúster catiónico $P\text{-[10]}^+$.

Tabla 5.16. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinó

<i>Datos cristalinós</i>			
Especie	<i>P</i> -[W ₃ S ₄ H ₃ ((<i>R,R</i>)-Me-BPE) ₃]Br		
Fórmula	C ₄₂ H ₈₇ W ₃ S ₄ P ₆ Br	Sistema cristalinó	Hexagonal
Grupo espacial	R $\bar{3}$	Peso fórmula	1534.61
a (Å)	14.9636(10)	α (°)	90
b (Å)	14.9636(10)	β (°)	90
c (Å)	23.254(3)	γ (°)	120
Z	3	Vol (Å³)	4509.2(7)
Color	rosa	Tamaño del cristal (mm)	0.200 x 0.180 x 0.140
d_{calc} (mg/m³)	1.695	λ (Å)	0.71073
Coficiente de absorción (mm⁻¹)	6.714	F (000)	2241
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.0275
Tiempo por marco (s)	20	R (σ)	0.0428
Límites θ (°)	1.80 y 25.99	Límites h, k, l (min/máx)	-18 ≤ h ≤ 13 -14 ≤ k ≤ 18 -28 ≤ l ≤ 28
N° de reflexiones registradas	8163	N° de reflexiones independientes	3780
<i>Resolución y refinó</i>			
N° de variables	169	G. O. F. en F²	1.055
N° de restricciones	1	Parámetro de Flack	0.043(13)
R1 final ([I>2sigma(I)])	0.0301	R1 (todos los datos)	0.0349
wR2 final ([I>2sigma(I)])	0.0820	wR2 (todos los datos)	0.0863
$\Delta\rho$ e residual (e·Å⁻³)	1.648 y -1.040	Máx. desplazam./σ	0.001

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum F_0} \quad wR2 = \frac{\left[\sum [w(F_0^2 - F_c^2)]^2 \right]^{1/2}}{\left[\sum [w(F_0^2)] \right]^{1/2}}$$

Tabla 5.17. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia
W(1)-S(2)#1	2.334(2)
W(1)-S(2)	2.350(2)
W(1)-S(1)	2.364(3)
W(1)-P(1)	2.491(2)
W(1)-P(2)	2.548(2)
W(1)-W(1)#1	2.7753(5)

Tabla 5.18. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(2)#1-W(1)-S(2)	105.36(11)	S(1)-W(1)-W(1)#1	54.05(5)
S(2)#1-W(1)-S(1)	105.40(6)	P(1)-W(1)-W(1)#1	137.42(5)
S(2)-W(1)-S(1)	104.90(6)	P(2)-W(1)-W(1)#1	141.34(5)
S(2)#1-W(1)-P(1)	83.51(8)	S(2)#1-W(1)-W(1)#2	101.90(5)
S(2)-W(1)-P(1)	89.82(8)	S(2)-W(1)-W(1)#2	53.41(5)
S(1)-W(1)-P(1)	159.66(7)	S(1)-W(1)-W(1)#2	54.05(5)
S(2)#1-W(1)-P(2)	158.02(7)	P(1)-W(1)-W(1)#2	143.11(6)
S(2)-W(1)-P(2)	88.06(8)	P(2)-W(1)-W(1)#2	100.08(5)
S(1)-W(1)-P(2)	87.30(7)	W(1)#1-W(1)-W(1)#2	60.0
P(1)-W(1)-P(2)	79.12(7)	W(1)-S(1)-W(1)#1	71.90(9)
S(2)#1-W(1)-W(1)#1	53.93(5)	W(1)-S(1)-W(1)#2	71.90(9)
S(2)-W(1)-W(1)#1	101.50(5)	W(1)#1-S(1)-W(1)#2	71.90(9)
W(1)#2-S(2)-W(1)	72.67(6)		

Se han utilizado las siguientes transformaciones de simetría para generar las posiciones de los átomos equivalentes:

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

5.2.8. ESTRUCTURA DE $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dhmpe})_3]\text{Cl}$ **[11]Cl**

Los cristales del clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dhmpe})_3]\text{Cl}$ **[11]Cl** se han obtenido por difusión lenta de una disolución acuosa de HCl que contenía el clúster **[11]**. La toma de datos se ha llevado a cabo con éxito a partir de un cristal de forma cuboidal, de color verde y estable; las medidas se han realizado según las condiciones expresadas en la tabla 5.22.

El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial $R\bar{3}$ centrosimétrico y perteneciente al sistema cristalino hexagonal. Todos los átomos de la unidad clúster se han refinado anisotrópicamente. Se ha encontrado un átomo de cloro aislado sobre una posición especial situada en el eje “c” y se ha refinado anisotrópicamente. Además, dos grupos hidroxilo terminales aparecen desordenados sobre dos posiciones, O(2)/O(22) y O(3)/O(33), con ocupaciones parciales de 70/30 y 75/25, respectivamente.

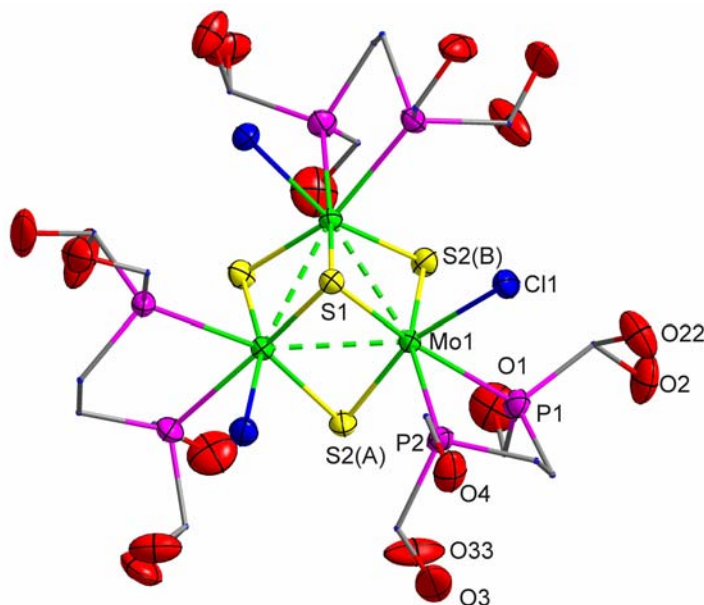


Figura 5.7. Estructura del compuesto **[11]⁺**.

Tabla 5.19. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	[Mo ₃ S ₄ Cl ₃ (dhmpe) ₃]Cl	Sistema cristalinico	Hexagonal
Fórmula	C ₁₈ H ₄₈ Mo ₃ Cl ₄ S ₄ P ₆ O ₁₂	Peso fórmula	1200.24
Grupo espacial	R-3	α (°)	90
a (Å)	12.6863(12)	β (°)	90
b (Å)	12.6863(12)	γ (°)	120
c (Å)	43.813(8)	Vol (Å³)	6106.6(14)
Z	6	Tamaño del cristal (mm)	0.200 x 0.140 x 0.140
Color	verde	λ (Å)	0.71073
d_{calc} (mg/m³)	1.958	F (000)	3600
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	1.663		
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.0615
Tiempo por marco (s)	25	R (σ)	0.0578
Límites θ (°)	1.91 y 30.55	Límites h, k, l (min/máx)	-17 ≤ h ≤ 18 -18 ≤ k ≤ 13 -38 ≤ l ≤ 62
Nº de reflexiones registradas	16730	Nº de reflexiones independientes	3983
<i>Resolución y refinamiento</i>			
Nº de variables	160	G. O. F. en F²	1.072
Nº de restricciones	0	R1 (todos los datos)	0.0770
R1 final ([I>2σ(I)])	0.0472	wR2 (todos los datos)	0.1300
wR2 final ([I>2σ(I)])	0.1181	Máx. desplazam./σ	0.001
Δρ e⁻ residual (e·Å⁻³)	1.080 y -1.076		

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum F_0} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)]}{\sum [w(F_0^2)]} \right]^{1/2}$$

Tabla 5.20. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia
Mo(1)-S(2)	2.2757(12)
Mo(1)-S(2)#1	2.3232(12)
Mo(1)-S(1)	2.3599(14)
Mo(1)-Cl(1)	2.5178(12)
Mo(1)-P(1)	2.5288(13)
Mo(1)-P(2)	2.5852(13)
Mo(1)-Mo(1)#1	2.7702(7)

Tabla 5.21. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(2)-Mo(1)-S(2)#1	96.91(7)	Mo(1)#1-Mo(1)-Mo(1)#2	60.0
S(2)-Mo(1)-S(1)	106.37(4)	Mo(1)#1-S(1)-Mo(1)#2	71.88(5)
S(2)#1-Mo(1)-S(1)	104.84(4)	Mo(1)#1-S(1)-Mo(1)	71.88(5)
S(2)-Mo(1)-Cl(1)	162.12(4)	Mo(1)#2-S(1)-Mo(1)	71.88(5)
S(2)#1-Mo(1)-Cl(1)	94.05(5)	Mo(1)-S(2)-Mo(1)#2	74.07(4)
S(1)-Mo(1)-Cl(1)	84.28(4)	C(3)-P(1)-C(1)	100.7(3)
S(2)-Mo(1)-P(1)	85.92(4)	C(3)-P(1)-C(2)	105.0(3)
S(2)#1-Mo(1)-P(1)	83.96(4)	C(1)-P(1)-C(2)	103.9(3)
S(1)-Mo(1)-P(1)	163.55(5)	C(3)-P(1)-Mo(1)	112.65(17)
Cl(1)-Mo(1)-P(1)	81.21(5)	C(1)-P(1)-Mo(1)	118.5(2)
S(2)-Mo(1)-P(2)	88.05(5)	C(2)-P(1)-Mo(1)	114.4(2)
S(2)#1-Mo(1)-P(2)	159.19(4)	C(6)-P(2)-C(4)	105.6(3)
S(1)-Mo(1)-P(2)	92.99(4)	C(6)-P(2)-C(5)	105.6(3)
Cl(1)-Mo(1)-P(2)	76.89(4)	C(4)-P(2)-C(5)	102.7(3)
P(1)-Mo(1)-P(2)	76.22(4)	C(6)-P(2)-Mo(1)	116.31(17)
S(2)-Mo(1)-Mo(1)#1	98.98(3)	C(4)-P(2)-Mo(1)	107.93(17)
S(2)#1-Mo(1)-Mo(1)#1	52.18(3)	C(5)-P(2)-Mo(1)	117.3(2)
S(1)-Mo(1)-Mo(1)#1	54.06(3)	O(1)-C(1)-P(1)	111.7(4)
Cl(1)-Mo(1)-Mo(1)#1	98.90(3)	O(2)-C(2)-O(22)	98.8(8)
P(1)-Mo(1)-Mo(1)#1	136.12(3)	O(2)-C(2)-P(1)	110.6(5)
P(2)-Mo(1)-Mo(1)#1	147.01(3)	O(22)-C(2)-P(1)	110.7(6)
S(2)-Mo(1)-Mo(1)#2	53.75(3)	C(4)-C(3)-P(1)	111.9(3)
S(2)#1-Mo(1)-Mo(1)#2	97.81(3)	C(3)-C(4)-P(2)	108.4(4)
S(1)-Mo(1)-Mo(1)#2	54.06(3)	O(3)-C(5)-O(33)	88.6(11)
Cl(1)-Mo(1)-Mo(1)#2	138.31(3)	O(3)-C(5)-P(2)	114.9(6)
P(1)-Mo(1)-Mo(1)#2	139.63(3)	O(33)-C(5)-P(2)	107.7(9)
P(2)-Mo(1)-Mo(1)#2	101.36(3)	O(4)-C(6)-P(2)	112.4(4)

Se han utilizado las siguientes transformaciones de simetría para generar las posiciones de los átomos equivalentes:

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

5.2.9. ESTRUCTURA DE $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3][\text{TRISPHAT}] \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$

Cristales de calidad óptima de este compuesto se han obtenido por evaporación lenta de una disolución de $\text{CD}_3\text{CN}:\text{C}_6\text{D}_6$ que contenía el compuesto. Los cristales así obtenidos son de color verde y presentan forma de prismas.

El refinado de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial $P-1$ centrosimétrico y perteneciente al sistema cristalino triclinico. Todos los átomos, tanto del catión como del anión, se han refinado anisotrópicamente excepto un grupo fenilo definido por los átomos C(59-C(64) que se ha refinado isotrópicamente fijando la geometría. También se han refinado isotrópicamente tres moléculas de benceno independientes [C(900)-C(905), C(906)-C(911) y C(912)-C(917)] con ocupaciones de 1, 0.5 y 0.5, respectivamente. Existe una cuarta molécula de benceno definida por sólo tres átomos de carbono [C(918)-C(920)] relacionados a través de un centro de inversión.

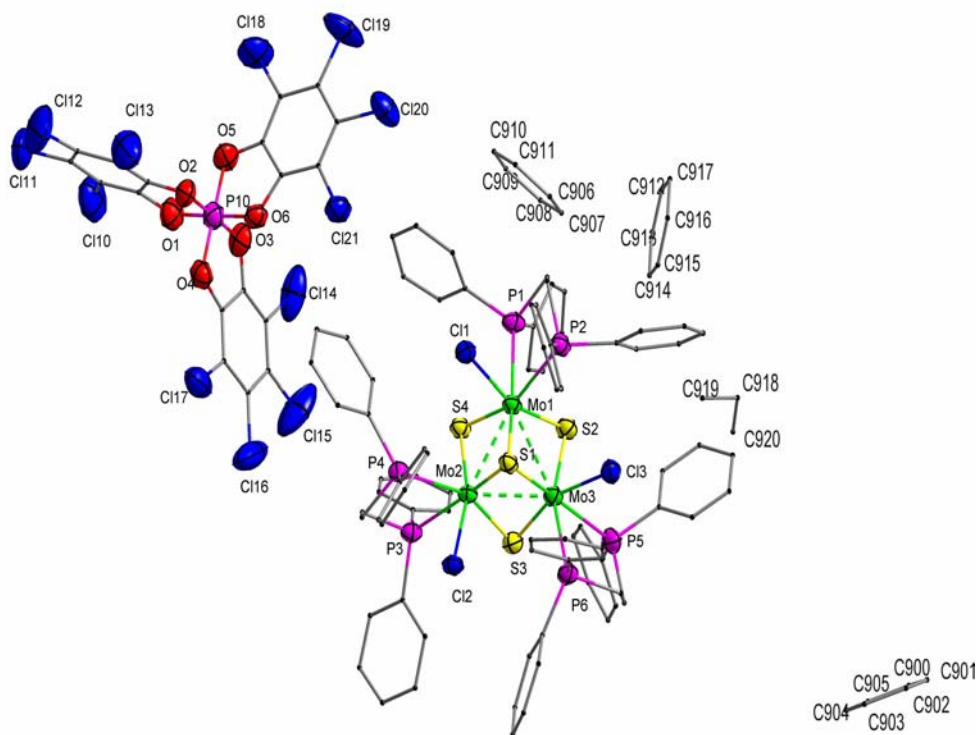


Figura 5.8. Estructura del clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3][\text{TRISPHAT}]$

Tabla 5.22. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refino

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	[Mo ₃ S ₄ Cl ₃ (dpppe) ₃][TRISPHAT]		
Fórmula	C ₁₁₁ H ₉₃ Mo ₃ S ₄ Cl ₁₅ P ₇ O ₆	Sistema cristalinico	Triclinico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	Peso fórmula	2687.45
a (Å)	17.1206(14)	α (°)	97.010(2)
b (Å)	19.6851(15)	β (°)	92.467(2)
c (Å)	20.7160(16)	γ (°)	108.341(2)
Z	2	Vol (Å³)	6552.9(9)
Color	verde	Tamaño del cristal (mm)	0.150 x 0.140 x 0.120
d_{calc} (mg/m³)	1.362	λ (Å)	0.71073
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	0.784	F (000)	2714

<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.0676
Tiempo por marco (s)	20	R (σ)	0.1590
Límites θ (°)	0.99 y 25.0	Límites h, k, l (min/máx)	-20 ≤ h ≤ 17 -23 ≤ k ≤ 23 -24 ≤ l ≤ 24
N° de reflexiones registradas	36895	N° de reflexiones independientes	22938

<i>Resolución y refino</i>			
N° de variables	1150	G. O. F. en F²	1.178
N° de restricciones	0		
R1 final ([I>2σ(I)])	0.0806	R1 (todos los datos)	0.1732
wR2 final ([I>2σ(I)])	0.2067	wR2 (todos los datos)	0.2615
Δρ e⁻ residual (e·Å⁻³)	1.174 y -1.030	Máx. desplazam./σ	0.001

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum F_0} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 5.23. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia
Mo(1)-S(2)	2.275(3)
Mo(1)-S(4)	2.318(3)
Mo(1)-S(1)	2.353(2)
Mo(1)-Cl(1)	2.459(3)
Mo(1)-P(1)	2.577(3)
Mo(1)-P(2)	2.673(3)
Mo(1)-Mo(3)	2.7789(12)
Mo(1)-Mo(2)	2.7826(12)
Mo(2)-S(4)	2.283(3)
Mo(2)-S(3)	2.315(3)
Mo(2)-S(1)	2.372(3)
Mo(2)-Cl(2)	2.471(2)
Mo(2)-P(3)	2.607(3)
Mo(2)-P(4)	2.661(3)
Mo(2)-Mo(3)	2.7795(12)
Mo(3)-S(3)	2.281(3)
Mo(3)-S(2)	2.318(3)
Mo(3)-S(1)	2.358(3)
Mo(3)-Cl(3)	2.464(3)
Mo(3)-P(5)	2.574(3)
Mo(3)-P(6)	2.654(3)

Tabla 5.24. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(2)-Mo(1)-S(4)	97.31(10)	S(3)-Mo(2)-P(4)	157.02(10)
S(2)-Mo(1)-S(1)	105.91(9)	S(1)-Mo(2)-P(4)	91.44(9)
S(4)-Mo(1)-S(1)	105.05(9)	Cl(2)-Mo(2)-P(4)	73.02(8)
S(2)-Mo(1)-Cl(1)	161.29(10)	P(3)-Mo(2)-P(4)	77.67(9)
S(4)-Mo(1)-Cl(1)	93.30(10)	S(4)-Mo(2)-Mo(3)	98.79(7)
S(1)-Mo(1)-Cl(1)	86.00(9)	S(3)-Mo(2)-Mo(3)	52.24(7)
S(2)-Mo(1)-P(1)	85.28(10)	S(1)-Mo(2)-Mo(3)	53.78(7)
S(4)-Mo(1)-P(1)	84.07(9)	Cl(2)-Mo(2)-Mo(3)	98.39(7)
S(1)-Mo(1)-P(1)	164.19(10)	P(3)-Mo(2)-Mo(3)	136.49(7)
Cl(1)-Mo(1)-P(1)	80.52(9)	P(4)-Mo(2)-Mo(3)	145.12(7)
S(2)-Mo(1)-P(2)	91.28(10)	S(4)-Mo(2)-Mo(1)	53.36(7)
S(4)-Mo(1)-P(2)	159.45(9)	S(3)-Mo(2)-Mo(1)	99.00(7)
S(1)-Mo(1)-P(2)	90.36(9)	S(1)-Mo(2)-Mo(1)	53.60(6)
Cl(1)-Mo(1)-P(2)	73.96(9)	Cl(2)-Mo(2)-Mo(1)	138.38(7)
P(1)-Mo(1)-P(2)	78.04(9)	P(3)-Mo(2)-Mo(1)	134.62(7)
S(2)-Mo(1)-Mo(3)	53.49(7)	P(4)-Mo(2)-Mo(1)	103.83(7)
S(4)-Mo(1)-Mo(3)	97.95(7)	Mo(3)-Mo(2)-Mo(1)	59.95(3)
S(1)-Mo(1)-Mo(3)	53.94(7)	S(3)-Mo(3)-S(2)	98.99(10)
Cl(1)-Mo(1)-Mo(3)	139.93(7)	S(3)-Mo(3)-S(1)	105.82(9)
P(1)-Mo(1)-Mo(3)	138.73(8)	S(2)-Mo(3)-S(1)	104.34(9)
P(2)-Mo(1)-Mo(3)	102.15(7)	S(3)-Mo(3)-Cl(3)	160.96(10)
S(2)-Mo(1)-Mo(2)	98.89(8)	S(2)-Mo(3)-Cl(3)	90.63(10)
S(4)-Mo(1)-Mo(2)	52.21(7)	S(1)-Mo(3)-Cl(3)	87.43(9)
S(1)-Mo(1)-Mo(2)	54.25(7)	S(3)-Mo(3)-P(5)	82.53(10)
Cl(1)-Mo(1)-Mo(2)	99.79(7)	S(2)-Mo(3)-P(5)	85.37(10)
P(1)-Mo(1)-Mo(2)	136.28(7)	S(1)-Mo(3)-P(5)	165.70(10)
P(2)-Mo(1)-Mo(2)	144.60(7)	Cl(3)-Mo(3)-P(5)	81.91(10)
Mo(3)-Mo(1)-Mo(2)	59.97(3)	S(3)-Mo(3)-P(6)	92.75(10)
S(4)-Mo(2)-S(3)	98.93(10)	S(2)-Mo(3)-P(6)	158.98(10)
S(4)-Mo(2)-S(1)	105.53(9)	S(1)-Mo(3)-P(6)	88.96(9)
S(3)-Mo(2)-S(1)	104.29(10)	Cl(3)-Mo(3)-P(6)	73.52(9)
S(4)-Mo(2)-Cl(2)	162.82(9)	P(5)-Mo(3)-P(6)	78.91(9)
S(3)-Mo(2)-Cl(2)	91.56(9)	S(3)-Mo(3)-Mo(1)	99.96(7)
S(1)-Mo(2)-Cl(2)	84.79(9)	S(2)-Mo(3)-Mo(1)	52.05(7)
S(4)-Mo(2)-P(3)	81.31(9)	S(1)-Mo(3)-Mo(1)	53.76(6)
S(3)-Mo(2)-P(3)	84.55(10)	Cl(3)-Mo(3)-Mo(1)	98.92(8)
S(1)-Mo(2)-P(3)	167.53(9)	P(5)-Mo(3)-Mo(1)	137.35(8)
Cl(2)-Mo(2)-P(3)	86.21(9)	P(6)-Mo(3)-Mo(1)	142.59(7)
S(4)-Mo(2)-P(4)	92.70(9)	S(3)-Mo(3)-Mo(2)	53.35(7)

Tabla 5.24 (continuación)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(2)-Mo(3)-Mo(2)	97.91(7)	C(15)-P(2)-Mo(1)	124.0(4)
S(1)-Mo(3)-Mo(2)	54.25(6)	C(14)-P(2)-Mo(1)	104.3(3)
Cl(3)-Mo(3)-Mo(2)	141.68(8)	C(39)-P(3)-C(27)	105.3(5)
P(5)-Mo(3)-Mo(2)	135.81(8)	C(39)-P(3)-C(33)	101.1(5)
P(6)-Mo(3)-Mo(2)	103.09(7)	C(27)-P(3)-C(33)	103.0(5)
Mo(1)-Mo(3)-Mo(2)	60.08(3)	C(39)-P(3)-Mo(2)	107.0(4)
Mo(1)-S(1)-Mo(3)	72.29(7)	C(27)-P(3)-Mo(2)	114.8(4)
Mo(1)-S(1)-Mo(2)	72.15(7)	C(33)-P(3)-Mo(2)	123.6(3)
Mo(3)-S(1)-Mo(2)	71.97(8)	C(41)-P(4)-C(47)	102.8(5)
Mo(1)-S(2)-Mo(3)	74.46(8)	C(41)-P(4)-C(40)	107.0(5)
Mo(3)-S(3)-Mo(2)	74.41(9)	C(47)-P(4)-C(40)	100.0(5)
Mo(2)-S(4)-Mo(1)	74.43(8)	C(41)-P(4)-Mo(2)	115.5(3)
C(13)-P(1)-C(1)	103.5(6)	C(47)-P(4)-Mo(2)	126.8(3)
C(13)-P(1)-C(7)	104.6(5)	C(59)-P(5)-Mo(3)	117.5(3)
C(1)-P(1)-C(7)	102.7(5)	C(53)-P(5)-Mo(3)	117.9(4)
C(13)-P(1)-Mo(1)	108.9(3)	C(65)-P(5)-Mo(3)	108.7(2)
C(1)-P(1)-Mo(1)	117.7(4)	C(73)-P(6)-C(67)	101.8(5)
C(7)-P(1)-Mo(1)	117.8(4)	C(73)-P(6)-C(66)	107.3(5)
C(21)-P(2)-C(15)	104.8(5)	C(67)-P(6)-C(66)	99.8(5)
C(21)-P(2)-C(14)	104.2(5)	C(73)-P(6)-Mo(3)	115.3(4)
C(15)-P(2)-C(14)	100.3(5)	C(67)-P(6)-Mo(3)	127.3(3)
C(21)-P(2)-Mo(1)	116.4(4)	C(66)-P(6)-Mo(3)	102.9(4)

Se han utilizado las siguientes transformaciones de simetría para generar las posiciones de los átomos equivalentes:

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

5.2.10. ESTRUCTURA DE $P\text{-}[\text{Mo}_3(\text{CuCl})_{0.13}\text{S}_4\text{Cl}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3](\text{CuCl}_2) P\text{-}[13](\text{CuCl}_2)$

La cristalización de este compuesto se ha realizado dentro de la caja seca dada la inestabilidad que presenta este producto al aire. Los cristales de calidad óptima para su determinación estructural se obtuvieron por difusión lenta de éter en una disolución de diclorometano que contenía el producto.

El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial $R\bar{3}$ no centrosimétrico y perteneciente al sistema cristalino hexagonal. Todos los átomos de la unidad clúster se han refinado anisotrópicamente. Las posiciones ocupadas por el fragmento "CuCl" en la unidad cuboidal resultaron ser aproximadamente 0.13, hecho que indica que el cristal examinado consiste de una mezcla del precursor trinuclear y el compuesto cuboidal. El fragmento aniónico CuCl_2^- fue refinado anisotrópicamente. Las distancias y ángulos interatómicos más importantes del catión $P\text{-}[\text{Mo}_3(\text{CuCl})_{0.13}\text{S}_4\text{Cl}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ se muestran en las tablas 5.29 y 5.30.

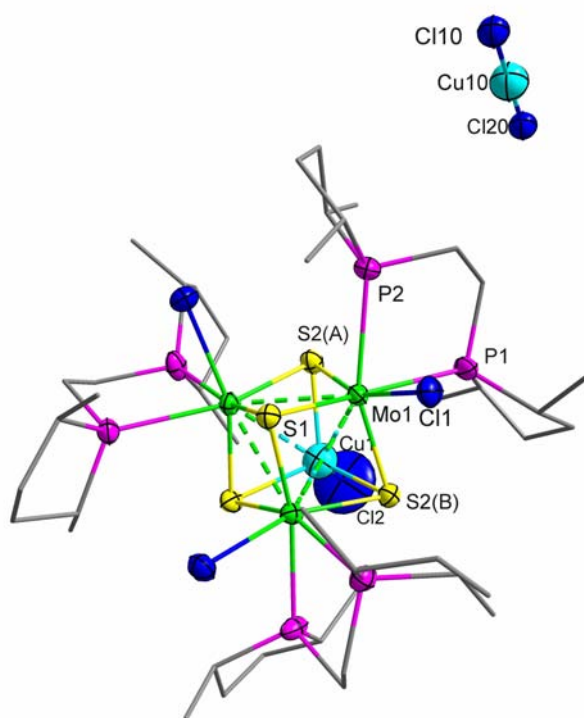


Figura 5.9. Estructura del clúster $P\text{-}[13](\text{CuCl}_2)$.

Tabla 5.25. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	$P\text{-}[\text{Mo}_3(\text{CuCl})_{0.13}\text{S}_4((R,R)\text{-Me-BPE})_3\text{Cl}_3](\text{CuCl}_2)$		
Fórmula	$\text{C}_{42}\text{H}_{84}\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_{5.13}\text{P}_6\text{Cu}_{1.13}$	Sistema cristalinico	Hexagonal
Grupo espacial	$R\bar{3}$	Peso fórmula	1444.96
a (Å)	14.6363(18)	α (°)	90
b (Å)	14.6363(18)	β (°)	90
c (Å)	24.078(7)	γ (°)	120
Z	3	Vol (Å³)	4466.9(14)
Color	rojo	Tamaño del cristal (mm)	0.250 x 0.200 x 0.150
d_{calc} (mg/m³)	1.611	λ (Å)	0.71073
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	1.577	F (000)	2208
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.0576
Tiempo por marco (s)	20	R (σ)	0.0855
Límites θ (°)	2.33 y 29.99	Límites h, k, l (min/máx)	$-20 \leq h \leq 17$ $-17 \leq k \leq 20$ $-33 \leq l \leq 23$
N° de reflexiones registradas	12037	N° de reflexiones independientes	5008
<i>Resolución y refinamiento</i>			
N° de variables	190	G. O. F. en F²	1.015
N° de restricciones	1	Parámetro de Flack	0.03(3)
R1 final ([I>2sigma(I)])	0.0490	R1 (todos los datos)	0.0780
wR2 final ([I>2sigma(I)])	0.972	wR2 (todos los datos)	0.1090
$\Delta\rho$ e⁻ residual (e⁻·Å⁻³)	2.217 y -0.631	Máx. desplazam./σ	0.001

$$R1 = \sum \left| |F_o| - |F_c| \right| / \sum F_o \quad wR2 = \left[\sum \left[w(F_o^2 - F_c^2)^2 \right] / \sum \left[w(F_o^2)^2 \right] \right]^{1/2}$$

Tabla 5.26. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia
Mo(1)-S(2)#1	2.2914(16)
Mo(1)-S(2)	2.3265(16)
Mo(1)-S(1)	2.3515(19)
Mo(1)-Cl(1)	2.4868(16)
Mo(1)-P(1)	2.5653(16)
Mo(1)-P(2)	2.6201(16)
Mo(1)-Cu(1)	2.751(11)
Mo(1)-Mo(1)#1	2.7962(8)
Cu(1)-S(2)	2.197(6)
Cu(1)-Cl(2)	2.21(4)

Tabla 5.26. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(2)#1-Mo(1)-S(2)	98.84(8)	P(2)-Mo(1)-Cu(1)	134.59(7)
S(2)#1-Mo(1)-S(1)	105.29(5)	S(2)#1-Mo(1)-Mo(1)#1	53.31(4)
S(2)-Mo(1)-S(1)	104.18(5)	S(2)-Mo(1)-Mo(1)#1	98.43(4)
S(2)#1-Mo(1)-Cl(1)	159.38(5)	S(1)-Mo(1)-Mo(1)#1	53.52(4)
S(2)-Mo(1)-Cl(1)	96.85(6)	Cl(1)-Mo(1)-Mo(1)#1	136.79(4)
S(1)-Mo(1)-Cl(1)	83.58(6)	P(1)-Mo(1)-Mo(1)#1	142.50(5)
S(2)#1-Mo(1)-P(1)	89.63(6)	P(2)-Mo(1)-Mo(1)#1	100.46(4)
S(2)-Mo(1)-P(1)	80.04(5)	Cu(1)-Mo(1)-Mo(1)#1	59.45(14)
S(1)-Mo(1)-P(1)	163.43(6)	S(2)#1-Mo(1)-Mo(1)#2	99.29(4)
Cl(1)-Mo(1)-P(1)	79.99(6)	S(2)-Mo(1)-Mo(1)#2	52.16(4)
S(2)#1-Mo(1)-P(2)	84.23(6)	S(1)-Mo(1)-Mo(1)#2	53.52(4)
S(2)-Mo(1)-P(2)	158.38(6)	Cl(1)-Mo(1)-Mo(1)#2	100.88(4)
S(1)-Mo(1)-P(2)	95.51(5)	P(1)-Mo(1)-Mo(1)#2	132.12(4)
Cl(1)-Mo(1)-P(2)	76.32(5)	P(2)-Mo(1)-Mo(1)#2	148.79(4)
P(1)-Mo(1)-P(2)	78.58(6)	Cu(1)-Mo(1)-Mo(1)#2	59.45(14)
S(2)#1-Mo(1)-Cu(1)	50.66(5)	Mo(1)#1-Mo(1)-Mo(1)#2	60.0
S(2)-Mo(1)-Cu(1)	50.43(5)	S(2)-Cu(1)-S(2)#1	105.9(4)
S(1)-Mo(1)-Cu(1)	100.71(18)	S(2)-Cu(1)-S(2)#2	105.9(4)
Cl(1)-Mo(1)-Cu(1)	147.19(4)	S(2)#1-Cu(1)-S(2)#2	105.9(4)
P(1)-Mo(1)-Cu(1)	94.30(17)	S(2)-Cu(1)-Cl(2)	112.8(3)
S(2)#1-Mo(1)-S(2)	98.84(8)	P(2)-Mo(1)-Cu(1)	134.59(7)
S(2)#1-Mo(1)-S(1)	105.29(5)	S(2)#1-Mo(1)-Mo(1)#1	53.31(4)
S(2)-Mo(1)-S(1)	104.18(5)	S(2)-Mo(1)-Mo(1)#1	98.43(4)
S(2)#1-Mo(1)-Cl(1)	159.38(5)	S(1)-Mo(1)-Mo(1)#1	53.52(4)
S(2)-Mo(1)-Cl(1)	96.85(6)	Cl(1)-Mo(1)-Mo(1)#1	136.79(4)
S(1)-Mo(1)-Cl(1)	83.58(6)	P(1)-Mo(1)-Mo(1)#1	142.50(5)
S(2)#1-Mo(1)-P(1)	89.63(6)	P(2)-Mo(1)-Mo(1)#1	100.46(4)
S(2)-Mo(1)-P(1)	80.04(5)	Cu(1)-Mo(1)-Mo(1)#1	59.45(14)
S(1)-Mo(1)-P(1)	163.43(6)	S(2)#1-Mo(1)-Mo(1)#2	99.29(4)
Cl(1)-Mo(1)-P(1)	79.99(6)	S(2)-Mo(1)-Mo(1)#2	52.16(4)
S(2)#1-Mo(1)-P(2)	84.23(6)	S(1)-Mo(1)-Mo(1)#2	53.52(4)
S(2)-Mo(1)-P(2)	158.38(6)	Cl(1)-Mo(1)-Mo(1)#2	100.88(4)
S(1)-Mo(1)-P(2)	95.51(5)	P(1)-Mo(1)-Mo(1)#2	132.12(4)
Cl(1)-Mo(1)-P(2)	76.32(5)	P(2)-Mo(1)-Mo(1)#2	148.79(4)
P(1)-Mo(1)-P(2)	78.58(6)	Cu(1)-Mo(1)-Mo(1)#2	59.45(14)
S(2)#1-Mo(1)-Cu(1)	50.66(5)	Mo(1)#1-Mo(1)-Mo(1)#2	60.0
S(2)-Mo(1)-Cu(1)	50.43(5)	S(2)-Cu(1)-S(2)#1	105.9(4)
S(1)-Mo(1)-Cu(1)	100.71(18)	S(2)-Cu(1)-S(2)#2	105.9(4)
Cl(1)-Mo(1)-Cu(1)	147.19(4)	S(2)#1-Cu(1)-S(2)#2	105.9(4)
P(1)-Mo(1)-Cu(1)	94.30(17)	S(2)-Cu(1)-Cl(2)	112.8(3)

Tabla 5.27 (continuación)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(2)#1-Cu(1)-Cl(2)	112.8(3)	S(2)-Cu(1)-Mo(1)#2	53.8(2)
S(2)#2-Cu(1)-Cl(2)	112.8(3)	S(2)#1-Cu(1)-Mo(1)#2	103.1(5)
S(2)-Cu(1)-Mo(1)#1	103.1(5)	S(2)#2-Cu(1)-Mo(1)#2	54.7(2)
S(2)#1-Cu(1)-Mo(1)#1	54.7(2)	Cl(2)-Cu(1)-Mo(1)#2	144.06(17)
S(2)#2-Cu(1)-Mo(1)#1	53.8(2)	Mo(1)#1-Cu(1)-Mo(1)#2	61.1(3)
Cl(2)-Cu(1)-Mo(1)#1	144.06(17)	Mo(1)-Cu(1)-Mo(1)#2	61.1(3)
S(2)-Cu(1)-Mo(1)	54.7(2)	Mo(1)#2-S(1)-Mo(1)	72.96(7)
S(2)#1-Cu(1)-Mo(1)	53.8(2)	Mo(1)#2-S(1)-Mo(1)#1	72.96(7)
S(2)#2-Cu(1)-Mo(1)	103.1(5)	Mo(1)-S(1)-Mo(1)#1	72.96(7)
Cl(2)-Cu(1)-Mo(1)	144.06(17)	Cu(1)-S(2)-Mo(1)#2	75.6(3)
Mo(1)#1-Cu(1)-Mo(1)	61.1(3)	Cu(1)-S(2)-Mo(1)	74.9(3)
Mo(1)#2-S(2)-Mo(1)	74.53(5)		

Se han utilizado las siguientes transformaciones de simetría para generar las posiciones de los átomos equivalentes:

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

5.2.11. ESTRUCTURA DE M -[Mo₃(CuCl)S₄Cl₃((*S,S*)-Me-BPE)₃](CuCl₂) M -[13](CuCl₂)

Para obtener cristales de calidad óptima de este compuesto fue necesario cristalizar el producto dentro de la caja seca a fin de proporcionar atmósfera inerte. Los cristales se obtuvieron mediante difusión lenta de éter en una disolución de diclorometano que contenía la muestra.

El refinado de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial $R\bar{3}$ no centrosimétrico y perteneciente al sistema cristalino trigonal. Todos los átomos de la unidad clúster y el contraanión CuCl₂⁻ se han refinado anisotrópicamente, excepto los átomos de carbono que fueron refinados isotrópicamente. Las distancias y ángulos interatómicos más importantes del catión M -[Mo₃CuS₄((*S,S*)-Me-BPE)₃Cl₄]⁺ se muestran en las tablas 5.32 y 5.33. Esta estructura se encuentra depositada en la base de datos CCDC con referencia 270140.

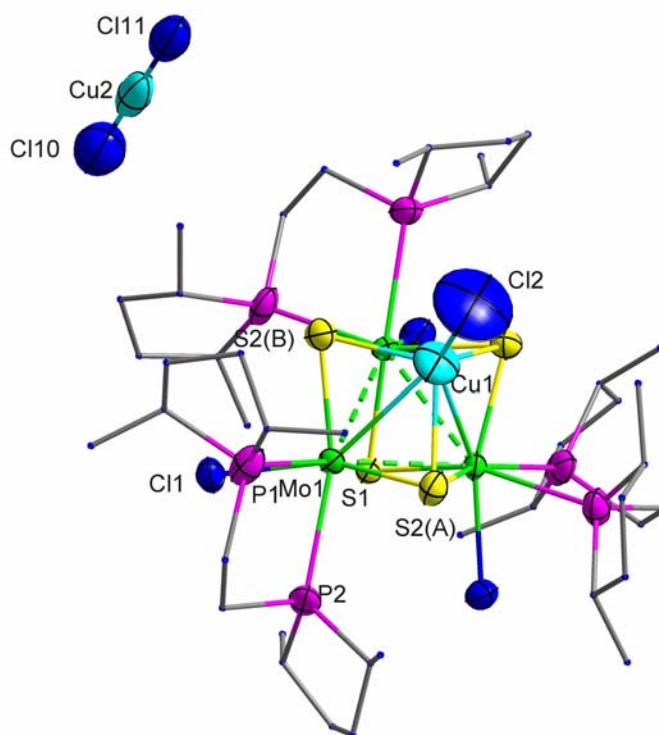


Figura 5.10. Estructura del compuesto M -[13](CuCl₂).

Tabla 5.28. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	<i>M</i> -[Mo ₃ CuS ₄ Cl ₄ ((<i>S,S</i>)-Me-BPE) ₃](CuCl ₂)		
Fórmula	C ₄₂ H ₈₄ Mo ₃ S ₄ Cl ₆ P ₇ F ₆ Cu ₂	Sistema cristalinico	Hexagonal
Grupo espacial	<i>R</i> 3	Peso fórmula	1530.75
a (Å)	14.5248(8)	α (°)	90
b (Å)	14.5248(8)	β (°)	90
c (Å)	25.103(3)	γ (°)	120
Z	3	Vol (Å³)	4586.4(6)
Color	rojo	Tamaño del cristal (mm)	0.160 x 0.150 x 0.140
d_{calc} (mg/m³)	1.663	λ (Å)	0.71073
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	1.868	F (000)	2328
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.0994
Tiempo por marco (s)	20	R (σ)	0.1236
Límites θ (°)	2.29 y 21.98	Límites h, k, l (min/máx)	-15 ≤ h ≤ 12 -15 ≤ k ≤ 15 -26 ≤ l ≤ 26
Nº de reflexiones registradas	6545	Nº de reflexiones independientes	2519
<i>Resolución y refinamiento</i>			
Nº de variables	120	G. O. F. en F²	1.263
Nº de restricciones	1	Parámetro de Flack	0.13(6)
R1 final ([I>2σ(I)])	0.0710	R1 (todos los datos)	0.1117
wR2 final ([I>2σ(I)])	0.1163	wR2 (todos los datos)	0.1250
Δρ e⁻ residual (e⁻·Å⁻³)	0.995 y -0.912	Máx. desplazam./σ	< 0.001

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum F_0} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)]}{\sum [w(F_0^2)]} \right]^{1/2}$$

Tabla 5.29. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia
Mo(1)-S(2)	2.311(5)
Mo(1)-S(1)	2.352(6)
Mo(1)-S(2)#1	2.368(5)
Mo(1)-Cl(1)	2.458(5)
Mo(1)-P(1)	2.590(5)
Mo(1)-P(2)	2.632(5)
Mo(1)-Mo(1)#1	2.804(2)
Mo(1)-Cu(1)	2.843(3)
Cu(1)-Cl(2)	2.180(10)
Cu(1)-S(2)	2.312(5)
Cu(1)-Mo(1)#1	2.843(3)
Cu(2)-Cl(10)	2.067(13)
Cu(2)-Cl(11)	2.103(12)

Tabla 5.30. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(2)-Mo(1)-S(1)	105.63(14)	Mo(1)#2-Mo(1)-Cu(1)	60.45(4)
S(2)-Mo(1)-S(2)#1	101.8(3)	Cl(2)-Cu(1)-S(2)#2	114.97(15)
S(1)-Mo(1)-S(2)#1	103.81(14)	Cl(2)-Cu(1)-S(2)	114.97(15)
S(2)-Mo(1)-Cl(1)	159.09(17)	S(2)#2-Cu(1)-S(2)	103.45(18)
S(1)-Mo(1)-Cl(1)	82.55(16)	Cl(2)-Cu(1)-S(2)#1	114.97(15)
S(2)#1-Mo(1)-Cl(1)	94.67(17)	S(2)#2-Cu(1)-S(2)#1	103.45(18)
S(2)-Mo(1)-P(1)	92.82(18)	S(2)-Cu(1)-S(2)#1	103.45(18)
S(1)-Mo(1)-P(1)	158.85(18)	Cl(2)-Cu(1)-Mo(1)#2	145.29(5)
S(2)#1-Mo(1)-P(1)	81.90(16)	S(2)#2-Cu(1)-Mo(1)#2	52.02(14)
Cl(1)-Mo(1)-P(1)	76.65(16)	S(2)-Cu(1)-Mo(1)#2	53.50(14)
S(2)-Mo(1)-P(2)	84.08(19)	S(2)#1-Cu(1)-Mo(1)#2	99.73(18)
S(1)-Mo(1)-P(2)	93.48(16)	Cl(2)-Cu(1)-Mo(1)#1	145.29(5)
S(2)#1-Mo(1)-P(2)	159.30(16)	S(2)#2-Cu(1)-Mo(1)#1	53.50(14)
Cl(1)-Mo(1)-P(2)	76.14(16)	S(2)-Cu(1)-Mo(1)#1	99.73(18)
P(1)-Mo(1)-P(2)	77.96(17)	S(2)#1-Cu(1)-Mo(1)#1	52.02(14)
S(2)-Mo(1)-Mo(1)#1	100.89(12)	Mo(1)#2-Cu(1)-Mo(1)#1	59.10(8)
S(1)-Mo(1)-Mo(1)#1	53.41(10)	Cl(2)-Cu(1)-Mo(1)	145.29(5)
S(2)#1-Mo(1)-Mo(1)#1	52.24(12)	S(2)#2-Cu(1)-Mo(1)	99.73(18)
Cl(1)-Mo(1)-Mo(1)#1	99.38(12)	S(2)-Cu(1)-Mo(1)	52.02(14)
P(1)-Mo(1)-Mo(1)#1	133.80(12)	S(2)#1-Cu(1)-Mo(1)	53.50(14)
P(2)-Mo(1)-Mo(1)#1	146.77(13)	Mo(1)#2-Cu(1)-Mo(1)	59.10(8)
S(2)-Mo(1)-Mo(1)#2	54.13(12)	Mo(1)#1-Cu(1)-Mo(1)	59.10(8)
S(1)-Mo(1)-Mo(1)#2	53.41(10)	Cl(10)-Cu(2)-Cl(11)	180.000(6)
S(2)#1-Mo(1)-Mo(1)#2	99.44(12)	Mo(1)#2-S(1)-Mo(1)#1	73.2(2)
Cl(1)-Mo(1)-Mo(1)#2	135.75(11)	Mo(1)#2-S(1)-Mo(1)	73.2(2)
P(1)-Mo(1)-Mo(1)#2	146.69(13)	Mo(1)#1-S(1)-Mo(1)	73.2(2)
P(2)-Mo(1)-Mo(1)#2	100.00(14)	Mo(1)-S(2)-Cu(1)	75.91(16)
Mo(1)#1-Mo(1)-Mo(1)#2	60.0	Mo(1)-S(2)-Mo(1)#2	73.63(15)
S(2)-Mo(1)-Cu(1)	52.07(13)	Cu(1)-S(2)-Mo(1)#2	74.80(16)
S(1)-Mo(1)-Cu(1)	101.79(15)	C(5)-P(1)-Mo(1)	126.3(8)
S(2)#1-Mo(1)-Cu(1)	51.70(13)	C(7)-P(1)-Mo(1)	109.1(6)
Cl(1)-Mo(1)-Cu(1)	146.30(12)	C(2)-P(1)-Mo(1)	115.1(7)
P(1)-Mo(1)-Cu(1)	97.67(14)	C(10)-P(2)-Mo(1)	121.8(6)
P(2)-Mo(1)-Cu(1)	135.91(13)	C(8)-P(2)-Mo(1)	105.8(6)
Mo(1)#1-Mo(1)-Cu(1)	60.45(4)	C(13)-P(2)-Mo(1)	123.9(7)

Se han utilizado las siguientes transformaciones de simetría para generar las posiciones de los átomos equivalentes:

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

5.3. ESTUDIO TEÓRICO

Los métodos de cálculo empleados en la presente tesis doctoral están basados en la combinación de métodos cuánticos y potenciales de mecánica molecular, QM/MM (*quantum mechanical /molecular mechanical*). En la figura 5.11 se representa de manera esquemática la división de un sistema en la región QM y en la región MM.

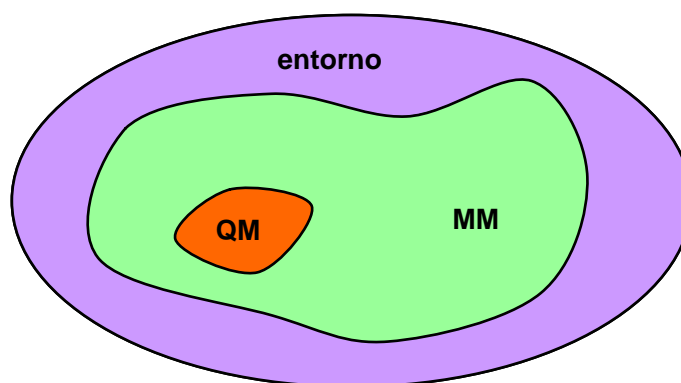


Figura 5.11. Representación gráfica de la división de un sistema QM/MM.

En los métodos QM/MM, la zona QM es aquella que incluye los átomos implicados en la formación y ruptura de enlaces y la zona MM contiene el resto de los átomos del sistema. Mediante este esquema, aquellos átomos que participan en la reacción química se pueden describir a un alto nivel cuántico mientras que el resto del sistema, al describirse con métodos clásicos, puede incluir un elevado número de átomos a un bajo coste computacional.

Los cálculos llevados a cabo en el capítulo 4 sobre el mecanismo de racemización del clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3]^+$ se han realizado utilizando métodos basados en la teoría de funcional de la densidad (DFT, “*density functional theory*”), haciendo uso de un modelo molecular reducido en el que los grupos fenilo de las difosfinas han sido reemplazados por hidrógenos y no se ha incluido el contra-anión. Paralelamente, también se han utilizado métodos híbridos en los que los fenilos se han tratado explícitamente con potenciales clásicos.

Los cálculos DFT se han llevado a cabo con el programa ADF 2005.¹⁹ Los orbitales moleculares se han expandido utilizando funciones de base doble- ξ no contraída y una base de polarización de Slater y para los átomos pesados se han utilizado

los “cores” congelados, Mo4p, Cl2p, S2p, P2p y Cls. Con el fin de adecuar la densidad molecular y representar con un alto nivel de precisión en cada ciclo SCF (*self consistent field*) el potencial de Coulomb y el de intercambio se ha empleado un paquete auxiliar de orbitales de tipo Slater (*STOs*) s, p, d, f y g.

Para el cálculo de la correlación electrónica se ha hecho uso de la aproximación de densidad de spin local, caracterizada por el intercambio en fase gas de electrones (Xa con $x = 2/3$), junto con la parametrización Vosko-Wild-Nusair.²⁰ Además, también se ha agregado la corrección no local de Becke para el intercambio de energía y la corrección no local de Perdew para la correlación de energía (BP86).^{21,22}

Las geometrías se han optimizado utilizando técnicas de gradiente analítico hasta que el componente de gradiente máximo alcanzó un valor inferior a 1.0×10^{-4} u.a. Las frecuencias de vibración se han obtenido a partir de la diferenciación numérica de los gradientes analíticos. Las correcciones escalares relativísticas se han incluido autoconsistentemente por medio de la aproximación regular de orden cero (ZORA, *zero-order regular approximation*) utilizando potenciales de núcleo corregidos.²³ Los “cores” congelados cuasirelativísticos se han generado con el programa auxiliar DIRAC.

Finalmente, los cálculos híbridos QM/MM se han llevado a cabo utilizando una versión modificada del esquema original IMOMM desarrollado por Morokuma y Maseras.^{24,25} La parte QM se ha tratado al mismo nivel que los cálculos DFT, BP86/VDZP, mientras que la parte MM se ha calculado utilizando el campo de fuerza TRIPOS.²⁶

5.4. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Itd., M.; 4.0 ed. 2004.
- (2) Cotton, F. A.; Kibala, P. A.; Matusz, M.; McCaleb, C. S.; Sandor, R. B. W. *Inorganic Chemistry* **1989**, *28*, 2623-2630.
- (3) Fedin, V. P.; Sokolov, M. N.; Gerasko, O. A.; Kolesov, B. A.; Fedorov, V. Y.; Mironov, A. V.; Yufit, D. S.; Slovohtov, Y. L.; Struchkov, Y. T. *Inorganica Chimica Acta* **1990**, *175*, 217-229.
- (4) Hernandez-Molina, R.; Dybtsev, D. N.; Fedin, V. P.; Elsegood, M. R. J.; Clegg, W.; Sykes, A. G. *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 2995-3001.
- (5) Fedin, V. P.; Sokolov, M. N.; Myakishev, K. G.; Gerasko, O. A.; Fedorov, V. Y.; Macicek, J. *Polyhedron* **1991**, *10*, 1311-1317.
- (6) Muller, A.; Sarkar, S.; Bhattacharyya, R. G.; Pohl, S.; Dartmann, M. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1978**, *17*, 535-535.
- (7) Fedin, V. P.; Mironov, Y. V.; Sokolov, M. N.; Kolesov, B. A.; Fedorov, V. Y.; Yufit, D. S.; Struchkov, Y. T. *Inorganica Chimica Acta* **1990**, *174*, 275-282.
- (8) Estevan, F.; Feliz, M.; Llusar, R.; Mata, J. A.; Uriel, S. *Polyhedron* **2001**, *20*, 527.
- (9) Feliz, M.; Garriga, J. M.; Llusar, R.; Uriel, S.; Humphrey, M. G.; Lucas, N. T.; Samoc, M.; Luther-Davies, B. *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 6132-6138.
- (10) Feliz, M.; Llusar, R.; Uriel, S.; Vicent, C.; Brorson, M.; Herbst, K. *Polyhedron* **2005**, *24*, 1212-1220.
- (11) Kubas, G. J. *Inorganic Syntheses* **1990**, *28*, 68-70.
- (12) Nieckarz, G. F.; Weakley, T. J. R.; Miller, W. K.; Miller, B. E.; Lyon, D. K.; Tyler, D. R. *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 1721-&.
- (13) Lacour, J.; Ginglinger, C.; Grivet, C.; Bernardinelli, G. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1997**, *36*, 608-610.
- (14) Favarger, F.; Goujon-Ginglinger, C.; Monchaud, D.; Lacour, J. *Journal of Organic Chemistry* **2004**, *69*, 8521-8524.
- (15) Lacour, J.; Londez, A.; Goujon-Ginglinger, C.; Buss, V.; Bernardinelli, G. *Organic Letters* **2000**, *2*, 4185-4188.
- (16) SAINT; 5.0 ed.; Bruker Analytical X-Ray Systems: Madison, WI, 1996.
- (17) Sheldrick, G. M.; University of Göttingen: 1996.
- (18) Sheldrick, G. M.; 5.1 ed.; Bruker Analytical X-Ray Systems: Madison, WI., 1997.

-
- (19) Velde, G. T.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Guerra, C. F.; Van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931-967.
- (20) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200-1211.
- (21) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- (22) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406-7406.
- (23) Vanlenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597-4610.
- (24) Woo, T. K.; Cavallo, L.; Ziegler, T. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *100*, 307-313.
- (25) Maseras, F.; Morokuma, K. *J. Comput. Chem.* **1995**, *16*, 1170-1179.
- (26) Clark, M.; Cramer, R. D.; Vanopdenbosch, N. *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 982-1012.

6. Conclusiones

6. CONCLUSIONES.....215

“En el punto donde se detiene la ciencia empieza la imaginación”.

From the experimental and theoretical studies carried out in the present work the following conclusions can be extracted:

1. The excision reaction of the polymeric $\{M_3Q_7X_4\}_n$ ($M = Mo, W$; $Q = S, Se$; $X = Cl, Br$) phases with chiral (*R,R*)-Me-BPE, (*S,S*)-Me-BPE, (*R,R*)-Me-DUPHOS and (*S,S*)-CHIRAPHOS diphosphines in acetonitrile represents an easy general synthetic route to prepare optically pure trinuclear molecular clusters with formula $[M_3Q_4X_3(\text{diphosphine}^*)_3]^+$ in high yields.
2. Crystal structure analysis of various molybdenum and tungsten salts of these $[M_3S_4X_3(\text{diphosphine}^*)_3]^+$ clusters has allowed to unequivocally establish their stereochemistry and to extract tendencies in their geometrical parameters.
3. The substitution of terminal halides in clusters of formula $P-[M_3S_4X_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ yields the hydride $P-[Mo_3S_4H_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]Cl$ complex which represents the first molybdenum (IV) hydride cluster reported. An analogous reaction has afforded the tungsten derivative $P-[W_3S_4H_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ in high yields.
4. Coordination of the water soluble dhmpc diphosphine into M_3S_4 units yields the $[M_3S_4Cl_3(\text{dhmpc})_3]^+$ clusters ($M = Mo, W$). These compounds constitute the first examples of trimetallic complexes coordinated to hydroxyalkylphosphines.
5. The [3+1] building-block strategy has allowed us to incorporate Cu and Ni to the optically pure trinuclear $[Mo_3Q_4X_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ clusters to yield heterodimetallic cubane type clusters in high yields.
6. The reaction of $Ni(\text{cod})_2$ with the $P-[Mo_3Q_4Cl_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]Cl$ ($Q = S, Se$) in the presence of TBACl affords neutral cubane type clusters of formula $P-[Mo_3NiQ_4Cl_4((R,R)\text{-Me-BPE})_3]$.
7. Incorporation of palladium occurs only into the hydride clusters yielding heterodimetallic $P-[M_3PdS_4(CO)H_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ ($M = Mo, W$) hydride

compounds. The molybdenum derivative constitutes the first molybdenum heterodimetallic hydride cluster reported up to date.

8. The enantiopure Δ -TRISPHAT, Δ -BINPHAT and Δ -TMT(Ph) anions were associated with trimetallic and heterodimetallic racemic clusters of general formula $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{diphosphine})_3]^+$ and $[\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{diphosphine})_3]^+$ (diphosphine = dmpe, dppen, dppe; $\text{M}' = \text{Cu}, \text{Ni}$) successfully. Although resolution has not been feasible, stereoselective induction can be observed, mainly in the case of the $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3][\text{TRISPHAT}]$ salt.
9. Combined theoretical and experimental studies carried out on the $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3]^+$ cationic cluster has allowed us to confirm that these trinuclear clusters with diphosphines ligands are stable at room temperature and configurationally labile at high temperatures.
10. Conversion of the P - $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{diphosphine})_3]^+$ enantiomer to the M - $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{diphosphine})_3]^+$ occurs at high temperatures in the presence of the optically pure TRISPHAT anion. The mechanism of this conversion has been elucidated through QM/MM calculations and it takes place sequentially over the three metal centers.
11. Reactivity of P - $[\text{M}_3\text{S}_4\text{H}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ hydrides has been investigated. Protonation reactions of these clusters occur in the presence of non coordinating solvents in three second order kinetic steps with formation of dihydrogen species. Substitution of tungsten by molybdenum does not affect this reaction mechanism.
12. Acid-base equilibrium of the water soluble $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dhmpe})_3]^+$ cluster has been studied. The predominating species of an aqueous solution of the above cluster is the $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{dhmpe})(\text{dhmpe-H})_2]^{2+}$ dication. Reaction of this compound with NaOH affords the trisubstituted hydroxo compound in two kinetic steps under statistical control. In contrast, reaction of this dication with halide salts occurs in three kinetic steps with a non statistical behaviour.

13. Catalytic activity on $P\text{-}[\text{Mo}_3\text{CuQ}_4\text{X}_4((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ derivatives has been evaluated for both intra- and intermolecular cyclopropanation of α -olefins. Results of this study suggest that the mechanism takes place with formation of a carbene intermediate through a temporal breaking of the Cu-Q bond that distorts the cuboidal unit.

De los estudios experimentales y teóricos realizados en el presente trabajo se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. La reacción de escisión de las fases poliméricas $\{M_3Q_7X_4\}_n$ ($M = Mo, W$; $Q = S, Se$; $X = Cl, Br$) con las difosfinas quirales (R,R)-Me-BPE, (S,S)-Me-BPE, (R,R)-Me-DUPHOS y (S,S)-CHIRAPHOS en acetonitrilo representa una ruta sintética general fácil para preparar clústeres moleculares trinucleares de fórmula $[M_3Q_4X_3(\text{difosfina}^*)_3]^+$ ópticamente puros con rendimientos elevados.
2. El análisis de la estructura cristalina de varias sales de molibdeno y wolframio de estos clústeres $[M_3Q_4X_3(\text{difosfina}^*)_3]^+$ ha permitido establecer su estereoquímica de forma inequívoca y extraer tendencias en sus parámetros geométricos.
3. La sustitución de los haluros terminales en clústeres de fórmula $P-[M_3S_4X_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ conduce a la formación del complejo hidruro $P-[Mo_3S_4H_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]Cl$ el cual representa el primer clúster hidruro de molibdeno (IV) publicado. Una reacción análoga ha permitido preparar el derivado de wolframio $P-[W_3S_4H_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ con un elevado rendimiento.
4. La coordinación de la difosfina dhmpe soluble en agua en las unidades M_3S_4 da lugar a los clústeres $[M_3S_4Cl_3(\text{dhmpe})_3]^+$ ($M = Mo, W$). Estos compuestos constituyen los primeros ejemplos de complejos trimetálicos coordinados a hidroxialquilfosfinas.
5. La estrategia *building-block* [3+1] nos ha permitido incorporar Cu y Ni a los clústeres trinucleares ópticamente puros $[Mo_3Q_4X_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ para genera los clústeres de tipo cubano heterodimetálicos en altos rendimientos.
6. La reacción de $Ni(\text{cod})_2$ con $P-[Mo_3Q_4Cl_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]Cl$ ($Q = S, Se$) en presencia de TBACl lleva a la formación de clústeres de tipo cubano neutros de fórmula $P-[Mo_3NiQ_4Cl_4((R,R)\text{-Me-BPE})_3]$.

7. La incorporación de paladio sólo tiene lugar a partir de los clústeres hidruro generando los compuestos hidruro heterodimetálicos P - $[M_3PdS_4(CO)H_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ ($M = Mo, W$). El derivado de molibdeno constituye el primer clúster hidruro heterodimetálico de molibdeno publicado hasta la fecha.
8. Los aniones enantiopuros Δ -TRISPHAT, Λ -BINPHAT y Λ -TMT(Ph) se asociaron con éxito a los clústeres racémicos trimetálicos y heterodimetálicos de fórmula general $[Mo_3S_4Cl_3(\text{difosfina})_3]^+$ y $[Mo_3M'S_4Cl_3(\text{difosfina})_3]^+$ (difosfina = dmpe, dppen, dppe; $M' = Cu, Ni$). Aunque la resolución no ha sido factible, se pudo observar inducción estereoselectiva, principalmente en el caso de la sal $[Mo_3S_4Cl_3(dppe)_3][\text{TRISPHAT}]$.
9. Los estudios combinados teóricos y experimentales llevados a cabo en el clúster catiónico $[Mo_3S_4Cl_3(dppe)_3]^+$ nos ha permitido confirmar que estos clústeres trinucleares con ligandos difosfina son estables a temperatura ambiente y configuracionalmente hábiles a altas temperaturas.
10. La conversión del enantiómero P - $[Mo_3S_4Cl_3(\text{difosfina})_3]^+$ en el M - $[Mo_3S_4Cl_3(\text{difosfina})_3]^+$ ocurre a elevada temperatura en presencia del anión TRISPHAT enantioméricamente puro. El mecanismo de esta conversión ha sido elucidado a través de cálculos QM/MM y tiene lugar secuencialmente sobre los tres centros metálicos.
11. Se ha investigado la reactividad de los hidruros P - $[M_3S_4H_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$. Las reacciones de protonación de estos clústeres ocurren en presencia de disolventes no coordinantes en tres pasos cinéticos de segundo orden con la formación de especies dihidrógeno. La sustitución de wolframio por molibdeno no afecta a este mecanismo de reacción.
12. Se ha estudiado el equilibrio ácido-base del clúster soluble en agua $[Mo_3S_4Cl_3(\text{dhmpe})_3]^+$. La especie predominante en una disolución acuosa del clúster mencionado es el dicatión $[Mo_3S_4(H_2O)(\text{dhmpe})(\text{dhmpe-H})_2]^{2+}$. La reacción de este compuesto con NaOH da lugar al compuesto hidroxilo trisustituido en dos pasos cinéticos bajo control estadístico. Por el contrario,

la reacción de este dicatión con sales de haluro ocurre en tres pasos cinéticos con un comportamiento no estadístico.

13. La actividad catalítica de los derivados $P\text{-}[\text{Mo}_3\text{CuQ}_4\text{X}_4((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ se ha evaluado para la ciclopropanación intra- e intermolecular de α -olefinas. Los resultados de este estudio sugieren que el mecanismo tiene lugar con la formación de un intermedio carbeno a través de la rotura temporal del enlace Cu-Q el cual distorsiona la unidad cuboidal.

7. Publicaciones

7. PUBLICACIONES..... 223

- “Unprecedented Stereoselective Synthesis of Catalytically Active Chiral Mo_3CuS_4 Clusters”. Marta Feliz, E. Guillamón, R. Llusar, C. Vicent, Salah-Eddine Stiriba, J. Pérez-Prieto and M. Barberis. *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 1486-1492.....225
- “Synthesis, Crystal Structure, Aqueous Speciation, and Kinetics of Substitution Reactions in a Water-Soluble Mo_3S_4 Cluster Bearing Hydroxymethyl Diphosphine Ligands”. A.G. Algarra, M. G. Basallote, M.J. Fernández-Trujillo, E. Guillamón, R. Llusar, M.D. Segarra, and C. Vicent. *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 7668-7677.....233
- “ C_3 -Symmetric Trinuclear Molybdenum Cluster Sulfides: Configurational Stability, Supramolecular Stereocontrol, and Absolute Configuration Assignment”. R. Frantz, E. Guillamón, J. Lacour, R. Llusar, V. Polo, and C. Vicent. *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 10717-10723.....243
- “Insight into the mechanism of diazocompounds transformation catalyzed by hetero cuboidal clusters $[\text{Mo}_3\text{CuQ}_4(\text{MeBPE})_3\text{X}_4]^+$, (Q = S, Se; X = Cl, Br): The catalytically active species”. E. Guillamón, R. Llusar, J. Pérez-Prieto, Salah-Eddine Stiriba. *J. Org. Chem.* **2008**, *693*, 1723-1727.....251

“El futuro tiene muchos nombres: para los débiles es lo inalcanzable, para los temerosos lo desconocido y para los valientes, es la oportunidad”.

Unprecedented Stereoselective Synthesis of Catalytically Active Chiral Mo_3CuS_4 Clusters

Marta Feliz,^[a] Eva Guillaumon,^[a] Rosa Llusar,^{*,[a]} Cristian Vicent,^[a] Salah-Eddine Stiriba,^[b] Julia Pérez-Prieto,^{*,[b]} and Mario Barberis^[b]

Abstract: Cluster excision of polymeric $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_4]_n$ phases with chiral phosphane (+)-1,2-bis[(2*R*,5*R*)-2,5-(dimethylphospholan-1-yl)]ethane ((*R,R*)-Me-BPE) or with its enantiomer ((*S,S*)-Me-BPE) yields the stereoselective formation of the trinuclear cluster complexes $[\text{Mo}_3\text{S}_4((R,R)\text{-Me-BPE})_3\text{Cl}_3]^+$ ((*P*)-**1**)⁺ and $[\text{Mo}_3\text{S}_4((S,S)\text{-Me-BPE})_3\text{Cl}_3]^+$ ((*M*)-**1**)⁺, respectively. These complexes possess an incomplete cuboidal structure with the metal atoms defining an equilateral triangle and one capping and three bridging sulfur atoms. The *P* and *M* symbols refer to the rotation of the chlorine atoms around the C_3 axis, with the capping sulphur atom pointing towards the viewer. Incorporation of

copper into these trinuclear complexes affords heterodimetallic cubane-type compounds of formula $[\text{Mo}_2\text{CuS}_7((R,R)\text{-Me-BPE})_3\text{Cl}_4]^+$ ((*P*)-**2**)⁺ or $[\text{Mo}_2\text{CuS}_7((S,S)\text{-Me-BPE})_3\text{Cl}_4]^+$ ((*M*)-**2**)⁺, respectively, for which the chirality of the trinuclear precursor is preserved in the final product. Cationic complexes [(*P*)-**1**)⁺, [(*M*)-**1**)⁺, [(*P*)-**2**)⁺, and [(*M*)-**2**)⁺ combine the chirality of the metal cluster framework with that of the optically active diphosphane ligands. The known racemic $[\text{Mo}_3\text{CuS}_7$

(*dmpe*)₃Cl₄]⁺ cluster (*dmpe* = 1,2-bis(dimethylphosphanyl)ethane) as well as the new enantiomerically pure Mo_3CuS_4 [(*P*)-**2**)⁺ and [(*M*)-**2**)⁺ complexes are efficient catalysts for the intramolecular cyclopropanation of 1-diazo-5-hexen-2-one (**3**) and for the intermolecular cyclopropanation of alkenes, such as styrene and 2-phenylpropene, with ethyl diazoacetate. In all cases, the cyclopropanation products were obtained in high yields. The diastereoselectivity in the intermolecular cyclopropanation of the alkenes and the enantioselectivity in the inter- or intramolecular processes are only moderate.

Keywords: asymmetric catalysis · chirality · cluster compounds · molybdenum · phosphane ligands

Introduction

Transition-metal chalcogenide clusters with cubane-type structures, in which the metal and the chalcogen atoms occupy adjacent vertices in a cube, have been used as simple models for metalloenzymes and industrial hydrodesulfurization processes.^[1–3] Despite their relevance as enzymatic models, the application of these $\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4$ ($\text{M}' = \text{transition}$

metal) cuboidal clusters as catalysts for organic reactions is largely unexplored; exceptions being the palladium- and nickel-based systems that catalyze the addition of methanol or carboxylic acids to electron-deficient alkynes^[4–6] and the Mo_3RuS_4 clusters that are effective for the N–N bond cleavage of hydrazines.^[7]

The development of transition-metal cluster chemistry is closely related to the existence of rational methods for their synthesis. In the past twenty years, several efficient approaches have evolved, namely excision from solid-state polymers and building-block processes from lower nuclearity synthons. In particular, cluster excision from polymeric $[\text{M}_3\text{Q}_4\text{X}_4]_n$ phases with diphosphanes has been used to prepare a series of complexes of the general formula $[\text{M}_3\text{Q}_4(\text{diphosphane})_3\text{X}_3]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{Q} = \text{S}, \text{Se}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).^[8] Such synthetic strategies have been illustrated in the preparation of the trinuclear $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$ sulfido cluster (*dmpe* = 1,2-bis(dimethylphosphino)ethane), recently reported by us.^[9] The specific coordination of the diphosphane ligand, with one phosphorus atom *trans* to the capping

[a] Dr. M. Feliz, E. Guillaumon, Dr. R. Llusar, Dr. C. Vicent
Departament de Ciències Experimentals
Universitat Jaume I, Campus de Riu Sec
PO Box 224, 12080 Castelló (Spain)
Fax: (+34) 964-728-066
E-mail: llusar@exp.uji.es

[b] Dr. S.-E. Stiriba, Dr. J. Pérez-Prieto, Dr. M. Barberis
Instituto de Ciencia Molecular
Universitat de València, c/Vicent Andrés Estellés s/n
46100 Burjassot (Spain)
Fax: (+34) 963-543-949
E-mail: julia.perez@uv.es

sulfur atom and the other *trans* to the bridging sulfur atom, results in cubane-type sulfido clusters with backbone chirality. This trinuclear complex is obtained as a racemic mixture of the *P* and *M* enantiomers.^[10] Once the chirality of one metal center is defined, that of the other two metallic centers is equally fixed.

These complexes react with a second metal to build up chiral heterodimetallic cubane-type clusters of formula $[M_3M'Q_4(\text{diphosphane})_2X_2L]^+$ ($M' = \text{Co, Ni, Cu, and Pd}$; $L = \text{ligand coordinated to the heterometal}$) as racemic mixtures.^[8] However, no studies concerning their resolution or a strategy for their diastereoselective synthesis have been reported. So far, the catalytic performance of cuboidal Mo_3CuS_4 species has never been studied.

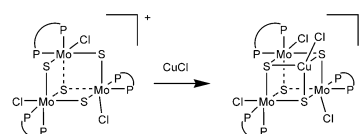
Here we report a straightforward preparation of two enantiomerically pure cuboidal Mo_3CuS_4 clusters, namely $[(P)\text{-}2]^+$ or $[(M)\text{-}2]^+$, based on the diastereoselective and efficient construction of their trinuclear Mo_3S_4 precursors, $[(P)\text{-}1]^+$ or $[(M)\text{-}1]^+$, respectively, by using either (+)-1,2-bis[(2*R*,5*R*)-2,5-(dimethylphospholan-1-yl)]ethane ((*R,R*)-Me-BPE) or its enantiomer ((*S,S*)-Me-BPE). We also present the capability of the racemic cluster of formula $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_2\text{Cl}_2]^+$ as an efficient catalyst for the trans-

Abstract in Spanish: La reacción de escisión de la fase polimérica $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_4]^+$ con la fosfina quiral (+)-1,2-bis[(2*R*,5*R*)-2,5-(dimetilfosfolan-1-il)]etano, (*R,R*)-Me-BPE, o con su enantiómero, (*S,S*)-Me-BPE, conduce a la formación estereoselectiva de los complejos clúster trinucleares $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{R,R-Me-BPE})_2\text{Cl}_2]^+$ ($[(P)\text{-}1]^+$) y $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{S,S-Me-BPE})_2\text{Cl}_2]^+$ ($[(M)\text{-}1]^+$), respectivamente. Estos complejos poseen una estructura de cubo incompleto, donde los átomos metálicos definen un triángulo equilátero, con un azufre unido a tres átomos de molibdeno y tres azufres puente. Los símbolos P y M hacen referencia a la rotación de los átomos de cloro alrededor del eje C_3 , con el azufre apuntado dirigido hacia el observador. La incorporación de cobre a estos complejos trinucleares conduce a compuestos heterodimetalicos con estructura tipo cubano de fórmula $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{R,R-Me-BPE})_2\text{Cl}_2]^+$ ($[(P)\text{-}2]^+$) y $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{S,S-Me-BPE})_2\text{Cl}_2]^+$ ($[(M)\text{-}2]^+$) donde la quiralidad del precursor trinuclear se mantiene en el producto final. Los complejos catiónicos $[(P)\text{-}1]^+$, $[(M)\text{-}1]^+$, $[(P)\text{-}2]^+$ y $[(M)\text{-}2]^+$ combinan la quiralidad del esqueleto clúster con la de los ligandos difosfina. El clúster racémico $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_2\text{Cl}_2]^+$ ($\text{dmpe} = 1,2\text{-bis}(\text{dimetilfosfino})\text{etano}$), así como los complejos Mo_3CuS_4 , enantioméricamente puros $[(P)\text{-}2]^+$ o $[(M)\text{-}2]^+$ son catalizadores eficaces para la reacción de ciclopropanación intramolecular de 1-diazo-5-hexen-2-ona (3) y para la ciclopropanación intermolecular de alquenos, estireno y 2-fenilpropeno, con etil diazoacetato. En todos los casos los productos de ciclopropanación se obtienen con rendimientos elevados. La diastereoselectividad en la ciclopropanación intermolecular de alquenos y la enantioselectividad en los procesos tanto inter- como intramoleculares son únicamente moderadas.

formation of diazo compounds, as well as preliminary studies on the catalytic performance of the chiral cubane-type cluster in enantioselective carbene transfer reactions, in both intra- and intermolecular processes.

Results and Discussion

The effectiveness of copper(I) compounds for diazo transformations is well documented.^[11] This fact prompted us to investigate the catalytic activity of the racemic $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_2\text{Cl}_2]^+$ copper cluster in the intramolecular cyclopropanation of 1-diazo-5-hexen-2-one (3), as well as in the intermolecular cyclopropanation of alkenes with ethyl diazoacetate. Cuboidal complex $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_2\text{Cl}_2]^+$ was prepared readily as a racemic mixture from the reaction of the $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{Cl}_2]^+$ complex with CuCl or $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{PF}_6$ in THF at room temperature, as represented in Scheme 1.^[12,13]



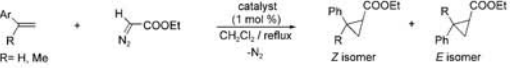
Scheme 1. General synthetic procedure for $[\text{Mo}_3\text{Cu}(\text{diphosphane})_2\text{Cl}_2]^+$ clusters.

The α -diazoketone was added to a solution of the copper-containing cluster in dichloromethane under reflux and the mixture was stirred for 24 hours. The cyclopropanation product, formulated as [3.1.0]pentan-2-one (4), was obtained in a 95% yield, as shown in Table 1.^[14] The UV-visible and ESI mass spectra of the resulting solution after the complete transformation of the diazo precursor indicated that the Mo_3CuS_4 cluster remained intact. Besides, no traces of free phosphane in the solution were detected, as confirmed by ^1H and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopic analysis. In addition, the racemic cuboidal complex $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_2\text{Cl}_2]^+$ was efficient for cyclopropanation of styrene with ethyl diazoacetate (ca. 80% yield; $E/Z = 2.4$, see Table 2).

Table 1. Intramolecular cyclopropanation of α -diazoketone (3) catalyzed by $\text{rac-}[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_2\text{Cl}_2]^+$ or $[(P)\text{-}2]^+$.^[a]

Catalyst	Yield of cyclopropane ^[c] [%]	ee [%]
$\text{rac-}[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_2\text{Cl}_2]^+$ ^[b]	95	–
$[(P)\text{-}2]^+$	84	25

[a] Reactions were carried out under a nitrogen atmosphere. [b] *rac* = racemic. [c] Isolated yields.

Table 2. Catalytic cyclopropanation of styrenes with ethyl diazoacetate using catalysts rac -[Mo₃S₃(dmpe)₃Cl₃]⁺ or [(*P*)-2]⁺.^[a]


Alkene	Catalyst	Yield of cyclopropane ^[b] [%]	<i>E/Z</i> ^[c]	<i>Z</i> isomer ^[d] ee [%]	<i>E</i> isomer ^[d] ee [%]
styrene	rac -[Mo ₃ S ₃ (dmpe) ₃ Cl ₃] ⁺	80	2.4	–	–
styrene	[(<i>P</i>)-2] ⁺	88	2.6	21	20
2-phenylpropene	[(<i>P</i>)-2] ⁺	84	2.6	12	16

[a] All reactions were carried out under a nitrogen atmosphere. [b] Isolated yields. [c] Determined by ¹H NMR spectroscopy. [d] Determined by GC analysis using a 2,3-di-*O*-acetyl-6-*O*-(*tert*-butyldimethylsilyl) β-CDX column.

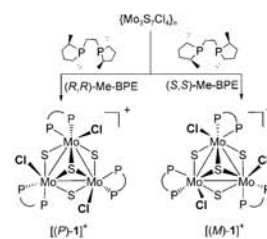
intensities, but opposite signs to those produced by the (*R,R*)-Me-BPE complex. These observations indicate that these compounds are enantiomers, taking into account that both CD spectra were recorded at concentrations with equal absorbance intensities in the UV-visible region. Further evidence is provided by the fact that these compounds have the same ³¹P{¹H} NMR spectrum, with

Furthermore, a control experiment was performed to ascertain that the trinuclear [Mo₃S₃(dmpe)₃Cl₃]⁺ compound was catalytically inactive in the α-diazo ketone transformation.

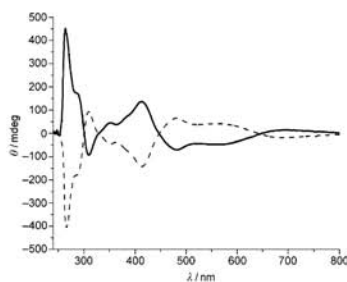
Motivated by the catalytic behavior of this racemic tetranuclear cluster, we decided to investigate the stereoselective synthesis of a closely related compound. Vahreckamp et al. have prepared optically active organometallic clusters with framework chirality based on the presence of four different elements within the tetrahedron cluster unit.^[15] A different strategy to obtain enantiomerically pure transition-metal complexes consists of their transformation into diastereoisomers by the use of chiral ligands, and their subsequent separation by means of crystallization or chromatographic methods, which is always a time-consuming task. Indeed, the use of chiral phosphanes in the synthesis of mononuclear catalysts for enantioselective reactions is prevalent. In this context, asymmetric induction of mononuclear transition-metal complexes containing chiral phosphane ligands, such as (*R,R*)-Me-BPE and its respective enantiomer (*S,S*)-Me-BPE, are well known.^[16,17] However, relatively few examples concerning the preparation of chiral cluster compounds and cluster-based catalysts with chiral phosphanes as ligands have been reported.^[18] It should also be noted that the synthesis of chiral phosphane ligands containing clusters is very promising, as the resulting compounds might combine two sources of chirality, one arising from the chiral phosphane ligands (designated as *R,R* and *S,S*), and another coming from the polynuclear cluster framework (designated as *P* and *M*).

Reaction of the chiral diphosphane (*R,R*)-Me-BPE with the polymeric [Mo₃S₃Cl₃]_n phase showed a unique efficiency and stereoselectivity in the formation of only one out of the four possible trinuclear [Mo₃S₃(*R,R*)-Me-BPE]₃Cl₃⁺ diastereoisomers, [(*P*)-1]⁺, as represented in Scheme 2.

The circular dichroism (CD) spectrum of [(*P*)-1]⁺ shows two signals at λ_{max} = 265 and 416 nm for +450 and +136 mdeg, respectively (Figure 1). On the other hand, the reaction of (*S,S*)-Me-BPE with the [Mo₃S₃Cl₃]_n phase (Scheme 2) led to the selective formation of a unique diastereoisomer [Mo₃S₃(*S,S*)-Me-BPE]₃Cl₃⁺ [(*M*)-1]⁺ also displaying two signals at λ_{max} = 265 and 413 nm with similar



Scheme 2. Synthesis of chiral trinuclear clusters.

Figure 1. Circular dichroism spectra of [Mo₃S₃(*R,R*)-Me-BPE]₃Cl₃⁺ [(*P*)-1]⁺, (—) and [Mo₃S₃(*S,S*)-Me-BPE]₃Cl₃⁺ [(*M*)-1]⁺, (---) in dichloromethane at 25 °C at 1.53 × 10⁻⁴ M.

two doublets of doublets at δ = 53.79 (three P atoms) and 64.77 ppm (three S atoms), typical features for a (AA'A''BB'B'') system.

The absolute configuration for [Mo₃S₃(*R,R*)-Me-BPE]₃Cl₃⁺ and [Mo₃S₃(*S,S*)-Me-BPE]₃Cl₃⁺ were determined by X-ray crystallography as *P* and *M*, respectively. An ORTEP representation of these two enantiomers is given in Figure 2. Both “paddlewheel” structures were

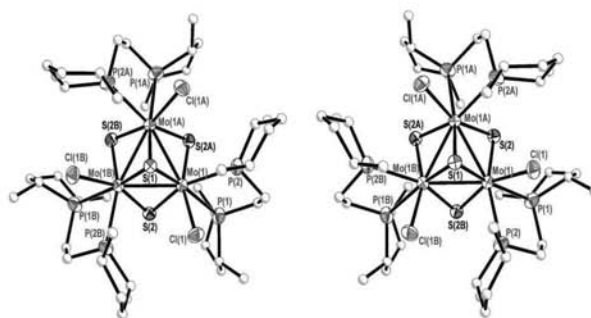
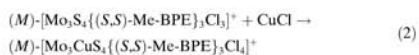


Figure 2. ORTEP plot of [Mo₃S₄[(*R,R*)-Me-BPE]₃Cl₃]PF₆, [(*P*)-1]PF₆, left) and [Mo₃S₄[(*S,S*)-Me-BPE]₃Cl₃]PF₆, [(*M*)-1]PF₆, right) with the atom-numbering scheme (50% probability ellipsoids). Carbon atoms are drawn as spheres for clarity. Selected bond lengths [Å]: [(*P*)-1]PF₆: Mo–Mo 2.801(8), Mo(1)–(μ₃-S(1)) 2.360(2), Mo(1)–(μ₃-S(2)) 2.327(2), Mo(1)–(μ₃-S(2A)) 2.283(2), Mo(1)–P(1) 2.568(2), Mo(1)–P(2) 2.641(2), Mo–Cl 2.487(2); [(*M*)-1]PF₆: Mo–Mo 2.7975(9), Mo(1)–(μ₃-S(1)) 2.362(2), Mo(1)–(μ₃-S(2)) 2.322(2), Mo(1)–(μ₃-S(2A)) 2.282(2), Mo(1)–P(1) 2.558(2), Mo(1)–P(2) 2.633(2), Mo–Cl 2.485(2).

solved in the noncentrosymmetric space group *R*3 with the Mo₃S₄ core located on a three-fold axis. Deviations from the ideal *C*_{3v} symmetry are attributable to the specific arrangement of the two phosphorous and one chlorine atoms in the external sites on each Mo atom. In each case, the uniform stereochemistry of the diphosphane ligands was observed with no ambiguity. The refined values of the Flack parameters equal zero for the two absolute structures reported, *P* for [Mo₃S₄[(*R,R*)-Me-BPE]₃Cl₃]⁺ and *M* for [Mo₃S₄[(*S,S*)-Me-BPE]₃Cl₃]⁺. Steric interactions upon ligand coordination are thought to be responsible for this unprecedented stereoselectivity in the preparation of compounds of the Mo₃S₄ core type.

The X-ray analysis performed on racemic [Mo₃CuS₄(dmpe)₃Cl₃]⁺ samples revealed that there was no significant structural rearrangement on going from the trinuclear to the tetranuclear complex.^[12] Therefore, one would expect that reaction of cluster [(*P*)-1]⁺ or [(*M*)-1]⁺ with CuCl would produce the enantiomerically pure heterodimetallic cuboidal cluster [(*P*)-2]⁺ or [(*M*)-2]⁺, respectively.

Subsequent reaction of [(*P*)-1]⁺ or [(*M*)-1]⁺ with CuCl proceeded in a similar way to the copper incorporation into the dmpe-containing trinuclear complex to afford only the heterodimetallic cubane-type cluster without changes in the chirality of the trinuclear precursors [Eq. (1) and (2)]:



In the case of (*M*)-[Mo₃CuS₄[(*S,S*)-Me-BPE]₃Cl₄]⁺ [(*M*)-2]⁺, the absolute configuration was determined by X-ray analysis

on single crystals and confirmed by CD measurements, as previously detailed for its trinuclear [(*M*)-1]⁺ precursor (Figure 3). The Cu–Cl distance in [(*M*)-2]⁺ of 2.18 Å is similar to that found for *rac*-[Mo₃S₄Cu(dmpe)₃Cl₄]⁺ but significantly longer than that found in other Cu^I halide complexes. The CD spectra of [(*P*)-2]⁺ and [(*M*)-2]⁺ are represented in Figure 4, supporting without ambiguity the fact that both cubanes are enantiomers.

The same sequence in the signs of the CD bands, as illustrated in Figures 1 and 4, obtained either for compounds [(*P*)-1]⁺ and [(*P*)-2]⁺ or [(*M*)-1]⁺ and [(*M*)-2]⁺, can be con-

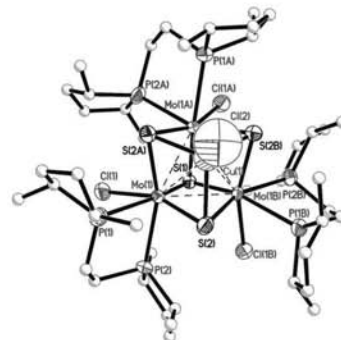


Figure 3. ORTEP plot of [Mo₃CuS₄[(*S,S*)-Me-BPE]₃Cl₄]CuCl₄, [(*M*)-2]CuCl₄ with the atom-numbering scheme (50% probability ellipsoids). Carbon atoms are drawn as spheres for clarity. Selected bond lengths [Å]: Mo–Mo 2.804(2), Mo(1)–(μ₃-S(1)) 2.352(6), Mo(1)–(μ₃-S(2)) 2.311(5), Mo(1)–(μ₃-S(2A)) 2.368(5), Mo(1)–P(1) 2.590(5), Mo(1)–P(2) 2.632(5), Mo(1)–Cl 2.458(5), Mo(1)–Cu(1) 2.843(3), Cu(1)–(μ₃-S(2)) 2.312(5), Cu(1)–Cl 2.18(1).

sidered characteristic of the cluster asymmetry, as the chiral diphosphane does not display electronic transitions in the λ = 240–800 nm interval.

With these enantiomerically pure cubane-type clusters in hand, we performed preliminary studies on the activity and selectivity of the enantiomerically pure cubane [(*P*)-2]⁺ using the intramolecular cyclization of α-diazoketone **3**, as well as the intermolecular cyclopropanation of alkenes (i.e., styrene and 2-phenylpropene) with ethyl diazoacetate, as model catalytic reactions (Tables 1 and 2).^[14] In all cases, the

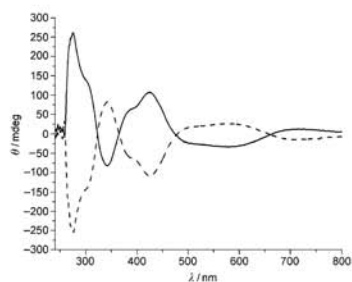


Figure 4. Circular dichroism spectra of $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4((R,R)\text{-Me-BPE})_3\text{Cl}_4]\cdot\text{CuCl}_2$ ($[(P)\text{-}2]\text{CuCl}_2$, —) and $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4((S,S)\text{-Me-BPE})_3\text{Cl}_4]\text{CuCl}_2$ ($[(M)\text{-}2]\text{CuCl}_2$, ---) in dichloromethane (1.33×10^{-4} and 1.35×10^{-4} M, respectively) at 25 °C.

cyclopropanation products were obtained in high yields. The diastereoselectivity in the intermolecular cyclopropanation of the alkenes and the enantioselectivity in the inter- and intramolecular processes are not very high. The lower enantioselectivities observed for the cyclopropanation products of the chiral-cluster-catalyzed reactions, in comparison with those produced by copper(I)-containing chiral N-donor ligands, could be due to an inherent disadvantage of the copper-containing cuboidal cluster catalysts.^[19] The formation of the presumably electrophilic copper carbene and the preferred approach of the incoming alkene to the copper carbene could mean a reaction can occur when there is not enough steric hindrance between the substituents at the carbene and those at the chiral phosphane, the latter not being coordinated to the copper ion.^[20] At this very early point in our studies, we can only speculate that the degree of induction could be raised by a gradual increase of the steric hindrance in the chiral pocket constructed by the chiral diphosphane in the coordination sphere of the catalytically active copper center.

To ascertain that the integrity of the cubane clusters remains after catalysis, the corresponding $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR spectra of $[(P)\text{-}2]^+$, before and after its involvement in the catalytic cyclopropanation of styrene with ethyl diazoacetate, were recorded. The similarity in signal shifts and intensities, as well as the absence of new signals, provide evidence that the cubane structure remains intact after catalysis. It should also be noted that a systematic UV-visible analysis of compound $[(P)\text{-}2]^+$, before and after cyclopropanation of styrene, was carried out. In fact, this experiment was extremely useful to quantify the concentration of the catalyst after the ethyl diazoacetate transformation. UV-visible spectra monitored at $\lambda_{\text{max}} = 474$ and 529 nm did not show any degradation of the cubane complex.

Conclusion

Enantiomerically pure cuboidal complexes, namely (P) - $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4((R,R)\text{-Me-BPE})_3\text{Cl}_4]^+$ ($[(P)\text{-}2]^+$) or (M) - $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4((S,S)\text{-Me-BPE})_3\text{Cl}_4]^+$ ($[(M)\text{-}2]^+$) can be readily and diastereoselectively prepared by using the right chiral diphosphanes and the adequate polymeric $[\text{M}_3\text{Q}_4\text{X}_4]_n$ phase. Enantiomerically pure clusters containing chiral phosphane ligands and catalytically active centers of the general formula $[\text{M}_3\text{M}'\text{O}_4(\text{diphosphane})_3\text{X}_4\text{L}]^+$ could be lead structures for a new series of chiral catalysts. Ongoing studies are being directed at developing more efficient cubane-type catalysts by extending this strategy to other chalcogens or/and catalytically active transition metals, as well as by using them for other catalytic organic transformations.

Experimental Section

General: $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR spectra were recorded on a Varian 300 MHz spectrometer using CD_2Cl_2 as the solvent and are referenced to external 85% H_3PO_4 . Electrospray ionization (ESI) mass spectra were recorded on a Micromass Quattro LC instrument using dichloromethane as the solvent. Circular dichroism measurements were recorded on a JASCO J-810 spectropolarimeter. The sample solutions were prepared in a quartz cuvette of 1 cm path length and measured at 25 °C. UV/Vis measurements were carried out by using a Shimadzu UV-1603 instrument and the samples were prepared in a quartz cuvette of 1 cm path length, and measured at room temperature. The ee values for the cyclopropane products were based on GC analysis with a 2,3-di-*O*-acetyl-6-*O*-(*tert*-butyldimethylsilyl) β -cyclodextrin (CDX) column.

All reactions were carried out under a nitrogen atmosphere using standard Schlenk techniques. The polymeric $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_4]_n$ phase and the heterodimetallic $[\text{Mo}_3\text{CuS}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_4]^+$ complex were prepared according to literature methods.^[21,22] The remaining reactants were obtained from commercial sources and used as received. Solvents for use in syntheses were dried and degassed by standard methods before use. Chromatographic work was performed by using silica gel (60 Å).

$[\text{Mo}_3\text{S}_4((R,R)\text{-Me-BPE})_3\text{Cl}_4]\text{Cl}$ ($[(P)\text{-}1]\text{Cl}$): This compound was prepared by an excision reaction of the polymeric $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_4]_n$ phase (150 mg, 0.229 mmol) with (R,R) -Me-BPE (267 mg, 1.034 mmol) in acetonitrile (20 mL) under reflux. After 48 h, the reaction mixture was filtered, the solvent was removed under vacuum, and the solid was dissolved in dichloromethane. Addition of ether (30 mL) caused the complete precipitation of a green solid (280 mg, 92%). $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (121.47 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 53.79$ (dd, 3P), 64.77 ppm (dd, 3P) (AA'A'BB'B" system); UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 408 (5993.20), 299 nm ($12401.36 \text{ mol}^{-1} \text{ m}^2 \text{ cm}^{-1}$); ESI-MS (30 V): m/z (%): 1299 (100) $[\text{M}]^+$; elemental analysis calcd (%) for $\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_4\text{C}_6\text{H}_{14}\text{P}_6$: C 37.85, H 6.36; found: C 37.81, H 6.38.

$[\text{Mo}_3\text{S}_4((S,S)\text{-Me-BPE})_3\text{Cl}_4]\text{Cl}$ ($[(M)\text{-}1]\text{Cl}$): This complex was prepared following the procedure described for $[(P)\text{-}1]\text{Cl}$ but using the enantiomerically pure (S,S) -Me-BPE phosphane. Yield: 91%; $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ NMR (121.47 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta = 53.80$ (dd, 3P), 64.81 ppm (dd, 3P) (AA'A'BB'B" system); UV/Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 408 (6827.60), 299 nm ($14165.52 \text{ mol}^{-1} \text{ m}^2 \text{ cm}^{-1}$); ESI-MS (30 V): m/z (%): 1299 (100) $[\text{M}]^+$; elemental analysis calcd (%) for $\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_4\text{C}_6\text{H}_{14}\text{P}_6$: C 37.85, H 6.36; found: C 37.84, H 6.47.

$[\text{Mo}_3\text{CuS}_4((R,R)\text{-Me-BPE})_3\text{Cl}_4]\text{CuCl}_2$ ($[(P)\text{-}2]\text{CuCl}_2$): Compound $[(P)\text{-}1]\text{Cl}$ (80 mg, 0.060 mmol) and an excess of CuCl_2 (36 mg, 0.364 mmol) were dissolved in dichloromethane (10 mL). The reaction mixture turned red in 5 min and was stirred for 4 h at room temperature. Then, the resulting solution was filtered under an inert atmosphere and evaporated to dryness to yield the desired dark red product (76 mg, 88.5%). $[\alpha]_D^{25} =$

–8 ($c=0.5$ in CHCl₃); ³¹P{¹H} NMR (121.47 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): $\delta=61.36$ (d, 3P), 68.40 ppm (d, 3P); UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ)=508 (2044), 311 nm (11207 mol⁻¹ m² cm⁻¹); ESI-MS (30 V): m/z (%): 1396 (100) [M]⁺; elemental analysis calcd (%) for Mo₃CuS₄Cl₃C₁₀H₁₆P₆: C 32.93, H 5.54, S 8.37; found: C 32.96, H 5.56, S 8.19.

[Mo₃CuS₄{(S,S)-Me-BPE}Cl₃]CuCl₂

[(M)-2]CuCl₂: This compound was prepared following the procedure described for complex [(P)-2]CuCl₂ but using [(M)-1]Cl as the starting material. Yield: 73 mg (85 %). Suitable crystals for X-ray determination for compound [(M)-2]CuCl₂ were grown by slow diffusion of ether into sample solutions in dichloromethane. $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +8$ ($c=0.5$ in CHCl₃); ³¹P{¹H} NMR (121.47 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): $\delta=61.32$ (d, 3P), 68.35 ppm (d, 3P); UV/Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ)=508 (2192), 311 nm (11821 mol⁻¹ m² cm⁻¹); ESI-MS (30 V): m/z (%): 1396 (100) [M]⁺; elemental analysis calcd (%) for Mo₃Cu₂S₄Cl₃C₁₀H₁₆P₆: C 32.93, H 5.54, S 8.37; found: C 32.94, H 5.52, S 8.15.

X-ray data collection and structure refinement: Suitable crystals for X-ray diffraction for compounds [(P)-1]PF₆ and [(M)-1]PF₆ were grown by slow diffusion of toluene into a sample solution of the PF₆⁻ salt in dichloromethane. Replacement of the Cl⁻ anion in clusters [(P)-1]Cl and [(M)-1]Cl were carried out by using silica gel chromatography, eluting the product with a saturated solution of KPF₆ in acetone. In the case of complex [(M)-2]CuCl₂, crystals were grown under nitrogen in a dry box. The data collection was performed on a Bruker Smart CCD diffractometer using graphite-monochromated MoK α radiation ($\lambda=0.71073$ Å) in an essentially routine manner. The diffraction frames were integrated by using the SAINT package and corrected for absorption with SADABS.^[22,23] The crystal parameters and basic information relating to data collection and structure refinement for the three compounds are summarized in Table 3.

In all three compounds, the positions of the heavy atoms were determined by using direct methods and successive-difference electron-density maps using the SHELXTL 5.10 software package.^[24] Difference Fourier maps were carried out to locate the remaining atoms. Refinement was performed by means of the full-matrix least-squares method based on F^2 . All atoms were refined anisotropically except for the fluorine atoms in compounds [(P)-1]PF₆ and [(M)-1]PF₆ and carbon atoms in compound [(M)-2]CuCl₂. The positions of all hydrogen atoms were generated geometrically, assigned isotropic thermal parameters, and allowed to ride on their respective parent C atoms.

CCDC-270138 ((P)-1)PF₆, CCDC-270139 ((M)-1)PF₆, and CCDC-270140 ((M)-2)CuCl₂ contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Acknowledgements

We thank Generalitat Valenciana (Grants IARCO/2004/163 and IARCO/2004/158) and the “Ministerio de Ciencia y Tecnología” (Grant BQU2002-00313) for financial support of this work. The European Cooperation in the Field of Scientific and Technical Research (COST) Action D24 (WG-0008-02) is also gratefully acknowledged.

Table 3. Crystallographic data for [(P)-1]PF₆, [(M)-1]PF₆, and [(M)-2]CuCl₂.

	[(P)-1]PF ₆	[(M)-1]PF ₆	[(M)-2]CuCl ₂
empirical formula	C ₁₀ H ₁₆ Mo ₃ P ₆ S ₄ Cl ₃ F ₆	C ₁₀ H ₁₆ Mo ₃ P ₆ S ₄ Cl ₃ F ₆	C ₁₀ H ₁₆ Mo ₃ P ₆ S ₄ Cl ₃ F ₆ Cu
formula weight	1442.29	1442.29	1530.75
crystal system	trigonal	trigonal	trigonal
<i>a</i> [Å]	15.404(2)	15.3572(4)	14.5248(8)
<i>b</i> [Å]	15.404(2)	15.3572(4)	14.5248(8)
<i>c</i> [Å]	23.058(7)	23.0235(13)	25.103(3)
<i>V</i> [Å ³]	4738.4(18)	4702.5(3)	4586.4 (6)
<i>T</i> [K]	293(2)	293(2)	293(2)
space group	<i>R</i> 3	<i>R</i> 3	<i>R</i> 3
<i>Z</i>	3	3	3
μ (MoK α) [mm ⁻¹]	1.068	1.528	1.868
reflections collected	12712	11373	6545
θ range for data collection	1.76 to 29.99°	1.77 to 28.28°	2.29 to 21.98°
unique reflections	5883 ($R_{\text{int}}=0.0367$)	4061 ($R_{\text{int}}=0.0532$)	2519 ($R_{\text{int}}=0.0994$)
goodness-of-fit on F^2	1.063	1.056	1.263
$R1^{[a]}/wR2^{[b]}$	0.0470/0.1230	0.0474/0.1193	0.0710/0.1163
$R1^{[a]}/wR2^{[b]}$ (all data)	0.0596/0.1310	0.0657/0.1277	0.1117/0.1250
residual ρ [e Å ⁻³]	1.570 and -0.512	0.720 and -0.874	0.447 and -0.298

[a] $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum F_o$, [b] $wR2 = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2))^2] / \sum (w(F_c^2))^2$.

- [1] K. Herbst, M. Monari, M. Brorson, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1336.
- [2] B. K. Burgess, D. J. Lowe, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2983.
- [3] U. Riaz, O. J. Curnow, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4357.
- [4] I. Takei, K. Suzuki, Y. Enta, K. Dohki, T. Suzuki, Y. Mizobe, M. Hidayi, *Organometallics* **2003**, *22*, 1790.
- [5] T. Wakabayashi, Y. Ishii, T. Murata, Y. Mizobe, M. Hidayi, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5585.
- [6] T. Murata, Y. Mizobe, H. Gao, Y. Ishii, T. Wakabayashi, F. Nakano, T. Tanase, S. Yano, M. Hidayi, I. Echizen, H. Nanikawa, S. Motomura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3389.
- [7] L. Takei, K. Dohki, K. Kobayashi, T. Suzuki, M. Hidayi, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3768.
- [8] R. Llusar, S. Uriel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1271.
- [9] F. Estevan, M. Feliz, R. Llusar, J. A. Mata, S. Uriel, *Polyhedron* **2001**, *20*, 527.
- [10] Chiral molecule nomenclature: *P* stands for plus and *M* for minus as they relate to the rotation of chlorine atoms around the *C*₃ axis with the capping sulfur pointing towards the viewer (see Scheme 2); for a concise overview, see: E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley-VCH, New York, **1994**, Chapter 14.
- [11] *Comprehensive Asymmetric Catalysis, Vol. 2* (Eds.: A. Pfaltz, E. N. Jacobsen, H. Yamamoto), Springer, Berlin, **1999**.
- [12] 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.
- [13] The trinuclear [Mo₃S₄(dmpc)₃Cl₃]⁺ cluster can be alternatively prepared according to the literature method, see: F. A. Cotton, R. Llusar, C. T. Eagle, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4332.
- [14] For a detailed description of the catalytic cyclopropanation procedure, see: M. Barberis, J. Pérez-Prieto, K. Herbst, P. Lahuerta, *Organometallics* **2002**, *21*, 1667.
- [15] H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 65.
- [16] J. C. D. Le, B. L. Pagenkopf, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4177.
- [17] A. A. Boezio, A. B. Charette, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1692.
- [18] The reaction of the chiral phosphane, namely (S)-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl, (S)-BINAP, with [H₂Ru(CO)₂] resulted in the formation of two isomers. The isomer displaying a bridging coordination mode of the BINAP ligand was obtained with a unique stereoselectivity and consists of a chiral compound of the “(S)-Ru₂” core type, see: a) S. P. Tunik, T. S. Pilyugina, I. O. Koshevoy, S. I. Selivanov, M. Haukka, T. A. Pakkanen, *Organometallics* **2004**, *23*, 568; b) P. Homanen, R. Persson, M. Haukka, T. A. Pakkanen, E. Nordlander, *Organometallics* **2000**, *19*, 5568.

- [19] For more details on cyclopropanation reactions catalyzed by copper complexes of C_2 - and C_3 -symmetric chiral N-donor ligands, see: a) H. Fritschi, U. Leutenegger, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1553; b) D. L. Christenson, C. J. Tokar, W. B. Tolman, *Organometallics* **1995**, *14*, 2148.
- [20] A plausible mechanism for the cyclopropanation reaction catalyzed with these copper-containing chiral cuboidal clusters could be the heterolytic cleavage of the Cu-S bond, caused by nucleophilic attack of the diazo compound on the copper active center, which is subsequently regenerated after completion of carbene transfer to the alkene. Alternatively, the process may take place through the formation of copper carbene without any substitution or cleavage of the Cu-S bond of the cuboidal clusters; this would result in a penta-coordinated copper(I) ion. Examples of pentacoordinated copper(I) ions have been reported, see: H. Borzel, P. Comba, K. S. Hagen, C. Katsichtis, H. Pritzkow, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 914.
- [21] F. A. Cotton, P. A. Kibala, M. Matusz, C. S. McCaleb, R. B. W. Sandor, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2623.
- [22] Bruker Analytical X-ray Systems, SAINT 6.2, Madison, WI, 2001.
- [23] G. M. Sheldrick, SADABS empirical absorption program, University of Göttingen, Göttingen (Germany), **1996**.
- [24] G. M. Sheldrick, SHELXTL 5.1, Madison, WI, **1997**.

Received: July 28, 2005
Published online: November 18, 2005

Inorg. Chem. 2007, 46, 7668–7677

Inorganic Chemistry
ArticleSynthesis, Crystal Structure, Aqueous Speciation, and Kinetics of Substitution Reactions in a Water-Soluble Mo_3S_4 Cluster Bearing Hydroxymethyl Diphosphine LigandsAndrés G. Algarra,[†] Manuel G. Basallote,^{*†} M. Jesús Fernández-Trujillo,[†] Eva Guillamón,[†] Rosa Llusar,^{*‡} M. Dolores Segarra,[‡] and Cristian Vicent[†]*Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Apartado 40, Puerto Real, 11510 Cádiz, Spain, and Departament de Química Física i Analítica, Universitat Jaume I, Campus de Riu Sec, 12071 Castelló, Spain*

Received June 1, 2007

The $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dhmpe})_3]\text{Cl}$ (**1**) cluster has been prepared from $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]^{2-}$ and the water-soluble 1,2-bis(bis(hydroxymethyl)-phosphino)ethane (dhmpe, L) ligand. The crystal structure has been determined by X-ray diffraction methods and shows the incomplete cuboidal structure typical of the M_3Q_4 clusters (M = Mo, W; Q = S, Se), with a capping sulfide ligand to the three metal centers and the other three sulfides acting as bridges between two Mo atoms. The octahedral coordination around each metal center is completed with a chlorine and two phosphorus atoms of one L ligand. The chemistry of aqueous solutions of **1** is dominated by the formation of the $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{L}(\text{L}-\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ complex (**2**²⁺), where the three chlorides have been replaced by one water molecule and two alkoxy groups of two different dhmpe ligands, thus leading to a solution structure where the three metal centers are not equivalent. A detailed study based on stopped-flow, ³¹P{¹H} NMR, and electrospray ionization mass spectrometry techniques has been carried out to understand the behavior of **2**²⁺ in aqueous solution. In this way, it has been established that the addition of an excess of X⁻ (Cl⁻, SCN⁻) leads to $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{dhmpe})_3]^+$ complexes in three resolved kinetic steps that correspond to the sequential coordination of X⁻ at the three metal centers. However, whereas the first two steps involve the opening of the chelate rings formed with the alkoxy groups of the dhmpe ligands, the third one corresponds to the substitution of the coordinated water molecule. These results demonstrate that the asymmetry introduced by the closure of chelate rings at only two of the three Mo centers makes the kinetics of the reaction deviate significantly from the statistical behavior typically associated with M_3Q_4 clusters. The results obtained for the reaction of **2**²⁺ with acid and base are also described, and they complete the picture of the aqueous speciation of this cluster.

Introduction

The chemistry of water-soluble transition metal complexes containing phosphine ligands is of interest because of the potential usefulness of these complexes in biphasic (aqueous–organic) catalysis and biomedicine.^{1–5} In particular,

two-phase catalysis can solve basic problems in homogeneous catalysis such as the separation and further recycling of the catalyst, making these processes environmentally friendly. On the other hand, water-soluble transition-metal complexes of specific metals such as Cu, Tc, or Re can be useful as pharmaceutical or radiopharmaceutical agents. Among the various ligand families available to produce aqueous soluble coordination compounds, functionalized phosphines are among the most attractive because of their

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: llusar@exp.uca.es (R.L.), manuel.basallote@uca.es (M.G.B.). Fax: +34 964 728066 (R.L.), +34 956 016288 (M.G.B.). Tel: +34 964 728086 (R.L.), +34 956 016330 (M.G.B.).

[†] Universidad de Cádiz.

[‡] Universitat Jaume I.

(1) Pinault, N.; Bruce, D. W. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *241*, 1–25.
(2) Herrmann, W. A.; Kohlpaintner, C. W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1524–1544.

(3) Kothari, K. K.; Raghuraman, K.; Pillarsetty, N. K.; Hoffman, T. J.; Owen, N. K.; Katti, K. V.; Volkert, W. A. *Appl. Radiat. Isot.* **2003**, *58*, 543–549.

(4) Dilworth, J. R.; Parrott, S. J. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 43–55.

(5) Blower, P. J. *Trans. Met. Chem.* **1998**, *23*, 109–112.

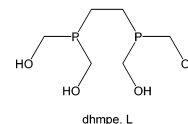
Reactions in a Water-Soluble Mo_3S_4 Cluster

versatile coordination chemistry.^{1,6} In particular, phosphines with hydroxyalkyl groups such as the tris(hydroxymethyl)-phosphine (THP) have enabled the development of a wide spectrum of water-soluble transition/organometallic complexes of Pd,⁷ Pt,⁷ Rh,⁸ Re,⁹ Ru,¹⁰ or Ir.¹¹ The coordination chemistry of hydroxyalkyl diphosphines with early and late transition metals (Fe,¹² Ni, Ru, Rh,¹³ Pt,^{14,15} Pd,¹⁵ Re,¹⁶ or Au¹⁷) has also been investigated, and in some cases, the activity of the complexes in biphasic catalytic reactions has been explored.

Despite the fact that hydroxyalkyl-functionalized diphosphines have proved to be excellent chelating agents to afford water-soluble mononuclear complexes, their coordination chemistry on higher-nuclearity systems remains unknown. As with their mononuclear counterparts, the access to water-soluble cluster complexes also represents a major focus in biomedicine and biphasic catalysis. For example, the water-soluble trinuclear $W_3(\mu_3-S)(\mu-Q)_3$ (Q = O, S) complexes bearing polyaminopolycarboxylate ligands represent a new generation of contrast agents with several advantages in comparison with the traditionally used compounds.^{18,19} On the other hand, several ruthenium carbonyl clusters bearing sulfonated phosphines or the cluster hydride $[H_4Ru_4(\eta^6\text{-arene})_4]^{2+}$ have been employed as catalysts in hydrogenation reactions in aqueous media and biphasic conditions, respectively.²⁰

An interesting family of water-soluble cluster complexes is that based on the cuboidal M_3S_4 core (M = Mo, W), to which a variety of heterometals can be readily incorporated to give $M_3M'S_4$ cluster complexes (M' = transition or post-transition metal). For several decades, the aqueous chemistry of this family of complexes has been dominated by species of general formula $[M_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ or $[M_3M'S_4(H_2O)_{10}]^{4+}$ but their stability is limited to very acidic media, i.e., pH

Chart 1



<1.²¹ In the last years, our group has been working in the development of M_3Q_4 and $M_3M'Q_4$ complexes where an increased stability is achieved upon water substitution by diphosphine ligands, the resulting compounds usually being soluble in common organic media.²² The catalytic activity of $Mo_3M'S_4$ (M = Cu,²³ Pd,^{24,25} Ru²⁶) complexes has been demonstrated for a wide spectrum of reactions, including the addition of alcohols or carboxylic acids to deficient alkynes, N–N bond cleavages, or the inter- and intramolecular cyclopropanation of diazocompounds. It is expected that all the previous knowledge of the chemistry of these compounds acquired from work in nonaqueous solvents can be a useful starting point to get a better understanding of the processes that might actually occur in aqueous solutions. The adaptation of efficient catalysts in organic solvents to aqueous media is one of the current major trends in homogeneous catalysis research. In addition, for this particular case, the potential biomedical applications of M_3Q_4 complexes also requires stable water-soluble compounds,^{18,19} in parallel with the development of environmentally friendly $Mo_3M'S_4$ cluster-based catalysts.

Previously, we have taken the approach of the direct coordination of hydroxo groups to the metal site in W_3Q_4 complexes to produce the $[W_3(\mu_3-Q)(\mu-Q)_3(OH)_3(dmppe)_3]^+$ (Q = S, Se) complexes with a limited water solubility, ca. 0.08 mM at pH 7.^{27,28} Besides metal functionalization, another attractive approach to obtain water-soluble cluster complexes involves the decoration of the outer coordination sphere with substituents that either ionize in water (sulfonates, carboxylates, phosphonates, ammonium, etc.) or establish strong hydrogen-bonding interactions in an aqueous medium (e.g., OH, NH₂, etc.). In this context, we have extended our research toward the coordination chemistry of diphosphine-containing Mo_3S_4 clusters containing the water-soluble 1,2-bis(bis(hydroxymethyl)-phosphino)ethane (dmppe, L) diphosphine ligand (see Chart 1), and here we report the high-yield synthesis, crystal structure, and aqueous speciation of the $[Mo_3S_4Cl_3L_3]Cl$ ([1]Cl) cluster complex.

- (6) Katti, K. V.; Gali, H.; Smith, C. J.; Berning, D. E. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 9–17.
- (7) Ellis, J. W.; Harrison, K. N.; Hoye, P. A. T.; Orpen, A. G.; Pringle, P. G.; Smith, M. B. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3026–3033.
- (8) Chatt, J.; Leigh, J. G.; Slade, R. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2021–2028.
- (9) Berning, D. E.; Katti, K. V.; Barbour, L. J.; Volkert, W. A. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 334–339.
- (10) Driessen-Hölscher, B.; Heinen, J. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *570*, 141–146.
- (11) Fukoka, A.; Kosugi, W.; Morishita, F.; Hirano, M.; McCaffrey, L.; Henderson, W.; Komiya, S. *Chem. Commun.* **1999**, 489–490.
- (12) Miller, W. K.; Gilbertson, J. D.; Leiva-Paredes, C.; Bernatis, P. R.; Weakley, T. J. R.; Lyon, D. K.; Tyler, D. R. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5453–5465.
- (13) Baxley, G. T.; Miller, W. K.; Lyon, D. K.; Miller, B. E.; Nieckarz, G. F.; Weakley, T. J. R.; Tyler, D. R. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6688–6693.
- (14) Reddy, V. S.; Katti, K. V.; Barnes, C. L. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *240*, 367–370.
- (15) Reddy, V. S.; Katti, K. V.; Barnes, C. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1301–1304.
- (16) Reddy, V. S.; Katti, K. V.; Berning, D. E.; Volkert, W. A.; Barnes, C. L. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1753–1757.
- (17) Berning, D. E.; Katti, K. V.; Barnes, C. L.; Volkert, W. A.; Ketring, A. R. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2765–2769.
- (18) Yu, S. B.; Droege, M.; Segal, B.; Kim, S. H.; Sanderson, T.; Watson, A. D. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1325–1328.
- (19) Yu, S. B.; Droege, M.; Downney, S.; Segal, B.; Newcomb, W.; Sanderson, T.; Crofts, S.; Suravajjala, S.; Bacon, E.; Earley, W.; Delecki, D.; Watson, A. D. *Inorg. Chem.* **2001**, *50*, 1576–1581.
- (20) Dyson, P. J. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2443–2458.

- (21) Hernandez-Molina, R.; Sokolov, M. N.; Sykes, A. G. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 223–230.
- (22) Llusar, R.; Uriel, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1271–1290.
- (23) Feliz, M.; Guillamon, E.; Llusar, R.; Vicent, C.; Striba, S. E.; Perez-Prieto, J.; Barberis, M. *Chem.–Eur. J.* **2006**, *12*, 1486–1492.
- (24) Wakabayashi, T.; Ishii, Y.; Ishikawa, K.; Hidai, M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2123–2124.
- (25) Wakabayashi, T.; Ishii, Y.; Murata, T.; Mizobe, Y.; Hidai, M. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5585–5588.
- (26) Takai, L.; Dohki, K.; Kobayashi, K.; Suzuki, T.; Hidai, M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3768–3770.
- (27) Basallote, M. G.; Feliz, M.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Llusar, R.; Safont, V. S.; Uriel, S. *Chem.–Eur. J.* **2004**, *10*, 1463–1471.
- (28) Basallote, M. G.; Estevan, F.; Feliz, M.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Hoyos, D. A.; Llusar, R.; Uriel, S.; Vicent, C. *Dalton Trans.* **2004**, 530–536.

Kinetic and reactivity studies indicate that the identity of the species present in [1]Cl aqueous solutions is strongly dependent on the actual conditions (for example, pH and added salts). A combined electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR, and stopped-flow study is carried out to analyze the aqueous speciation chemistry of the $[1]^+$ cluster cation. At neutral pH, the predominant species in solution can be formulated as $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{L}(\text{L}-\text{H})_2(\text{H}_2\text{O}))]^{2+}$, where two of the dhmpc ligands are deprotonated and act as tridentate ligands with the coordination of one hydroxo group. These results put forward an active role of the diphosphine, which can ultimately act as a polydentate ligand as previously anticipated by Tyler et al.¹² However, in the present case, diphosphine coordination to the idealized C_3 symmetry Mo_3S_4 core results in a lowering of the symmetry, which has major consequences on the kinetic features. The results of the kinetic studies show that the asymmetry introduced in the Mo_3S_4 cluster by the closure of only two chelate rings causes significant deviations from the statistical behavior for the substitution reactions, traditionally associated with the M_3Q_4 cluster reactions.

Experimental Section

General Remarks. All reactions were carried out under a nitrogen atmosphere using standard Schlenk techniques. The dhmpc diphosphine and $[\text{n-Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]$ were prepared according to literature methods.^{29,30} The remaining reactants were obtained from commercial sources and used as received. Solvents for syntheses were dried and degassed by standard methods before use.

Physical Measurements. Elemental analyses were performed on an EA 1108 CHNS microanalyzer. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra were recorded on Varian Mercury 300 MHz or Varian Inova 400 instruments. Chemical shifts were referenced to external 85% H_3PO_4 . Electronic absorption spectra were obtained on a Perkin-Elmer Lambda-19 spectrophotometer in water. ESI-MS spectra were recorded with a quadrupole-hexapole-time-of-flight (Q-TOF) mass spectrometer with an orthogonal Z-spray electrospray interface (Micromass, Manchester, U.K.) operating at a resolution of approximately 5000 (FWHM). The instrument was calibrated using a solution of NaI in 2-propanol/water from m/z 100 to 1900. Sample solutions (5×10^{-4} M) in water were introduced through a fused-silica capillary to the ESI source via syringe pump at a flow rate of $10 \mu\text{L}/\text{min}$. Reactivity studies were monitored by ESI-MS using increasing amounts of HCl, KCl, KSCN, NaOH, and NH_3 typically up to a 10-fold excess with respect to the cluster concentration. The cone voltage was set at 10 V unless otherwise stated to control the extent of fragmentation. Nitrogen was employed as the drying and nebulizing gas. Isotope experimental patterns were compared with theoretical patterns obtained using the *MassLynx* 4.0 program.³¹

Synthesis. $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dhmpc})_3]\text{Cl}$ (**[1]Cl**). An excess of dhmpc (0.096 g, 0.448 mmol) dissolved in 15 mL of CH_3OH was added to a 5 mL volume acetonitrile solution of $[\text{n-Bu}_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]$ (0.100 g, 0.083 mmol), and the resulting mixture was acidified with 0.5 mL of 0.1 M aqueous HCl. The reaction occurs with an immediate color change from orange to green. The reaction mixture was stirred for 1 day at 40°C and then cooled at room temperature.

(29) Niecekarz, G. F.; Weakley, T. J. R.; Miller, W. K.; Miller, B. E.; Lyon, D. K.; Tyler, D. R. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1721–1724.

(30) Fedin, V. P.; Sokolov, M. N.; Mironov, Y. V.; Kolesov, B. A.; Tkachev, S. V.; Fedorov, V. Y. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *167*, 39–45.

(31) *MassLynx* 4.0, 2004.

The product precipitated as a green solid, and it was separated by filtration. Recrystallization from 0.1 M aqueous HCl and 2-propanol affords a green microcrystalline product characterized as $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dhmpc})_3]\text{Cl}$ (**[1]Cl**) (0.080 g, 81%).

Anal. Calcd for $\text{Mo}_3\text{Cl}_4\text{S}_4\text{P}_3\text{C}_{18}\text{H}_{46}\text{O}_{12}$: C, 17.99; H, 4.04; S, 10.66. Found: C, 17.90; H, 3.87; S, 10.33. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (ca. 0.05 M HCl in 1:1 $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$, 121 MHz): δ (ppm): 41.5 (d, $^2J_{\text{P-P}} = 9$ Hz), 49.7 (d, $^2J_{\text{P-P}} = 9$ Hz). ESI-MS (aqueous 1×10^{-2} M HCl, 10 V): m/z (%) = 1164.7 (M^+) (100). λ max (nm): 613 (w), 409 (s).

X-ray Studies. Suitable crystals for X-ray studies were grown by the slow evaporation of a 0.1 M HCl aqueous solution of **[1]Cl**. 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 $\text{K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) at room temperature. The data were collected with a frame width of 0.3° in ω and a counting time of 25 s per frame. The diffraction frames were integrated using the *SAINT* package and corrected for absorption with *SADABS*.^{32,33} The structures were solved by direct methods and refined by the full-matrix method based on F^2 using the *SHELXTL* software package.³⁴ The structure of **[1]Cl** was successfully solved in the hexagonal $R\bar{3}$ space group. All the non-hydrogen atoms both in the cluster and the anion were refined anisotropically. An isolated chlorine atom was found on a "c" special position and refined anisotropically. Two terminal hydroxo groups appear disordered over two positions, O(2)/O(22) and O(3)/O(33), with partial occupancies of 70/30 and 75/25, respectively. Crystal data for **[1]Cl**: $\text{C}_{18}\text{H}_{46}\text{Cl}_4\text{O}_{18}\text{P}_3\text{S}_4\text{Mo}_3$, $M = 1200.24$, hexagonal, space group $R\bar{3}$, $a = 12.6863(12) \text{ \AA}$, $c = 43.813(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 6106.6(14) \text{ \AA}^3$, $T = 293 \text{ K}$, $Z = 6$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 1.663 \text{ mm}^{-1}$. Reflections collected/unique = 16730/3983 ($R_{\text{int}} = 0.0615$). Final refinement converged with $R_1 = 0.0770$ and $R_2 = 0.1300$ for all reflections, GOF = 1.072, max/min residual electron density $1.080/-1.076 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$.

Kinetic Experiments. The kinetic experiments were carried out with an Applied Photophysics SX17MV stopped-flow spectrometer provided with a PDA1 photodiode array (PDA) detector. All experiments were carried out at 25.0°C by mixing an aqueous solution of $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dhmpc})_3]\text{Cl}$ with another solution containing an excess of the other reagent (salt, acid, or base) and the amount of KNO_3 required to achieve a constant ionic strength of 0.5 M in the solution arriving into the stopped-flow cell. The solutions of the complex were prepared at concentrations of ca. 1.0×10^{-3} M, and preliminary experiments were carried out for each reaction at two or three different complex concentrations to confirm the first-order dependence of the observed rate constants with respect to the complex. The reaction kinetics were monitored by recording the spectral changes with time using the PDA detector, and the data were analyzed with the *SPECFIT* program³⁵ using the appropriate kinetic model (single or multiple exponential).

Results and Discussion

Synthesis, Solid-State, and Solution Structures of the [1]Cl Complex. The use of rational synthetic procedures for

(32) *SAINT*, version 5.0; Bruker Analytical X-Ray Systems: Madison, WI, 1996.

(33) Sheldrick, G. M. *SADABS Empirical Absorption Program*, University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1996.

(34) Sheldrick, G. M. *SHELXTL*, version 5.1; Bruker Analytical X-Ray Systems: Madison, WI, 1997.

(35) Binstead, R. A.; Jung, B.; Zuberbühler, A. D. *SPECFIT*: Spectrum Software Associates: Chapel Hill, NC, 2000.

Reactions in a Water-Soluble Mo₃S₄ Cluster

the preparation of trinuclear metal chalcogenides has contributed enormously to the development of the chemistry of transition-metal clusters. Solid cluster phases of crystal formula M₃Q₇X_{4/2}X₂ (M = Mo, W; X = Cl, Br) have been shown to be excellent precursors for the syntheses of molecular complexes containing M₃(μ₃-Q)(μ-Q)₂ and M₃(μ₃-Q)(μ-Q)₃ cluster units.^{36–38} For example, complexes of formula [M₃Q₄X₃(diphosphine)₃]⁺ can be obtained in high yield by the excision of these polymeric M₃Q₇X_{4/2}X₂ phases in acetonitrile in the presence of a diphosphine, i.e., dmpe and dppe.^{39,40} Our synthetic approach to extend this chemistry to aqueous media relies essentially on the incorporation in the diphosphine ligands of substituents able to form strong hydrogen bonds in an aqueous medium, and the 1,2-bis(bis(hydroxymethyl)phosphino)ethane (dhmpe) diphosphine, bearing four terminal hydroxo groups, was selected for this purpose. Although all attempts to coordinate this diphosphine to the trinuclear Mo₃S₄ unit starting from the polymeric Mo₃S₇Cl_{4/2}Cl₂ phase in acetonitrile solution were unsuccessful, this water-soluble phosphine reacts with the molecular [Mo₃S₇Cl₆]²⁻ complex in methanol/acetonitrile mixtures to afford the [Mo₃S₄Cl₃(dhmpe)₃]⁺ ([1]⁺) trinuclear cluster, isolated as the chloride salt in 81% yields.

Compound [1]Cl moderately dissolves in aqueous HCl or methanol (ca. 1 × 10⁻³ M) to afford green solutions. ³¹P-¹H NMR in aqueous HCl solutions shows two signals at 41.5 and 49.7 ppm corresponding to two kinds of phosphorus nuclei, located above and below the plane defined by the three metal atoms, in agreement with the solid-state structure (see below). The slow evaporation of an aqueous HCl solution afforded green single crystals whose structure is represented in Figure 1 together with a list of selected bond distances. These distances compare well with those observed for other [Mo₃S₄Cl₃(diphos)₃]⁺ (diphos = dmpe, dppe) trinuclear clusters.²² The structure was solved in the centrosymmetric space group *R* $\bar{3}$ where the three metal atoms are symmetry related, with one capping S(1) sulfur lying on a three-fold axis. The specific arrangement of two phosphorus and one chlorine atom around molybdenum is reflected in differences in the Mo-(μ-S) bond lengths which results in chiral trinuclear complexes with deviations from the ideal C_{3v} symmetry.

Converse to the green color of aqueous HCl solutions of [1]Cl and its two-signal ³¹P{¹H} NMR pattern, water solutions of complex [1]⁺ are brown-colored and show a complex ³¹P{¹H} NMR spectrum (six signals at 58.3, 57.0,

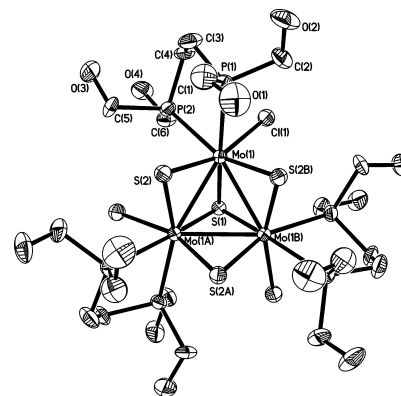


Figure 1. ORTEP representation (50% probability ellipsoids) of the cationic cluster [1]⁺ with the atom-numbering scheme. Disordered oxygen atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths (Å): Mo–Mo 2.7702(7), Mo-(μ₃-S(1)) 2.3599(14), Mo-(μ-S(2)) 2.2757(12), Mo-(μ-S(2B)) 2.3232(12), Mo–P(1) 2.5288(13), Mo–P(2) 2.5852(13), Mo–Cl 2.5178(12).

50.5, 50.0, 40.4, and 36.8 ppm). This experimental evidence put forward an active role of the solvent or the diphosphine on the solution structure of the trinuclear [1]Cl dhmpe derivative. The appearance of six signals in the NMR spectra has been previously reported for intermediates formed in reactions of related clusters containing coordinated diphosphines, and they have been interpreted as the result of the nonequivalence of the three metal centers due to partial substitution at only one or two of the metals.^{27,28,41,42} This lowering of symmetry has also been observed in other idealized C₃ symmetry Mo₃S₄ complexes upon dissolving in some coordinating solvents. For example, excision of the Mo₃S₇Cl_{4/2}Cl₂ polymeric phase with PPh₃ in pyridine affords the Mo₃S₄Cl₄(py)₅ complex where two metal centers contain a chlorine and two pyridine molecules while the third one is coordinated to two chlorine and one pyridine ligands.⁴³

Previous studies by Tyler et al. on the coordination chemistry of dhmpe and related hydroxyalkyl diphosphines to iron have shown that the nature and stereochemistry of the final mononuclear Fe(II) complex depends on the solvent, the counterion, and the diphosphine alkyl chain length. In particular, the octahedral *cis*-[Fe(dhmp₂)₂]²⁺ mononuclear complex,¹² where dhmp₂ is 1,2-bis(bis(hydroxypropyl)phosphino)ethane, has four coordination positions occupied by the diphosphine phosphorus atoms and the remaining two sites by oxygen atoms of the diphosphine hydroxyl group. However, other hydroxyalkyl diphosphines such as dhmpe

(36) Fedin, V. P.; Sokolov, M. N.; Gerasko, O. A.; Kolesov, B. A.; Fedorov, V. Y.; Mironov, A. V.; Yufit, D. S.; Slovohtov, Y. L.; Struchkov, Y. T. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *175*, 217–229.

(37) Fedin, V. P.; Sokolov, M. N.; Gerasko, O. A.; Virovets, A. V.; Podbereskaya, N. V.; Fedorov, V. Y. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *187*, 81–90.

(38) Llugar, R.; Vicent, C. In *Trinuclear Molybdenum and Tungsten Cluster Chalcogenides: From Solid State to Molecular Materials*; Inorganic Chemistry in Focus III; Meyer, G., Naumann, D., Wesemann, L., Eds.; Wiley-VCH Verlag: Weinheim, Germany, 2006.

(39) Feliz, M.; Llugar, R.; Uriel, S.; Vicent, C.; Humphrey, M. G.; Lucas, N. T.; Samoc, M.; Luther-Davies, B. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *349*, 69–77.

(40) Estevan, F.; Feliz, M.; Llugar, R.; Mata, J. A.; Uriel, S. *Polyhedron* **2001**, *20*, 527–535.

(41) Algarra, A. G.; Basallote, M. G.; Castillo, C. E.; Corao, C.; Llugar, R.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Vicent, C. *Dalton Trans.* **2006**, 5725–5733.

(42) Algarra, A. S. G.; Basallote, M. G.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Llugar, R.; Safont, V. S.; Vicent, C. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5774–5784.

(43) Mizutani, J.; Yajima, S.; Imoto, H.; Saito, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 631–636.

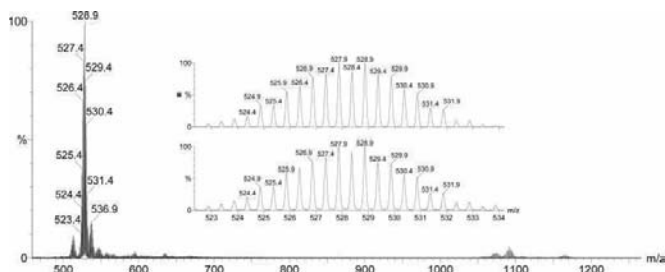
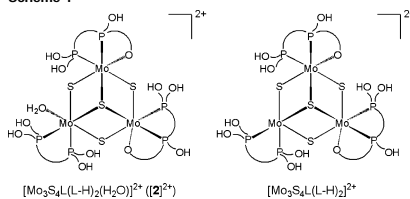


Figure 2. ESI-MS spectra of water solutions of compound [1]Cl at $U_c = 10$ V together with the simulated isotopic distribution for $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{L}(\text{L}-\text{H})_2]^{2+}$. Note the appearance of an additional signal centered at 536.9 that corresponds to the parent $[2]^{2+}$ cation (see discussion in text).

do not show coordination of the hydroxyl group oxygen atoms to Fe(II), and this has been attributed to the lower stability of the resulting ring. Therefore, the potential noninnocent character of the hydroxo groups regarding metal coordination in this class of water-soluble diphosphines has to be taken into consideration. In the case of the trinuclear diphosphino Mo_3S_4 complexes, the presence of three diphosphine ligands and three metal sites can lead to a large variety of species whose identification by NMR techniques may be quite complicated. In our case, all attempts to monitor the solution and reactivity behavior of $[1]^+$ using proton NMR were not conclusive because the spectra are dominated by broad overlapping signals, a behavior that has been previously observed in metal complexes with these kinds of phosphines.¹² In this context, ESI-MS was used for the characterization and reactivity studies, as it has proved to be very fruitful in related M_3Q_4 complexes.^{41,44} The ESI-MS spectra of aqueous solutions of [1] Cl are presented in Figure 2 together with the chemical formula employed to reproduce the isotopic distribution of the most intense peaks.

The ESI mass spectrum of [1]Cl in water shows a doubly charged species formulated as $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{L}(\text{L}-\text{H})_2]^{2+}$ with 527.9 as the base peak. This signal is accompanied by a minor peak centered at 536.9 that corresponds to the water-containing $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{L}(\text{L}-\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ related species. One plausible explanation for the observation of peaks at 527.9 and 536.9 is that the species existing in aqueous solutions of [1]Cl would be $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{L}(\text{L}-\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ($[2]^{2+}$), coming from the substitution of the three chloride ligands by one water molecule and two alkoxo groups, which result from the deprotonation of one hydroxyl groups on two different dhmpc ligands. This species is expected to yield a phosphorus spectrum with six signals and a mass spectrum with peaks centered at 536.9 for the $[2]^{2+}$ complex and at 527.9 for the species resulting from water dissociation under the conditions of the ESI-MS experiments. Unfortunately, all attempts to obtain single-crystals of salts containing the $[2]^{2+}$ species were unsuccessful. However, the NMR and ESI-MS spectra strongly favor this interpretation, and the proposed molecular structures expected for both species are shown in Scheme

Scheme 1



1, where two of the Mo centers are coordinated to tridentate dhmpc ligands and the third one is coordinated to one dhmpc acting as a bidentate ligand, as observed in the crystal structure of [1]Cl.

The results of the reactivity and kinetic studies described below add further support to the proposed solution structure. It is interesting to note that the tridentate coordination mode of the negatively charged $(\text{L}-\text{H})^-$ ligands in $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{L}(\text{L}-\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ differs from that described for the related mononuclear *cis*- $[\text{Fe}(\text{dhp},\text{pe})_2]^{2+}$ complex, where each diphosphine acts as a neutral polydentate ligand with coordinated hydroxyl groups.¹²

Kinetic Studies and Aqueous Speciation of [1]Cl. Once the unexpected formation of $[2]^{2+}$ in aqueous solutions of [1]Cl was established, it was considered of interest to carry out an exploratory study of its kinetic properties and the aqueous speciation at different pH levels. Thus, while the comprehensive studies carried out over the years by the group of Sykes provide a satisfactory understanding of the kinetics and mechanism for the reactions of the M_3Q_4 and related M_4Q_4 and $\text{M}_3\text{M}'\text{Q}_4$ clusters in aqueous solution, the results available refer almost exclusively to the reactivity of the corresponding aquo clusters with equivalent reaction sites at all metal centers.²¹ One of the most firmly established conclusions is that the reaction kinetics in this kind of complexes is dominated by statistical factors, although kinetic and mechanistic information on lower-symmetry clusters, usually imposed by the ancillary ligands, is missing.

As pointed out above, the acidification of aqueous solutions of $([2]^{2+})$ with an excess of HCl results in $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR and ESI-MS spectra consistent with the presence in

(44) Guillamon, E.; Llusar, R.; Pozo, O.; Vicent, C. *Int. J. Mass Spectrom.* **2006**, *254*, 28–36.

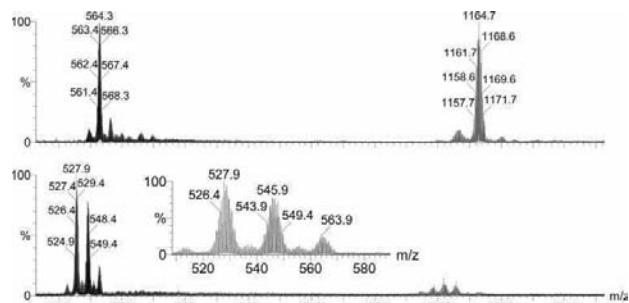
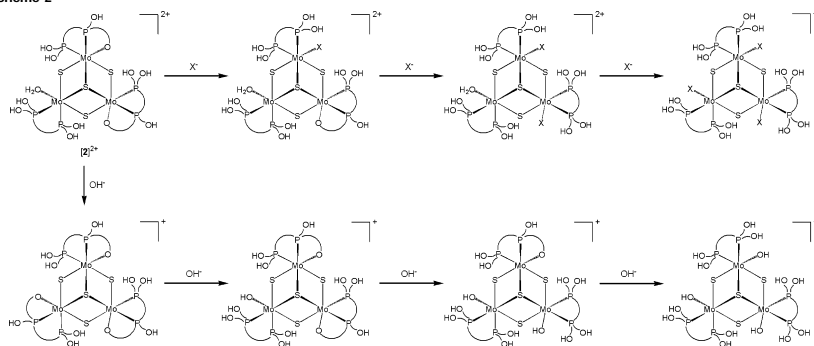
Reactions in a Water-Soluble Mo_3S_4 Cluster

Figure 3. ESI-MS spectra of water solutions of [1]Cl after the addition of a 5-fold excess of HCl where the inset shows the doubly charged region (bottom) and a 10-fold excess of KCl (top).

Scheme 2



solution of the $[1]^+$ cation as the only species under these conditions. Similar conclusions are obtained when KCl is used instead of HCl. Because of the limited solubility of [1]-Cl, the appearance of reaction intermediates in the formation of $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3\text{L}_3]^+$ could not be monitored using NMR, but very useful information was obtained from ESI-MS recorded for reaction mixtures containing controlled amounts of added HCl or KCl. Figure 3 shows the ESI-MS spectra of aqueous solutions of [1]Cl in the presence of increasing amounts of aqueous HCl.

The addition of a 5-fold excess of aqueous HCl leads to the disappearance of the peak centered at 527.9 for species $[2]^{2+}$, with the successive appearance of new signals at 546.9 and 564.9 that can be assigned to species formulated as $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{L}_2(\text{L-H})\text{Cl}]^{2+}$ and $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{L}_3\text{Cl}_2]^{2+}$, respectively. Minor signals due to the water-coordinated related species are also observed at 555.9 and 573.9, respectively. These results strongly suggest that the conversion of $[2]^{2+}$ to $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3\text{L}_3]^+$ goes through the successive formation of intermediates of formulas $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{L}_2(\text{L-H})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ and $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{L}_3\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (see Scheme 2), which lose the coordination water under ESI conditions. Further addition of HCl leads

to the disappearance of these intermediates with formation of the final trichloro product (see Figure 3, top).

When an excess of SCN^- is added to aqueous solutions of [1]Cl, the phosphorus NMR spectra show two signals at 54.1 and 43.8 ppm consistent with the formation of the C_3 symmetry $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{NCS})_3\text{L}_3]^+$ cluster cation. The use of a large KSCN excess (typically KSCN/ Mo_3S_4 ratios >10) for the ESI-MS monitoring resulted in dramatic losses of sensitivity regarding the detection of cluster species, so the complete picture of the ligand substitution could not be obtained. Nevertheless, the ESI mass spectrum recorded upon the addition of a 10-fold excess of KSCN allows the detection of signals at 557.4 and 566.7 that could be assigned to $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{L}_2(\text{L-H})(\text{NCS})]^{2+}$ and $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{L}_2(\text{L-H})(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, thus showing that the reaction with SCN^- goes through a pathway similar to that operating for the reaction with Cl^- . Although the data available do not provide information about the thiocyanate ligand donor atoms, comparison with other related structures leads us to postulate that the SCN^- ligands are N-coordinated, and no evidence of linkage isomerization has been obtained from either the NMR or the kinetic studies

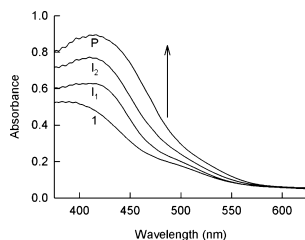


Figure 4. Electronic spectra calculated for the different species involved in the reaction of $[2]^{2+}$ with SCN^- in aqueous solution. The spectra were calculated from the fit of the spectral changes with time to a kinetic model with three consecutive exponentials.

described below.^{45–48} The whole set of NMR and ESI-MS experimental evidence indicates that the chemical transformation of $[1]^+$ to $[2]^{2+}$ that occurs in aqueous solutions is a reversible process that involves chloride dissociation coupled to intramolecular motions associated with the arms of the diphosphine ligands. In the presence of a suitable entering monodentate ligand as Cl^- itself or SCN^- , there is the re-opening of the chelate rings and coordination of the monodentate ligand, as indicated in Scheme 2.

Stopped-flow experiments indicate that the conversion of $[2]^{2+}$ to $[1]^+$ or $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{L}_3(\text{NCS})_3]^+$ does not occur in a single measurable kinetic step, and a satisfactory fit of the spectral changes requires a model with three consecutive exponentials. The spectra calculated for the corresponding reaction intermediates in the reaction with thiocyanate are shown in Figure 4, whereas Figure 5 illustrates the dependence of the observed rate constants on the concentration of added reagent.

The first-order character of the three resolved steps with respect to the cluster was confirmed by the lack of change of the rate constants with the complex concentration. Experiments using different relative amounts of HCl and KCl showed that the kinetic results for the reaction with Cl^- are independent of the acid concentration, which indicates that the acidity of the solution does not play any significant role in the kinetics of reaction. Figure 5 shows that the rate constants change linearly with the concentration of added SCN^- , although the plots show in all cases a significant nonzero intercept that suggests that all three steps occur under conditions of reversible equilibrium. The kinetic data for the three steps can be fitted by eq 1 with the values of the resolved rate constants included in Table 1. The values derived for the corresponding equilibrium constants are also

- (45) Sokolov, M. N.; Dytsev, D. N.; Virovets, A. V.; Fedin, V. P.; Esparza, P.; Hernandez-Molina, R.; Fenske, D.; Sykes, A. G. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1136–1139.
- (46) McLean, I. J.; Hernandez-Molina, R.; Sokolov, M. N.; Seo, M. S.; Virovets, A. V.; Elsegood, M. R. J.; Clegg, W.; Sykes, A. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2557–2562.
- (47) Hernandez-Molina, R.; Dytsev, D. N.; Fedin, V. P.; Elsegood, M. R. J.; Clegg, W.; Sykes, A. G. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2995–3001.
- (48) Nasreldin, M.; Henkel, G.; Kampmann, G.; Krebs, B.; Lamprecht, G. J.; Roulledge, C. A.; Sykes, A. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 737–746.

7674 *Inorganic Chemistry*, Vol. 46, No. 18, 2007

Algarra et al.

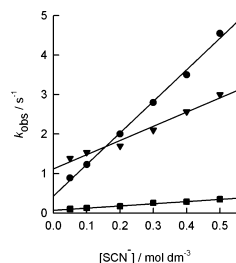


Figure 5. Plots of the dependence of $[\text{SCN}^-]$ on the rate constants for the three resolved steps in the reaction of $[2]^{2+}$ with thiocyanate in aqueous solution. Some of the rate constants have been multiplied by 10, so while the circles correspond to $k_{1\text{obs}}$ values, the triangles and squares correspond to $10 \times k_{2\text{obs}}$ and $10 \times k_{3\text{obs}}$ values, respectively.

Table 1. Summary of Resolved Rate Constants for the Reaction of $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{L}(\text{L}-\text{H})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ with Different Anions^a

	$\text{X}^- = \text{Cl}^-$	$\text{X}^- = \text{SCN}^-$	$\text{X}^- = \text{OH}^-$
$k_{1f}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	4.0(2)	8.0(2)	0.47(2)
$k_{2f}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	0.36(5)	0.36(3)	0.056(4)
$k_{3f}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	0.018(2)	0.056(5)	
k_{1r}/s^{-1}	0.73(5)	0.43(8)	0.057(6)
k_{2r}/s^{-1}	0.055(3)	0.112(8)	0.005(1)
k_{3r}/s^{-1}	0.0065(5)	0.007(1)	
K_1/M^{-1}	5.5(3)	18.6(5)	8.2(3)
K_2/M^{-1}	6.5(9)	3.2(3)	11.2(8)
K_3/M^{-1}	2.8(3)	8.0(7)	

^a The figures in parentheses represent the standard deviation in the last significant figure.

included in Table 1. As the kinetic data indicate that all the steps require the participation of one entering X^- ligand, it can be reasonably concluded that the measured rate constants correspond to the reaction sequence derived from the NMR and ESI-MS experiments (X^- pathway in Scheme 2). In that case, it must be concluded that the Mo sites containing tridentate $(\text{L}-\text{H})^-$ ligands are more labile than the ones containing the water molecule; i.e., upon attack by X^- , the opening of a chelate ring with a hydroxo group occurs faster than the substitution of coordinated water.

$$k_{\text{obs}} = k_{fi}[\text{X}^-] + k_{ri} \quad (1)$$

The k_{fi} values in Table 1 show that the rate constants for the consecutive steps are in a 222:20:1 ratio for Cl^- and a 143:6:1 ratio for SCN^- ; i.e., there is a significant decrease in the rate of coordination of the successive X^- ligands. These ratios indicate that the asymmetry introduced by the closure of chelate rings at only two of the three metal centers results in significant deviations from the statistical kinetics. Although the third step corresponds to water substitution without the need of chelate ring opening and this could explain its deviation, the first two steps correspond to the same type of reaction and one would still reasonably expect their rate constants to be in the statistical 2:1 ratio. An inspection of the k_{ri} and K_i values in Table 1 indicates that similar deviations from statistical predictions also occur for the rates of the reverse step and the equilibrium constants.

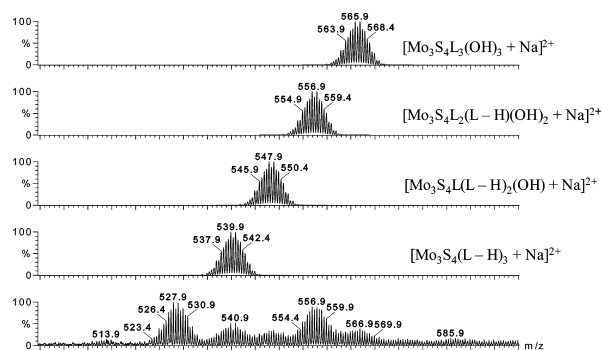
Reactions in a Water-Soluble Mo_3S_4 Cluster

Figure 6. ESI-MS spectrum (bottom) of water solutions of [1]Cl after the addition of a 5-fold excess of NaOH. Upper traces correspond to calculated spectra for the different $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{L}-\text{H})_{3-n}(\text{OH})_{3-n} + \text{Na}]^{2+}$ sodium adducts.

We have recently observed these deviations from the statistical predictions in the kinetics of other reactions of this kind of cluster,^{41,49} but this is to our knowledge the first time that they are detected for reactions of homometallic M_3Q_4 clusters in aqueous solution.

As pointed out above, substitution process kinetics in symmetrical $[\text{M}_3\text{Q}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ clusters are usually statistically controlled and the rates of reaction at the three metal centers are in a 3:2:1 ratio, although the operation of statistical kinetics leads to simplification of the kinetic traces to a single step with an apparent rate constant that corresponds to the rate of reaction at the third metal center.⁵⁰ At this point, it is important to note that the simplification of kinetic traces to a single exponential in the case of reactions occurring with statistical kinetics does not only require that the rate constants for the successive steps are in statistical ratio but also requires that the reacting centers behave as independent chromophores. Electronic communication between the reacting centers can make both the spectra and the rate constants deviate from the ideal isolated behavior, which should result in more complex kinetics. In the present case, the spectra in Figure 4 indicate a steady increase of the absorption band as the number of SCN^- ligands increase, thus showing that the three metal centers can still be reasonably considered to act as independent chromophores. Nevertheless, the kinetic results indicate that the communication between the metal centers is strong enough to make the rate constants deviate from the statistical expectation.

With regards to the intimate mechanism of the substitution processes, Sykes and co-workers have proposed the use of the $k_{\text{NCS}}/k_{\text{Cl}}$ ratio as a measure of the associative–dissociative character of the ligand substitutions in M_3Q_4 aqua clus-

ters.^{21,51} For an associative interchange, there is a significant effect of the entering ligand and the ratio is substantially higher than 10, whereas for a dissociative interchange, the rate constants are little affected by the nature of the entering ligand and the ratio is close to 1. For the reactions of cluster $[\text{2}]^{2+}$, the $k_{\text{NCS}}/k_{\text{Cl}}$ ratios for the three steps are 2.0, 1.0, and 3.1, all of them significantly smaller than 10, so the substitution processes can be considered to occur through a predominantly dissociative interchange mechanism if the same criterion is applied.

Once it was established that complex $[\text{1}]^+$ converts to $[\text{2}]^{2+}$ in aqueous solution and that the process can be reversed by the addition of Cl^- , we considered it of interest to investigate the possibility of the formation of other species containing a different number of chelate rings and coordinated water molecules. Thus, the acidification of $[\text{2}]^{2+}$ solutions with an acid lacking a coordinating anion is expected to result in the opening of the chelate rings with the successive formation of species formulated as $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{L}_2(\text{L}-\text{H})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ and $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{L}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{4+}$. Stopped-flow experiments using HNO_3 and Hpts ($\text{pts}^- = p$ -toluenesulfonate) show very small spectral changes that occur with irreproducible kinetics. Attempts to monitor the reaction of $[\text{2}]^{2+}$ with these acids using phosphorus NMR were also unsuccessful in detecting the two signals expected for the formation of symmetrical $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{L}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{4+}$ species (even at acid concentrations as high as 0.5 M), so it must be concluded that this aquo species is not formed to a significant extent even under these strongly acidic solutions. ESI-MS spectra of $[\text{2}]^{2+}$ recorded at increasing amounts of HNO_3 only reveal a moderate decrease of the signals centered at 527.9 and 536.9, associated to this dication, but no new signals are observed. Thus, the whole set of results from the stopped-flow, NMR, and ESI-MS experiments seems to indicate that $[\text{2}]^{2+}$ is also the major species in acidic aqueous solutions of [1]Cl, although partial

(49) Algarra, A. G.; Basallote, M. G.; Feliz, M.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Llusar, R.; Safont, V. S. *Chem.–Eur. J.* **2006**, *12*, 1413–1426.

(50) Wilkins, R. G. *Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, 2nd ed.; VCH: Weinheim, Germany, 1991.

(51) Saysell, D. M.; Borman, C. D.; Kwak, C. H.; Sykes, A. G. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 173–178.

conversion to the di-aqua $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{L}-\text{H})(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$ complex cannot be completely ruled out in very strongly acidic solutions.

To achieve a better understanding of the behavior of $[\text{I}]\text{-Cl}$ in aqueous solutions, the reactions with base, NaOH or ammonia, were also examined. ESI mass spectra of solutions resulting from a reaction with an excess of NaOH show a variety of signals that reveal the existence of a mixture of species in equilibrium. A typical mass spectrum is shown in Figure 6 together with the calculated signals for the expected reaction products.

These species are invariably observed as Na^+ adducts most likely generated in the mass spectrometer upon NaOH addition. Our experiments suggest that reaction with an excess of NaOH leads to a complex mixture of unreacted $[\text{2}]^{2+}$, the tris-chelated $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{L}-\text{H})_3]^+$ complex (signal at 539.9 for its doubly charged Na^+ adduct), and the hydroxo complexes $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{L}-\text{H})_2(\text{OH})]^+$ (signal at 547.9 for its Na^+ adduct), $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{L}-\text{H})(\text{OH})_2]^+$ (signal at 556.9 for its Na^+ adduct), and $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{L}-\text{H})_3(\text{OH})_3]^+$ (signal at 565.9 for its Na^+ adduct). Further information is obtained using NH_3 as the base due to the absence of cationizing agents. In this case, species formulated as $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{L}-\text{H})_2(\text{OH})]^+$ ($m/z = 1074.8$), $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{L}-\text{H})(\text{OH})_2]^+$ ($m/z = 1092.8$), and $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{L}-\text{H})_3(\text{OH})_3]^+$ ($m/z = 1110.8$) are detected, which firmly complements the results obtained using NaOH. Attempts to follow the reaction by NMR spectroscopy were unsuccessful due to the complexity of the reaction mixture and the low solubility of the species. The most informative experiments were obtained upon the addition of small amounts of NaOH and NH_3 that caused the appearance of only two signals in the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum, at 54.9 and 51.8 ppm, in agreement with the initial formation of $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{L}-\text{H})_3]^{2+}$; i.e. these species are formed prior to the hydroxo complexes generation. Scheme 2 shows the sequence of the different species formed in the OH^- reaction of the $[\text{2}]^{2+}$ cluster. As expected for the formation of a complex mixture of species from a complex with a low solubility, the further addition of base leads to low-quality NMR spectra even after very long acquisition times.

Stopped-flow experiments show that the reaction of aqueous solutions containing the $[\text{2}]^{2+}$ cation with an excess of NaOH occurs with spectral changes that require a model with two consecutive steps. The changes of the rate constants for both steps with the varying of the base concentration (Figure 7) indicate that these processes also occur under conditions of reversible equilibrium, so the data can be fitted by eq 1 to yield the values of the forward and reverse rate constants included in Table 1.

In general, the values for the reaction with OH^- are about 1 order of magnitude smaller than the values found for the reactions with Cl^- and SCN^- . According to Scheme 2, up to four steps can be expected in the reaction with a base excess, and so a direct correlation cannot be established between the kinetic data and the spectroscopic results. One explanation for this discrepancy would be that the deprotonation of the coordinated water in $[\text{2}]^{2+}$ can be a rapid process occurring within the mixing time of the stopped-flow

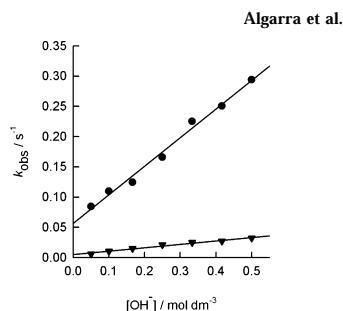


Figure 7. Plots of the dependence of $[\text{OH}^-]$ on the rate constants for the two resolved steps in the reaction of $[\text{2}]^{2+}$ with NaOH in aqueous solution. The circles correspond to the $k_{1\text{obs}}$ values, and the triangles correspond to the $k_{2\text{obs}}$ values.

instrument, so the two resolved steps could correspond to the OH^- attacks at the two chelate rings. However, the $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{L}-\text{H})_3]^+$ species would not be formed along this pathway, and there is no apparent reason to think that its observation in the NMR and MS experiments is the result of slower chelate ring-closure reactions. An alternative explanation to the observation of only two kinetics steps would be that the first one corresponds to the conversion of $[\text{2}]^{2+}$ to the tris-chelated $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{L}-\text{H})_3]^+$ complex, which recovers the equivalence of the three metal sites and then reacts with statistical kinetics with more OH^- to form a mixture of hydroxo complexes. Because of the operation of statistical kinetics, the latter processes would occur in a single measurable kinetic step with rate constant $k_{2\text{obs}}$. This hypothesis agrees with the NMR and MS results and would also explain the fact that the k_{t1} value in Table 1 for the reaction with OH^- is significantly different (about 1 order of magnitude) from the values for the reactions with Cl^- and SCN^- . Although we favor this last explanation, an unequivocal interpretation of the kinetic data would require the isolation of the $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{L}-\text{H})_3]^+$ species to carry out a kinetic study of its reaction with base. Unfortunately, this species could not be isolated, and Figure 6 shows that it does not even exist as the major species in solution, so this study is not possible.

Conclusion

Coordination of the dhmpc diphosphine to the trinuclear Mo_3S_4 cluster core has been carried out to give a water-soluble $[\text{I}]\text{Cl}$ complex whose structure displays all the typical features of other M_3Q_4 incomplete cuboidal clusters. However, the hydroxymethyl pendant groups in the dhmpc ligands are noninnocent in solution, and some of them are able to dissociate a proton to form an additional chelate ring with coordination of one hydroxomethyl group. The chloride ligands result dissociated and the major species in water solution is $[\text{2}]^{2+}$, which contains a coordinated water and two tridentate dhmpc ligands. The process can be reversed upon the addition of an excess of Cl^- , so the main factor modulating the intramolecular reorganization is the concen-

Reactions in a Water-Soluble M_3S_4 Cluster

tration of that anion. As a consequence of the decreased symmetry imposed by the ancillary ligands of $[2]^{2+}$, the kinetics of substitution reactions of this compound deviate from the statistical behavior typical of reactions involving M_3Q_4 cluster complexes. These deviations indicate that there is some degree of electronic communication between the metal centers in this kind of cluster. The present results, when taken together with other recent observations showing deviations from statistical kinetics in some reactions of related symmetrical clusters in nonaqueous solution,⁴¹ indicate that the behavior of the three metals as isolated or interacting reaction centers can to some extent be modulated by subtle factors such as the solvent or the ancillary ligands. Despite the fact that more work is required to achieve a precise understanding of the kinetic features associated with these interactions, it is now evident that the classical description of these clusters as undergoing statistically controlled reactions needs to be expanded. The potential of this M_3S_4 water-soluble complex as a metalloligand versus

a second transition metal and the use of the resulting heterobimetallic clusters in biphasic catalysis is currently being investigated.

Acknowledgment. The financial support of the Spanish Ministerio de Educación y Ciencia and the EU FEDER Program (Grants CTQ2005-09270-C02-01 and CTQ2006-14902-C02-01), Fundació Bancaixa-UJI (research project P1.1B2004-19), the Junta de Andalucía (Grupo FQM-137), and the Generalitat Valenciana (Project ACOMP06/241) is gratefully acknowledged. The authors also thank the Servei Central D'Instrumentació Científica (SCIC) of the Universitat Jaume I and the Servicios Centrales de Ciencia y Tecnología of the Universidad de Cádiz for providing us with the mass spectrometry, NMR, and X-ray facilities.

Supporting Information Available: X-ray crystallographic file in CIF format. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

IC701082P

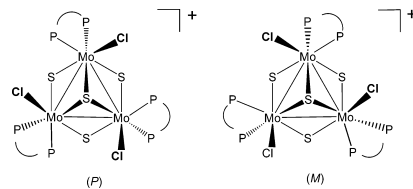


Figure 1. Chiral $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{diphosphane})_3]^+$ complexes of *P* and *M* configurations.

phase with either (+)-1,2-bis[(2*R*,5*R*)-2,5-(dimethylphospholan-1-yl)]ethane [(*R,R*)-Me-BPE] or its enantiomer (*S,S*)-Me-BPE afforded enantiopure (*P*)- and (*M*)- $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{Me-BPE})_3]^+$ clusters, respectively, as single stereoisomers.⁴ However, the origin of the full stereocontrol was not explained, and three hypotheses could be envisioned to rationalize the result. First, a thermodynamic control in the event of configurationally labile stereoisomers at room temperature; second, kinetic control in the case of configurationally stable entities at room and elevated temperatures; and finally, a combination of the two, i.e., configurational stability at room temperature and lability at ca. 81 °C (boiling point of acetonitrile).⁵ To determine the correct hypothesis among the three, it was decided to attempt the resolution of

- (1) Moberg, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 248–268. Moberg, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 4721–4723. Okamoto, T.; Irie, R.; Katsuki, T. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 645–653. Mba, M.; Prins, L. J.; Licini, G. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 21–24. Fabris, F.; Pellizzaro, L.; Zonta, C.; De Lucchi, O. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 283–291. Bailey, P. J.; McCormack, C.; Parsons, S.; Rudolph, F.; Perucha, A. S.; Wood, P. *Dalton Trans.* **2007**, 476–480. Axe, P.; Bull, S. D.; Davidson, M. G.; Gillilan, C. J.; Jones, M. D.; Robinson, D.; Turner, L. E.; Mitchell, W. L. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 223–226. Wroblewski, A. E.; Halajewska-Wosik, A. *Syntheses* **2006**, 989–994. Sala, X.; Rodriguez, A. M.; Rodriguez, M.; Romero, I.; Parella, T.; von Zelewsky, A.; Liebet, A.; Benet-Buchholz, J. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9283–9290. Pei, Y. X.; Brule, E.; Moberg, C. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 544–550. Fang, T.; Xu, J. X.; Du, D. M. *Synlett* **2006**, 1559–1563. Du, D. M.; Fang, T.; Xu, J. X.; Zhang, S. W. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1327–1330. Ye, M. C.; Li, B.; Zhou, J.; Sun, X. L.; Tang, Y. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6108–6110. Ward, B. D.; Bellemin-Laponnaz, S.; Gade, L. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 1668–1671. Schopohl, M. C.; Faust, A.; Mirk, D.; Fröhlich, R.; Kataeva, O.; Waldvogel, S. R. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2987–2999. Ionescu, G.; van der Vliet, J. L.; Abbenhuis, H. C. L.; Vogt, D. *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 3970–3975. Haberhauer, G.; Oeser, T.; Rominger, F. *Chem. Commun.* **2005**, 2799–2801. Castaldi, M. P.; Gibson, S. E.; Rudd, M.; White, A. J. P. *Chem. Eur. J.* **2005**, *12*, 138–148. Lam, T. C. H.; Mak, W. L.; Wong, W. L.; Kwong, H. L.; Sung, H. H. Y.; Lo, S. M. F.; Williams, I. D.; Leung, W. H. *Organometallics* **2004**, *23*, 1247–1252 and references therein.
- (2) Feliz, M.; Llusar, R.; Uriel, S.; Vicent, C.; Humphrey, M. G.; Lucas, N. T.; Samoc, M.; Luther-Davies, B. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *349*, 69–77. Estevan, F.; Feliz, M.; Llusar, R.; Mata, J. A.; Uriel, S. *Polyhedron* **2001**, *20*, 527–535.
- (3) Basallote, M. G.; Feliz, M.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Llusar, R.; Safont, V. S.; Uriel, S. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1463–1471. Feliz, M.; Llusar, R.; Uriel, S.; Vicent, C.; Coronado, E.; Gomez-Garcia, C. I. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4308–4314. Feliz, M.; Llusar, R.; Uriel, S.; Vicent, C.; Brorson, M.; Herbst, K. *Polyhedron* **2005**, *24*, 1212–1220. Algarra, A. G.; Basallote, M. G.; Castillo, C. E.; Corao, C.; Llusar, R.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Vicent, C. *Dalton Trans.* **2006**, 5725–5733.
- (4) Feliz, M.; Guillamon, E.; Llusar, R.; Vicent, C.; Striba, S. E.; Perez-Prieto, J.; Barberis, M. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1486–1492.
- (5) This last possibility allows a thermodynamic ‘check-up’ of the three successive ring-closures at elevated temperatures, leading to a single diastereoisomer, that diastereomer being then completely inert at room temperature.

10718 Inorganic Chemistry, Vol. 46, No. 25, 2007

Frantz et al.

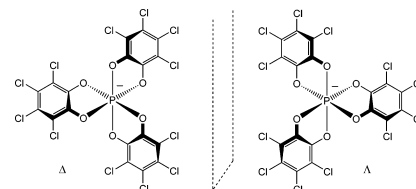


Figure 2. Hexacoordinated phosphate anion TRISPHAT (Δ and Λ enantiomers).

a cluster complex made of achiral diphosphane ligands, the isolation of nonracemic fractions of the cationic complex at room and possibly at elevated temperature being, for instance, a decisive element for the distinction of the three options.

Previously, the hexacoordinated phosphorus anion TRISPHAT [tris(tetrachlorobenzenediolato)phosphate(V)], Λ or Δ enantiomers; Figure 2]^{6,7} has been shown to be an interesting chiral anionic counterion for chiral cationic species.⁸ When associated with configurationally stable cations, it behaves as a NMR chiral solvating and resolving agent.^{9,10} When associated with configurationally labile cations, supramolecular diastereoselective interactions can occur and one diastereomeric ion pair can become predominant in solution; the occurrence of such a behavior (Pfeiffer effect)¹¹ is a good probe of the lack of configurational stability of the cation.^{12–14} The association of Δ - or Λ -TRISPHAT anion with a racemic $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{diphosphane})_3]^+$ cluster cation was then particularly interest-

- (6) Lacour, J.; Ginglinger, C.; Grivet, C.; Bernardinelli, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 608–610.
- (7) Favargues, F.; Goujon-Ginglinger, C.; Monchaud, D.; Lacour, J. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8521–8524.
- (8) Lacour, J.; Hebbe-Viton, V. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 373–382. Constant, S.; Lacour, J. *Top. Curr. Chem.* **2005**, *250*, 1–41. Lacour, J.; Frantz, R. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 15–19.
- (9) Mimassi, L.; Cordier, C.; Guyard-Duhayon, C.; Mann, B. E.; Amouri, H. *Organometallics* **2007**, *26*, 860–864. Frantz, R.; Grange, C. S.; Al-Rasbi, N. K.; Ward, M. D.; Lacour, J. *Chem. Commun.* **2007**, 1459–1461. Correia, I.; Amouri, H.; Cordier, C. *Organometallics* **2007**, *26*, 1150–1156. Hutin, M.; Frantz, R.; Nitschke, J. R. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4077–4082. Frantz, R.; Pinto, A.; Constant, S.; Bernardinelli, G.; Lacour, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5060–5064. Mimassi, L.; Guyard-Duhayon, C.; Rager Marie, N.; Amouri, H. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6644–6649. Hamelin, O.; Pecaut, J.; Fontecave, M. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2548–2554. Gruselle, M.; Thouvenot, R.; Malezieux, B.; Train, C.; Gredin, P.; Demeschik, T. V.; Troitskaya, L. L.; Sokolov, V. I. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4763–4769. Djukić, J.-P.; Berger, A.; Pfeiffer, M.; de Cian, A.; Kyritsakas-Gruber, N.; Vachon, J.; Lacour, J. *Organometallics* **2004**, *23*, 5757–5767. Bark, T.; von Zelewsky, A.; Rappoport, D.; Neuburger, M.; Schaffner, S.; Lacour, J.; Jodry, J. *J. Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4839–4845. Chavarot, M.; Menage, S.; Hamelin, O.; Charnay, F.; Pecaut, J.; Fontecave, M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4810–4816. Planas, J. G.; Prim, D.; Rose-Munch, F.; Rose, E.; Thouvenot, R.; Vaissermann, J. *Organometallics* **2002**, *21*, 4385–4389. Amouri, H.; Thouvenot, R.; Gruselle, M. *C. R. Chim.* **2002**, *5*, 257–262. Monchaud, D.; Lacour, J.; Coudret, C.; Fraysse, S. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *624*, 388–391. Giner Planas, J.; Prim, D.; Rose-Munch, F.; Rose, E.; Monchaud, D.; Lacour, J. *Organometallics* **2001**, *20*, 4107–4110. Rain, H.; Jodry, J. J.; Lacour, J.; Kundig, E. P. *Organometallics* **2000**, *19*, 3997–3999. Lacour, J.; Goujon-Ginglinger, C.; Torche-Haldimann, S.; Jodry, J. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3695–3697. Jodry, J. J.; Lacour, J. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4297–4304.
- (10) Ginglinger, C.; Jeanerat, D.; Lacour, J.; Jugé, S.; Uziel, J. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7495–7498.

C₃-Symmetric Trinuclear Molybdenum Cluster Sulfides

ing, as the observation of stereocontrol over the configuration of the cationic complex by the anion would simply and directly demonstrate the occurrence of a configurational lability of the Mo₃S₄ cluster at a given temperature. Herein, using this method, we report that cluster [Mo₃S₄Cl₃(dppe)₃]⁺ [dppe = bis(diphenylphosphinoethane)] is configurationally stable at room temperature and labile at 72 °C. Theoretical investigations aimed at determining a feasible mechanism for the interconversion between the *P* and *M* configurations in these cluster complexes are also presented.

Results and Discussion

Association of Racemic [Mo₃S₄Cl₃(dppe)₃]⁺ with Δ-TRISPHAT. The first step of this work was thus to associate enantiopure TRISPHAT anions with a racemic cluster cation made of achiral diphosphane ligands. Complex [Mo₃S₄Cl₃(dppe)₃]⁺ was selected for its ease of synthesis and structural analogy with previously reported nonracemic structures.⁴ The salt [*rac*-Mo₃S₄Cl₃(dppe)₃][Δ-TRISPHAT] was prepared according to a literature procedure.¹⁵ The occurrence of an NMR enantiodifferentiation and of a possible chiral recognition between the ionic species was then studied by ³¹P{¹H} NMR spectroscopy. A solution of [Mo₃S₄Cl₃(dppe)₃][Δ-TRISPHAT] was prepared in C₆D₆:CD₃CN (97:3).¹⁶ This solvent ratio ensures total solubilization of the cluster salt with the lowest solvent polarity. As expected, the hexacoordinated phosphate anion behaved as an NMR chiral solvating agent. Distinguishable signals for the diastereomeric homochiral [*P*-Mo₃S₄Cl₃(dppe)₃][Δ-TRISPHAT] and het-

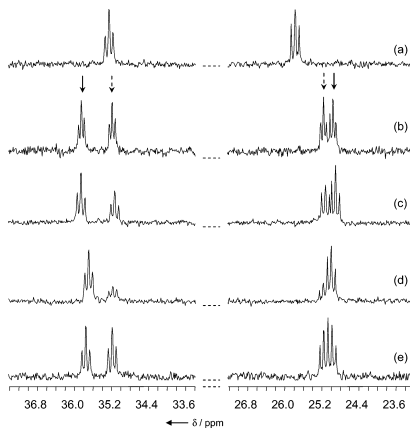


Figure 3. ³¹P{¹H} NMR spectra in C₆D₆:CD₃CN (97:3) of (a) racemic [Mo₃S₄Cl₃(dppe)₃][PF₆]⁻ and of [*rac*-Mo₃S₄Cl₃(dppe)₃][Δ-TRISPHAT] after (b) ion pairing exchange and (c) heating at 72 °C for 4 h. Filtrate (d) and precipitate (e) fractions obtained after leaving the 1.2:1 diastereomer ratio at 20 °C for 72 h.

erochiral [*M*-Mo₃S₄Cl₃(dppe)₃][Δ-TRISPHAT] salts were observed, as shown in Figure 3.¹⁷ Each of the two phosphorus signals in the [Mo₃S₄Cl₃(dppe)₃]⁺ cluster cation, corresponding to the phosphorus atoms located above and below the metal plane, are split into two signals. The ratio between the two diastereomeric ion pairs is 1:1 (Figure 3, spectrum b). Two hypotheses could then be considered to explain the above-described result: (i) a configurational stability for the [Mo₃S₄Cl₃(dppe)₃]⁺ cluster cation at room temperature or (ii) a configurational lability and a lack of a supramolecular stereocontrol from anion Δ-TRISPHAT over the geometry of the cationic cluster.

Asymmetric Induction of [Mo₃S₄Cl₃(dppe)₃]⁺ by Enantiopure TRISPHAT. To discriminate between these two hypotheses, the solution of [*rac*-Mo₃S₄Cl₃(dppe)₃][Δ-TRISPHAT] was heated at 72 °C for 4 h, and in sharp contrast to the situation at 20 °C, integration of the separated signals indicated an imbalance in the diastereomeric population and the predominance of one enantiomeric form of the cation over the other (diastereomeric ratio dr 1.2:1, Figure 3, spectrum c). Longer heating periods did not improve the diastereomeric ratio, which was also preserved upon cooling to room temperature. However, within minutes at 20 °C, crystals started forming which could be easily separated from the solution by filtration. The ³¹P{¹H} NMR spectra of the filtrate then showed an enrichment of the diastereomeric ratio that reached a decent 4:1 value after 72 h. Heating this resulting filtrate at 72 °C for 4 h led to the recovery of the

- (11) Yeh, R. M.; Raymond, K. N. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1130–1139.
Vignon, S. A.; Wong, J.; Tseng, H.-R.; Stoddart, J. F. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1095–1098.
Bomnot, C.; Chambron, J. C.; Espinosa, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11412–11413.
Yeh, R. M.; Ziegler, M.; Johnson, D. W.; Terpin, A. J.; Raymond, K. N. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2216–2217.
Owen, D. J.; VanDerveer, D.; Schuster, G. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1705–1717.
Green, M. M.; Khatri, C.; Peterson, N. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4941–4942.
Kirschner, S.; Ahmad, N.; Munir, C.; Pollock, R. J. *Pure Appl. Chem.* **1979**, *51*, 913–923.
Norden, B.; Tjerneld, F. *FEBS Lett.* **1976**, *67*, 368–370.
Pfeiffer, P.; Quehl, K. *Chem. Ber.* **1931**, *64*, 2667–2671.
- (12) Winkelmann, O.; Linder, D.; Lacour, J.; Nather, C.; Luning, U. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 3687–3697.
Hebbe-Viton, V.; Desvergues, V.; Jodry, J. J.; Dietrich-Duchecker, C.; Sauvage, J.-P.; Lacour, J. *Dalton Trans.* **2006**, 2058–2065.
Bergman, S. D.; Frantz, R.; Gut, D.; Kol, M.; Lacour, J. *Chem. Commun.* **2006**, 850–852.
Vial, L.; Gonçalves, M.-H.; Morgantini, P.-Y.; Weber, J.; Bernardinelli, G.; Lacour, J. *Synlett* **2004**, 1565–1568.
Martinez-Viviente, E.; Pregonis, P. S.; Vial, L.; Herse, C.; Lacour, J. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2912–2918.
Constable, E. C.; Frantz, R.; Housecroft, C. E.; Lacour, J.; Mahmood, A. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4817–4819.
Hiraoka, S.; Harano, K.; Tanaka, T.; Shiro, M.; Shionoya, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 5182–5185.
Vial, L.; Lacour, J. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3939–3942.
Pasquini, C.; Desvergues-Breuil, V.; Jodry, J. J.; Dalla Cort, A.; Lacour, J. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 423–426.
Monchaud, D.; Jodry, J. J.; Pomeranc, D.; Heitz, V.; Chambron, J.-C.; Sauvage, J.-P.; Lacour, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2317–2319.
Lacour, J.; Jodry, J. J.; Monchaud, D. *Chem. Commun.* **2001**, 2302–2303.
Lacour, J.; Jodry, J. J.; Ginglinger, C.; Torche-Haldmann, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2379–2380.
- (13) Jodry, J. J.; Frantz, R.; Lacour, J. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3329–3331.
- (14) Laleu, B.; Bernardinelli, G.; Chauvin, R.; Lacour, J. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7412–7416.
- (15) Lacour, J.; Barchéath, S.; Jodry, J. J.; Ginglinger, C. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 567–570.
- (16) A good balance between high polarity solvent conditions for solubility and a low polarity medium for effective enantiodifferentiation was provided by mixtures of CD₃CN (3–10%) in C₆D₆.

- (17) TRISPHAT anion is particularly effective for the recognition of cationic bisaryl or trisaryl phosphorus derivatives. See refs 10 and 13 and Hebbe, V.; Londez, A.; Goujon-Ginglinger, C.; Meyer, F.; Uziel, J.; Jugé, S.; Lacour, J. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2467–2471.

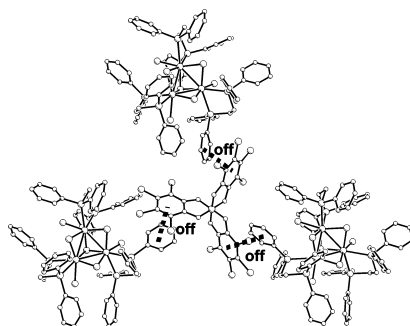


Figure 4. Homochiral P - Δ interactions in racemic $[\text{Mo}_2\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3]$ (TRISPHAT). Offset face-to-face (off) interactions are marked as dashed lines.

original 1.2:1 ratio.¹⁸ With these results in hand, only the first hypothesis that considers a configurational stability of the cluster cation at 20 °C (and a lability at elevated temperature) is plausible.

The crystal structure of the precipitate was determined by single-crystal X-ray diffraction. To our initial surprise, the solid crystallizes in the centrosymmetric $P1$ space group, and therefore, racemization of the TRISPHAT anion must have occurred to some extent. Interatomic bond distances within the $[\text{Mo}_2\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3]^+$ cluster are similar to those observed for closely related complexes.² Structural motifs occurring in the crystal presents homochiral P - Δ and M - Δ interactions in which each anion is surrounded by three homochiral cluster cations, as represented in Figure 4. The main interactions within these motifs, other than electrostatic interactions, are those derived from contacts between phenyl groups. Three types of pairwise phenyl–phenyl configurations are recognized, namely, offset face-to-face (off) (marked as dashed lines) and several edge-to-face (ef) and vertex-to-face (vf) (according to the nomenclature introduced by Dance);¹⁹ however, the importance of this homochiral supramolecular motif in solution is debatable (vide infra, next section). A circular dichroism (CD) analysis of the precipitate was also performed and showed a complete lack of Cotton effects in the spectral region in which the cluster cation absorbs, confirming that the racemic crystal employed in the diffraction experiments was representative of the bulk precipitate sample.

Global Explanation and Sense of Induction. At this stage, several points seemed to be clearly established: (i) the configurational stability of the $[\text{Mo}_2\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3]^+$ cation

(18) From the latter experiment, a maximum value for the energy barrier of enantiomerization of the cluster cation can be estimated. Assuming that it takes 10 half-lives to reach equilibrium, the maximum half-life for the enantiomerization can be estimated as 24 min at 72 °C. This in turn corresponds to an upper limit for the energy of enantiomerization of 25.5 kcal/mol.

(19) Scudder, M.; Dance, I. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 329–344. Dance, I.; Scudder, M. *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 481–486. Dance, I.; Scudder, M. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1995**, 1039–1040.

Frantz et al.

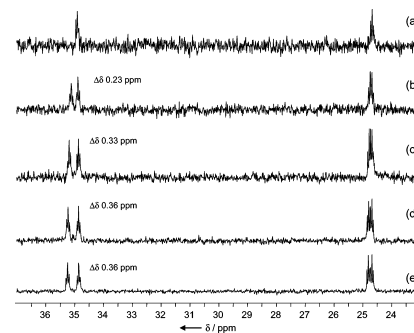


Figure 5. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra in $\text{C}_6\text{D}_6:\text{CD}_3\text{CN}$ (95:5) of $[\text{rac-Mo}_2\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3][\text{PF}_6]$ after the addition of (a) 0.0, (b) 0.1, (c) 0.2, (d) 0.3, and (e) 0.4 equiv of $[\text{Bu}_4\text{N}][\Delta\text{-TRISPHAT}]$.

at room temperature, (ii) its lability at higher temperature (e.g., 72 °C), (iii) the subsequent stereocontrol of Δ -TRISPHAT anion on the equilibrating diastereomers at elevated temperature (dr 1.2:1), and (iv) a racemization of the Δ -TRISPHAT anion at elevated temperature, leading, upon lowering of the temperature,²⁰ to the precipitation of $[\text{rac-Mo}_2\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3]$ - $[\text{rac-TRISPHAT}]$ and causing an increase in the diastereomeric ratio in solution (dr up to 4:1) by depleting more strongly from solution the minor stereoisomer of $[\text{P-Mo}_2\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3]$ and $[\text{M-Mo}_2\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3]$ over the other.

However, one experiment seemed to contradict this explanation. The $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of the precipitate in $\text{C}_6\text{D}_6:\text{CD}_3\text{CN}$ (95:5) that still showed an enantiodifferentiation of the signals of the P and M enantiomers of the chiral cationic cluster with a separation of the signals essentially as large ($\Delta\delta$ 0.68 ppm, 1:1 ratio) as that observed for the initial $[\text{rac-Mo}_2\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3][\Delta\text{-TRISPHAT}]$ salt in essentially the same solvent conditions (Figure 3, spectrum b); this observation is in apparent contradiction with the previous explanation advocating for the presence of only racemic TRISPHAT in the precipitate.

This apparently paradoxical NMR behavior could then be explained by an NMR titration experiment. Various amounts of $[\text{Bu}_4\text{N}][\Delta\text{-TRISPHAT}]$ were added in small portions to a solution of racemic $[\text{Mo}_2\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3][\text{PF}_6]$ in $\text{C}_6\text{D}_6:\text{CD}_3\text{CN}$ (95:5). The different spectra are reported in Figure 5. Very small amounts of the Δ -TRISPHAT salt are sufficient to induce the enantiodifferentiation—as low as 0.1 equiv and leading a decent separation ($\Delta\delta$ 0.23 ppm). More surprisingly, 0.3 equiv of Δ -TRISPHAT is sufficient to achieve the maximal NMR split efficiency ($\Delta\delta_{\text{max}}$ 0.36 ppm), any further addition of $[\text{Bu}_4\text{N}][\Delta\text{-TRISPHAT}]$ leading to no further modifications of the NMR spectra. This clearly indicates that the enantiodifferentiation of the chiral cationic cluster by Δ -TRISPHAT reaches a plateau at very low stoichiometry. As such, any small amount of $[\text{rac-Mo}_2\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3]$ is sufficient to induce the enantiodifferentiation.

(20) At room temperature, chiroptical characterization of the mother liquor indicates a lack of further racemization of TRISPHAT anion.

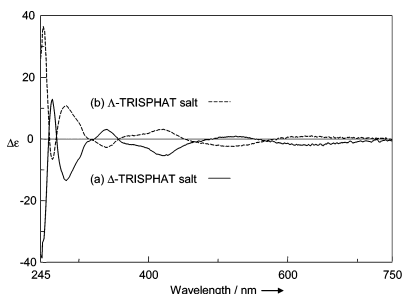
C₃-Symmetric Trinuclear Molybdenum Cluster Sulfides

Figure 6. CD spectra of the filtrate fractions resulting from association of $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3]^+$ with (a) Δ -TRISPHAT (—) and (b) Λ -TRISPHAT (---).

$\text{Cl}_3(\text{dppe})_3[\Delta\text{-TRISPHAT}]$ salt “contaminating” the precipitate fraction will produce the observed split of the ^{31}P NMR signals; this contamination most probably occurs at the filtration stage of the protocol.

Finally, one important stereochemical issue remained and concerned the nature of preferred configuration of the cationic cluster after equilibration in the presence of TRISPHAT. For this determination, solutions of $[\text{rac-Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3][\Delta\text{-TRISPHAT}]$ and $[\text{rac-Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3][\Lambda\text{-TRISPHAT}]$ in $\text{C}_6\text{D}_6:\text{CD}_3\text{CN}$ (95:5) were heated at 72°C for 24 h and allowed to cool down to room temperature for 24 h. After filtration and NMR characterization, the CD spectra of the filtrates were recorded (see Figure 6). As expected, equal and opposite Cotton effects were observed for the spectra issued from the Δ - and Λ -TRISPHAT salts in the characteristic region of the cluster's centered d–d absorption bands, around 270 and 420 nm.²¹ These spectra were assigned to cationic cluster complexes of *M* and *P* configurations, respectively. The assignment was done by comparison with the CD spectra of the previously reported $[\text{P-Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ and $[\text{M-Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3((S,S)\text{-Me-BPE})_3]^+$ cluster enantiomers.⁴ Interestingly, and a bit surprisingly, the association of enantiopure TRISPHAT anions with racemic $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3]^+$ clusters leads at elevated temperature and in nonpolar conditions to a stereoselective induction in favor of the heterochiral ($M^+\Delta^-$ or $P^+\Lambda^-$) rather than the “classical” homochiral association; the origin of this reversal of the traditional trend is the subject of further investigations.²²

Theoretical Investigation on the $[\text{P-Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3]^+$ and $[\text{M-Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3]^+$ Interconversion. The origin of the TRISPHAT racemization remained however somewhat mysterious. The most logical explanation was the partial decomplexation of one diphosphane ligand at elevated

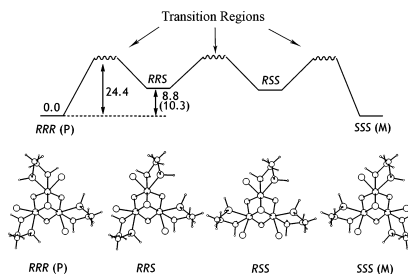


Figure 7. Proposed stepwise mechanism for the transformation of $[\text{P-Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3]^+$ into $[\text{M-Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3]^+$, with relative energies (in kcal/mol) calculated by QM and QM/MM (in parenthesis) methods. QM-optimized geometries for the model system are plotted below.

temperature, creating a Lewis acidic site, this electron-poor metal center being able to interact with one of the oxygen atoms of the TRISPHAT anion and induce the acid-catalyzed racemization pathway.⁶ In order to validate this hypothesis, theoretical calculations on the $[\text{P-Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{diphosphane})_3]^+ \leftrightarrow [\text{M-Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{diphosphane})_3]^+$ interconversion mechanism were carried out using quantum mechanical (QM) and hybrid quantum and molecular mechanical (QM/MM) methodologies as described in the following section.

Due to the size and complexity of the system, two approximations have been taken into account for pure QM calculations: the counterion is not included in the model and the diphosphane phenyl groups have been replaced by hydrogen atoms. Steric repulsions between phenyl groups for these congested structures have been evaluated through QM/MM calculations. The energy profile for the less energetically demanding mechanism for the interconversion of $[\text{P-Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3]^+$ into $[\text{M-Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dppe})_3]^+$ is depicted in Figure 7, where each of the Mo centers rearranges the Cl and diphosphane ligands sequentially: $RRR (P) \rightarrow RRS \rightarrow RSS \rightarrow SSS (M)$. The *R* and *S* refer to the configuration around the octahedral environment of the metal atoms. Intermediates (*RRS* and *RSS*) have been optimized using BP86/VPTZ methodologies and characterized as minima in the potential energy surface, lying 8.8 kcal/mol higher in energy than the *P* and *M* configurations. Intermediates are connected through transition state regions, as we will see later on in this section.

The first intermediate in this three-step reaction mechanism corresponds to the *RRS* structure with two hydrogen atoms in equatorial positions facing each other at an interatomic distance of 2.245 Å. Replacement of the phosphorus hydrogen atoms by phenyl groups increases the difference between the *RRS* intermediate and the *RRR (P)* starting cluster cation only to 10.3 kcal/mol, due to the flexibility of the diphosphane ligand to accommodate the phenyl groups; in consequence, steric hindrance coming from the bulkier –Ph groups does not hamper the proposed reaction pathway. A detailed analysis of the topology of the PES in the region between *RRR (P)* and *RRS* reveals that they are not connected

(21) TRISPHAT chromophores absorb under 270 nm, see: Bas, D.; Bürgi, T.; Lacour, J.; Vachon, J.; Weber, J. *Chirality* **2005**, *17*, S143–S148. All Cotton effects observed above this threshold are those of the nonracemic cationic complexes.

(22) Preferred heterochiral associations have already been observed in the presence of TRISPHAT anions either in solution or in the solid state. See refs 13 and 14.

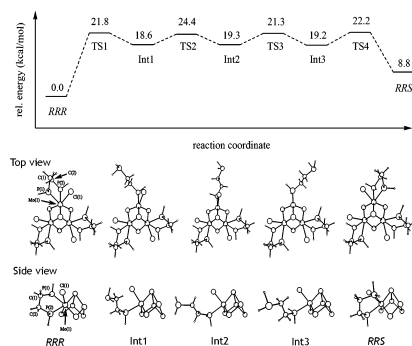


Figure 8. DFT relative energies (in kcal/mol) for the proposed reaction mechanism along the first TSs region. The optimized geometries are plotted below (top view for all atoms and side view for selected atoms).

through a single transition state (TS) but by a so-called TSs region (see Figure 8). Decoordination from the metal, Mo(1), of one phosphorus atom of the diphosphane ligand, namely the one trans to the bridging sulfur, P(1), allows the rotation of C(1)–C(2), C(1)–P(1), and Mo(1)–P(1) single bonds across low-energy barriers, leading to manifold stable conformations. The TSs region is concluded by the formation of the Mo(1)–P(1) dative bond reaching intermediate *RRS*.

A suitable guiding reaction coordinate for the first step of the interconversion mechanism is the rotation of the PH_2 group around the C(1)–C(2) bond (see Figure 8), from 50.0° in *RRR* to 116.4° at the transition state (TS1) and 196° at the first reaction intermediate (Int1). The TS1 presents a very low imaginary frequency of -76.1 cm^{-1} associated with the twisting of the dihedral P(2)–C(2)–C(1)–P(1) angle. The BP86/VTZP calculated activation and reaction energies are 21.8 and 18.6 kcal/mol, respectively. Figure 9 shows the HOMO and LUMO+3 orbitals of the Int1 structure. The HOMO orbital corresponds to the P(1) atom lone pair, while the major contribution to the LUMO+3 orbital comes from Mo(1) d_z^2 empty orbital, which can act as a Lewis acid site for the catalysis of the TRISPHAT racemization, as experimentally observed. A detailed computational investigation

on this process is been carried out in our laboratory, and the results will be presented in due course.

Once the diphosphane ligand is bonded to the molybdenum atom just by the Mo(1)–P(2) bond, the Cl(1) atom can move to a position intermediate between that for *RRR* and *RRS*. The coordination environment around Mo(1) is now a trigonal bipyramid. The rotation around C–C and C–P single bonds takes place via very low-energy barrier, leading to Int3, which corresponds to the mirror image of Int1. Finally, the first step of the interconversion mechanism concludes by the formation of a dative bond between the P(1) lone pair and an empty d_z^2 orbital on Mo(1), reaching *RRS*. The same mechanistic picture can be drawn for the other two transition regions associated with the remaining metal atoms of the triangular cluster. Therefore, the highest energy barrier for the interconversion of the *RRR* configuration in $[\text{P-Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{diphosphane})_3]^+$ into the *SSS* configuration in $[\text{M-Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{diphosphane})_3]^+$ is 24.4 kcal/mol. This value explains that asymmetric induction of $[\text{P-Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{diphosphane})_3]^+$ by the optically pure anion Δ -TRISPHAT is only observed at elevated temperatures.

Conclusion

Experimental data indicate that C_3 -symmetric cationic clusters of type $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dpe})]^+$ are configurationally stable at 20°C and somewhat labile at elevated temperature—a property unknown to this point. At 72°C , an equilibrium between the *P* and *M* enantiomers of the cluster could be evidenced and used to induce, in the presence of TRISPHAT anion, an unbalance among the diastereomeric salts. The moderate but definite diastereoselectivity (1.2:1) obtained at elevated temperature can be increased by the in-situ precipitation at room temperature of the racemic $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dpe})_3][\text{TRISPHAT}]$ salt that improves the diastereomeric purity of the mother liquor to 4:1 ratio. Interestingly, the preferred association of the chiral three-bladed propeller in solution at 72°C is of heterochiral ($M^-\Delta^-$ or $P^+\Lambda^-$) rather than homochiral nature.

Experimental Section

General. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra were recorded on Bruker AMX-400 MHz spectrometer, using $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CD}_3\text{CN}$ (95:5) as a solvent, and are referenced to external 85% H_3PO_4 . Electrospray ionization (ESI) mass spectra were recorded on a Quattro LC mass spectrometer using CH_2Cl_2 as solvent. Circular dichroism measurements were recorded on a JASCO J-810 spectrometer. The sample solutions were prepared in a quartz cuvette of 1 cm path length and measured at 25°C . All halogenated solvents were filtered over basic alumina before use.

Preparation of Compounds. $[\text{Mo}_2\text{S}_4(\text{dpe})_2\text{Cl}_3](\text{PF}_6)$, $[\text{cinchonidinium}][\Delta\text{-TRISPHAT}]$, and $[\text{t-Bu}_3\text{NH}][\Lambda\text{-TRISPHAT}]$ were prepared following literature procedures.

Association of $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dpe})_2\text{Cl}_3]^+$ with TRISPHAT. To a solution of 120 mg of $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dpe})_2\text{Cl}_3][\text{PF}_6]$ in dichloromethane was added a saturated solution of 68 mg of $[\text{cinchonidinium}][\Delta\text{-TRISPHAT}]$ in acetone. The resulting mixture was stirred for 5 min, concentrated in vacuo, dissolved in the minimum amount of dichloromethane, and charged onto a silica gel column. The green band that eluted contained the desired product, which was dried

ERROR: undefinedresource
OFFENDING COMMAND: findresource

STACK:

/0
/CSA
/0